

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H01994

研究課題名（和文）核-マントル間の炭素同位体分別係数の決定：地球内部炭素循環の解明に向けて

研究課題名（英文）Determination of carbon isotopic fractionation coefficient between core and mantle

研究代表者

桑原 秀治（Kawahara, Hideharu）

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教

研究者番号：50505394

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：コンドライトと地球型惑星の炭素同位体比の違いの起源を調べるために、惑星分化過程（3GPa、1600-1800℃）における金属核とマントル間の炭素同位体分別について調べた。また、実験・分析時の外部汚染の影響を最小化するために、実験手法を最適化した。予備的な結果は、 ^{13}C は金属鉄に、 ^{12}C はケイ酸塩に濃縮されることを示している。この結果は、マントルがコンドライトよりも ^{12}C に富むことを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の実験から、金属核-マントル間の化学的相互作用によって、炭素同位体分別が起こりうることが示唆された。炭素は地球生命の主要構成元素であり、同位体比からその起源を明らかにすることは大気や生命を構成する炭素がどこから、どのように地球に供給されたのか、といった根源的な問いに関する理解の手助けになることが期待される。

研究成果の概要（英文）：We experimentally investigated carbon isotope fractionation between metallic core and mantle during planetary differentiation (3 GPa, 1600-1800 °C) to investigate the origin of the differences in carbon isotope ratios between chondrites and terrestrial planets. We also optimized experimental and analytical methods to minimize the effect of contamination during experiments and analysis. The preliminary results showed that ^{13}C is enriched in metallic iron and ^{12}C is enriched in silicate. This result suggests that the mantle becomes enriched in ^{12}C than in chondrites.

研究分野：比較惑星学、高圧地球科学

キーワード：炭素 同位体分別 核 マントル マグマオーシャン

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球深部由来のマグマ噴出物に含まれるダイヤモンドや炭化物に含まれる $\delta^{13}\text{C}$ 値は-30‰から0‰まで幅広く分布しており、-25‰および-5‰付近に二つのピークを持つ。前者のピークは軽い同位体(^{12}C)に富んでいることを示しており、この軽い $\delta^{13}\text{C}$ 値は沈み込んだ海洋地殻の高圧変成岩であるエクロジャイト中のダイヤモンドによくみられることから、表層から沈み込んだ生物起源の有機物質に由来すると考えられている[e.g., Deines, 2002, Earth Sci. Rev.]. しかし、堆積物や海洋地殻中に有機炭素よりはるかに多く含まれる炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ 値が0‰付近に分布していることを考えると、エクロジャイトと共にみられるダイヤモンドの軽い $\delta^{13}\text{C}$ 値(~25‰)が生物起源であるとは断定できない[e.g., Horita and Polyakov, 2015, PNAS]. また、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の-5‰付近のピークはマントル捕獲岩中の炭素物質によく見られることから、始原的な地球マントル(Bulk Silicate Earth: BSE)を代表する $\delta^{13}\text{C}$ 値であると考えられている[e.g., Deines, 2002, Earth Sci. Rev.; Horita and Polyakov, 2015, PNAS; Liu et al., 2019, Geochem. Persp. Let.]. しかしながら、BSEの $\delta^{13}\text{C}$ 値(-5‰)は、熱変成作用が低く、始原的で地球型惑星材料物質の一つと考えられているCIおよびCMコンドライトなどの炭素質隕石が持つ $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも3倍以上大きいため、BSEの $\delta^{13}\text{C}$ 値は地球史を通じて何らかの分別作用を経て変動したことが示唆されているが、その成因は明らかとなっていない[e.g., Wood et al., 2013, Rev. Mineral. Geochem.; Horita and Polyakov, 2015, PNAS].

Fe_3C などの金属炭化鉄と CH_4 や CO_2 などの炭素分子間の炭素同位体分別に関する最近の理論・実験研究により、 ^{12}C が金属相により多く分配されることが示されている[e.g., Satish-Kumar et al., 2011, EPSL; Horita and Polyakov, 2015, PNAS]. これらの結果に基づくと、沈み込んだ海洋地殻を含んだマグマが表層に産出する過程で炭素物質がマントル深部で金属鉄と反応し、軽い $\delta^{13}\text{C}$ 値をもつ炭化鉄が形成することが示唆される。こうして形成した Fe_3C 等の炭化鉄から析出するダイヤモンドがエクロジャイトを含む炭化物中の軽い $\delta^{13}\text{C}$ 値を生む非生物的過程として注目されている。こうした背景から、我々は初期地球における核-マントル相互作用を通じて ^{13}C に富んだ始原的なマントルが形成された可能性に着目した。本仮説によって始原的なマントルおよび海洋地殻由来炭化物にみられる $\delta^{13}\text{C}$ 値の不均質な分布が核-マントル相互作用による炭素同位体分別によって統一的に解明される可能性がある。

