

令和 5 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14808

研究課題名（和文）変成岩ダイヤモンドの生成環境から探る地球表層から深部への新たな窒素循環

研究課題名（英文）Investigation of Nitrogen Cycle from the Earth's Surface to the Deep Interior by the Formation of Metamorphic Diamonds

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）：沈み込むスラブは、地球表層から地球深部へと物質が供給される唯一の場所であり、全地球規模での物質循環を理解する上で特に重要な領域である。本課題では、スラブにおける窒素の挙動を明らかにすることを目的とした。特に窒素の重要なリザーバーであり、地球表層物質に起源をもつ可能性が指摘される変成岩ダイヤモンドに着目し、その窒素の供給源の候補と考えられる堆積物有機物とC-O-H-N流体を対象に、スラブの高温高压条件下での化学反応の詳細とそれに伴う窒素の含有量、存在状態の変化を、高温高压実験、反応生成物の精密化学分析により評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素は地球表層大気から地球内部のマントル、核まで様々な場所で存在し、その存在状態も多種多様である。窒素は地球の進化に影響する重要な元素だが、全地球規模で循環に関しては未解明な点が数多く残されている。沈み込むスラブは、地球表層から深部へと物質が供給される唯一の場所であり、全地球規模での窒素循環を考えるうえで特に重要な領域である。本研究の成果から全地球規模での窒素循環への理解が進むことによって、地球の進化に関するさらなる知見が得られることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Subducting slab is the only place where materials are supplied from the Earth's surface to the Earth's interior, and are particularly important region for understanding the global nitrogen cycle. The objective of this project was to clarify the behavior of nitrogen in the slab. In particular, we focused on sedimentary organic materials and C-O-H-N fluids, which are an important reservoir of nitrogen and are pointed out to have a possible origin of metamorphic diamonds. High-temperature and high-pressure experiments were conducted to investigate the details of chemical reactions of several organic compounds in the conditions of slab.

研究分野：高圧科学

キーワード：沈み込み帯 窒素 芳香族化合物 ダイヤモンドアンビルセル ピストンシリンダー GCMS

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

窒素は大気の主要な組成であり、地球表層から地球内部のマントル、核に至るまで様々な場所で存在し、その存在状態も N_2 分子や有機物、ケイ酸塩鉱物中の NH_4^+ 、鉄化合物中の不純物など、多種多様である。窒素は地球の進化に大きく影響する重要な元素でありながら全地球規模で循環に関しては未解明な点が数多く残されている。沈み込むスラブは、地球表層から地球深部へと物質が供給される唯一の場所であり、全地球規模での窒素循環を考えるうえで特に重要な領域である。

本課題では、スラブでの窒素循環を考える上で、変成岩ダイヤモンドに着目した。大陸衝突帯で見つかる変成岩ダイヤモンドは一般的なキンバーライトから見つかるダイヤモンドよりも窒素含有率が高い例が報告されており、共存鉱物や窒素同位体比から地球表層物質を起源に持ち、浅いものでは深さ 100km 程度で生成したとされる (Bostick et al. 2003, Frezzotti et al. 2014)。すなわち、変成岩ダイヤモンドは地球表層から深部への窒素循環の情報を保持していると考えられ、その特徴、生成メカニズムの解明はスラブでの窒素の挙動の解明につながると期待される。

2. 研究の目的

本課題では、スラブの環境を模擬した高温高压実験により沈み込むスラブにおける窒素の挙動を明らかにすることを目標とした。変成岩ダイヤモンドの窒素の供給源の候補には、地球内部に沈み込んだ堆積物有機物と、C-O-H-N 流体のふたつが考えられる。本課題の期間内では、この2つを対象に、スラブの高温高压条件下での化学反応の詳細とそれに伴う窒素の含有量、存在状態の変化を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

