

発表者 永倉 到 (惑星資源科学2年)

タイトル:メタン - エタン混合系の高圧相変化について

メタン $\text{CH}_4$ は最も単純な炭化水素であり、太陽系に広く存在する物質である。地球では天然ガスの主成分、あるいは氷中に含まれてメタンハイドレートとして海洋底や永久凍土中に存在する。外惑星(木星、土星、天王星、海王星)と土星衛星タイタンの大気にはメタンが含まれているという分光学的研究も多く報告されている(H. B. Nieman et al., 2005; C. Sotin, 2007; C. Sotin et al., 2005)。一方でエタン $\text{C}_2\text{H}_6$ は天然ガス中でメタンに次いで多く含まれる炭化水素である。外惑星の大気中にも含まれていることが分光学的研究から分かっており、メタンとともに惑星表面～内部に炭化水素の海を形成していると考えられる(W. B. Hubbard, 1997)。メタン、エタンの海が存在する天王星や海王星の内部は $\sim 10\text{GPa}$ 、 $\sim 2000\text{K}$ の高圧、高温条件であり、メタン - エタン混合系の高圧研究はこれら氷惑星内部をシミュレーションするためにも重要である。

また、一部の多成分系では高圧力を印加すると、分子の結合を維持した状態でファンデルワールス力等により化合物(van der Waals compound(vdWc))が生成される。これまでにメタン - 水素系、アルゴン - 水素系、ヘリウム - ネオン系、ヘリウム - 窒素系などの系でこのvdWcが見つかっている(P. Loubeyre et al., 1993; S. Bernard et al., 1997; W. L. Vos et al., 1992; M. S. Somayazulu et al., 1996 etc)。希ガスを含む系でも見つかっていることから、vdWcを形成する結合力はファンデルワールス力とは限らないと考えられ、その結合様式そのものも研究の対象とされている。

これまで講演者は卒業研究でメタン - エタン混合系の高圧実験を行ない、その相変化について明らかにした。実験は高圧発生装置にダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、 $\sim 20\text{GPa}$

まで発生させた。圧力の測定はルビー蛍光法を用いた。試料の充填は試料室にメタン、エタン以外の物質が入らないようにガス詰め法を用いた。またガスケット材にはSUS304を用いた。試料評価は放射光を用いた多結晶X線回折、ラマン分光法、光学顕微鏡によるその場観察を行った。低圧力下では1相流体から2相の流体に分離する液相不混和を見出し、 $5.3\text{GPa}$ 以上ではこの系で唯一つのvdWcの存在を明らかにしている。その組成は実験的にエタン15%～25%と決めることができた。また、高圧誘起固体エタンの結晶系も明らかにした。

しかし、相変化の概要は明らかにして相図の概要は示してきたが、相図の詳細に関しては示してこなかった。

そこで、本発表ではこれまで得られたサンプルの写真をもとにそれぞれの相の面積比を求め、メタン - エタン系の相図に関して示唆を与える。また、液相不混和時に生じるtweed状の組織についても示し、議論を深めたい。そしてそれらをもとに代表的な相変化をわかりやすく説明する。最後に今後の課題とそれに対する研究計画を述べる。



液相不混和時に生じるtweed組織

発表者 鈴木 紀充 (惑星資源科学3年)

タイトル:GSJ岩石標準試料JLs-1のCAS(Carbonate-Associated Sulfate)硫黄濃度

海成の炭酸塩鉱物には、炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)を構造的に置換した硫酸イオンが存在し、このような硫酸イオンはCAS(Carbonate-Associated Sulfate)と呼ばれている。その硫黄同位体比は炭酸塩鉱物が形成された時の周囲の海水に含まれている硫酸イオンの硫黄同位体比と一致することが示されている (Burdett et al., 1989, Kampschulte and Strauss, 2004)。そこで近年炭酸塩岩を用いて地質時代における海水中の硫酸イオンの硫黄同位体比の復元が精力的に行われている。これまで海洋の硫黄同位体比の経年変化は、蒸発岩の記録により復元されてきたが断続的にしか存在しないため、時間の解像度に乏しいといった問題があった。しかし、炭酸塩岩のCASを利用することでこの問題を解決することが可能である。

また、海水中の硫酸イオンが硫酸還元細菌により還元される際に<sup>32</sup>Sに富む硫酸イオンを優先的に多く還元するため、生成される堆積性硫化物の硫黄同位体比は軽く、一方海水中の硫酸イオンの硫黄同位体比は重くなる傾向がある。海水中の硫酸イオンの硫黄同位体比は、堆積性硫化物の堆積物中への蓄積量と風化による海水へ流出量のバランスにより決まると考えられている。従って、炭酸塩岩のCASの硫黄同位体比は、地質時代における海洋底の堆積環境の酸化還元状態を反映しているという点が重要である (Strauss, 1999)。

