

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22654064

研究課題名（和文）

地球の水の起源と深部循環の解明に向けたNAMの水素同位体測定法の開発

研究課題名（英文）

Technical developments of isotope ratio analyses of hydrogen in the nominally anhydrous minerals: towards understanding of origin and deep cycle of water in the Earth

研究代表者

中村 美千彦 (NAKAMURA MICHIIHIKO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70260528

研究成果の概要（和文）：

地球深部岩石試料のいわゆる無水鉱物 (Nominally Anhydrous Minerals) 中などに微量のみ含まれる水を抽出・分離・精製し、その水素同位体組成を測定する真空ガラスラインの作成と技術開発を行った。水の還元には、特定の粒状亜鉛試薬を用い、還元反応管内の水蒸気圧を最適化する必要があることが確認された。これは亜鉛の酸化被膜の破壊による継続的蒸発が還元力の維持に必要であることを示唆する。

研究成果の概要（英文）：

We have developed an analytical method of hydrogen isotope ration of small amount of water contained in rocks. For the complete reduction of water without isotopic fractionation, specific zinc regents should be used and water vapor pressure should be optimized. This suggests that continuous zinc evaporation breaking oxide tunic is essential.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	0	1,800,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	210,000	2,710,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地球惑星物質

1. 研究開始当初の背景

地球の水の起源は、惑星形成過程とも関連して地球惑星科学の第一級の問題となっている。これまでに複数の学説が提出されているが、いずれの議論においても、最も実証的なデータは水の水素同位体組成である。近年、マントルが水の重要なリザーバーである可

能性が指摘されており、未分化な玄武岩の斑晶が含むメルト包有物や超高压変成岩を用いて、マントル中に存在する微量な水の水素同位体組成の測定が世界の限られた研究拠点で始まりつつある (e. g. Shaw et al., 2008, EPSL)。これは、地球深部での水の大循環や、マントルと水圏との水収支にも制約を与える非常に重要な研究である。

研究代表者の中村はこれまでに、多結晶質のマントル岩石の焼結実験を、最上部マントル・流体と共存する条件下で行い、FTIRにより実験産物の含水量を決定した。その結果、Nominally Anhydrous Mineral (NAM)であるカンラン石・透輝石の結晶内部および粒間を合わせて最大で 1300ppm の水が存在すること、そのうち鉱物の結晶内部の水は約 400ppm 程度であることを明らかにした (Ohuchi & Nakamura, 2007b, Phys. Earth Planet. Inter.)。また、全岩焼き出し法による水素同位体分析を行うための真空ガラスラインを作成し、表面積 (空隙率) の様々に異なる火山岩試料について、段階加熱抽出法によって水素同位体組成を分析し、試料表面や粒界に存在する水と、ガラス中に溶解するマグマ水を分離して含水量を測定する手法を開発した (佐藤・中村, 2007 年鉱物科学会)。また研究分担者の宮城は、島孤の火山岩中の角閃石斑晶を分離してその水素同位体組成を決定した (Miyagi & Matsubaya, 2003, JVGR)。これは高温のマグマの水素同位体に関し 2000 年以降に日本から発表された随一の成果である。これらの実験岩石学・分析技術開発の延長で本研究を着想した。

2. 研究の目的

低揮発性成分岩石試料の分析に特化した独自の水素の抽出精製真空ラインを製作し、500ppm 以下の水を鉱物試料から分離精製し、 δD 値を 4 ‰以下の精度で分析する手法を開発する。

3. 研究の方法

- (1) 低含水量試料の抽出に適した、改良型の揮発性成分真空抽出ラインを作成した。
- (2) 繰り返し使用する固定還元炉を用いた場合の、還元剤を入れる管形状と試薬の種類を検討した。また、粒状亜鉛 (Zn-shot) 法を用いた場合の還元条件と、試薬の種類による還元率・分別度の違いとその原因を検討した。還元率・分別度のチェックには、同位体比既知の水試料および水素ガスのワーキングスタンダード (Tohoku N55) を用いた。水素ガスを用いた場合には、まず酸化炉を通して全量の水素を水とし、それを再度水素に還元してテプラーポンプで収集・質量測定し、導入した水素ガスをリファレンスガスとしてデュアルインレット方式の質量分析計 (Sercon GE0 20-20) で測定し、差分を測定した。この場合、完

