

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18340167

研究課題名 (和文) 下部マントル起源ダイヤモンドの成因に関する研究

研究課題名 (英文) Origin of diamonds derived from the Earth's lower mantle

研究代表者

永井 隆哉 (NAGAI TAKAYA)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：20243131

研究成果の概要：人類を魅了してやまないダイヤモンド。その中で近年多く認識されるようになった地下 670km 以深の下部マントルと呼ばれる領域を起源とするダイヤモンドは、炭酸塩鉱物が石英と一緒に地球深部の下部マントル中心部にまで沈み込んだときに生成された可能性があることを実験的に初めて明らかにした。このことは炭酸塩鉱物という地球表層に存在する鉱物が、地球深部に取り込まれる地質学的プロセスが存在し、さらに、生成したダイヤモンドが再び地球上にもたらされるというダイナミックな炭素循環が地球に存在することを意味する。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2007年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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：下部マントル、ダイヤモンド、超高压高温実験、放射光回折実験、透過電子顕微鏡、炭酸塩鉱物、石英、炭素循環

1. 研究開始当初の背景

1980年代後半以降、下部マントル起源と思われるダイヤモンドが数多く報告されてきている。下部マントル起源のダイヤモンドとされる証拠は、包有物として (Mg,Fe)O, MgSiO₃ 輝石, CaSiO₃ 珪灰石という地殻や上部マントルにはない鉱物の組み合わせが共存していることである。MaCammon (2001)にレビューされているように、下部マントル起源と考えられるダイヤモンドの包有物についてはすでに

なり多くの記載がなされている。それら包有物の示す化学的特徴が、そのまま下部マントルを反映しているかどうかについては意見の分かれるところであるが、現在のところ下部マントルの環境を推測するほぼ唯一の直接的物質科学的試料であることは間違いない。

さらに、少なくとも下部マントル起源のダイヤモンドを地表に運んだマントルブルームが、下部マントルから上部マントルに突き抜けていたことを示し、地球にお

る炭素循環やグローバルなマンツルのダイナミクスを考える上でも非常に重要な情報源となっている。

しかしながら、このように記載的な研究は着々と進行しているにもかかわらず、下部マンツル条件下でどのようにダイヤモンドができるかというような基本的な問題についてさえも、実験的にはほとんどアプローチされていないのが現状である。

2. 研究の目的

ダイヤモンドは化学的には炭素からできている。本研究では、下部マンツル起源ダイヤの原材料である炭素がどこから供給されたのかについて明らかにすることを目的とし実験的研究を行った。

現在、下部マンツル条件下で安定であることが知られている含炭素鉱物はダイヤモンドと炭酸塩鉱物であるマグネサイト (MgCO_3)のみである。マグネサイト単体では、下部マンツル最下部、核との境界に至るまで安定であると考えられているが、もっと現実的に他の鉱物の共存下でどこまで安定であるかについてはほとんど調べられていない。そこで本研究では、地球の沈み込むスラブ中で普遍的に実現していると考えられる SiO_2 との共存下で、スラブとともにマグネサイトが地球深部に持ち込まれたときにどうなるかについて実験的研究を行った。

さらに、核での存在が予測されている鉄炭素化合物セメンタイト (Fe_3C) の超高温高压下での安定性を検討することから、下部マンツル起源ダイヤモンドの炭素が核から供給される可能性についても実験的研究を行った。

本研究に得られた結果は、地球内部における炭素循環のモデル構築に対し新たな指針を与えることができるものと考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、赤外レーザー (YAG, YLF) を室温で超高压状態に保持したダイヤモンドアンビルセル (DAC) 中の試料に導入し、試料を超高压状態のまま加熱するレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) のシステムを用い、下部マンツル最下部までの温度・圧力条件を発生させた。

この条件で試料に何が起きているかを知るためには、SPring8 (西播磨) の BL10XU、Photon Factory (つくば) の BL13A といった放射光施設において超高温高压 X 線その場観察実験を行った。さらに、試料に起こっ

た反応を詳しく検討するために、試料を大気圧下に回収し、その回収試料の透過型分析電子顕微鏡観察を行い、鉱物種の同定、鉱物の微細組織や化学組成を調べた。

出発試料は、天然のマグネサイトと試薬の石英 (SiO_2) の混合粉末、MORB (Mid Ocean Ridge Basalt) 組成のガラスとカルサイト (CaCO_3) の混合粉末、合成セメンタイトを用いた。

4. 研究成果

(1) $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$ の反応 (2500K 程度までの温度条件)

上部マンツルあるいはマンツル遷移層に相当する条件の高温高压実験を行った試料では、出発試料中の石英が高压安定相であるスティショバイトに相転移している以外の変化は何も認められなかった。

