

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：33501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05713

研究課題名(和文) 海洋プレートによる地球深部への水輸送、鉄チタン水酸化物の役割

研究課題名(英文) Iron titanium oxyhydroxide as a water transporter into the Earth's deep mantle

研究代表者

松影 香子 (MATSUKAGE, Kyoko N.)

帝京科学大学・総合教育センター/自然環境学科・教授

研究者番号：80343078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、海洋地殻玄武岩中の高圧下での主要鉱物と共存する可能性がある新しい含水相・鉄チタン水酸化物の相関係、熱力学的安定領域を明らかにすることであった。実際の地球を構成する天然の玄武岩にMg(OH)<sub>2</sub>を混合することで含水玄武岩系の出発物質を作成し、鉄チタン水酸化物の安定性を広い温度圧力範囲で実験的に調べた。その結果、温度1100℃以下において広い圧力範囲(9～17 GPa)でこの含水相が安定であることが分かった。また、先行研究において含水玄武岩系で含水相が欠落していると思われていた圧力領域(10～14 GPa)全域を、この相の安定領域が網羅していることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結論として、鉄チタン水酸化物が地球の深さ300～600kmで安定に存在しうること、この領域での主要な水成分の運び手及びリザーバーであること、が示された。海洋地殻物質は元来我々研究者が考えていたよりも、効率的に水成分を地球深部に運搬・保持し、地球内部の化学進化過程に影響を与えていると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We experimentally discovered new hydrous phases, FeTi oxyhydroxides (Fe<sub>2</sub>O(OH)-TiO<sub>2</sub>). To determine the phase relation of these phases in subducting basaltic system, we performed experiments of basalt + H<sub>2</sub>O system by using multi-anvil apparatus at 10-23 GPa and 750-1200 °C. We found that the phase with FeTi-O type crystal structure was stable at wide pressure range at deep upper mantle and mantle transition zone at slab temperatures. In this system, lawsonite is a major hydrous mineral in the upper mantle, although it dehydrates at ~10 GPa. Our study indicates that the FeTi oxyhydroxide represents the main carrier of water at depths beneath the lawsonite stability field. After dehydration of FeTi oxyhydroxide at ~19 GPa, CaTi perovskite was formed as a Ti-bearing phase, and Al-bearing phase D was stable as a hydrous phase. Our findings suggest that water transport in the Earth's deep interior by basaltic crust is probably much more efficient than had been previously thought.

研究分野：地球惑星学

キーワード：水 鉄チタン水酸化物 地球内部 海洋プレート 高圧含水相 沈み込み帯 マントル 高温高圧実験

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。

## 1. 研究開始当初の背景

本科研費の申請を行う直前、我々は高压実験において新しい高压岩水相「鉄チタン水酸化物」を含む玄武岩系で偶然に発見した。この新しい含水相が、地球の上部マントル～マントル遷移層の広い温度圧力範囲で安定に存在することができるのであれば、今まで想定していた地球内部の水輸送や循環に関する見積もりを改める必要が出てくる。そして、本研究開始当初の時点でこの含水相がマントル遷移層で安定に存在出来る可能性があることが示唆される実験結果が得られ始めていた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、この新しい高压含水相「鉄チタン水酸化物」の相関係を明らかにし、地球内部での安定領域を見積もることであった。本科研費申請時にも付言したが、地球内部の水(H<sub>2</sub>O)は、その存在量がわずかであっても岩石の物性に劇的な変化をもたらす。日本のような島弧でのマグマ生成過程は、水によるマントル物質の融解開始温度の降下と水系における特異な化学分別なしには理解できない。海洋プレートの地球内部への沈み込みにおいても、水の添加に伴う岩石の粘性率低下が必須であり、上部マントルだけでなくマントル遷移層、下部マントルにも水などの揮発性成分が存在する可能性があることが地球物理学的観測に基づいて示唆されている。地球マントルでの水の挙動は地球内部全体の物質挙動を支配する要因となっている。水を地球深部へもたらす運び手は、沈み込み帯で沈み込んでいく海洋プレートである。