壁な酸化・還元プロセスでは、リファレンスガスとの同位体比の差は 0 となる。

- (3) 低含水量岩石試料の焼きだしによる揮発性成分の分離において、しばしば発生する二酸化炭素の分離・精製・定量手法を開発した。含水量・水素同位体組成に加えて、二酸化炭素の含有量を定量し、同位体比を測定することができれば、その岩石の成因の解明に非常に有効な情報となる。

4. 研究成果

(1) 揮発性成分真空抽出ラインの作成

作成したガラスラインの略図を図 1 に示す。吸着水の影響を低減するため、コールドトラップ形状の工夫も含めて、工作可能な限りガラスライン長を短くする；酸化剤を高頻度で交換し易いように、着脱を容易にするため、酸化剤を入れて電気炉内に入る部分を直線状とし、ボールジョイントを採用する；水の還元剤には、使い捨てにする Zn-shot を使用した方法と、クロム粉末を使用する固定還元炉とテプラーポンプの両方を用いることができるようにする、などの改良を行った。

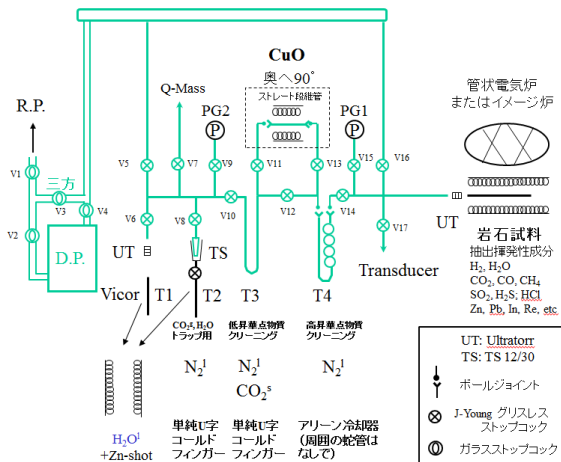


図 1 作成した抽出真空ライン略図

(2) 還元剤の種類を検討

固定還元炉を用いる場合、一般に、①還元剤表面の酸化被膜の形成による還元能力の低下 ②還元剤の焼結によるガス透過性の低下 ③還元剤の蒸発沈殿によるラインの汚染 ④水素化物の形成によるいわゆるメモリー効果の発生 ⑤同位体分別 などが問題となる場合がある。これらのうち、④は、主に過去に多く使用されていた金属ウランについて知られており、同一または類似の同位体比を持つ試料を事前に還元炉に通す“フラッシング”によって防止する方法が広く用いられ

る。本研究では、還元剤としてクロムと亜鉛を試用した。これらの金属では、水素化物の形成は明確には知られていない。それ以外の問題の発生も、還元剤として用いる金属の種類に依存し、⑤の同位体分別は、還元力の低下による水の還元率の低下や、還元作業・ガス移動作業の長時間化・温度に伴うラインへの吸着や拡散による系からの散逸などの結果を総合的に反映して発生する予想され、高い還元力を維持して短時間かつ必要最低限の低温で反応を起こすことが何より重要であると考えられる。本研究では、亜鉛を用いた場合には、①・③・⑤の問題が、クロムでは①・②・⑤の問題が認められた。前述のリファレンスガス酸化還元法によるテストでは、 Δ 値で平均-10~20パーミルの分別が発生し、最少でも-5パーミルであった。この分別の大きさは測定ごとに予測をすることが困難であり、未知試料の高精度の分析には、本研究室における固定還元炉での水素の精製に引き続き改良が必要である。

