研究報告

アモルファスシリカとガラス質物質の 選択的貴ガス濃縮とその意義

北 逸 郎*

Implication of preferential enrichments of noble gases in
amorphous silica and glass materials

by

Itsuro KITA†

Abstract

The preferential enrichment of noble gases in amorphous materials are discussed based on Xe in amorphous silica and Ne in natural glasses. For studying the enrichment of Xe in silica, silica samples generated by the leaching of rocks in acid geothermal waters were used in addition to those synthesized by the precipitation on some materials in neutral geothermal waters. Oxygen isotope fractionation factors between these amorphous silicas and geothermal waters indicate that silica samples from the acid waters also are generated in isotopic equilibrium with the water by the processes of dissolution and redeposition. Xe enrichments are observed in both silica samples from neutral and acid waters, in spite of no enrichments of other noble gases. The lower the precipitating temperature of silica, the higher the content of Xe in silica become. These Xe gases can be released at high temperature of 1100-1700°C. These observations seem to suggest that Xe is not adsorbed on amorphous silica but occluded in the framework or structure of the silica, of which the space is suitable for atomic size of only Xe in noble gases. On the other hand, Ne excess is a common feature generally seen in natural glasses such as obsidian, tektite, Darwin glass and submarine glasses. The release of Ne from these glasses can be taken place in the low temperature of 400°C to 500°C, with a exception of tektite being degassed mainly at 1600°C. It is conceivable that the occurrence of Ne excess can be explained by diffusion into the glasses from the atmosphere based on the Ne isotopic data. The Ne excess has been produced by gas-solid interaction after the glasses solidified, because of high diffusivity of Ne. These Ne and Xe enrichments in silica and natural glasses and the difference between release patterns

平成8年5月15日受付

* 秋田大学鉱山学部素材資源システム研究施設 〒010 秋田市手形学園町1-1

† Research Institute of Materials and Resources, Mining College, Akita University, Japan.

of noble gases from them indicate that only gas having suitable atomic or molecular size for the the frameworks and structures of materials can be preferentially occluded in them. Though noble gas enrichments have been reported only for the amorphous materials such as silica and glasses, it may be expected that such preferential enrichments of noble gases make a contribution to study the chemical and physical effects caused by gases occluded in crystalline materials.

Key Words : noble gas ; amorphous silica ; natural glass ; preferential enrichment ; oxygen isotopic equilibrium

1. はじめに

結晶や鉱物が合成されたり天然で生成する時不純物が混入している。単なる不純物と思われるこの混入物は、偶然取り込まれたものではないかもしれない。純粋な出発原料物質だけでは生成しない結晶や鉱物が、不純物元素の存在によって比較的簡単に合成出来たり、それらの成長が促進される場合のあることが古くから知られている。例えば、結晶の核形成に不純物の存在が寄与しており、その理論的な解釈もなされている¹⁾。また、長石の合成時に微量の銅の存在が結晶の巨晶化を促進することも報告されている²⁾。さらに、超伝導物質では微量金属は物性に大きな影響を与える事は一般に知られている事である。

一方、気体を吸蔵する金属や物質が知られている。水素吸蔵金属はいうに及ばず、活性炭やゼオライトは N_2 や CO_2 などの空気成分を吸収する。その効果は冷却時著しいため実験的にもその性質が利用されている。しかしながら、結晶や固体物質が合成時に気体を吸蔵する現象は、物理吸着や化学吸着による場合や流体包有物のごとくその構造と無関係のものが存在する。従って、結晶や材料物質に微量成分として構造内に取り込まれる気体の吸蔵特性やその構造および物性との関係に興味をもたれるが、ほとんど注目されていない。貴ガスは化学反応性に乏しい単原子気体であり、かつ原子半径がおおよそ $1\text{\AA}$ (He) から $2\text{\AA}$ (Xe) まで大きく異なっている。従って、結晶や固体物質中の構造と吸蔵気体との関係を知る研究対象として最も有効な気体と考える。今回、天然の中性熱水と酸性熱水から得られたアモルファスシリカと天然ガラス質物質に、貴ガスの Xe ガスと Ne ガスがそれぞれ選択的に濃縮されていることを紹介する^{4,7)}。酸素同位体的研究によって、中性熱水からの晶出過程と酸性熱水による岩石の溶脱過程に、共通したシリカの生成機構が存在す