これまでの研究で、地表付近の水は沈み込む海洋プレートの玄武岩地殻中の含水鉱物に保持される形である程度の深さまでは地球内部へと輸送されると考えられている (Okamoto and Maruyama, 1999)。また下部マントルでも、安定な含水鉱物が多数発見されている (例えば Pamato, 2015)。一方、海洋プレートが水の運び手であるとするこのモデルの最大の問題は、海洋プレートに含まれる含水鉱物の安定領域が上部マントルの中部～下部 (深さでおよそ 300～410km) において非常に狭くなること、つまりそのほとんどがマントル遷移層に到達する前に脱水してしまうということであった。海洋プレートの主体は表面の玄武岩層とその下のカンラン岩層であるが、従来の高温高压実験をもとにした物質学的研究によると、マントルカンラン岩では、深さ約 200km から 250km で、玄武岩では約 300km で含水鉱物はほぼすべて脱水する。このため、果たしてプレートの沈み込みによって本当に効率的な水輸送が行われるのかどうか疑問が残されていた。

本研究で着目した鉄チタン水酸化物が、このミッシングリンクをつなぐ可能性を明らかにするために高温高压相平衡実験と回収試料の分析に基づき「鉄チタン水酸化物」の安定領域を実験的に決定し、地球マントルにおける「鉄チタン水酸化物」の地球内部水輸送に果たす役割を定量的に見積もることを本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究のターゲットである鉄チタン水酸化物は Nishihara and Matsukage (2016), Matsukage et al., (2017) による圧力 16GPa での実験的研究によって、Fe<sub>0.0H</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の固溶体である事が報告されている。この系では (FeH)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の化学組成を持つ 2 種類の FeTi 水酸化物が報告されており、一つ目は、Fe に富んだ組成をもち ( $x < 0.23$ ) 結晶構造は -Fe<sub>0.0H</sub> (斜方晶系, P21nm) と同じ、もう一つは Ti に富んでおり ( $x > 0.35$ )、-PbO<sub>2</sub> 型 (斜方晶系, Pbcn) の結晶構造を有していることがわかっている。この先行研究の実験圧力は地球のマントル遷移層に相当する。本研究ではまず、先行研究と同じ Fe<sub>0.0H</sub>-TiO<sub>2</sub> 系において、上部マントルもカバーした広い圧力範囲で実験を行い、その安定領域を調べた。Fe<sub>0.0H</sub>-TiO<sub>2</sub> 系で 7 種類の出発物質 ( $x = \text{Ti}/(\text{Fe} + \text{Ti})$  原子比 = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.75) を Fe<sub>0.0H</sub> と TiO<sub>2</sub> の試薬で混合し、河合型マルチアンビル装置にて圧力 8-16GPa、温度 900-1600 で合成実験を行った。

さらに、Fe<sub>0.0H</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の実験と並行して玄武岩 + H<sub>2</sub>O の系での相平衡実験を行った。出発物質は JB-2 玄武岩に Mg(OH)<sub>2</sub> の試薬を混合して、含水量が 2.0 wt% になるように調整した。一部の実験では含水量 3.5wt% に調整したものも用いた。高温高压実験は Fe<sub>0.0H</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の実験同様に河合型マルチアンビル装置 (愛媛大学の Orange1000 および、東京工業大学の Sakura (現在は中国広州へ移設されている)) を用いた。実験は、上部マントルからマントル遷移層の広い圧力範囲をカバーするため 8～27 GPa で行った。

高温高压後の急冷減圧回収した試料は、封入容器から取り出して、破損を防ぐためにクラックや空隙を樹脂 (ペトロポキシ) で充填した後、切断して表面をダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。研磨試料は、反射顕微鏡で全体の組織の観察を行った後、東京工業大学 FE - EPMA を用いて、研磨表面の微細組織観察と結晶などの相の局所化学組成分析を行った。また、FE - EPMA 分析用に処理した試料を用いて、マイクロフォーカス XRD 分析も行った。Fe<sub>0.0H</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の実験においては、比較的粗粒の単結晶が合成できたため、一部試料で、両面研磨を行い、顕微赤外分光を用いた含水量の半定量分析もおこなった。

## 4. 研究成果

Fe<sub>0.0H</sub>-TiO<sub>2</sub> 系においては、8～16 GPa の圧力範囲で Nishihara and Matukage (2016) で報告さ

