

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月3日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17785

研究課題名(和文) 惑星形成・進化によって失われた元素のゆくえ：高圧高温実験からのアプローチ

研究課題名(英文) Future of elements lost by planet formation and evolution: An approach from high pressure and high temperature experiments

研究代表者

浜根 大輔 (Hamane, Daisuke)

東京大学・物性研究所・技術専門職員

研究者番号：20579073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：惑星形成・進化によって失われた元素について特にキセノンに注目し、失われたキセノンが地球深部に固定されている可能性について、高圧高温実験に基づいた研究を行った。キセノンが地球深部に存在する鉱物・金属や、天然のクラスレートに固定されている可能性を検証し、マントル鉱物については下部マントル条件まで、シリカクラスレートについては約10万気圧まで、それぞれキセノンとの反応性が無いことが確認された。失われたキセノンは鉱物との反応以外で解決される課題であることが示された

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の大気に含まれるキセノンが想定より優位に少ない問題は1980年代に提起されたが、いまだ解決を見ていない。この問題に対しこれまで多くの可能性が提案されており、本研究の成果は、この問題は鉱物・金属との反応以外で解決されることを示唆している。また、キセノンは希少な資源物質であり、失われたキセノンが地球深部などに存在する可能性を検証することは、その希少資源の埋蔵量を検証することにつながる。今回の研究によってキセノンの新たな資源は地球深部の鉱物や天然のクラスレートには期待できないことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Focusing on xenon as lost elements during planet formation and evolution, studies were conducted based on high-pressure high-temperature experiments about the possibility that the lost xenon is fixed in the deep part of the earth. In this study, it has been investigated whether xenon could be fixed to minerals and metals in the deep Earth and natural clathrates. No reactivities with xenon has been found in mantle mineral, metals and silica clathrate even under lower mantle conditions. The lost xenon is an issue to be solved other than the reaction with the mineral.

研究分野：鉱物学

キーワード：ミッシングゼノン 高圧 マントル シリカクラスレート

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

### 1. 研究開始当初の背景

惑星は始源物質の凝集によって形成され、現在の固体地球や火星の全岩組成はおおむね始源的隕石の組成と調和するが、選択的に枯渇している元素がいくつか存在する。例えば、塩素・臭素・ヨウ素の存在度に関して、地球や火星は隕石に比して最大で一桁以上も枯渇していることが知られる。また現在の地球の大気は始原大気が太陽風によって吹き払われた後に、地球内部からの脱ガスによって生成されたものである。そして大気中の希ガスは反応性の低さ故に、惑星進化の過程でその存在度をほとんど変化させていないと考えられるが、実際にはキセノンに関してはその存在度が著しく低いことが明らかとなっている。この問題はいわゆる「ミッシングゼノン」問題として総括的な惑星形成理論を構築する上で、強く解決が望まれる課題となった。この行方不明のキセノンを探す試みはこの問題が明るみに出でる前に始まり、今日までに様々な仮説が提唱された。中でも有力視されていたのは中心核にキセノンが取り込まれた可能性であったが、本研究に先立って行った実験において、地球中心核条件に至ってもキセノン-鉄系はむしろ全く反応しないという結論を得ており、ミッシングゼノン問題は核形成以外の地質学的プロセスで生じたことが示されていた。

### 2. 研究の目的

行方不明のキセノンの消失機構に関して統一的な見解はいまだ得られていない。ごく最近になり地球の外核に相当する 150 万気圧以上の条件でキセノンとニッケルが反応して化合物を形成しうることが明らかとなり、核形成でのミッシングゼノン問題解決が再び主張された。しかし、超高压高温条件のみでキセノン化合物が見出されたとしても、低压条件でニッケルとの反応や深部に移動する機構が明らかでなく、ミッシングゼノン問題は本質的に解決していない。そのため、核形成シナリオを鉄以外の金属でも検証するため、本研究では低压の条件でニッケルおよび複数の金属とキセノンの反応性を調べた。また地球のマントルの主要構成鉱物とキセノンとの反応性も模索した。過去の研究ではオリビンに対してキセノンとの反応性が認められた例が報告されているため、その検証も含む。一方でキセノンについて化学結合を持たずに受け入れる物質（鉱物）であるクラスレートが存在もまた重要であり、人工的にはキセノンを包有するクラスレートが合成されている。そして近年になり、シリカを骨格とした新しいクラスレート（クラスラシル）が広く天然に存在している可能性が明らかとなり、天然クラスラシルとキセノンの反応性もまた調査対象とした。ただし天然クラスラシルについてはその基礎物性すらほとんど明らかとなっていなかったため、まずはその高压挙動を求める実験から開始した。

