

令和元年6月13日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17789

研究課題名(和文)水素同位体リザーバーとしてのマントル遷移層の役割の解明

研究課題名(英文)Mantle transition zone as a hydrogen isotope reservoir

研究代表者

佐野 亜沙美(Sano, Asami)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・副主任研究員

研究者番号：30547104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：マントル遷移層の主要構成鉱物であるワズレアイト、リングウッドイトはその構造中に最大3重量%程度の水を取り込みうる。本研究は、地球の上部マントルから遷移層において、高圧相間の水素結合の強さの違いを反映して、水素の同位体組成に不均質が生じうるのか、その可能性を探ろうとしたものである。

実験では上部マントルの主要構成鉱物であるオリビンとワズレアイト間において、高温高圧下における水素同位体分配係数の決定を行った。その結果、ワズレアイトにより重水素が濃集することが明らかになり、遷移層が重い水素のリザーバーとして地球深部における水循環の中で重要な役割を果たすことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素同位体組成は地球の水の起源を議論する上で鍵となる重要な値である。例えば彗星はDに富むが、一部の隕石では海水により近いことから、地球の水の起源は主に隕石起源であるとの説が有力視されている。一方で、水は地球深部のマントルにも相当量保持されていると考えられている。本研究はマントルに相当する高温高圧において水素同位体が、鉱物間でどのように分配されるかを実験により明らかにした。その結果より多くの重水素が高圧で安定な相に取り込まれることが明らかになった。このことはマントルの深部に海水よりも重水素に富む水が保持されている可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：High pressure experiments suggest that wadsleyite and ringwoodite can contain significant amount of water up to 3.3 wt.%. Because these are the main constituent of mantle transition zone (MTZ), MTZ has an ability to keep water up to several times of ocean. This study aimed at clarifying whether DH fluctuation occurs at MTZ reflecting the bond strength which varies among high pressure polymorphs.

The partitioning experiment was conducted using Kawai-type multianvil press. To test for equilibrium, partitioning experiments are made with changing duration times. The fractionation factor decreases with increasing of duration time towards equilibrium. The present result shows that the depletion of deuterium of upper mantle can be explained as a result of DH fractionation between upper mantle and MTZ. MTZ plays a role of the deuterium reservoir in the Earth's mantle.

研究分野：高圧地球科学

キーワード：マントル遷移層 水素 同位体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

同位体比は岩石や鉱物の由来を議論する上で重要な指標として用いられてきた。例えば水素同位体比の場合、地球の海水における D/H 比は  $150 \times 10^6$  付近の狭い領域に集中しているのに対し、彗星は D に富み、広い D/H 比の分布を示す。一方未分化な隕石とされる炭素質コンドライトでは海水より若干軽水素に富み、彗星よりは狭い範囲にその分布が集中している。これらの観測結果から、地球の水の起源は主に隕石起源であるとの説が有力視されている。

このように同位体比は環境パラメーターにより変動するが、一般的に、温度効果に比べると圧力効果は無視できるほど小さいとされてきた。その中で Horita et al. (1999) は含水鉱物ブルーサイト - 水間の D/H 分配に圧力効果があることを指摘し、水の密度変化と分配係数に相関があることを示した。しかし実験は 800 MPa、地殻の深さにして 30 km までの条件に限られており、それより高圧下のマントルで安定な相の間でどのように水素同位体が分配されるかは未だ不明であった。

### 2. 研究の目的

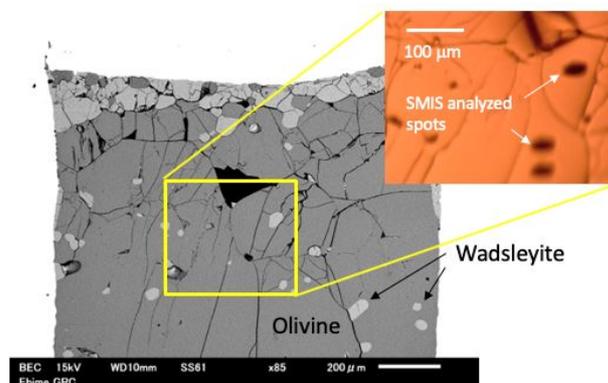
本研究は、オリピンの高圧相間において水素の同位体がどのように分配されるかを高圧実験により求め、深さ 410 km から 660 km に位置するマントル遷移層における水素同位体の不均質について明らかにしようとするものである。上部マントルの主要構成鉱物であるオリピン、およびマントル遷移層の主要構成鉱物であるワズレライト、リングウッドライトには、高圧下において数 wt% の水が構造中に保持されることが知られている。一方、オリピンの OH 振動数は  $3600 \text{ cm}^{-1}$  付近であるのに対し、ワズレライトでは  $3300 \text{ cm}^{-1}$  付近、リングウッドライトではさらに高波数側にピークが広がる等、水素結合の強さが結晶構造に応じてそれぞれ異なるため、水素同位体の分配に差がある可能性がある。そこで、このような高圧相間の水素結合の強さの違いが、同位体分配に与える影響について解明するとともに、地表からマントル深部に渡る水の循環の中で、遷移層が果たす同位体のリザーバーとしての役割を解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