しかしながら、下部マンツルに相当する圧力で、温度 2500K 程度での高温高压実験を行った回収試料の透過電子顕微鏡観察を行うと図 1 のような組織が観察された。

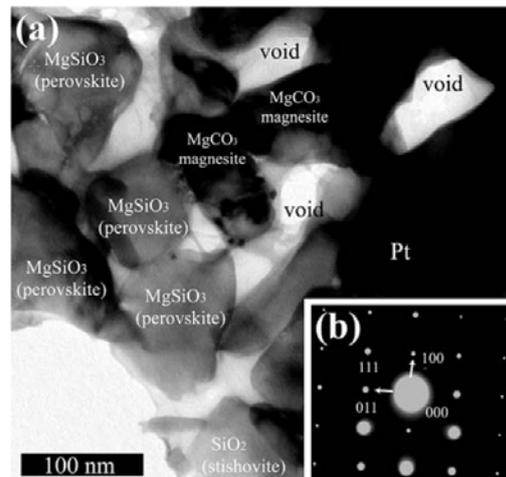
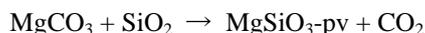


図 1 回収試料の透過電子顕微鏡写真明視野像とペロブスカイト ($\text{MgSiO}_3\text{-pv}$) の制限視野回折パターン

観察される相は、出発試料のスティショバイト (SiO_2) とマグネサイトの他に反応生成物としてペロブスカイト ($\text{MgSiO}_3\text{-pv}$) が認められた。スティショバイトとマグネサイトに関しては、それぞれの鉱物が接触した状態の組織が観察されないという特徴から、出発物質が未反応で残ったものと考えられる。また、試料には特徴的な穴 (void) が多く観察される。この穴の成因は、高压下では CO_2 の固相が充填されていたが、大気圧下では CO_2 は気相であるため脱ガスした痕跡と考えることができる。このことから図

1のような組織が観察された条件では、以下の反応、すなわち、マグネサイトと石英の高圧相であるスティショバイトが反応し、ペロブスカイトとCO₂を生成したとの結論を得るに至った。



(2) MgCO₃ + SiO₂ の反応 (2500K 以上の温度条件)

下部マントル上部に相当する 60GPa 程度までの圧力下で、前述 (1) の温度条件を発生させたよりわずかに多く加熱レーザーのパワーを投入すると、多くの場合、突然の温度上昇が起こった。そのような温度の急上昇が起こった実験の回収試料を透過電子顕微鏡観察したのが図2である。

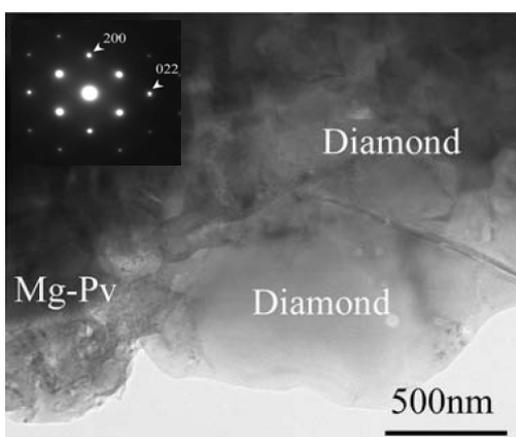
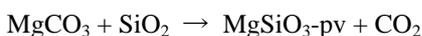
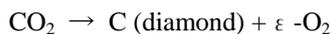


図2 合成されたダイヤモンドの透過電子顕微鏡写真 明視野像とダイヤモンドの制限視野回折パターン

試料中にはペロブスカイトとともにダイヤモンドの生成が認められた。Tschuner et al. (2001)によると、ある高温高圧条件下でCO₂はダイヤモンドと固相の酸素(ε-O₂)に分解すると報告されていることを考慮すると、今回観察されたダイヤモンドは、前述 (1) で観察された反応、



によって生成したCO₂が、



の反応にしたがって分解し、ダイヤモンドを生成したと考えることができる。

一方、70GPa より高い圧力でレーザー加熱を行った場合は、前述のような温度の急上昇が観察されなかったが、回収試料の透過電子顕微鏡観察の結果、ダイヤモンドの生成が確認された。

(3) MORB + CaCO₃ 系

より普遍的な地質学的セッティングとしてMORBとカルサイトの混合粉末を出発試料とした場合、下部マントル上部に相当する80GPaまでの圧力、温度が2000K以下の高温王圧実験の結果では、MgSiO₃-CaCO₃系でBiellmann et al. (1993)が報告している

