

超高压下で安定な新しい水酸化鉄の発見

—地球深部の水の循環モデルに関する論文が Nature に掲載—

国立大学法人 愛媛大学

国立大学法人 東京工業大学

国立大学法人 東京大学大学院理学系研究科

公益財団法人 高輝度光科学研究センター

国立研究開発法人 理化学研究所

【研究の背景】

地球表層の7割は海に覆われていますが、地球内部に貯蔵できる水の質量は海水の数倍とも見積もられています。そのため、水は地球の表層だけでなく地球の内部でも重要な成分の1つであり、地球の進化に多大な影響を及ぼしていると考えられています。しかしながら、地球内部における具体的な水の存在量とその循環はいまだ謎が多く、さまざまな研究が進められています。

地球表層に存在する水は岩石と反応して含水鉱物(※1)を作ります。この含水鉱物はプレートの沈み込みにより、水を地球深部のマントル(深さ 30-2,900 キロメートル)(※2)へと運ぶことが知られています。ただし、マントルは高温高压の環境なので、沈み込みに伴う温度や圧力の上昇によって、ある深さで含水鉱物が分解・脱水します。もし含水鉱物が分解せずに安定して存在できる温度と圧力条件が分かれば、水が地球深部のどの深さまで運ばれるかを理解することができます。

本研究グループは、マントルの主要元素(※3)であるマグネシウムとシリコン(ケイ素)を多く含み、下部マントルで安定な含水鉱物「H 相」(※4)を理論予測と超高压実験により発見し、2014 年に *Nature Geoscience* 誌に発表しました。H 相の合成は、その後国内外複数の研究グループにより再現・確認され、マグネシウムやシリコンがその他のマントルの主要元素であるアルミニウムや鉄と置き換わることも知られてきました。アルミニウムを含む H 相はマントル深部の圧力下でも分解しないため、核(※2)とマントルの境界(深さ 2,900 キロメートル)での上昇流(プルーム)の発生(※5)や超低速度層(※6)の起源、また核の溶融鉄への水の溶け込みなど、様々な影響を及ぼす可能性が議論されています。

一方で、2016 年の *Nature* 誌で発表された研究結果では、鉄を多く含む含水鉱物(化学式 FeOOH 、以下水酸化鉄)はマントル深部条件下で水素と酸化鉄に分解すると報告しています。沈み込むプレートを構成する岩体が鉄をどの程度含むかは場所や時代により異なりますが、この先行研究によると、特に鉄を多く含む縞状鉄鉱層(※7)はマントル深部に水を運ぶことができないということになります。さらに、この水酸化鉄の分解は、地球全体の酸素濃度にも関わり、それが過去の地球表層環境に影響したとも考えられています。

以上の背景や先行研究を踏まえ、本研究では理論計算と先端技術を用いた実験により、水酸化鉄の超高压下での安定性の再検討を試みました。

【研究手法と成果】

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター（GRC）の西真之助教、桑山靖弘助教（現東京大学大学院理学系研究科）、土屋旬准教授、土屋卓久教授の研究グループ（西、土屋旬、土屋卓久は東京工業大学地球生命研究所(ELSI)兼務）は、第一原理（※8）に基づく数値シミュレーションとレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル（※9）を用いた実験により、水酸化鉄の高温高压下でのふるまいを調べました。

スーパーコンピュータ「京」（※10）や愛媛大学設置の並列計算機を用いて得られた数値シミュレーションの結果は、地下 1,900 キロメートル付近に対応する 80 万気圧において、水酸化鉄がパイライト型と呼ばれる構造（※11）に変化することを示唆しました。この結果は、水酸化鉄はマントル深部で水素と酸化鉄に分解するという過去の研究結果と異なります。この結果を受けて、本研究グループはダイヤモンドアンビルセルによる高压発生技術と、大型放射光施設 SPring-8（※12）の高压構造物性ビームライン BL10XU に設置されたレーザー加熱システムと放射光 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ました。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ました。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ました。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ました。

本研究結果は、水酸化鉄が地球マントル深部環境で水素と酸化鉄に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ます。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 2,900 キロメートル程度の深さまで運ばれる可能性があります。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ります。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ます。

【今後の展望】

今回の研究では、水酸化鉄の構造がマントル深部領域でパイライト型構造に変化し、水が地球中心核とマントルの境界まで運ばれる可能性を示しました。今後更に研究を進めることで、水酸化鉄と周囲のマントル・地球中心核の物質との反応現象を理解することができるようかもしれません。これらの結果で得られる情報は、地球内部の水の存在量とその循環を知る上での新たな知見となります。

本研究グループによる理論計算では、アルミニウムを多く含む含水鉱物も、地球マントル条件より高い圧力でパイライト型へと結晶構造が変化することを予測しています。今後の実験技術の進展により、このような極限環境下で安定な含水鉱物の存在が実証されると、天王星・海王星のような氷惑星や、近年の観測技術の発展により次々と報告されている太陽系外惑星の内部における水の存在形態の研究は飛躍的に進展すると期待されます。