ることを明らかにした。それら生成環境の異なるシリカ中に共通に観測された Xe ガスの濃縮現象と天然ガラス物質中の Ne ガスの濃縮現象を議論し、結晶や材料物質に濃縮される気体成分を用いた物質研究の可能性について述べる。

2. 貴ガスの含有量とアモルファスシリカの酸素同位体比の測定法

貴ガスの含有量の測定には、20mg から 120mg の試料粉末が用いられている。その試料を超高真空炉の中に入れ、表面の吸着成分が一晩 150°C に加熱排気されることによって取り除かれる。その後 1700°C に加熱されることによって放出された各貴ガス量が質量分析計によって測定されている³⁾。試料中の貴ガス含有量は $\text{cm}^3\text{STP/g}$ を単位として表現され、常法である ^4He , ^{20}Ne , ^{36}Ar , ^{84}Kr および ^{132}Xe 量によって議論されている。また、脱ガス量の温度との関係を知るため、一部の試料で段階加熱法（設定温度で 30 分間加熱後冷却の操作を繰り返す）によって脱ガスパターンの変化が検討されている。詳しい測定法は Matsuda and Nagao (1986)⁸⁾ や Fukumoto et al. (1986)⁹⁾ に報告されている。Rn は放射性元素であり、半減期が最大でも 3.8 日程度と短いため天然物質を対象とした研究には適せず測定されてはいない。

アモルファスシリカの酸素同位体比は次のように測定された。15mg から 20mg 程度の粉末試料をニッケル製の反応管に入れ、 200°C で 3 時間加熱して吸着水を取り除く。その後、フッ素ガスを 0.5 気圧反応管に満たして 500°C で 12 時間反応させる。発生した酸素ガスを 700°C に加熱した炭素と反応させ、すべて CO_2 に変換させたのち、質量分析計に導入する。詳細は北・松葉谷 (1983)¹⁰⁾ に記載されている。酸素同位体比は標準試料に対する千分偏差を用いた次の δ 値 (パーミル, ‰) で表現されている。

$$\delta^{18}\text{O} = \{ (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}} - 1 \} \times 10^3$$

3. 中性熱水から合成したアモルファスシリカ中のXeガス濃縮

本研究には九州の大岳と八丁原地熱発電所の中性熱水を利用して合成したアモルファスシリカ試料が用いられた¹¹⁾。これらの地熱発電所には地下から汲み上げた地熱水を地下へ戻すための還元ラインが有る。これらの熱水から晶出したシリカはほとんどは不純物を含まなかった。そこで、還元ライン中の93℃から34℃の異なる温度をもつ熱水中に針金、石、テフロン等を釣り下げ、それらの表面上にシリカを晶出させた。これらの合成条件と酸素同位体比の測定結果がTable 1に纏められている。同一温度で異なる材料物質の表面に生成されたシリカの酸素同位体比は、誤差 $\pm 0.2\%$ 以内で良く一致している。また、Figure 1に得られたアモルファスシリカと中性熱水との酸素同位体分別係数($\alpha = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{silica}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{water}}$)を示した。250℃以上の温度領域の同位体平衡実験で得られた石英と水間の酸素同位体分別係数と温度の関係式が報告されている¹²⁾。その低温領域への外挿線を

破線2で示した。地熱発電所の還元ライン中の熱水から晶出したアモルファスシリカはその外挿線上にほぼ分布している。この結果は非平衡過程で晶出しているシリカが、酸素同位体的には熱水と平衡で生成していることを示している。このことは、地熱水から晶出するシリカの生成プロセスに酸素同位体的には平衡で取り扱えるシリカの成長メカニズム(adsorbed silicaの存在とrearrangementやinterlinkage)が存在することによって支持されている¹³⁾。

Table 2に各熱水温度で得られたアモルファスシリカ(P-1~P-5)に含まれている貴ガス量を示した。HeガスやNeガスの含有量は、空実験($^4\text{He} = 8.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ STP}$, $^{20}\text{Ne} = 6.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP}$)とほぼ同じ程度の低い値を示したので、Tableに記載していない。ArとKrは熱水中の溶存量と比較して1桁から2桁低く、その含有量も一定していない。しかしながら、Xeは熱水に溶存している値とほぼ同程度の含有量を示し、かつ良く集中した値を示している(Table 2)。また、ほとんどのArとKrは700℃で脱ガスされてしまうが、Xeは1100℃から1700℃という高温度領域でその約75%量が放出される(Fig. 2)。さらに、

