

令和 2 年 4 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K17839

研究課題名(和文)有機堆積物による地球表層から深部への新たな窒素の供給メカニズム

研究課題名(英文) Subduction mechanism of nitrogen to deep Earth by organic component in sediments

研究代表者

篠崎 彩子 (SHINOZAKI, Ayako)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：80570506

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：窒素は大気的主要組成であり、地球内部にも存在するが、全地球規模での窒素循環は明らかでない。本研究では、堆積物有機物をリザーバーとした地球表層から地球深部への窒素の沈み込みに着目し、沈み込むスラブの温度圧力条件を模擬した高温高压実験を行った。有機物堆積物のモデル物質として複数の芳香族化合物を用いて、窒素の結合状態の違いによる高分子化メカニズムと窒素の挙動の変化を評価した。窒素が芳香環内に独立して存在する場合は、深さ50km程度の温度圧力条件でN/C比がほとんど変化しないまま高分子化することを明らかにし、地球深部への窒素のリザーバーとなりうることを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では全地球規模での窒素の循環を明らかにするため、地上から地球の内部にどのような形で窒素が運搬されるかを解明することを目的として沈み込み帯の温度圧力条件を再現した実験を行った。窒素を運搬するリザーバーとして堆積物中の有機物に着目し芳香族化合物をモデル物質とした実験を進めた、窒素が芳香環に単独で取り込まれている場合には、温度、圧力の上昇に伴って高分子化が起きるが窒素の含有率はほとんど変わらなかったことから

研究成果の概要(英文)：In this study, subduction mechanism of nitrogen into the Earth interior by organic component in sediment was investigated. Pyrolysis of aromatic compounds, which is a major component of organic component in sediment was investigated using high-pressure high-temperature experiments. GC/MS analysis of the recovered samples revealed that position of nitrogen atoms in the aromatic rings strongly cause to mechanism of the decomposition and oligomerization/polymerization of aromatic rings. The N-N covalent bond in the heterocyclic aromatic compound is easily dissociated and the aromatic ring consisting of both nitrogen and carbon opens at lower temperatures than that of aromatic hydrocarbons. Nitrogen atoms might be released from organic sediments around 70-80 km in cold subducting slab.

研究分野：高圧地球化学

キーワード：沈み込み帯 窒素 芳香族化合物 高温高压実験 ダイヤモンドアンビル ピストンシリンダー GC/MS

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

窒素は大気的主要構成元素であり、かつ地球内部のマントルや核に存在することが知られており、全地球規模で循環していると考えられる。海洋底堆積物に含まれる窒素はプレートの移動に伴って海溝へ運ばれ、沈み込むスラブとともに地球深部へと供給されると考えられている。堆積物中の窒素のリザーバーには、黒雲母や長石などのケイ酸塩鉱物に加えて、堆積物有機物があげられる。堆積物有機物の沈み込みに伴い、窒素の一部は有機物に取り込まれたまま、地球深部に供給される可能性があるが、そのメカニズムについて未だ検討は進んでおらず、どの程度の量の窒素がどの程度の深さまで供給されるのかに関する議論は不十分であった。

2. 研究の目的

本研究では、堆積物有機物の主要構成要素である芳香族化合物に着目した。窒素が CH を置換する形で芳香環中に存在し、アミンなどに比べて比較的高温でも安定性に存在しうると考えられるため深部での窒素のリザーバーとして期待される。沈み込み初期の深さ 20-50 km 程度のスラブに相当する温度圧力条件での高温高压実験を行い、窒素を含む芳香族化合物の安定性と化学反応を明らかにして、芳香族化合物に窒素が取り込まれたままどの程度の深さまで沈み込みうるかを検討することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

出発物質には、代表的な芳香族化合物としてナフタレン($C_{10}H_8$)および、ナフタレンの2つの炭素、水素を窒素に置換した 2,3-ナフチリジン、1,5-ナフチリジン(ともに $C_8H_6N_2$)を用いた(図1)。まずこれら芳香族化合物結晶の相関係や化学反応を起こす温度圧力条件を調べるため、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた室温高压および高温高压実験を行った。高エネルギー加速器研究機構 PF BL18-C における高温高压下粉末 X 線回折を行い、相変化、熔融、化学反応の有無を評価した。反応後の試料は赤外吸収スペクトル測定や X 線発光分光(XPS)測定を行い、反応生成物の結合状態、化学組成を調べた。