【成果のポイント】

- ・ マントル深部(深さ 1,900km 以深)の超高压環境(80 万気圧)で安定な水酸化鉄の発見
- ・ 水酸化鉄は下部マントル深部の圧力下において脱水分解するという従来の学説を覆す発見
- ・ 超低速度層、プルームの発生、核への水の溶け込みなど、マントルと核の境界付近における様々な現象に影響
- ・ 第一原理計算による理論的予想が、実験によって実証的に確定された貴重な科学的成果
- ・ 超高压技術と放射光実験を組み合わせた、高精度な実験

【用語解説】

含水鉱物(※1)

蛇紋石や水酸化物等、水素を主成分の一つとして含む鉱物。特に地球内部の高压下で安定な H 相や δ -AlOOH は、プレートの沈み込みにより水を地球マントル深部にもたらすと考えられている。

マントルと核(※2)

地球は薄い地殻(深さ約 30 キロメートルまで)、マントル(深さ 30-2,900 キロメートル)、核(2,900-6,400 キロメートル)の 3 層からできている。マントルはかんらん岩などの岩石が主な成分であるのに対し、核は主に鉄からできている。

マントルの主要元素(※3)

マントルは酸素、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、カルシウムがその成分の大半を占める。

H 相(※4)

含水鉱物の一つで、下部マントル深部において存在可能な唯一の含水ケイ酸塩鉱物と考えられている。本 GRC 研究グループにより、2013 年にその存在の理論的予測、2014 年に超高压実験による最初の合成が報告された。

プルーム(※5)

沈み込む冷たいプレートやマントル物質に対して、マントル深部から上昇してくる高温の上昇流。アフリカや太平洋下部においては、深さ 2,900 キロメートルの核-マントル境界から上昇する巨大なスーパープルームの存在も地震学的に明らかになっている。発生部分では部分的に岩石が融けている可能性もある。水の存在は岩石の溶ける温度を下げるため、プルームの発生において重要な要因となる。

地震波超低速度層(※6)

マントル最下部と核との境界付近に見られる、地震波の伝わる速さが非常に遅い領域。岩石であるマントルと溶けた鉄との化学反応や、マントル物質の部分的熔融などの原因が考えられている。水の存在は岩石の溶ける温度を下げるため、このような低速度層を形成する上で重要な要因となる。

縞状鉄鉱層(※7)

先カンブリア紀（地球誕生から約6億年前までの期間）の海底に堆積した酸化鉄や水酸化鉄を含む堆積鉄床。鉄床の生成原因は、当時の無酸素状態の海水に大量に溶解していた鉄イオンが、なんらかの要因で生じた酸素分子によって酸化されて海底に沈殿したものと考えられている。プレートの運動により、その一部はマントル深部へと沈み込んだと考えられている。

第一原理計算(※8)

近代物理学の基礎である量子力学の基本原則に基づき、実験などにより得られる先験的なパラメータを用いずに結晶構造の安定性や物性を予測する計算方法。最近の数値シミュレーション技術の進歩により高い精度での予測が可能になり、実験と相補的な役割を担っている。

ダイヤモンドアンビル装置(※9)

先端を平らに研磨した2個の単結晶ダイヤモンド製のアンビルに力を加え、その間に挟んだ試料に高い圧力を発生させる装置。地球の中心に相当する360万気圧と6,000℃の圧力・温度の発生が可能である(図1)。

スーパーコンピュータ「京」(※10)

文部科学省が推進する「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ（HPCI）の構築」プログラムの中核システムとして、理化学研究所と富士通株式会社が共同で開発を行い、2012年9月に共用を開始した計算速度10ペタFLOPS級のスーパーコンピュータ。

パイライト(※11)

黄鉄鉱。鉄と硫黄からなり、化学組成は FeS_2 で表される。今回発見された新しい水酸化鉄はパイライトと結晶構造が同型であり、硫黄が酸素と置き換わり、かつ水素を含むものである。

大型放射光施設 SPring-8(※12)

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、高輝度光科学研究センターが運転と利用者支援等を行っている。SPring-8の名前は **Super Photon ring-8 GeV**（ギガ電子ボルト）に由来。電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波(放射光)を用いて幅広い研究が行われている。

【掲載論文】

題名 : The pyrite-type high-pressure form of FeOOH

邦訳 : パイライト型水酸化鉄

著者 : 西真之、桑山靖弘、土屋旬、土屋卓久

掲載誌 : *Nature*, doi: 10.1038/nature22823

電子版発行日 : 2017 年 7 月 4 日

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

助教 西 真之

E-mail: nishi@sci.ehime-u.ac.jp

TEL: 089-927-8153, 090-9579-5653

准教授 土屋 旬

E-mail: tsuchiya.jun.my@ehime-u.ac.jp

TEL: 089-927-8152

教授 土屋 卓久

E-mail: tsuchiya.taku.mg@ehime-u.ac.jp

TEL: 089-927-8198

助教 桑山 靖弘(現東京大学大学院理学系研究科)