Table 1 Oxygen isotope fractionation factors between neutral and acid waters and amorphous silicas generated from them.

silica sample	location	Temp. (℃)	pH	$\delta^{18}\text{O}$ silica (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ water (‰)	Fractionation factor (α)	
T-1	Tamagawa	97	1	15.0	-7.9	1.0231	this work
G-1	Goshogake	95	2	14.8	-8.8*	1.0238	"
P-1	GPP	92.7 $\pm$ 0.3	8.3	15.2	-5.4	1.0207	a
	"	"	"	15.6	"	1.0211	a
	"	"	"	15.3	"	1.0208	a
P-2	"	87 $\pm$ 3	-	17.9	-5.2	1.0231	a
P-3	"	80.8 $\pm$ 1	6.9	20.9	-4.3	1.0253	a
P-4	"	58 $\pm$ 10	8.3	22.7	-5.4	1.0283	a
	"	"	"	23.1	"	1.0287	a
	"	"	"	22.8	"	1.0284	a
	"	"	"	23.0	"	1.0286	a
	"	"	"	23.1	"	1.0287	a
P-5	"	34 $\pm$ 5	8.3	27.5	-5.4	1.0331	a

GPP, Geothermal power plants, Kyuhu, Japan; a, from ref. 11.

* average value of -8.0‰ to -9.5‰ changed during 10 years (refs. 14 & 15 and this work).

Fig. 1 Oxygen isotope fractionation factors between amorphous silica and water. Solid and open circles show silica samples from neutral waters of Otake and Hatchobaru geothermal power plants (GPP)¹¹⁾ and from acid waters of Tamagawa and Goshogake hot springs, respectively. Line 1, from ref. 11. Line 2, from ref. 12. Line 3 from Taylor (cited in ref. 18). Line 4, from ref. 19.

晶出温度とXe含有量の関係は、低温ほどその含有量が大きく逆相関の直線上に分布している (Fig. 3)。このような中性熱水から晶出させたアモルファスシリカとXe含有量の関係を天然のアモルファスシリカに一般化するためには、生成条件の異なるアモルファスシリカで同様な現象を確認することが必要と考えられる。

4. 岩石の溶脱反応から生成したシリカの生成メカニズムとXe含有量

天然でのアモルファスシリカは上記中性熱水からの

晶出に加え、岩石からその金属イオンが酸性熱水により溶脱されることによって生成する。このような溶脱による岩石からのシリカの生成機構を酸素同位体的に明らかにし、シリカの生成機構と貴ガスの吸蔵関係を明らかにすることを試みた。溶脱生成シリカは天然には多く分布するが、生成機構を明らかにするためには生成条件が明確である必要がある。このようなシリカ試料は数少ないが、秋田県の玉川温泉と後生掛温泉の酸性熱水の酸素同位体比の値は1973年から報告されておりその変化の程度を知ることができる^{14, 15)}。これらの温泉の1973年から1983年までの酸素同位体比をTable 1に示した。玉川温泉の大噴泉は酸性熱水 (pH=1) が多量に沸き出し、その熱水の温度や同位体比が長年に亘ってほとんど一定値を示している。この大噴泉の沸き出し口の内壁の岩石は流出する酸性熱水と反応してその表面がアモルファスシリカに変化している。秋田県の後生掛温泉の中坊主地獄にも、酸性熱水 (pH=2) と岩石が反応したアモルファスシリカが生成している。後生掛温泉の熱水の酸素同位体比は10年で約1.5‰程度の変動を示している。これらのアモルファスシリカが中性熱水の場合と同様に、熱水から酸素同位体平衡過程により生成していることが立証されるならば、これらのシリカ試料を吸蔵ガスの議論に用いることができる。