れたものと同様の $(\text{FeH})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ の化学組成を持つ2種類のFeTi水酸化物が安定に存在することが示された。そのうち、Tiに富む化学組成を有する、 $-\text{PbO}_2$ 型の鉄チタン水酸化物は、 $x = 0.75$ の場合、圧力は8-18GPa、温度は少なくとも1600°Cまで安定で、温度が低い沈み込み帯領域だけでなく比較的高温の地球マントルの平均地温勾配の温度領域でも安定であることがわかった。この圧力範囲で安定な他の含水鉱物の大部分が、およそ1100以下で脱水分化することを考えると、 $-\text{PbO}_2$ 型の鉄チタン水酸化物は高温でも脱水反応しにくいことが、大きな特徴であると言える。

このように、鉄チタン水酸化物は、 $\text{FeOOH-TiO}_2$ 系という単純系においては、広い温度圧力範囲で安定領域を有するが、実際の地球内部物質の組成に近い玄武岩+ $\text{H}_2\text{O}$ 系では、温度に対する安定領域が狭まることがわかって。図1で示すように、玄武岩+ $\text{H}_2\text{O}$ 系でザクロ石や輝石と共存する鉄チタン水酸化物は、およそ1000~1100で脱水分解反応する。そのさい、FeやTiは基本的に共存するザクロ石や輝石に固溶する。

圧力に対しては、玄武岩+ $\text{H}_2\text{O}$ 系においても、 $-\text{PbO}_2$ 型の鉄チタン水酸化物が広い圧力範囲で晶出し、その安定領域は単純系と大差ないと推定される。先行研究(Okamoto and Maruyama, 1999など)で示されているように、本研究の玄武岩+ $\text{H}_2\text{O}$ 系においても、ローソナイトはおよそ9 GPaでは晶出したが10GPaでは消失した。そして、本研究のターゲットである鉄チタン水酸化物は、ローソナイトと入れ替わるように9-17GPaの範囲で安定である事がわかった。

17GPaを超えると、FeTi水酸化物は分解し、TiはCaTiペロブスカイトに分配され、水はAlを含んだphase-Dに引き継がれる(Liu et al., 2018, 2019)。17GPaで鉄チタン水酸化物とphase-Dが平衡共存することも本研究で確認できた。Alを含んだphase-Dは、24~25GPaで分解して、それより高压では、水の担い手はAlを含んだphase-Hとなる。

本研究以前の先行研究においては、玄武岩質の海洋地殻には圧力10 GPa以上で安定な含水鉱物が存在せず、そのため玄武岩地殻が直接マントル遷移層まで水を運ぶことが出来ないと考えられていた。しかし、本研究による新しい含水相の発見とその安定領域の実験的探索によって、玄武岩が効果的に水をマントル遷移層や下部マントルまで直接運びうる事が分かった。沈み込む海洋プレートは我々が従来考えていたよりも、効率的に $\text{H}_2\text{O}$ 成分をマントル遷移層、さらに下部マントルに輸送していると考えられる。