スラブの高压環境を模擬するため、本課題では2種類の高温高压発生装置を用いた実験的研究を進めた。1つ目は外熱式ダイヤモンドアンビルセルである。光学的に透明であるダイヤモンドの特性を利用して高温高压下における化学反応を粉末 X 線回折、ラマン分光分析、赤外分光分析等を用いて観察、評価した。2つ目の高温高压発生装置は外熱式ピストンシリンダーである。大容量の試料を合成可能な本装置を用いて、高温高压条件下で合成実験を行ったのち、試料を常温常圧へと回収して、上記の分析手法に加えて、有機化合物のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法質量分析計 (MALDI-TOF/MS)、不溶性高分子化合物の固体 NMR、X 線光電子分光法 (XPS) 等を用いて、詳細な生成物の定性・定量分析を行い、反応メカニズムを考察した。

4. 研究成果

1. 堆積物有機物に含まれる窒素の挙動

堆積物有機物に含まれる様々な有機物をモデル物質として高温高压下での反応実験を行い、窒素の挙動を調べた。例えば、含窒素芳香族化合物であるナフチリジンを対象に、高温高压条件下での重合反応とそれに伴う窒素の挙動を調べた。1,5-ナフチリジンの場合、0.5 GPa で 300 °C 以上、1.5 GPa の時 350 °C 以上で重合反応が進行するが、重合反応の進行に伴う N/C 比の減少はわずかであり、窒素を含んだまま高分子化していくことが明らかになった。本成果については国際学術誌の *The Journal of Physical Chemistry A* に成果が掲載された。同じく窒素を含む有機物の代表例としてアミノ酸（グリシン）についても高温高压下での化学反応を調べた。2.5 GPa, 250 °C 以上で化学反応が起き、不揮発性の反応生成物が得られた。回収試料の赤外分光分析から NH 基が検出されたことから、窒素を含んだ高分子化合物が生成したと考えられるが、その詳細は不明である。今後質量分析等を用いたより詳細な分析を進めて、化学反応の解明を進めていく必要がある。さらに、比較のために、窒素を含まない複数の炭化水素についても高温高压下での反応性を検討した。このうち、直鎖炭化水素のペンタコサンからの glassy carbon の生成および glassy carbon 生成へと至る熱分解・重合反応に対する圧力の影響を明らかにし、成果は *ACS Earth and Space Chemistry* に掲載された。

2. C-O-H-N 流体からの炭質物の生成

研究開始当初は、外熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高压実験を行った。炭酸塩鉱物や、シュウ酸化合物、酢酸アンモニウムなど、先行研究で C-O-H-N 流体の出発材料として利用されている複数の有機物を出発物質とした高温高压実験を進めたが、化学反応および最終的な炭質物の生成に至らない例が多かった。これは、温度条件や保持時間が不足していたためと考えられた。そこで、より長時間で安定した加熱が可能な、ピストンシリンダー型装置を用いた高温高压実験を進めるように研究計画を変更した。揮発性物質の封じ込めが可能なカプセルを製作し、実験を進めている。回収試料に含まれる炭素化合物をラマン分光装置等により分析を行っている。今後さらに追加の実験を進めて、窒素の挙動を評価する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shinozaki Ayako, Mimura Koichi, Nishida Tamihito, Cody George D.	4. 巻 125
2. 論文標題 Polymerization Mechanism of Nitrogen-Containing Heteroaromatic Compound Under High-Pressure and High-Temperature Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 376 ~ 386
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c08288	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 該当する
1. 著者名 篠崎彩子	4. 巻 49
2. 論文標題 地球深部における炭素、水素関連物質の化学反応とケイ酸塩鉱物に与える影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 岩石鉱物科学	6. 最初と最後の頁 28-34
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 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 7335-7335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 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 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	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Pressure on the Thermal Cracking and Polymerization of Pentacosane (n-C25), an n-Alkane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Earth and Space Chemistry	6. 最初と最後の頁 69 ~ 76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsearthspacechem.2c00235	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6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 篠崎彩子
2. 発表標題 ギ酸結晶における分子間水素結合の圧力変化
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠崎彩子
2. 発表標題 粉末X線回折、中性子回折測定による ギ酸結晶分子間水素結合の圧力変化の観察
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 篠崎彩子
2. 発表標題 高温高圧条件における窒素含有芳香族化合物の重合反応メカニズム
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020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 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 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

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道大学理学研究院地球惑星科学部門篠崎研究室ホームページ
<https://integ.synfoster.hokudai.ac.jp/lab/shinozaki/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	CarnegieInstitution of Washington			