中性熱水からのシリカと比較するために、酸性熱水中で生成したシリカと熱水との間の酸素同位体分別係数を測定した (Table 1)。玉川温泉の大噴泉の母岩の溶脱反応から生成したシリカの酸素同位体比は15.0‰の値を示しているが、中心部の黒色未変質の原岩部の酸素同位体比は6.7‰であり火山岩の値を保持している。このシリカと熱水との間の酸素同位体分別係数も中性熱水から得られたシリカと温度の関係式 (実線1)⁹⁾上に分布している。また、秋田県の後生掛温泉の酸性熱水 (pH=2) 中から採取したシリカ試料 (14.8‰) もほぼ同様な同位体分別係数の関係を満たしている (Fig. 1)。さらに、酸性熱水から得られた試料の走査電子顕微鏡 (SEM) により調べられたシリカの形態は、球状粒子の固まりであり中性熱水から得られたものと同一であった。これら生成環境の異なるシリカの熱水との酸素同位体分別係数および形態の一致は、酸性熱水による岩石の溶脱が単なる脱金属元素反応ではなく、シリカの溶解再晶出過程を伴って

Table 2 Noble gas contents in amorphous silica samples from neutral and acid geothermal waters and estimated values of those contents in waters (ref. 3).

Sample	Temp. (°C)	Sample weight (mg)	³⁶ Ar (x10 ⁻⁸ cm ³ STP/g)	⁸⁴ Kr (x10 ⁻⁸ cm ³ STP/g)	¹³² Xe (x10 ⁻⁸ cm ³ STP/g)
T-1	97	80.5	0.25	0.46	0.12
T-2	97	33.2	25.3	0.75	0.087
G-1	95	124.7	1.42	0.42	0.11
P-1-1	93	55.2	0.49	0.068	0.014
P-1-2	93	54.2	0.11	0.043	0.012
P-3	81	79.0	6.00	1.20	0.18
P-4-1	60	22.8	4.10	1.94	0.27
P-4-2	60	28.5	0.79	0.78	0.22
P-4-3	60	82.4	0.79	0.90	0.21
P-5	34	49.8	0.80	0.55	0.35
water	97		58	1.8	0.091
"	95		59	1.8	0.092
"	93		59	1.8	0.092
"	81		60	1.9	0.098
"	60		67	2.2	0.12
"	34		86	3.1	0.19

いることを示している。

玉川温泉や後生掛温泉の酸性熱水中で生成したシリカの Xe 含有量と熱水温度との関係を Table 2 と Figure 3 に示した。玉川温泉 (T-1 と T-2) および後生掛温泉 (G-1) のシリカ試料中の Ar と Kr の含有量は、熱水の値より約 1 桁から 2 桁低く、Xe の含有量が熱水中の溶存量 (cm³STP/g) とほぼ同様かまたはそれより高く、中性熱水から晶出されたシリカ試料と同様であった。また、これらの岩石からの溶脱反応により生成したシリカの Xe 含有量と温度の関係は、中性熱水から合成したアモルファスシリカとほぼ同一ライン上に分布している。従って、酸性熱水から溶脱反応により生成したシリカに含まれている貴ガスは原岩が含んでいたものではなく、溶解再晶出過程で熱水に溶存している貴ガスがシリカ内に取り込まれていることを示している。これらの熱水も pH も異なる条件から得られたシリカが、類似した貴ガス組成をもつことや Xe 含有量と生成温度の関係を満たすことは、こ

れらの関係が天然に生成しているアモルファスシリカに普遍的な現象であることを示している。

5. アモルファスシリカ中のXeガスの取り込み機構

1200°Cから1400°Cのケイ酸塩鉱物のメルト中の貴ガスの溶解度はケイ酸塩によって異なるが、HeからXeにかけて単調に低下する¹⁰⁾。例えば、中央海嶺玄武岩 (MORB) ではHeの溶解度はXeに較べて1桁以上高い (Fig. 4)。また、空気と平衡にある熱水中の貴ガスの溶存量も、XeはKrより1桁、Arよりも2桁から3桁低い (Table 2)。従って、分別濃縮が起こらないかぎり、アモルファスシリカに取り込まれる重い貴ガスの含有量は軽い貴ガスよりも桁違いに低いと考えられる。上述したごとく、シリカにはHeやNeがほとんど取り込まれていない。より大きな貴ガスではArおよびKrは熱水中の溶存量より約1桁から2桁低い値を示し含有量も一定していない。ところが、相

Fig. 2 The release patterns of ^{36}Ar , ^{84}Kr and ^{132}Xe upon stepwise heating for the sample P-4-1 (ref. 3).