MgSiO₃-pv + CaCO₃ → CaSiO₃-pv + MgCO₃ という反応が起こり、試料中でマグネサイトとスティショバイトが共存する鉱物組み合わせになることが観察された。また、この組み合わせの試料においても、より高温の実験では、マグネサイトとスティショバイトの反応によるダイヤモンドの生成が確認された。

(4) 炭酸塩鉱物を起源とするダイヤモンドの生成のまとめ

(1)(2)(3)の実験の結果を図3にまとめた。回収試料中にダイヤモンドが発見された実験条件は、下部マントルに相当する圧力下で、かなりの高温条件であるが、圧力が高くなるほどダイヤモンドの生成が確認される温度が低くなっていくことがわかる。試料に加熱レーザーの吸収効率を急激に変化させるような相変化が起こった場合、本研究の実験中に見られた試料温度の突然の上昇が起こるケースはこれまでも報告がある。このことから、マグネサイトとスティショバイトの反応で生成するCO₂がレーザーの吸収率の急激な変化に大きく関与し、70GPaより高い圧力下では、CO₂相の安定な領域が狭く、すぐにダイヤモンドが生成するような分解が起こったことにより急激な温度上昇が起こらなかった可能性がある。

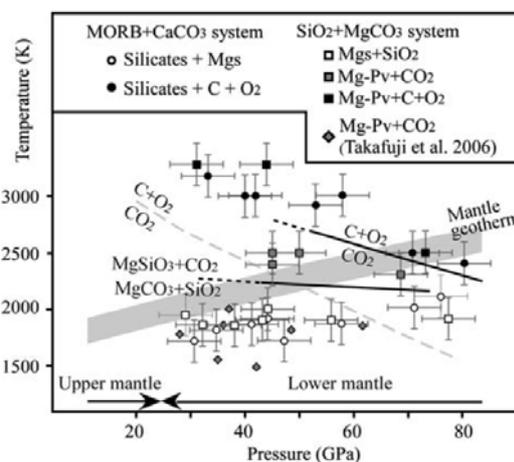


図3 実験条件と生成相 比較のためにTschuner et al. (2001)によるCO₂相の分解反応境界と現在の地温勾配を書き込んである

図3に示した現在の地球の地温勾配と本研究の実験結果から考えると、下部マントルをスラブが崩落していくと、深さ1000km程度で炭酸塩鉱物はスティショバイトとの反応の結果分解し、CO₂相を生成する。そしてより深部にもたらされれば、CO₂相の分解によってダイヤモンドが生成すると考えられる。さらに、現在より地温勾配の大きかった太古の時代を考えると、下部マントル最上部、あるいはマントル遷移層で、本研究によって明らかになったメカニズムによるダイヤモンドの生成が起こっていた可能性が指摘でき、ダイヤモンド中の包有物の記載から明らかになってきている地球深部からのダイヤモンドの起源と調和的である。

(5) Fe₃C の高温高压下での安定性について

Fe₃C を試料として、最高圧力約100GPa、2000K程度までの高温高压実験を行った結果、いずれの実験においてもFeOとFe₇C₃の出現が放射光X線を使ったその場回折実験より確認された。典型的な回折パターンを図4に示す。試料の酸化を引き起こした酸素の起源については、現在までのところ完全には明らかになっていないが、試料中にわずかな3価の鉄を含有するような鉄酸化物を含有していた可能性がある。

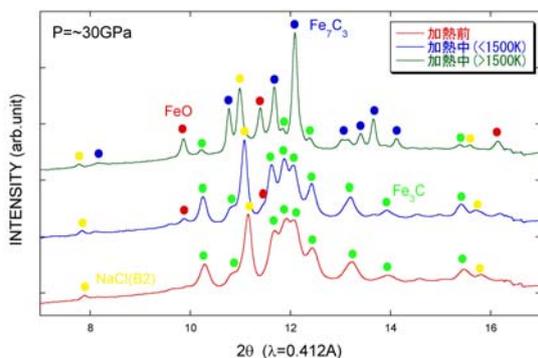
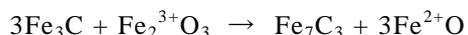


図4 Fe₃C の高温高压下 X 線その場観察実験のパターン 約30GPa でレーザー加熱

本研究の結果は、Fe₃C は、Fe₂O₃ のような3価の鉄を含有する鉄酸化物が共存する環境下では、高温高压下で反応が起こり、Fe₇C₃を生成するとともに、共存する鉄酸化物の3価の鉄を還元し2価の鉄の酸化物であるFeOを生成させる以下のような反応を示唆する。



この結果は、現実のように酸化鉄の中に含まれたFe₃Cが地下深部にもたらされた場合、より炭素に富んだ鉄炭素

化物Fe₇C₃を生ずるが、ダイヤモンドを精製するような反応が起こる可能性の低いことを示すものである。そしてさらには、現在のところまだあまり明らかでない核への軽元素としての炭素の付与メカニズムの一つとして提案することができる。と考える。

(6) まとめ

本研究の最大の成果は、これまで下部マントル最下部まで安定とされてきた炭酸塩鉱物であるマグネサイト(MgCO₃)が、石英との共存という、地質学的に普遍的であると考えられる環境で、下部マントル条件では分解反応を起こしCO₂相を生成することを世界で初めて実験的に明らかにしたこと。そして、このCO₂相がさらに分解してできたダイヤモンドをこれまでのような振動分光学的な手法ではなく、透過型電子顕微鏡観察という直接的な手法で発見したことであり、これもまた世界で初めてである。

これらの成果は、謎とされてきた下部マントル起源ダイヤモンドの生成メカニズムの解明に重要な貢献をするものである。さらに、炭酸塩鉱物は地球大気と鉱物の相互作用の結果生成する鉱物であることから、地球における炭素の循環は、大気から地殻、上部マントル、下部マントル、さらには、Fe₃C・Fe₇C₃を通じて核に至るまでの非常に大規模なものであることを示唆する重要な結果である。

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8件) すべて査読有

- ① Kagi H., Ushijima D., Iizuka R., Nakano S., Nagai T. (2008) Micro-pellet method for infrared absorption spectroscopy using a diamond anvil cell under a quasi-hydrostatic condition, *High Pressure Res.*, 28, 229-306.
- ② Nishio-Hamane D., Seto Y., Fujino K., Nagai T. (2008) Effect of FeAlO₃ incorporation into MgSiO₃ on the bulk modulus of perovskite., *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, doi:10.1016/j.pepi.2008.01.002
- ③ Seto Y., Hamane D., Nagai T., Fujino K. (2008) Fate of carbonates within oceanic plate subducted to the lower mantle and a possible mechanism of diamond formation, *Physics and Chemistry of Minerals*, doi:10.1007/s00269-008-0215-9

- ④ Fujino K., Suzuki K. Hamane D. Seto Y. Nagai T., Sata N. (2008) High pressure phase relation of MnSiO_3 up to 85 GPa: Existence of MnSiO_3 perovskite., *American Mineralogist*, 93, 653-657.
- ⑤ Okada T., Narita T. Nagai T., Yamanaka T. (2008) Comparative Raman spectroscopic study on ilmenite-type MgSiO_3 (akimotoite), MgGeO_3 , and MgTiO_3 (geikielite) at high temperatures and high pressures., *American Mineralogist*, 93, 39-47.
- ⑥ Nishio-Hamane D., Seto Y., Nagai T., Fujino K. (2007) Ferric iron and aluminum partitioning between MgSiO_3 - and CaSiO_3 -perovskites under oxidizing condition, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 102, 291-297.
- ⑦ Nishio-Hamane D., Fujino K., Seto Y., Nagai T. (2007) Effect of the incorporation of FeAlO_3 into MgSiO_3 perovskite on the post-perovskite transition, *Geophysical Research Letters*, 34, L12307, doi:10.1029/2007GL029991.
- ⑧ Takafuji N., Fujino K., Nagai T., Seto Y., Hamane D.(2006) Decarbonation reaction of magnesite in subducting slabs, *Physics and Chemistry of Minerals*, 33, 651-654.
- [学会発表] (計 17 件)
- ① 瀬戸雄介, 浜根大輔, 永井隆哉, 藤野清志 (2008) 固体 CO_2 V 相の結晶構造について. 第 49 回高圧討論会, 2008/11/12-14, 姫路.
- ② 浜根大輔, 藤野清志, 瀬戸雄介, 佐多永吉, 永井隆哉, 新名亨, 入船徹男, 石井啓文, 平岡望, Y.Q. Cai. (2008) 鉄・アルミを固溶したペロブスカイト相の圧縮挙動と鉄のスピン状態. 日本鉱物科学会 2008 年度年会, 2008/9/20-22, 秋田.
- ③ 藤野清志, 浜根大輔, 瀬戸雄介, 佐多永吉, 永井隆哉, 鈴木啓介, 石堂知基, 新名亨, 入船徹男, 石井啓文, 平岡望, Y.Q. Cai. (2008) Mg-ペロブスカイトにおける 3 価鉄のスピン転移. 日本鉱物科学会 2008 年度年会, 2008/9/20-22, 秋田.
- ④ 永井隆哉, 瀬戸雄介, 浜根大輔, 佐多永吉, 藤野清志 (2008) Fe_3C の高温高圧下での酸化反応. 日本鉱物科学会 2008 年度年会, 2008/9/20-22, 秋田.
- ⑤ 金村大志, 瀬戸雄介, 浜根大輔, 永井隆哉 (2008) CaTiO_3 - NdAlO_3 ペロブスカイトの透過電子顕微鏡による転移双晶の観察. 日本鉱物科学会 2008 年度年会, 2008/9/20-22, 秋田.
- ⑥ 浜根大輔, 藤野清志, 瀬戸雄介, 永井隆哉 (2007) ポストペロブスカイト相転移への FeAlO_3 成分の影響, 日本鉱物科学会 2007 年度年会, 2008/9/22-24, 東京.
- ⑦ 甕聡子, 永井隆哉, 瀬戸雄介 (2007) $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ - $\text{Y}^{3+}\text{Ga}^{3+}\text{O}_3$ 固相関係, 日本鉱物科学会 2007 年度年会, 2008/9/22-24, 東京.
- ⑧ 鈴木啓介, 藤野清志, 浜根大輔, 瀬戸雄介, 永井隆哉 (2007) MnSiO_3 の高圧相関係とペロブスカイト構造, 日本鉱物科学会 2007 年度年会, 2008/9/22-24, 東京.
- ⑨ 永井隆哉, 瀬戸雄介, 浜根大輔, 佐多永吉, 藤野清志 (2007) Fe_3C の高温高圧下での安定性について, 日本鉱物科学会 2007 年度年会, 2008/9/22-24, 東京.
- ⑩ 浜根大輔, 瀬戸雄介, 永井隆哉, 藤野清志 (2007) MgSiO_3 - FeAlO_3 系の高圧相関係とペロブスカイト相の体積弾性率, 第 48 回高圧討論会, 2007/11/20-22, 倉吉
- ⑪ 永井隆哉, 瀬戸雄介, 浜根大輔, 藤野清志, 佐多永吉 (2006) Fe_3C の高温高圧下での安定性, 第 47 回高圧討論会, 2006/11/9-11, 熊本.
- ⑫ 瀬戸雄介, 浜根大輔, 永井隆哉, 藤野清志, 佐多永吉 (2006) 高圧高温下における炭酸塩-ケイ酸塩鉱物間の反応. 第 47 回高圧討論会, 2006/11/9-11, 熊本.
- ⑬ 浜根大輔, 藤野清志, 瀬戸雄介, 永井隆哉 (2006) MgSiO_3 -perovskite への鉄とアルミの固溶, 第 47 回高圧討論会, 2006/11/9-11, 熊本.
- ⑭ 岡田卓, 八木健彦, 山中高光, 瀬戸雄介, 浜根大輔, 永井隆哉, 藤野清志 (2006) エジリン及び NaFeO_2 相の高圧相関係, 第 47 回高圧討論会, 2006/11/9-11, 熊本.
- ⑮ Seto Y., Hamane D., Nagai T., Fujino K. (2006) The fate of carbonate with subducted oceanic plate into the lower mantle. 19th General Meeting of International Mineralogical Association. 2006/7/23-28, Kobe, Japan.
- ⑯ Hamane D., Seto Y., Fujino K., Nagai T. (2006) Fe^{3+} and Al solubilities in silicate perovskites at the lower mantle condition. 19th General Meeting of International Mineralogical Association. 2006/7/23-28, Kobe, Japan.
- ⑰ Nagai T., Kagi H., Parise J.B. (2006) Hydrogen bonding of goethite (α - $\text{FeO}(\text{OH})$) at high pressure. 19th General Meeting of International Mineralogical Association. 2006/7/23-28, Kobe, Japan.

〔図書〕（計1件）

- ①藤野清志、永井隆哉、第一章 地球内部の構造と進化 pp.1-20、地球の変動と生物進化 新・自然史科学Ⅱ（沢田健、綿貫豊、西弘嗣、栃内新、馬渡駿輔 編著）、2008、北海道大学出版会

6. 研究組織

(1)研究代表者

永井 隆哉 (NAGAI TAKAYA)
北海道大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：20243131

(2)研究分担者

鍵 裕之 (KAGI HIROYUKI)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号：70233666

佐多 永吉 (SATA NAGAYOSHI)
海洋研究開発機構・地球内部変動センター・技術研究副主任
研究者番号：60371720

(3)連携研究者

藤野 清志 (FUJINO KIYOSHI)
愛媛大学・地球深部ダイナミクスセンター・教授
研究者番号：40116968