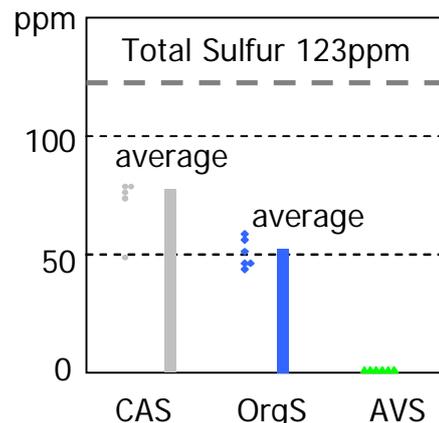
CASの抽出にはいくつかの方法が提案されている (例えば、Hurtgen et al., 2000)。しかし、これらの研究では共通の試料を扱っているわけではなく、回収率を直接比較できるわけではない。そのため、回収率の違いによる同位体比への影響も考慮されていない。そこで本研究では、これまでの実験方法を適応して炭酸塩岩中のCAS濃度を求めることを目的とした。今回はGSJ岩石標準試料であるJLs-1(北海道義朗産石灰岩: 全硫黄濃度123ppm)を用い、硫酸バリウム沈殿法による実験方法にて行った。

以下に実験方法の概略を示す。試料を5%NaClO溶液に24時間浸し、organic sulfur、溶解硫酸塩、準安定硫化物を溶液中へ移動させる。NaClO溶液を取り除いた後、6N HClを加えて溶解させCASをHCl溶液中へ移動させる。溶液のろ過を行い、ろ液のpHを3以下にした後、10%BaCl<sub>2</sub>溶液を40ml添加し、CASをBaSO<sub>4</sub>に沈殿させる (Burdett et al., 1989)。また、前作業行程で取り除いたNaClO溶液

にBaCl<sub>2</sub>溶液を加え、organic sulfurなどをBaSO<sub>4</sub>に沈殿させる。HClを加えたときに発生するAVS(Acid Volatile Sulfide)起源のH<sub>2</sub>Sガスは、0.2M酢酸亜鉛溶液中でZnSに沈殿させた後、0.1N AgNO<sub>3</sub>溶液を加えAg<sub>2</sub>Sに沈殿させる。得られたBaSO<sub>4</sub>・Ag<sub>2</sub>Sの重量から、それぞれの硫黄濃度を求めた。

今回の実験でCASをBaSO<sub>4</sub>に沈殿させる際、ろ液のpHを3に設定するとBaSO<sub>4</sub>は黄土色を呈し、重くなる傾向があることがわかった。これは、pHが高いため不純物が混じった(共沈)と考えられる。一方ろ液のpHを2以下にするとBaSO<sub>4</sub>は灰色を呈し、比較的一定の硫黄濃度を示す。pH2以下ではCASの硫黄濃度は72-83ppm平均78ppmであった。またorganic sulfur、溶解硫酸塩、準安定硫化物起源の硫黄濃度は37-69ppm平均52ppmとややばらついた値を示し、AVSについてはほとんど含んでいないことがわかった。これらの硫黄濃度を合わせると130ppmとなり、全硫黄濃度123ppmに近い値となった。

JLs-1の主な硫黄成分はCAS、organic sulfur、溶解硫酸塩、準安定硫化物であり、pyriteをほとんど含んでいないことも一致する (安藤, 相沢, 1989)。またCASをBaSO<sub>4</sub>に沈殿させる際、溶液のpHは2以下にする必要があることが分かった。やや大きな値になってしまったのはorganic sulfur、溶解硫酸塩、準安定硫化物起源の硫黄濃度が一定の値にならなかったためであり、CASも含めて、更に多くのデータが必要である。



JLs-1の各成分における硫黄濃度

#### 連絡先

猪瀬 弘瑛 (生物圏変遷科学3年)  
hiroaki@geol.tsukuba.ac.jp  
鈴木 紀充 (惑星資源科学3年)  
suzuking@geol.tsukuba.ac.jp  
興野 純 (鉱物学)  
kyono@geol.tsukuba.ac.jp

#### 次回のセミナーのご案内

5月14日(水) 17:00

総合研究棟 B112

発表者 福田 美保さん (地圏変遷科学2年)  
村岡 諭さん (地球変動科学2年)