2. 研究の目的

地球の核-マントル間の炭素同位体分別に関する理解が依然として乏しいため、沈み込んだ海洋地殻を含むダイヤモンドの軽い $\delta^{13}\text{C}$ 値および始原的なマントル由来の重い $\delta^{13}\text{C}$ 値が鉄-ケイ酸塩間の炭素同位体分別により生じたのかは不明である。そこで本研究では、高圧高温実験・局所微量分析・第一原理計算の三つの異なる分野で培われた研究技術を相補的に統合し、高圧高温環境下における金属鉄-ケイ酸塩液相間の炭素同位体分別係数の決定を目指すことにした。

3. 研究の方法

【高圧高温実験および局所微量分析による炭素分別係数の決定】

高圧高温実験は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターに設置されたマルチアンビル型高圧発生装置を用いて3GPaの圧力条件で行った。実験手法は研究代表者によって最近行われた金属鉄-ケイ酸塩液相間の炭素分配実験に沿った[Kuwahara et al., 2019, GRL; 2021, GRL]. 出発試料にはFeから成る金属粉末と SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 MgO 、そしてCaOから成る酸化物粉末を質量比が3:7になるように混合したものを用いた。また、 ^{12}C 、 ^{13}C で同位体ラベルされた Na_2CO_3 をそれぞれ約4 wt.%になるように出発試料に添加した。これらの出発試料は SiO_2 ガラスカプセルに入れ、その周りを白金カプセルで覆うことで炭素が高圧高温実験中にカプセル外への散逸を最小限にするよう工夫した。

実験回収試料はアセトンで除去可能な樹脂に埋めた後、ダイヤモンドシートまたは Al_2O_3 研磨粉で鏡面研磨を行った。研磨した試料は樹脂から取り外したのち、直径1インチのアルミナ容器にインジウムを入れたものにハンドプレスで埋め込むことで分析中の化学汚染を極力排除した。試料組織は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターに設置された電子顕微鏡を用いて観察し、主成分元素組成は電子顕微鏡に付随したエネルギー分散型検出器を用いて決定する。

金属鉄、ケイ酸塩中の炭素安定同位体比は京都大学に設置された二次イオン質量分析装置(SIMS)によって測定し、SIMSで使用する金属鉄標準試料中の炭素安定同位体比は新潟大学に設置された同位体比分析計によって決定した。

【第一原理計算による炭素分別係数の決定】

MgSiO_3 メルトおよびFeメルトに ^{12}C および ^{13}C 炭素原子を添加した系について、135 GPa、5000 K の条件下でそれぞれの系のギブス自由エネルギーを第一原理分子動力学計算法により決定した。また、得られた両系の自由エネルギー値を用いて同位体交換反応による平衡分別係数 α を決定した。

4. 研究成果

円筒形の SiO_2 ガラスと白金の二重カプセルを用いて圧力3GPa、温度1600-1800°Cの条件において、金属鉄、ケイ酸塩共に溶融した条件下において60分間の長時間保持を行い、白金カプセ

ルと試料中の金属鉄との反応を避けた実験に成功した。ラマン分光測定ではケイ酸塩中の炭素濃度が低く、分子種の同定ができない試料もあったが、CH 結合や元素状 C に由来するピーク (1300cm⁻¹ と 2900cm⁻¹ 付近)を確認した。この結果は先行研究とも調和的である。また、二次イオン質量分析装置の分析結果から、金属鉄 - ケイ酸塩液相間の炭素同位体分別係数($\Delta^{13}\text{C}_{\text{metal-silicate}}$)について、金属鉄側が ¹³C に富む+100~+400%という値が得られた。こうした結果から、微惑星分化過程において、材料物質よりも ¹²C に富むマントルが形成する可能性が示唆された。