一方、Zn-shot 法では、結果は用いる試薬によっては、水のワーキングスタンダードを $\pm 2\%$ 以内の精度と再現性で還元が可能であることが確認された。還元時の結果は用いる亜鉛試薬に依存することが過去にも報告されており、過去に旧英国 BDH Chemicals 社 Anala R など特定の粒状亜鉛試薬のみで高精度の還元が可能であり、それも粒度や製造 lot によって結果が異なることなどが報告されており、成否の原因は必ずしも明らかではない。本研究では亜鉛の試薬として国内3社の製造した粒状および砂状の計4種類、および亜鉛棒を切削して作成したいわゆる turnings の計5種類を試した。その結果、国内A社が過去に製造した粒状試薬を用いた場合のみ、亜鉛の融点 (1 気圧で 420°C) よりやや高い $480\sim 500^{\circ}\text{C}$ で高精度の還元が可能であることがわかった。還元が成功した試料管の写真を図2に示す。それ以外の試薬では、亜鉛の融点前後の温度では、十分な還元能力が得られなかった。また、真空石英ガラス管内で、金属亜鉛試料を強熱蒸発させ、低温部に樹脂状結晶を凝縮させて表面積を増やした還元反応管も試したが、やはり還元能力は低かった。石英ガラス管に水と亜鉛試薬を封入し、温度を亜鉛の沸点 (1 気圧で 907°C) 付近以上の $900^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ まで上げると、いずれの試薬でも完全な還元が進行するものの、大きな同位体分別が発生してしまう。



<図2> 水試料が完全に還元され、同位体分別も起こらなかった場合の Zn-shot 法試料管表面の写真。金属光沢を持った亜鉛結晶の凝縮物が確認され、なお還元能力を保っていることがわかる。

金属亜鉛の蒸発凝縮作業などによって複雑な形状を作っても、固体表面に存在する原子のモル数には限りがあり、初めから表面に存在する金属原子だけで、数 μl の水蒸気試料を十分に還元するには不十分である。すなわち還元反応の最中に、試薬表面に形成される酸化被膜が破れるなどして、亜鉛の蒸気が発生する、または新鮮な金属表面が継続的に更新されることが、十分な還元力を維持することに本質的に重要であると考えられる。このことは、水試料の量が一定以上になると、いかなる亜鉛試薬を還元反応の化学量論から必要とされる量としては十分だけの分量を用いても、還元が完了しないことから示唆される (以下に詳述)。

還元プロセスには亜鉛の蒸発・拡散・還元反応の三段階があり、いずれも水蒸気圧が高いと阻害される可能性がある。そこで初期水量がこれらのプロセスにどう影響するか、計算可能な拡散と還元反応について検証した。拡散については以下のように計算した。初期水量を $2\mu\text{l}$ と $20\mu\text{l}$ 、温度 500°C 、管の体積を 40mL とし、理想気体の状態方程式から蒸気圧を導出した。 $2\mu\text{l}$ は還元成功例、 $20\mu\text{l}$ は水量過多による還元失敗例の値を用いている。次にいったん全ての気体分子を同一の分子、衝突断面積を $0.1\sim 1\text{nm}^2$ と仮定して平均自由行程を計算し、気体分子が Maxwell-Boltzmann 分布していると仮定して、亜鉛の原子量から拡散係数を導出した。水量 $2\mu\text{l}$ で、最も拡散しやすいケースで $D=1.0\times 10^{-3}\text{m}^2/\text{sec}$ 、水量 $20\mu\text{l}$ で、最も拡散しにくいケースで $D=1.0\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{sec}$ であった。これから拡散方程式を基にした、差分方程式によるシミュレーションで300秒後の Zn 蒸気の管内濃度プロファイルを求めた。管長は 5cm 、初期条件は管内底部の Zn 蒸気濃度を1、他の場所では0とし、境界条件は管内底部の Zn 蒸気濃度を1とした。この結果、 $D=1.0\times 10^{-3}\text{m}^2/\text{sec}$ と $D=1.0\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{sec}$ で拡散の様子に大きな差が無いことが分かった。

次に 500°C で還元反応の平衡定数を求め、初期水量 $2\mu\text{l}$ と $20\mu\text{l}$ に対して平衡水素分圧を計算した。その結果、Zn が還元には十分な水素分圧があれば、いずれの初期水量であっても平衡では水素分圧がほぼ全圧となり、全て還元することが分かった。以上の2つの計算から、固体 Zn からの Zn 蒸気の供給が十分であれば、気相内に Zn 蒸気は十分拡散し、水とも完全に反応して全て水素に還元することが示唆された。従って、水量過多で Zn shot 法が失