### 3. 研究の方法

高压高温実験はいずれもダイヤモンドアンビルセルおよびファイバーレーザーを用いて行われた。出発物質にはニッケルおよび各種金属、オリビンおよびエンスタタイト、チバアイトおよびポウソウアイトを主に用いた。レニウムをガスケットとし、ダイヤモンドで仮押しの後径 0.1-0.3 mm の穴を開け試料室とし、その中に圧力マーカと共に試料を設置した(図 1)。そして準備されたダイヤモンドアンビルセルを 161 ケルビン以下まで冷却し、ガス状のキセノンを吹き付けた。キセノンは試料上に固化するので、状態を確認した後に試料室を閉じた。その後ダイヤモンドアンビルセルで目的の圧力へ加圧し、ファイバーレーザーにて加熱した。試料は放射光 X 線回折測定、ラマン散乱測定、電子顕微鏡観察分析などで評価した。

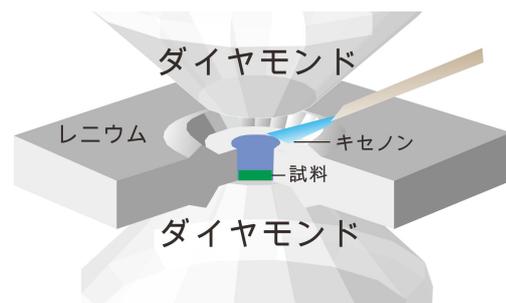


図 1 . ダイヤモンドアンビルセルと試料室

### 4. 研究成果

以下の 3 点について研究成果を報告する。

#### (1) ニッケルとキセノンの反応性について

地球の核が形成されるにあたり、ニッケルをはじめとした金属は深部へ落ち込む。その過程でキセノンを集約することができるかどうかを検証した。実験は 40 万気圧まで行われ、その圧力まではレーザーで加熱してもニッケル-キセノン間の化合物は形成されなかった。また常圧へ回収した試料について組成分析を行ったが、キセノンは検出されなかった。このことから、例えば 150 万気圧以上の条件でキセノンとニッケルが化合物を作りうるとしても、地球の核形成の過程を考慮すると、150 万気圧以上に相当する深部へキセノンを集積することはできないと考えられる。

#### (2) オリビンおよびエンスタタイトとキセノンの反応性について

地球のマントルはオリビンおよびエンスタタイト、さらにはそれらの多形の鉱物によってほとんどの部分が占められている。そのため、それらにキセノンが固溶もしくは化合物が形成されるかどうかを検証した。実験は約 40 万気圧まで行われ、その条件までにキセノンとマントル

鉱物との間で化合物は形成されなかった。また回収した試料についても組成分析を行ったが、キセノンは検出されなかった。先行研究でオリビンにキセノンが固溶した一例があるが、本研究で検討した条件において固溶は確認されなかった。

### (3) 天然クラスラシルとキセノンの反応性について

天然クラスラシルはこれまで MEP 型のフレームワークをもつ鉱物のみが知られていたが、最近になり MTN 型および DOH 型の鉱物がそれぞれチバアイトとボウソウアイトとして発見され、またそれらが海底下に広く分布している可能性が指摘されている。ミッシングゼノンの候補として古くからクラスレートが上げられており、天然で新しく発見されたクラスレートであるクラスラシルを用いて、キセノンとの反応性やガス交換について検討した。また評価のために高圧下におけるクラスラシルの挙動も求める必要があった。ここでは天然クラスラシルについてチバアイトを用いた内容を記す。

チバアイトの高圧下での基本的な挙動を把握するために、メタノール・エタノール混合液体による静水圧条件の下で 10 万気圧まで加圧し、高圧力下で試料の X 線回折パターンを測定した(図 2)。加圧によって回折強度がやや弱く傾向が認められたが、10 万気圧まで結晶性は保たれている。回折パターンは圧力の増加と共に高角側へ単調に移動し、相転移は観察されなかった。各圧力で測定した格子定数から計算される体積弾性率は  $K=22\text{GPa}$  であった。圧力媒体をキセノンやダフネオイルなどにした実験も同様に行い、圧力媒体の違いによる圧縮挙動の変化を求め、チバアイトの高圧下での基本的な挙動を理解することができた。キセノンを圧力媒体にした実験では、おおむね 5 万気圧以上でチバアイトの体積がメタノール・エタノール混合液体より大きいという結果となった(図 3)。ただし、ダフネオイルや圧力媒体を用いない場合でも同様の傾向が認められることから、体積の増加はチバアイトの骨格へのキセノンの進入ではなく、非静水圧の影響だと考えられる。