Fig. 3 Relationship between ^{132}Xe contents in amorphous silicas and their forming temperatures (ref. 3). Symbols are the same as those in Figure 1.

Fig. 4 Theoretical solubilities of He through Xe in vapor-saturated melts (1200-1400°C, 1 bar gas pressure) as a function of gas atom radius (ref. 16).

対的により低い値を示すはずのXe含有量は、熱水の溶容量とはほぼ同一量を示している。また、その含有量は各温度でほぼ一定値を与えており、逆相関の関係を示している。従って、アモルファスシリカ中に最も大きなXeが熱水から選択的に取り込まれていることは明かである。しかしながら、Xe含有量と温度の間に逆相関の関係が存在する理由はいまだ明かにされておらず、さらに検討されるべき問題として残されている。

ArおよびKrは700°Cでほとんど脱ガスされるが、Xeガスは1100°Cから1700°Cという高温領域でその約75%が放出されている (Fig. 2)。このシリカからの貴ガスの脱ガスパターンは、Xeの吸蔵が単なる物理吸着や流体包有物に起因するものではないことを示唆している。これらの結果は、アモルファス物質といえども、構造内にある程度規則的なサイズの空間を持っており、この空間がホストとして働き、ゲストの気体分子を取り込んでいるものと推定される。このような空間にはXeより極端に小さなHeやNeはほとんど含まれていない。Xeのみが吸着作用では説明できな

い高温領域まで脱ガスされず、その構造空間内に保持されている。この事実は結晶構造内の空間にはそのサイズに較べて小さすぎる貴ガスは含まれず、最も適合したサイズを持つ貴ガスが安定に存在できることを示唆している。アモルファスシリカへの貴ガスの吸蔵は、主にシリカの構造空間と貴ガスの原子サイズの関係に支配されていると考えられる。

6. 天然ガラス物質中の Ne ガスの濃縮

上述の考えに従うと、Xe 以外の気体を濃縮している鉱物や結晶が存在するはずである。残念ながら、アモルファスシリカの場合と同様な生成温度と含有量の関係を明らかにした報告例はいまだない。一方、近年天然のガラス質物質である海洋性ガラス質物質 (submarine glass)、黒曜石 (obsidian)、ダーウィンガラス (Darwin glass) およびテクタイト (tektite) 中に Ne ガスが濃縮していることが報告され、Ne の濃縮は天然のガラス質物質の一般的な特徴として認識

されつつある^{4,7)}。Table 3 に黒曜石とダーウィンガラスに含まれる貴ガスの例を示した。He 量と Ar 量は 10^{-9} cm³STP/g 程度であるが Ne 量は 1 桁から 2 桁以上高いことを示している (主に 800 °C のデータ)。このような Ne の濃縮があるにもかかわらず、Kr 量は 10^{-11} cm³STP/g、Xe 量は 10^{-12} cm³STP/g 程度でさらに低い。この重い貴ガスほど含有量が低い傾向は、貴ガスの水中の溶存量 (Table 2) やメルト中の溶解度の傾向と一致している。これらの結果は、アモルファスシリカの Xe 含有量がガラス質物質の含有量に比較して約 1000 倍も高いことを示し、このことによってシリカ中の Xe 濃縮がさらに強調される。

現在まで報告されている天然ガラス質物質の海洋性ガラス質物質、黒曜石、ダーウィンガラスおよびテクタイト中の Ne 含有量と Ar 含有量が対数値で Figure 5 に比較されている⁷⁾。海洋性ガラスでは Ne 量と Ar 量の分布領域が類似しており個々の差異が明確ではないが、黒曜石では Ne 含有量が Ar より高い傾向があ

Table 3 Noble gas contents in obsidians and Darwin glass (ref. 6).