一方で、熔融した金属鉄により ¹³C が富むという結果やその同位体分別係数は、グラファイト—金属鉄間やダイヤモンド—金属鉄間の炭素同位体分別実験[Satish et al., 2011, EPSL]、第一原理計算から得られた値 (-0.120%)、そして先行理論研究[Horita and Polyakov, 2015, PNAS]のいずれとも大きく異なる結果であった(実験・理論計算共に金属鉄に ¹²C がより濃集することを示している)。また、+100~+400%という分別係数も第一原理計算や質量数の近い窒素で得られた金属鉄 - ケイ酸塩液相間の分別係数 (-3~-1% [Grewal et al., 2022, GCA]) と比べると非常に大きい値である。本研究で得られた実験結果の物理化学的な解釈には今後検討が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件／うち国際共著 7件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kuwahara Hideharu, Nakada Ryoichi, Kadoya Shintaro, Yoshino Takashi, Irifune Tetsuo	4. 巻 -
2. 論文標題 Hadean mantle oxidation inferred from melting of peridotite under lower-mantle conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Geoscience	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41561-023-01169-4	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 Xu F., Siersch N. C., Greaux S., Rivoldini A., Kuwahara H., Kondo N., Wehr N., Menguy N., Kono Y., Higo Y., Plesa A. C., Badro J., Antonangeli D.	4. 巻 48
2. 論文標題 Low Velocity Zones in the Martian Upper Mantle Highlighted by Sound Velocity Measurements	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geophysical Research Letters	6. 最初と最後の頁 e2021GL093977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2021GL093977	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 Kono Yoshio, Higo Yuji, Greaux Steeve, Shibazaki Yuki, Yamada Rui, Kuwahara Hideharu, Kondo Nozomi	4. 巻 41
2. 論文標題 Continuous measurement of ultrasonic elastic wave velocities, X-ray radiography and X-ray diffraction of Zr50Cu40Al10 metallic glass at high pressure and high temperature conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 219 ~ 232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2021.1941000	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 S. Ohmura, F. Shimojo, T. Tsuchiya	4. 巻 -
2. 論文標題 Ab initio molecular-dynamics study of structural and bonding properties of liquid Fe-Light-Element-0 systems under high pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/feart.2022.873088	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Oyanagi Ryosuke, Okamoto Atsushi, Satish-Kumar Madhusoodhan, Minami Masayo, Harigane Yumiko, Michibayashi Katsuyoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Hadal aragonite records venting of stagnant paleoseawater in the hydrated forearc mantle	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Earth & Environment	6. 最初と最後の頁 243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43247-021-00317-1	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Okamoto Atsushi, Oyanagi Ryosuke, Yoshida Kazuki, Uno Masaoki, Shimizu Hiroyuki, Satish-Kumar Madhusoodhan	4. 巻 2
2. 論文標題 Rupture of wet mantle wedge by self-promoting carbonation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Earth & Environment	6. 最初と最後の頁 151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43247-021-00224-5	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 BANERJEE Anupam, SATISH?KUMAR M., CHAKRABARTI Ramananda	4. 巻 116
2. 論文標題 Sulfur, carbon and oxygen isotopic compositions of Newania carbonatites of India: implications for the mantle source characteristics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 121 ~ 128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.201130e	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 Satish-Kumar M., Shirakawa M., Imura A., Otsuji-Makino N., Imanaka-Nohara R., Malaviarachchi S.P.K., Fitzsimons I.C.W., Sajeev K., Grantham G.H., Windley B.F., Hokada T., Takahashi T., Shimoda G., Goto K.T.	4. 巻 96
2. 論文標題 A geochemical and isotopic perspective on tectonic setting and depositional environment of Precambrian meta-carbonate rocks in collisional orogenic belts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Gondwana Research	6. 最初と最後の頁 163 ~ 204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gr.2021.03.013	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Kuwahara Hideharu, Itoh Shoichi, Suzumura Akimasa, Nakada Ryoichi, Irifune Tetsuo	4. 巻 -
2. 論文標題 Nearly carbon saturated magma oceans in planetary embryos during core formation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geophysical Research Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2021GL092389	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 Gaida Nico A., Greaux Steeve, Kono Yoshio, Ohfuji Hiroaki, Kuwahara Hideharu, Nishiyama Norimasa, Beermann Oliver, Sasaki Takuya, Niwa Ken, Hasegawa Masashi	4. 巻 104
2. 論文標題 Elasticity of nanocrystalline kyanite at high pressure and temperature from ultrasonic and synchrotron X ray techniques	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 635 ~ 644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17464	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 Xu Chaowen, Greaux Steeve, Inoue Toru, Noda Masamichi, Sun Wei, Kuwahara Hideharu, Higo Yuji	4. 巻 47