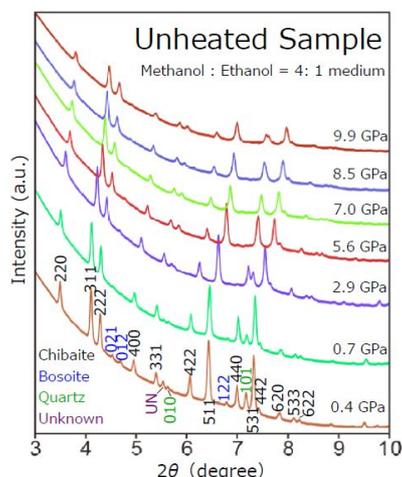


図 2 . 高圧下におけるチバアイトの X 線回折パターン

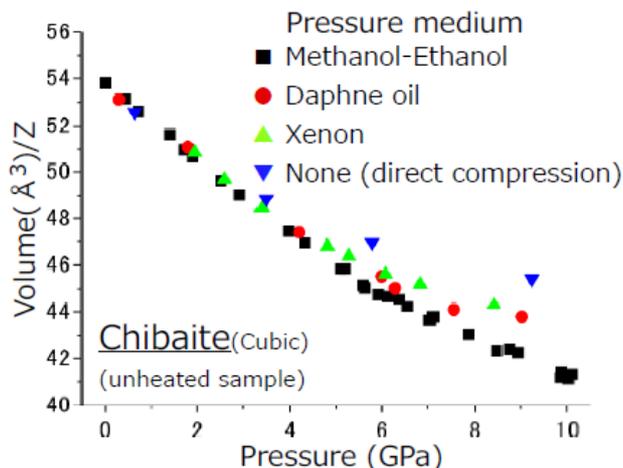


図 3 . 様々な圧力媒体におけるチバアイトの圧縮挙動

チバアイトとキセノンの反応性は高圧高温条件でも検証された。チバアイトとキセノンを同封した試料を約 3 万気圧に置き加熱を行ったところ、チバアイトの X 線回折パターンに変化が生じ、対称性の低下が認められた。この現象について詳細を検討するために、ダイヤモンドアンビルに封じる前にいったん 700 程度で加熱したチバアイトを用いた実験を行った。700 の加熱によってチバアイト中のガス分子は消失するため、内包ガスの影響のないチバアイトの圧縮挙動が求まる。この試料について圧縮挙動を検討したところ、対称性の変化が確認され、上記の実験結果と格子の歪みおよび体積が同じであった。そのため、上記の実験は加熱によってチバアイト中のガスが抜けた現象を観察していたことになり、この条件ではチバアイトとキセノンはガス交換しないことが明らかとなった。

天然には 5000 種以上も鉱物の種類があり、毎年新しい種が増えている。そのいずれかと反応する可能性を考慮して候補の探索も行った。しかしながらいずれもキセノンと反応する鉱物は見出されなかった。以上の内容をまとめると、失われたキセノンは鉱物との反応以外で解決される課題であることが示された。

### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 35 件)

Nishio-Hamane D., Nagashima M., Ogawa N., Minakawa T. (2018) Kannanite, a new mineral from Kannan Mountain, Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 113, 245-250, 査読有 DOI: 10.2465/jmps.180103

Nishio-Hamane D., Tanaka T., Minakawa T. (2018) Aurihydrargyrumite, a natural  $Au_6Hg_5$  phase from Japan. Minerals, 8, 415, 査読有

DOI: 10.3390/min8090415

Nishio-Hamane D., Momma K., Ohnishi M., Shimobayashi N., Miyawaki R., Tomita N., Okuma R., Kampf A.R., Minakawa T. (2017) Iyoite,  $MnCuCl(OH)_3$ , and misakiite,  $Cu_3Mn(OH)_6Cl_2$ : new members of the atacamite family from Sadamisaki Peninsula, Ehime Prefecture, Japan. Mineralogical Magazine, 81, 485-498, 査読有

DOI: 10.1180/minmag.2016.080.104

Nishio-Hamane D., Momma K., Miyawaki R., Minakawa T. (2016) Bunnoite, a new hydrous manganese aluminosilicate from Kamo Mountain, Kochi Prefecture, Japan. Mineralogy and Petrology, 110, 917-926, 査読有

DOI: 10.1007/s00710-016-0454-2

Nishio-Hamane D., Ohnishi M., Momma K., Shimobayashi N., Miyawaki R., Minakawa T., Inaba S. (2015) Imayoshiite,  $Ca_3Al(CO_3)[B(OH)_4](OH)_6 \cdot 12H_2O$ , a new mineral of ettringite group from Ise City, Mie Prefecture, Japan., Mineralogical Magazine, 79, 413-423, 査読有

DOI: 10.1180/minmag.2015.079.2.18

Nishio-Hamane D., Dekura H., Seto Y., Yagi T. (2015) Theoretical and experimental evidence for the post-cotunnite phase transition in zirconia at high pressure. Physics and Chemistry of Minerals, 42, 385-392, 査読有

DOI: 10.1007/s00269-014-0728-3

[学会発表](計 12 件)

Nishio-Hamane D. (2018) Compression behavior of chibaite and bosoite, XXII meeting of the International Mineralogical Association.

浜根大輔 (2016) 天然 MTN および DOH クラスラシルの圧縮挙動, 第 57 回高圧討論会.

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名 :

研究者番号 ( 8 桁 ) :

### (2)研究協力者

研究協力者氏名 :

ローマ字氏名 :

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。