高温高圧実験は愛媛大学設置の川井型マルチアンビルプレスを用いて行なった。出発物質にはオリピン組成  $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0.1$  になるように混合した酸化物混合体を用いた。水素組成に影響を与えてしまう含水鉱物や溶融体の共存をさけるために、全体の水の量は系で飽和しない量として 1 wt% とした。また同位体組成の差はあったとしてもごくわずかであると予測されたため、SIMS の分析における統計を担保するために、重水素に富んだブルーサイトを使用した。この出発物質を金チューブのカプセルに封入し、オリピンとワズレライトが共存する 13 GPa 1773 K で保持して、試料を合成した。実験後回収した試料は、ラマンスペクトルおよび微小部 X 線回折装置で相の同定を行い、EPMA にて組成を分析した。

回収試料の水素同位体組成は京都大学設置の二次イオン質量分析計 SIMS により測定した。今回は化学組成が非常に近いオリピンの高圧多形同士の同位体分配係数を求めるため、SIMS による分析の際に問題となる、測定対象物の化学組成により測定値が変動する "マトリックス効果" の回避を期待している。SIMS 分析用の試料についてはエポキシに埋め込み、ダイヤモンドペーストを用いて表面を鏡面研磨したのち、金コーティングを施した。分析では  $\text{Cs}^+$  イオンによるラスタースキャンにより  $40 \mu\text{m}$  角の領域をあらかじめスパッタして、表面に吸着した水素の影響を取り除いたのち、アパーチャーを絞り、中心  $20 \mu\text{m}$  の領域からの 2 次イオンを計測した。試料に光学観察ではわからない微小な割れがある場合、表面をラスタースキャンした際に割れに沿って水素 (の汚染) が多い領域として画像で確認されるため、このような領域は分析から除外した。

図 1 高温高圧下で合成したオリピン (暗い灰色) とその高圧相ワズレライト (明るい灰色) の組成像。拡大図は SIMS 分析時の光学像であり、水素同位体組成を分析した点が黒い点として見えている。



#### 4. 研究成果

2015年から2016年にかけては、目的とするオリビン-ワズレイトの共存するプレス荷重を探る条件出しを行い、2016年度にはSIMSの分析に耐えうる質の試料の合成に成功した(図1)。分配係数を求めるためには平衡に達していることが重要であるため、温度圧力条件は固定で保持時間をパラメーターとして1, 3, 5, 10, 30, 72時間と変えた試料を合成した。

これらの試料について、水素同位体組成を京都大学の伊藤正一氏協力のもとSIMSで測定した。全体の含水量については、すべての保持時間において分配係数がほぼ一定となっていることが確認され、平均は $\alpha_{\text{olivine-wadsleyite}} = 0.26$ であった。この値は先行研究とほぼ一致しており、オリビンとワズレイト間ではワズレイト側により多く水が分配されることを示している。

一方で、水素同位体分配係数については時間とともに減少し72時間保持した試料では0.4に近づいた。これはオリビンとワズレイト間において非常に大きな同位体分別があり、ワズレイト側に重水素が強く濃集することを示している。結果については現在追試実験を行い精査中であり、国際誌に発表する準備を進めている。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Direct observation of symmetrization of hydrogen bond in  $\text{-AlOOH}$  under mantle conditions using neutron diffraction, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Komatsu, H. Kagi, T. Nagai, J.J. Molaison, A.M. dos Santos, and C. A. Tulk, Scientific Reports 8, 15520 (2018). 査読有 DOI: 10.1038/s41598-018-33598-2