2. 論文標題 Sound Velocities of Al Bearing Phase D up to 22?GPa and 1300?K	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geophysical Research Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020GL088877	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 Xiong Zhihua, Tsuchiya Taku, Van Orman James A.	4. 巻 48
2. 論文標題 Helium and Argon Partitioning Between Liquid Iron and Silicate Melt at High Pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geophysical Research Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2020GL090769	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 TSUCHIYA Taku	4. 巻 30
2. 論文標題 A New Era of High-Pressure Earth Science Opened by First Principles Computations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Review of High Pressure Science and Technology	6. 最初と最後の頁 140 ~ 155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4131/jshpreview.30.140	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 Gu Tingting, Ritterbex Sebastian, Tsuchiya Taku, Wang Wuyi	4. 巻 108
2. 論文標題 Novel configurations of VN4 and VN4H defects in diamond platelets: Structure, energetics and vibrational properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 107957 ~ 107957
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2020.107957	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 Ohmura Satoshi, Tsuchiya Taku, Shimojo Fuyuki	4. 巻 257
2. 論文標題 Structures of Liquid Iron - Light Element Mixtures under High Pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2000098 ~ 2000098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202000098	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 Tsuchiya Taku, Tsuchiya Jun, Dekura Haruhiko, Ritterbex Sebastian	4. 巻 48
2. 論文標題 Ab Initio Study on the Lower Mantle Minerals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Annual Review of Earth and Planetary Sciences	6. 最初と最後の頁 99 ~ 119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1146/annurev-earth-071719-055139	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 Kuwayama Yasuhiro, Morard Guillaume, Nakajima Yoichi, Hirose Kei, Baron Alfred Q.R., Kawaguchi Saori I., Tsuchiya Taku, Ishikawa Daisuke, Hirao Naohisa, Ohishi Yasuo	4. 巻 124
2. 論文標題 Equation of State of Liquid Iron under Extreme Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.165701	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 Ritterbex Sebastian, Tsuchiya Taku	4. 巻 10
2. 論文標題 Viscosity of hcp iron at Earth's inner core conditions from density functional theory	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-63166-6	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 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Hideharu Kuwahara, Ryoichi Nakada, Shintaro Kadoya, Takashi Yoshino, Tetsuo Irifune
2. 発表標題 Oxidizing magma ocean due to redox disproportionation of Fe ²⁺ at high pressures and implications for the atmosphere
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Bill Sweidan, Kenji Ohta, Yoshiyuki Okuda, Steeve Greaux, Manabu Kodama, Takashi Yagi, Hideharu Kuwahara
2. 発表標題 Thermal conductivity of hydrous stishovite and DHMS minerals; Implications for seismicity along Japanese trench subduction zone
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川 裕太, 入船 徹男, 桑原 秀治, 國本 健広
2. 発表標題 下部マントル条件下での天然含水玄武岩の相関係
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川 裕太, 入船 徹男, 桑原 秀治, 國本 健広
2. 発表標題 下部マントル領域における天然含水玄武岩の相関係
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 稲田 真子, 奥田 善之, 岡 健太, 桑原 秀治, Steeve Greaux, 廣瀬 敬
2. 発表標題 高温高圧下における含水シリカの電気伝導度 ~ 超イオン状態の実験的証拠 ~
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Tsuchiya
2. 発表標題 Ab initio computation on the element distribution between liquid metal and molten silicate
3. 学会等名 ACHPR-10 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Tsuchiya and T. Tsuchiya
2. 発表標題 H/D partitioning between forsterite, wadsleyite and ringwoodite : ab initio free energy calculation
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 土屋卓久	4. 発行年 2020年
2. 出版社 東京大学出版	5. 総ページ数 280
3. 書名 地球・惑星・生命 (編: 日本地球惑星科学連合)	

〔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
研究分担者	M Satish Kumar (Satish-Kumar Madhusoodhan) (50313929)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	
研究分担者	伊藤 正一 (Itoh Shoichi) (60397023)	京都大学・理学研究科・准教授 (14301)	
研究分担者	土屋 卓久 (Tsuchiya Taku) (70403863)	愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・教授 (16301)	

6. 研究組織（つづき）

	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 分 担 者	出倉 春彦 (Dekura Haruhiko) (90700146)	愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・講師 (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関