敗する原因として残り一つ考えられるのは、粒状亜鉛の酸化膜を割って液体 Zn が現れたときに、蒸発速度<酸化速度となって液体 Zn の表面が瞬時に酸化されて膜を生じ、Zn 蒸気が供給されないことである。

特定のメーカーの特定の試薬・製造 lot の場合のみ還元反応が成功する（おそらく、継続的な蒸発や酸化膜の更新が起こっている）理由はよくわかっていない。金属結晶の粒子サイズ・粒界への極微量成分の偏析などが蒸発のカイネティクスに影響を与えている可能性がある。

(3) 二酸化炭素の分離精製技術の確立

真空抽出ラインを用い、気体試料および CH₀ 系揮発性成分の溶解した合成ガラス試料から CO₂ を抽出・精製分離する手順を確立した。以下には、その手順を簡単にまとめる。

試料を電気炉にて 1200°C まで昇温し、揮発性成分である H₂O と CO₂ を焼きだす。微量含まれている可能性のある CH₄ や CO などの還元化学種は、CuO 酸化炉を通すことで CO₂ と H₂O に酸化する。液体窒素でコールドトラップした全量の揮発性成分は、ドライアイス+エタノール寒剤（-72°C）で「暖める」ことで、CO₂ のみを気化させ分離精製する。ガスの質量は、ガラスラインの温度、収集部の体積（既知）、隔膜真空計によるガス圧力の測定値から、理想気体の状態方程式を用いて計算する。なお、同位体比に影響を与え得る少量の有機物のコンタミネーションを防止するため、合成ガラス試料の回収や焼きだし試料管の取り扱いには最新の注意を払った。

今回収集実験に用いた気体試料の CO₂ は 4.07×10^{-5} mol、玄武岩質ガラス中の CO₂ は 1.48×10^{-5} mol（溶存濃度は 0.585 wt%）である。合成ガラスの加熱においては、700°C から 800°C に昇温した時点で特に強い脱ガスがあった。これはマグマ温度条件で溶解した CO₂ が脱ガスしたものと考えられる。一方、それ以下の温度では脱ガス量はバックグラウンドと同程度である。空気中の微粒子などの混染物質は 600°C 以下で気化するが、本実験ではその温度では脱ガスしていないことから、有意な混染はなかったと考えられる。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 3 件）

1. Miyagi, I., Itoh, J., Hoang, N., and Morishita, Y. Magma systems of the Kutcharo and Mashu volcanoes (NE Hokkaido, Japan): Petrogenesis of the

medium-K trend and the excess volatile problem. J. Volcanol. Geotherm. Res. Volumes 231-232, 15 June 2012, Pages 50-60, 2012. 査読有り

2. Yoshimura, S., Nakamura, M., Carbon dioxide transport in crustal magmatic systems, Earth Planet. Sci. Lett., 307, 470-478, 2011. 査読有り
3. Yoshimura, S., Nakamura, M., Chemically driven growth and resorption of bubbles in a multivolatile magmatic system, Chem. Geol., 276, 18-28, 2010. 査読有り

〔学会発表〕（計 3 件）

1. 吉村俊平・中村美千彦，活動的火山における深部二酸化炭素の輸送現象の実態，日本地質学会・日本鉱物科学会合同学術大会，水戸，2011年9月11日。
2. 吉村俊平・中村美千彦，二酸化炭素フラクシングによる炭素同位体組成変化の予測。日本地球惑星科学連合 2011 年大会，幕張，2011 年 5 月 27 日。
3. 実政光久・佐伯和人・中村美千彦・大場武・土山明，ガスバグ採取による火山ガス水蒸気水素同位体比測定を試み，日本地球惑星科学連合 2011 年大会，幕張，2011 年 5 月 23 日。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 美千彦 (NAKAMURA MICHIIHIKO)
東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70260528

(2) 研究分担者

宮城 磯治 (MIYAGI ISOJI)
独立行政法人産業技術総合研究所・
地質調査総合センター・グループ長

研究者番号：90358119

(3) 連携研究者

()

研究者番号：