Sample name*	Location	Temp. (°C)	⁴ He ($\times 10^{-8}$ cm ³ STP/g)	²⁰ Ne ($\times 10^{-8}$ cm ³ STP/g)	³⁶ Ar ($\times 10^{-8}$ cm ³ STP/g)	⁸⁴ Kr ($\times 10^{-10}$ cm ³ STP/g)	¹³² Xe ($\times 10^{-10}$ cm ³ STP/g)
OB-1 (NE2)	Mt. Nemrut, Turkey	800	<0.159	2.67	0.0320	0.0888	0.00986
		1600	<0.147	<0.00322	0.0285	0.0803	0.0152
OB-2 (ME1)	Mt. Meydan, Turkey	800	<0.203	3.01	0.471	0.155	0.0151
		1000	<0.154	<0.00151	0.366	0.144	0.00659
		1200	<0.160	<0.00132	0.300	0.457	0.00610
		1400	<0.154	<0.00540	0.368	0.632	0.00976
		1600	<0.163	<0.00075	0.0292	0.182	0.00976
OB-3 (7473104)	Ogoe, Yamagata, Japan	800	1.03	4.89	0.0422	0.0645	<0.0161
		1600	<0.497	<0.0218	<0.0393	<0.125	<0.0310
DG-1 (DG#3)	Darwin crater, Australia	800	<0.641	12.6	0.0552	<0.100	<0.0186
		1000	<0.446	0.00653	0.126	<0.0637	<0.0248
		1200	<0.362	<0.00534	0.0713	<0.0889	<0.0124
		1400	<0.375	<0.0136	<0.0618	<0.114	<0.0124
		1600	<0.375	<0.0178	<0.0585	<0.184	<0.0248

* sample names in parentheses are used in original paper.

り、ダーウィンガラスでは1桁以上、テクタイトでは2～3桁高いことが明確である。また、Table 3はNeが800℃の温度でほとんど脱ガスされていることを示している。Figure 6に800℃以下のNeの脱ガスパターンを示した。黒曜石とダーウィンガラスの両方ともに400℃から500℃の低温領域で脱ガス量が最大値を与える同一パターンを示している。テクタイトのように800℃でも完全に脱ガスしないものもあるが⁷⁾、天然ガラス物質中の過剰Neは、シリカ中のXeガスに比較して容易に脱ガスされることがわかる。

過剰に含まれているNeガスの起源はその同位体比から空気であることが明かにされている⁶⁾。これらのNeガスの存在はガラス物質が空気や海水中の空気に晒された時、そのNeが重い貴ガスに比べてガラス質物質中へ容易に拡散できるためと考えられている。一方、テクタイト中の過剰Neの起源もその同位体比から空気であることが確認されている。また、粉碎した試料から得られたNe量が減少したため、空気のNeが拡散によってテクタイト中の小さな気泡中に濃縮さ

れたものと説明されている⁷⁾。しかしながら、これらのガラス物質中の過剰のNeと重い貴ガスとの関係は矛盾なく説明されておらず問題が残されている。また、テクタイト中のNeは他のガラス質物質とは異なり簡単に脱ガスされず、その約70%が800℃から1600℃で脱ガスされている。さらに天然ガラス中のNeの拡散はFeやMgのような元素の存在によっても影響されることが報告されており¹⁰⁾、天然ガラス中のNeの濃縮現象についてはさらに詳細な研究が待たれる。しかしながら、空気中のNeのみが選択的に固体内を拡散して濃縮する現象は、ガラス質物質中にNeに適した空間をもつ構造が存在することを示している。固体と空気の間Neガスの分配平衡に類似した現象が存在することは意味深い。

7. おわりに

今回紹介したアモルファスシリカ中の¹³⁶Xeガスとガラス質物質中の²⁰Neガスの濃縮現象は、 0.1×10^{-8}

Fig. 5 Comparison of ³⁶Ar and ²⁰Ne contents observed in natural glasses (ref. 7).

Fig. 6 The release patterns of ²⁰Ne upon stepwise heating for the obsidian samples (OB-1, 2, 3) and Darwin glass (DG-1) below 800°C (ref. 6).