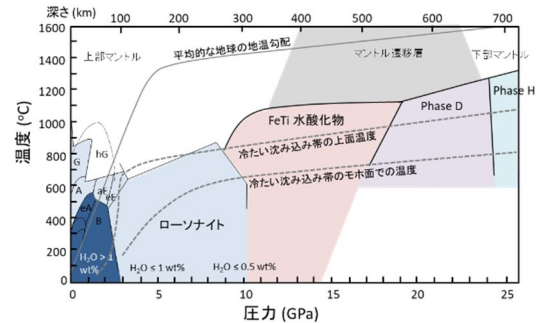


図1. 海洋プレートの玄武岩質地殻に含まれる主な含水鉱物の安定領域(松影, 2020, 新地球, 1, 27-32)。

#### <引用文献>

- Liu, X., K.N. Matsukage, Y. Li, E. Takahashi, T. Suzuki, X. Xiong (2018) Aqueous Fluid Connectivity in Subducting Oceanic Crust at the Mantle Transition Zone Conditions. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 10.1029/2018JA015973.
- Liu, X., K.N. Matsukage, Y. Nishihara, T. Suzuki, E. Takahashi (2019) Stability of the hydrous phases of Al-rich phase D and Al-rich phase H in deep subducted oceanic crust. *American Mineralogist*, 104, 64-72.
- 松影香子(2020)沈み込む海洋地殻の液滴による上部マントル深部からマントル遷移層への水輸送. *新地球*, 1, 27-32.
- Matsukage, K.N., M. Hashimoto, Y. Nishihara (2017) Morphological stability of hydrous liquid droplets at grain boundaries of eclogite minerals in the deep upper mantle. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 112, 346-358.
- Nishihara, Y. and K.N. Matsukage (2016) Iron-titanium oxyhydroxides as water carriers in the Earth's deep mantle. *American Mineralogist*, 101, 919-927.
- Okamoto, K., and S. Maruyama (1999) The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB+ $\text{H}_2\text{O}$  system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146, 283-296.
- Pamato, M.G., R. Myhill, T. Boffa Ballaran, D.J. Frost, F. Heidelbach, and N. Miyajima, (2015). Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate. *Nature Geoscience*, 8, 75-79.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

- 松影香子(2020)沈み込む海洋地殻の液滴による上部マントル深部からマントル遷移層への水輸送. *新地球*, Vol.1, 27-32
- Liu, X., K.N. Matsukage, Y. Nishihara, T. Suzuki and E. Takahashi (2019) Stability of hydrous minerals of Al-phase D and Al-phase H in deep subducted oceanic crust. *American Mineralogists*, 104, 64-72.
- Liu, X., K.N. Matsukage, Y. Li, E. Takahashi, T. Suzuki, X. Xiong (2018) Aqueous

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

fluid connectivity in subducting oceanic crust at the mantle transition zone conditions. Journal of Geophysical Research, 10.1029/2018JB0 15973.

Matsukage, K.N., M. Hashimoto and Y. Nishihara (2017) Morphological stability of hydrous liquid droplets on grain boundaries of eclogite minerals in the deep upper mantle. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 112, 346-358. doi:10.2465/jmps.170309

[学会発表](計3件)

松影香子, 沈み込む海洋地殻による上部マントル下部の水輸送, マントル研究集会, 2019

松影香子, 上部マントル物質の高温高压実験からの制約, マントルかんらん岩とオフィオライト研究会, 2019

Matsukage, K.N., Y. Nishihara, X. Liu, Y. Seto, E. Takahashi, Iron-titanium oxyhydroxide as a water transporter into the Earth's mantle transition zone and lower mantle, International Mineralogical Association (IMA), 2018

[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

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: 西原遊

ローマ字氏名: NISHIHARA, Yu

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。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Liu, X., K.N. Matsukage, Y. Li, E. Takahashi, T. Suzuki, X. Xiong	4. 巻 123
2. 論文標題 Aqueous fluid connectivity in subducting oceanic crust at the mantle transition zone conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Liu, X., K.N. Matsukage, Y. Nishihara, T. Suzuki and E. Takahashi	4. 巻 104
2. 論文標題 Stability of hydrous minerals of Al-phase D and Al-phase H in deep subducted oceanic crust	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 American Mineralogists	6. 最初と最後の頁 64-72
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1029/2018JB0 15973	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Matsukage, K.N., M. Hashimoto and Y. Nishihara	4. 巻 112
2. 論文標題 Morphological stability of hydrous liquid droplets at grain boundaries of eclogite minerals in the deep upper mantle	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 346-358
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2465/jmps.170309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 松影香子	4. 巻 1
2. 論文標題 沈み込む海洋地殻の液滴による上部マントル深部からマントル遷移層への水輸送	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 新地球	6. 最初と最後の頁 27-32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Matsukage, K.N., Y. Nishihara, X. Liu, Y. Seto, E. Takahashi
2. 発表標題 Iron-titanium oxyhydroxide as a water transporter into the Earth's mantle transition zone and lower mantle
3. 学会等名 International Mineralogical Association (IMA) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松影香子
2. 発表標題 上部マントル物質の高温高压実験からの制約
3. 学会等名 マントルかんらん岩とオフィオライト研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松影香子
2. 発表標題 沈み込む海洋地殻による上部マントル下部の水輸送
3. 学会等名 マントル研究集会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	西原 遊	愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授	
	(NISHIHARA Yu)		
	(10397036)	(16301)	