さらに詳細な化学反応を調べるため、ピストンシリンダー型装置を用いた高温高压実験を行った。試料は金カプセルに封入し 0.5-1.5 GPa, 200-350 °C 程度で反応させた。反応後、常温常圧へと回収した試料を有機元素分析、GC/MS, MALDI-TOF/MS を用いて評価した。溶媒に不溶な成分については赤外吸収スペクトル測定、固体 NMR スペクトル測定により評価した。

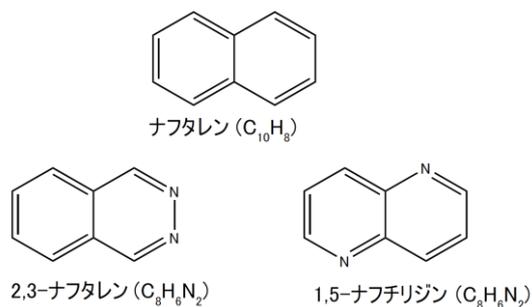


図1 本研究で用いた芳香族化合物の分子構造

4. 研究成果

DAC を用いた室温高压実験の結果、ナフタレン、2,3-ナフチリジン、1,5-ナフタレン結晶を 15 GPa 前後まで加圧した時、不可逆な化学反応が起き、アモルファス化を伴う重合反応が起きた(Shinozaki et al. 2020)。また、2,3-ナフチリジンについては<1.5GPa, 250°C前後で化学反応が起きることが高压下粉末 X 線回折から示唆された(篠崎ほか, 2018 年鉱物科学会)。いずれの場合にも反応生成物は複雑な有機分子の集合体と考えられる。反応生成物の IR スペクトル測定から新たに sp^3 結合の生成が示されたが、その詳細な分子構造は明らかでなかった。窒素を含む芳香族化合物については、XPS スペクトル測定から室温下での反応によって窒素が取り込まれたまま高分子化することが示されたが、その詳細な化学組成、結合状態は不明であった。

そこで、ピストンシリンダーを用いて大容量試料を合成する高温高压実験を行い、回収試料の元素分析、質量分析から反応生成物化学組成、分子構造の詳細の解明を試みた。2,3-ナフチリジンを出発物質とした場合には、0.5-1.0 GPa の時 250°C で、1.5 GP の時 275°C の時、出発物質の減少と反応生成物の増加がみられた。同時に反応生成物の N/C 比の明確な減少が観察された。GC/MS 分析から o-xylene や o-tolunitrile が検出され、2,3-ナフチリジンから窒素が放出されることが示された。同時に、上記の分解生成物や 2,3-ナフチリジンとの間の多量体も得られた。高温高压下での化学反応によって 2,3-ナフチリジンの N-N 結合が開裂し、窒素が放出されるこ

とが明らかになった。結果は、国際誌へと掲載された (Shinozaki et al. 2019)。1,5-ナフチリジンについては、0.5 GPa の時 300°C, 1.5 GPa の時 325°C で化学反応が大きく進行した。2,3-ナフチリジンの場合と異なり、反応の進行に伴う N/C の大きな現象は観察されず、窒素を芳香環に含んだまま重合が進んだ多様な二量体やポリマーが検出された。成果は国際誌に発表する準備を進めている。