cm³STP/g から 3×10^{-7} cm³STP/g 程度の微量の貴ガスを研究対象としている。しかしながら、Table 2 に示されたごとく、熱水には ¹³²Xe ガスが 0.1×10^{-8} cm³STP/g から 0.2×10^{-8} cm³STP/g しか溶存していない。また、空気 1 cm³ 中には ²⁰Ne ガスは 1.7×10^{-5} cm³, ³⁶Ar は 3.2×10^{-5} cm³, さらに ¹³²Xe は 2.3×10^{-8} cm³ しか含まれていない。従って、天然で生成したアモルファスシリカやガラス質物質には微量な含有量ではあるが、熱水や空気との相対濃度では高い Ne と Xe の濃縮が観測されていることになる。共にアモルファスな構造を持つシリカとガラス質物質に原子半径の大きく異なる Xe と Ne が選択的に濃縮していることは、異なる構造空間を持つ他の結晶や物質にも貴ガスの選択濃縮が存在する可能性を示している。実験室では容易に貴ガスの濃度や量比を調整できる。高濃度の貴ガスの存在下で、どのような結晶や物質がどの種類の貴ガスをどの程度吸蔵することができるか、またその圧力・温度依存性やその物性との関係等は今だほとんど研究されていない。さらに、このような異なる原子半径をもつ貴ガスを用いた研究は、物質中の構造空間のサイズやその密度の推定にも役立つ可能性がある。また、黒曜石やダーウィングラスのごとく、加熱によって貴ガスが容易に脱ガスできる結晶や材料物質では、その構造を保持したまま吸蔵貴ガス濃度を制御することも可能かもしれない。貴ガスはこのような金属元素にない性質をもっている。従って、貴ガスを用いた物質研究は新たな興味ある情報を与えてくれるものと期待される。

参考文献

- 1) 中村輝太郎, 第IV編結晶の成長および溶解, 結晶工学ハンドブック, pp.1423 (1971).
- 2) Gorai, M., Twinning in some artificial plagioclases, *Ind. Mineral.*, 6, 51-54 (1965).
- 3) Matsubara, K., Matsuda, J., Nagao, K., Kita, I. and Taguchi, S., Xe in amorphous silica: A new thermometer in geothermal systems, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 657-660 (1988).
- 4) Dymond, J. and Hogan, L., Noble gas abundance patterns in deep-sea basalts- Primordial gases from the mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 20, 131-139 (1973).
- 5) Ozima, M. and Zashu, S., Noble gases in submarine pillow volcanic glasses, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62, 24-40 (1983).
- 6) Matsuda, J., Matsubara, K., Yajima, H. and Yamamoto, K., Anomalous Ne enrichment in obsidians and Darwin glass: Diffusion of noble gases in silica-rich glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 3025-3033 (1989).
- 7) Matsubara, K. and Matsuda, J., Anomalous Ne enrichments in tektites, *Meteoritics*, 26, 217-220 (1991).
- 8) Matsuda, J. and Nagao, K., Noble gas abundances in a deep-sea sediment core from eastern equatorial Pacific, *Geochem. J.*, 20, 71-80 (1986).
- 9) Fukumoto, H., Nagao, K. and Matsuda, J., Noble gas studies on the host phase of high ³He/⁴He ratios in deep-sea sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2245-2253 (1986).
- 10) 北 逸郎・松葉谷治, フッ素法によるケイ酸鉱物の酸素同位体比の測定について, 秋田大学鉱山学部地研報告, no. 48号, 25-34 (1983).
- 11) Kita, I., Taguchi, S. and Matsubaya, O., Oxygen isotope fractionation between amorphous silica and water at 34-93, *Nature*, 314, 83-84 (1985).
- 12) Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. R. and Clayton, R. N., Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1131-1140 (1979).
- 13) Kita, I. and Taguchi, S., Oxygen isotopic behavior of precipitating silica from geothermal water, *Geochem. J.*, 20, 153-157 (1986).
- 14) 松葉谷治・酒井均・佐々木昭, 秋田県, 青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉水についての同位体化学的研究, 地調月報, 26巻, 1-11 (1975).
- 15) 松葉谷治・越中浩・小室昭一, 秋田県の温泉の同位体地球化学的調査報告, 秋田大学鉱山学部地研報告, no. 48, 11-24 (1983).
- 16) Carroll, M. R. and Draper, D. S., Noble gases as trace elements in magmatic processes, *Chem. Geol.*, 117, 37-56 (1994).

- 17) Norton, F. J., Permeation of gases through solids, J. Appl. Phys., 28, 34-39 (1957).
- 18) Shiro, Y. and Sakai, H., Calculation of the reduced partition function ratios of α -, β -quartzs and calcite, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2355-2359 (1972).
- 19) Kawabe, I. Calculation of oxygen isotope fractionation in quartz-water system with special reference to the low temperature fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 613-621 (1978).