高圧中性子ビームライン PLANET の概要と中性子解説実験の実際. 服部高典, 佐野亜沙美, 有馬寛, 舟越賢一, 阿部淳, 町田真一, 岡崎伸生, 大内啓一, 稲村泰弘, 高圧力の科学と技術, 26, 2, 89-98, 2016. 査読有 DOI: 10.4131/jshpreview.26.89

大容量プレスを用いた高温高圧中性子回折実験に向けて. 山田明寛, 後藤弘匡, 八木健彦, 佐野亜沙美, 高圧力の科学と技術, 26, 2, 99-107, 2016. 査読有 DOI: 10.4131/jshpreview.26.99

〔学会発表〕(計 17件)

含水鉱物における水素結合の対称化の直接観測, 佐野亜沙美, 服部高典, 小松一生, 鍵裕之, 永井隆哉, 第10回 MLF シンポジウム, 2019年3月13日.

含水鉱物における圧力誘起水素結合対称化, 佐野亜沙美, 服部高典, 小松一生, 鍵裕之, 永井隆哉, 日本中性子科学会第18回年会, 2018年12月4-5日.

6軸型マルチアンビルプレスを用いた高圧中性子実験の技術開発, 佐野亜沙美, 服部高典, 舟越賢一, 阿部淳, 町田真一, 有馬寛, 第59回高圧討論会, 2018年11月26-28日.

オリビン-ワズレイト間における水素同位体分配実験, 佐野亜沙美, 伊藤正一, 東佳徳, 井上徹, 核-マンツルの相互作用と共進化 合同班会議, 2018年10月18-20日.

Guyaniteの高圧中性子実験とDH同位体効果, 佐野亜沙美, 服部高典, 舟越賢一, 阿部淳, 町田真一, 日本鉱物学会2018年年会, 2018年9月19-21日.

Earth sciences using high-pressure and high-temperature neutron scattering. A. Sano-Furukawa et al., Strategy Meeting for High Pressure Spallation Science, 2017年6月6-7日.

Investigation of H-D isotope effect in a hydrous mineral using neutron diffraction, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Funakoshi, J. Abe, S. Machida, Japan Geoscience Union Meeting 2017, 2017年5月20-24日.

マンツル遷移層構成鉱物間における水素同位体分配実験. 佐野亜沙美, 伊藤正一, 東佳徳, 井上徹, 新学術領域"核-マンツルの相互作用と共進化"成果報告会, 2017年3月26-28日.

-AlOOHにおける水素結合の対称化. 佐野亜沙美, 服部高典, 第57回高圧討論会, 2016年10月26-29日.

オリビン高圧多形間のD/H分配実験. 佐野亜沙美, 新学術領域 "核-マンツルの相互作用と共進化"化学分析班合同研究会, 2016年10月21-23日.

-AlOOHにおける水素結合の対称化と同位体効果. 佐野亜沙美, 服部高典, 日本鉱物科学会2016年年会, 2016年9月23-25日.

Neutron diffraction experiment on  $\text{-AlOOH}$  and investigation of symmetrization of hydrogen bond. A. Sano-Furukawa, T. Hattori, The 54th European High Pressure Research Group International Meeting on High Pressure Science and Technology, 2016年9月4-9日.

In-situ observation of hydrogen-bond symmetrization in  $\text{-AlOOH}$  and its isotope

effect. A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Funakoshi, J. Abe, S. Machida, 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 2016 年 5 月 22-26 日.

In-situ observation of hydrogen in minerals under pressure using neutron diffraction. A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Funakoshi, J. Abe, S. Machida. 13th International workshop on water dynamics, 2016 年 3 月 15-17 日.

J-PARC PLANET における高圧下中性子散乱実験の現状. 佐野亜沙美, 服部高典, 舟越賢一, 阿部淳, 町田真一, 第 56 回高圧討論会, 2015 年 11 月 10-12 日.

High-temperature neutron diffraction experiment above 15 GPa using MA6-8. A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Funakoshi, J. Abe, S. Machida, Joint AIRAPT-25 & EHPRG-53 Conference, 2015 年 8 月 30 日-9 月 4 日.

In-situ observation of pressure-induced symmetrization of hydrogen bond in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HD isotope effect. A. Sano-Furukawa, T. Hattori, Goldschmidt 2015, 2015 年 8 月 16-21 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：  
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：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

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、研究者個人に帰属されます。