本研究の結果から芳香族化合物に窒素が含まれた場合、芳香族炭化水素に比べて低い温度で化学反応が起き、高分子化が進行することが示された。芳香環中の窒素の位置と結合状態によって化学反応のメカニズムや反応生成物の化学組成、結合状態に大きな変化があることが示された。本研究の温度圧力条件は沈み込み初期の～50 km までのスラブの条件に相当する。窒素が芳香環中で N-N 結合をつくる場合には深さ 50 km に至るまでに N₂ などとして体積物有機物から放出され、地表へと再循環する可能性がある。一方で、窒素原子が独立して芳香環中に存在し、N-C 結合をつくる場合には、スラブの沈み込みに伴う温度、圧力の上昇による窒素の放出は限定的であり、高分子化した堆積物有機物として、より深部に供給される可能性を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Shinozaki Ayako, Nagai Takaya, Kagi Hiroyuki, Nakano Satoshi | 4. 巻 739 |
| 2. 論文標題 Pressure-induced irreversible amorphization of naphthalene and nitrogen-containing heteroaromatic compounds at room temperature | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 136921 ~ 136921 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2019.136921 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Shinozaki Ayako, Mimura Koichi, Nishida Tamihito | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Decomposition and oligomerization of 2,3-naphthyridine under high-pressure and high-temperature conditions | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 7335 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1038/s41598-019-43868-2 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |
| 1. 著者名 A. Shinozaki, K. Komatsu, H. Kagi, C. Fujimoto, S. Machida, A. Sano-Furukawa, T. Hattori | 4. 巻 148 |
| 2. 論文標題 Behavior of intermolecular interactions in -glycine under high pressure | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of chemical physics | 6. 最初と最後の頁 44507 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1.5009980 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 H. Kagi, T. Kubo, A. Shinozaki, T. Okada, H. Ohfujii, A. Nakao | 4. 巻 57 |
| 2. 論文標題 Reaction between forsterite and nitrogen fluid at high pressure and high temperature. | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Geochemistry International | 6. 最初と最後の頁 956-963 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 A. Shinozaki, H. Kagi, K. Mimura | 4. 巻 950 |
| 2. 論文標題 Formation of amorphous hydrogenated carbon from compression of benzene | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series | 6. 最初と最後の頁 042057 ~ 042057 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/950/4/042057 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Takahashi Shuya, Kagi Hiroyuki, Fujimoto Chikako, Shinozaki Ayako, Gotou Hirotsada, Nishida Tamihito, Mimura Koichi | 4. 巻 46 |
| 2. 論文標題 Pressure-induced Freeze Concentration of Alanine Aqueous Solution as a Novel Field of Chemical Reaction | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 334 ~ 337 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://dx.doi.org/10.1246/cl.160992 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 A. Shinozaki, K. Mimura, T. Nishida, Toru Inoue, Satoshi Nakano, Hiroyuki Kagi, | 4. 巻 662 |
| 2. 論文標題 Stability and partial oligomerization of naphthalene under high pressure at room temperature, | 5. 発行年 2016年 |
| 3. 雑誌名 Chemical Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 263-267 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2016.09.042 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 高温高圧下における窒素含有芳香族化合物の重合反応 |
| 3. 学会等名 第60回高圧討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 沈み込み帯における窒素リザーバーとしての芳香族化合物 |
| 3. 学会等名 2019年度日本地球化学会年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 地球深部・氷天体深部での炭素、水素、窒素関連物質の振る舞い |
| 3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 Behavior of nitrogen contained in aromatic compound under high-pressure and high-temperature conditions under deep interior of the Earth |
| 3. 学会等名 日本惑星科学連合大会2018年大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 沈み込み帯の温度圧力条件における芳香族化合物中の窒素の挙動 |
| 3. 学会等名 2018年度日本地球化学会年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 沈み込み帯の温度圧力条件における窒素を含む芳香族化合物の相変化と化学反応 |
| 3. 学会等名 日本鉱物科学会2018年年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 高温高圧下における芳香族化合物の化学反応と窒素の挙動 |
| 3. 学会等名 第59回高圧討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 Behavior of nitrogen-containing aromatic heterocyclic compound at high-pressure and high-temperature conditions of shallow subduction zone. |
| 3. 学会等名 AGU Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 沈み込み帯の温度、圧力条件における窒素を含む芳香族化合物の安定性と化学反応 |
| 3. 学会等名 2017年度日本地球化学会年会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 高温高压下における窒素含有芳香族化合物の化学反応 |
| 3. 学会等名 第58回高压討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ayako Shinozaki |
| 2. 発表標題 Influence of pressure on chemical reaction of naphthalene |
| 3. 学会等名 Goldschmidt2016 (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 ピストンシリンダー型高温高压発生装置による沈み込み帯での芳香族化合物の安定性と化学反応の検討 |
| 3. 学会等名 2016年度日本地球化学会年会 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 中性子回折実験によるグリシンの圧力に伴う水素結合の変化の観察 |
| 3. 学会等名 第57回高压討論会 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 篠崎 彩子 |
| 2. 発表標題 グリシンの結晶構造 |
| 3. 学会等名 2016年度量子ビームサイエンスフェスタ |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | | | |