

令和元年9月3日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05469

研究課題名(和文) 新しい含水高压相Phase Hの安定性と下部マントル領域での水の挙動

研究課題名(英文) Stability of hydrous phase H and water behavior in the lower mantle

研究代表者

西 真之(Nishi, Masayuki)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・講師

研究者番号：10584120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,000,000円

研究成果の概要(和文)：地球表層環境を構成する水は、地表の岩石との反応により含水鉱物を作り、プレートの沈み込みとともにマントル内に運ばれる。したがって、含水鉱物が脱水分解せずに存在できる温度圧力条件を知ることは、高温高压下の地球内部の水の循環機構を知るための重要な手掛かりとなる。本研究課題において、放射光X線および高压発生装置を用いた実験と、量子力学に基づいた数値計算により、超高压下で脱水分解しない新しい含水鉱物が複数発見された。研究結果によると、水は地表からマントルと地球中心核の境界付近の2,900km程度の深さまで運ばれる可能性があり、この領域における水の挙動の研究が必要とされる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果は、含水鉱物が地球マントルの深部環境で分解するという従来の学説を覆す発見であり、いまだに解明されていない地球深部における水の循環を明らかにするための新たな知見となると期待される。本研究結果によると、水は地表からマントルと地球中心核の境界付近の2,900km程度の深さまで運ばれる可能性があり、この領域で水がどのようなふるまいをするかが盛んに研究され始めている。

研究成果の概要(英文)：Several recent studies have reported hydrous minerals to be stable at pressure and temperature conditions representative of Earth's deep interior, implying that surface water may be transported to the deep mantle. However, the dehydration decomposition of hydrous minerals generally occurs at pressures before reaching those corresponding to the deep lower mantle. In this study, stabilities of hydrous phases, FeOOH and AlOOH, have been studied at the pressure and temperature conditions of the deep lower mantle, based on first-principles calculations and in situ X-ray diffraction experiments. The formation of a new FeOOH and AlOOH phases, which are stable at the conditions of the base of the mantle, have been observed.

研究分野：高压地球科学

キーワード：含水鉱物 地球深部水 マルチアンビル装置 高压実験 ダイヤモンドアンビルセル 下部マントル

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

1. 研究開始当初の背景

水の存在によって、地球の表層環境は他の惑星とは異なる独自の進化を遂げ、生命が誕生した。一方で、水は地球の内部でも重要な成分の1つであり、地球内部の進化に多大に影響してきたと考えられている。地球表層環境を構成する水は、岩石との反応により含水鉱物を作り、プレートの沈み込みとともにマントル内に運ばれる。したがって、含水鉱物が安定に存在できる温度圧力条件(安定領域)を知ることは、地球内部の水の循環機構を解明するための重要な手掛かりとなる。

このような研究背景のもと、研究代表者はマルチアンビル型高圧発生装置と焼結ダイヤモンド製アンビルを使い、下部マントルに相当する 50 万気圧までの高温高圧含水実験技術の開発に成功した。その結果、水の輸送の限界点と考えられていた 1200 km の深さ[1]を超えて、下部マントル深部まで存在可能な含水ケイ酸塩鉱物(Phase H, $MgSiO_4H_2$)を発見し[2]、地球表層から下部マントル深部への大規模な水の循環の可能性を示した。Phase H は Al(アルミニウム)を固溶することで地球の外核付近に相当する圧力領域でも安定に存在できることが確認されており[2,3]、含水鉱物の高圧相関係は、マントルと核を含めた地球内部全領域の水の循環を考える上で極めて重要な研究対象となった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マルチアンビル型高圧発生装置を用いた 100 万気圧の圧力領域での先進的な含水高圧実験技術を開発し、地球深部で想定される多成分系での phase H の安定領域を決定することである。さらに、本研究結果から、マントル全領域の水の循環機構を解明する。

本目標を達成するために以下の4つの小目標を設定し、実験による研究を行った。

- 100 万気圧かつ水成分を封入した実験技術の開発
- マントル中での phase H の現実的な化学組成と相関係の解明
- 多成分系 phase H の脱水温度の決定
- 多成分系 phase H の脱水分解時における無水鉱物 Mg ペロブスカイトの水素含有量の決定

3. 研究の方法

下部マントルに相当する 30 万気圧を超える領域での高温高圧発生には、一般にレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルが用いられる。しかしながら、この手法では加熱時の熱拡散により試料内部に極端な温度勾配が発生する。そのため、多成分系の相関係や正確な脱水温度を決定するために均一な試料の加熱が求められる本研究には不向きである。また、扱える試料サイズが小さいために回収試料の含水量の測定が難しい。そこで今回は、内熱ヒーターによる試料の均一な加熱が可能で、かつ大容量の試料を扱えるマルチアンビル型高圧発生装置を用いた。一般にマルチアンビル型装置を用いた実験は、加圧材(アンビル)として超硬(WC)が使用されており、発生圧力は約 30 万気圧以下に制限されている。本研究では、焼結ダイヤモンド製のアンビルを用いることで、より高い圧力発生を目指した。

上記実験と並行して、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用い、より高い圧力下における単純組成の含水鉱物の相関係を研究した。実験は主に放射光施設 SPring8 で行った。この研究では、理論計算による相転移予測の結果と組み合わせ、新たな未知相転移の発見を目指した。

4. 研究成果

(1) Phase H へのアルミニウムと鉄の固溶

Phase H は含水鉱物 δ -Al₁₀₀H と非常に近い構造を持つために固溶体を形成し、Phase H - δ -Al₁₀₀H 固溶体は地球のコア マントル境界まで安定に存在する事が可能であると報告されている[3]。本研究では、さらに phase H と同様の構造を持つ ϵ -Fe₀₀H との固溶関係、および共存するブリッジマナイトとの元素分配を調べた。実験には焼結ダイヤモンド製アンビルを搭載したマルチアンビル型装置を使用した。様々な組成の出発物質から、60 万気圧までの出現含水相の化学組成を調べた。本研究結果から、phase H, δ -Al₁₀₀H, および ϵ -Fe₀₀H は、非常に広い化学組成範囲で固溶体を形成することが確認された。また、Al と Fe は共存するブリッジマナイトと比較して含水相に優先的に分配されることが認められた。このことは、下部マントルに含水鉱物が存在した場合、Al と Fe に富むことを示唆する。Phase H は Al を含む事で安定領域が著しく広がることが知られているが、Fe 成分の効果も安定領域に影響する可能性があり、より詳細な研究が必要である。本結果は現在国際雑誌に投稿中である。

(2) パイライト型水酸化鉄の発見

ダイヤモンドアンビルセルによる高圧発生技術、レーザー加熱システム及び放射光 X 線を使用し、約 150 万気圧までの条件で水酸化鉄の結晶構造を調べた。実験結果は、理論予測されたものと同様、80 万気圧程度で水酸化鉄の構造がパイライト型へと変化することを示した。さらに様々な温度圧力条件下で測定した試料の体積は、パイライト型構造中の水素の含有を強く示唆した。このように、水酸化鉄が水素を維持しつつパイライト型構造へ変化するという第一原理計算による理論的予想が、複数の証拠を含めた高度な実験により証明された。

本研究結果[4]は、いまだに解明されていない地球深部における水の循環を明らかにするため

の新たな知見となると期待されている。本研究結果によると、水は地表からマントルと地球中心核の境界付近の 2900 キロメートル程度の深さまで運ばれる可能性がある。水の存在は岩石の溶ける温度を下げるため、マントル最下部でのマグマの発生を引き起こし、マントル最下部で観測される地震波超低速度層やこの付近に起源をもつマントル上昇流(プルーム)などの原因になっている可能性がある。また、地球中心核の主要物質である溶融鉄への水の溶け込みなど、地球深部の物質や運動の解明において重要な影響を及ぼすものと考えられる。

(3) 超高压型水酸化アルミニウムの発見

上記研究からわかるように、いくつかの含水鉱物は地球のコア マントル境界の圧力まで安定に存在する事が可能である。また、第一原理計算に基づく研究では、AlOOH が 170 GPa 付近でパイライト型構造へと相転移することが示唆されている[5]。このような広い含水鉱物の安定領域は、地球だけでなく太陽系外のスーパーアースや巨大氷惑星の内部構造や水の存在形態に影響する可能性がある。本実験ではパイライト型 AlOOH の観察を目的として、DAC と放射光 X 線を用いた高温高压その場観察実験を行った。実験にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。

182 GPa, 2500 K 以下の温度圧力条件において、既知の δ -AlOOH の安定性が確認された。192 GPa, 2500 K の条件下では、過去に知られていない新相の出現が確認された(Fig. 1)。実験により得られたこの新相は地球の数倍の質量を持つスーパーアースのマントルの温度・圧力条件下で安定であることから、スーパーアースのマントル深部にも水が含水鉱物として保存されている可能性が示唆される。

<引用文献>

- [1] Shieh, S.R., Mao, H.K., Hemley, R.J., Ming, L.C., 1998. Decomposition of phase D in the lower mantle and the fate of dense hydrous silicates in subducting slabs. *Earth and Planetary Science Letters* 159, 13-23
- [2] Nishi, M., Irifune, T., Tsuchiya, J., Tange, Y., Nishihara, Y., Fujino, K., Higo, Y., 2014. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle. *Nature Geoscience* 7, 224-227.
- [3] Ohira, I., Ohtani, E., Sakai, T., Miyahara, M., Hirao, N., Ohishi, Y., Nishijima, M., 2014. Stability of a hydrous δ -phase, AlOOH-MgSiO₂(OH)₂, and a mechanism for water transport into the base of lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 401, 12-17.
- [4] Nishi, M., Kuwayama, Y., Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., 2017. The pyrite-type high-pressure form of FeOOH. *Nature*, 547, 205-208.
- [5] Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., 2011. First-principles prediction of a high-pressure hydrous phase of AlOOH. *Phys. Rev. B* 83, 054115.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

Nishi, M., Tsuchiya, J., Arimoto, T., Kakizawa, S., Kunimoto, T., Tange, Y., Higo, Y. and Irifune, T., Thermal equation of state of MgSiO₄H₂ phase H determined by in situ X-ray diffraction and a multianvil apparatus, *Phys. Chem. Miner.*, 査読有, 45, 995-1001, 2018, <https://doi.org/10.1007/s00269-018-0980-z>

Nishi, M., Greaux, S., Tateno, S., Kuwayama, Y., Kawai, K., Irifune, T. and Maruyama, S., High-pressure phase transitions of anorthosite crust in the Earth's deep mantle, *Geosci. Front.*, 査読有, 9(6), 1859-1870, 2018, doi:10.1016/j.gsf.2017.10.002

Liu, Z., Nishi, M., Ishii, T., Fei, H., Miyajima, N., Ballaran, T.B., Ohfuji, H., Sakai, T., Wang, L., Shcheka, S., Arimoto, T., Tange, Y., Higo, Y., Irifune, T. and Katsura, T., Phase relations in the system MgSiO₃-Al₂O₃ up to 2300 K at lower mantle pressures, *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 査読有, 122(10), 7775-7788, 2017, doi:10.1002/2017JB014579

Gréaux, S., Nishi, M., Tateno, S., Kuwayama, Y., Hirao, N., Kawai, K., Maruyama, S. and Irifune, T., High-pressure phase relation of KREEP basalts: a clue for finding the lost Hadean crust?, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 査読有, 274, 184-194, 2017, doi:10.1016/j.pepi.2017.12.004

Nishi, M., Irifune, T., Greaux, S., Tange, Y., Higo, Y., Phase transitions of serpentine in the lower mantle, *Phys. Earth Planet. Inter.* 査読有, 245, 52-58, 2015, doi.org/10.1016/j.pepi.2015.05.007

Bindi, L., Nishi, M., Irifune, T., Partition of Al between Phase D and Phase H at high pressure: Results from a simultaneous structure refinement of the two phases

coexisting in a unique grain, Am. Miner., 査読有, 100(7), 1637-1640, 2015, doi: 10.2138/am-2015-5327

〔学会発表〕(計5件)

西真之、土屋旬、有本岳史、柿澤翔、國本健広、丹下慶範、肥後祐司、入船徹男, Thermal equations of state of $MgSiO_4H_2$ phase H up to 63 GPa determined by in situ X-ray diffraction measurement in a multianvil apparatus, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会 (JpGU2018), 幕張メッセ, 2018/5/22

西真之, 桑山靖弘, 土屋旬, 丹下慶範, 入船徹男, 地球惑星深部における水酸化物の高压相転移, 第 59 回高压討論会, 岡山理科大学, 2018/11/26

Nishi, M., Kuwayama, Y., Tsuchiya, J., Tsuchiya, T. and Irifune, T., High-pressure phase transitions in $AlOOH$ and $FeOOH$, High-Pressure Mineral Physics Seminar (HPMPS-9), Saint Malo, France, September 27, 2017

Nishi, M., Kuwayama, Y., Tsuchiya, J., Tsuchiya, T. and Irifune, T., The high-pressure phase transitions of hydroxides, AGU Fall Meeting 2017, New Orleans, USA, December 11, 2017

Nishi, M., Kuwayama, Y., Tsuchiya, J., Irifune, T., The stability of Al,Fe-bearing phase H and a new pyrite-type hydroxide at high pressures, AGU Fall Meeting 2015, San Francisco, USA, December 2015.

〔図書〕(計1件)

図説 固体地球の事典(鳥海光弘 編 ほか), 3章「沈み込むスラブの挙動」西真之担当(分担執筆), 朝倉書店, 2018年4月

〔産業財産権〕

なし

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/7000015061/>

<http://grc.ehime-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

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。