E-mail: kuwayama@eps.s.u-tokyo.ac.jp

愛媛大学総務部広報課

E-mail: koho@stu.ehime-u.ac.jp、 Tel : 089-927-9022

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター (GRC)

E-mail: grc@stu.ehime-u.ac.jp、 Tel : 089-927-8165、 Fax : 089-927-8165

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

E-mail : media@jim.titech.ac.jp、 Tel : 03-5734-2975、 Fax : 03-5734-3661

国立大学法人東京大学 大学院理学系研究科・理学部

特任専門職員 武田加奈子、学術支援職員 谷合純子、教授・広報室長 大越慎一

E-mail : kouhou@adm.s.u-tokyo.ac.jp、 Tel : 03-5841-0654

(ELSI に関すること)

東京工業大学 地球生命研究所 広報担当

E-mail: pr@elsi.jp、 Tel: 03-5734-3163

(SPring-8 / SACLA に関すること)

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課

E-mail: kouhou@spring8.or.jp

(スーパーコンピュータ「京」に関すること)

理化学研究所 計算科学研究推進室 (広報グループ)

E-mail: aics-koho@riken.jp

【関連分野の研究者】

東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設

名誉教授 八木 健彦

E-mail: yagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp, Tel: 03-5841-4624

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻/物理学科

教授 常行 真司

E-mail: stsune@phys.s.u-tokyo.ac.jp, Tel: 03-5841-4127

【備考】

なお、本研究は、文部科学省科学研究費補助金(課題番号: JP15H05469, JP15H05829, JP15H05834, JP16H06285, JP25220712, JP26287137, JP26400516, JP26800274)、SPring-8 一般研究課題(課題番号: 2014B1364, 2016A1476)、文部科学省ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦－複合・マルチスケール問題を通じた極限の探求」(課題番号: hp160251, hp170220)の一環として実施したものです。

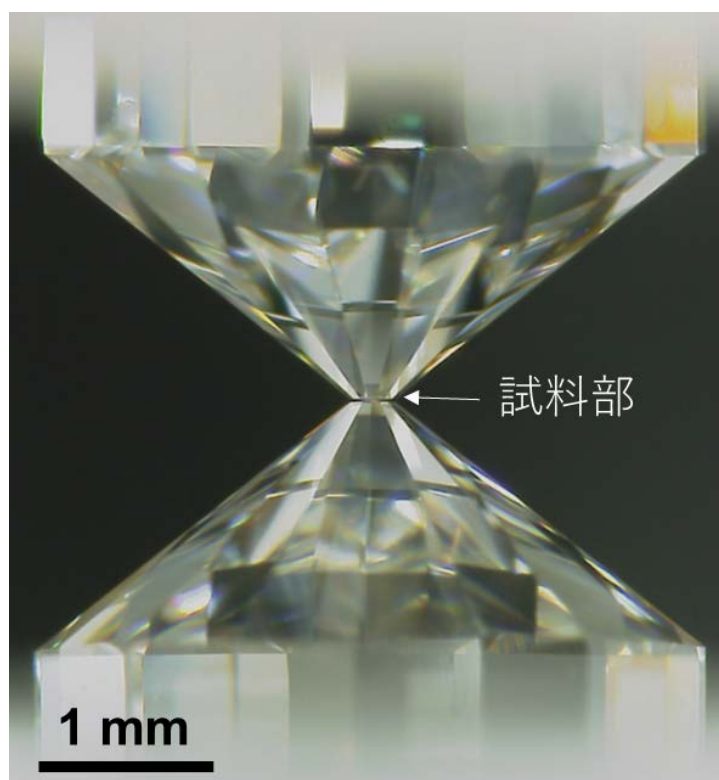


図 1. ダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置の加圧部
先端を平らに研磨した 2 個ダイヤモンドに試料を挟み、高い圧力を発生させる。

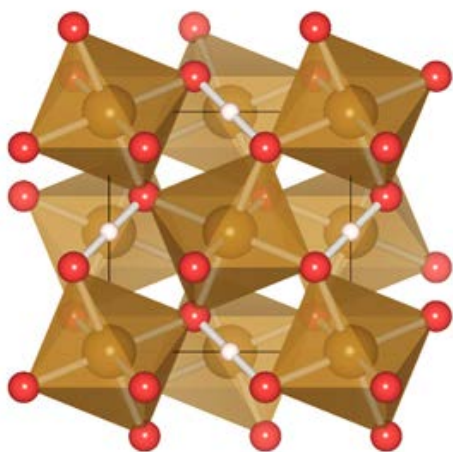


図 2. 新しいパイライト型水酸化鉄 ($\text{FeO}_{0\text{H}}$) の結晶構造
大（八面体中心の茶）、中（赤）、小（ピンク）の球はそれぞれ鉄原子、酸素原子、水素原子。

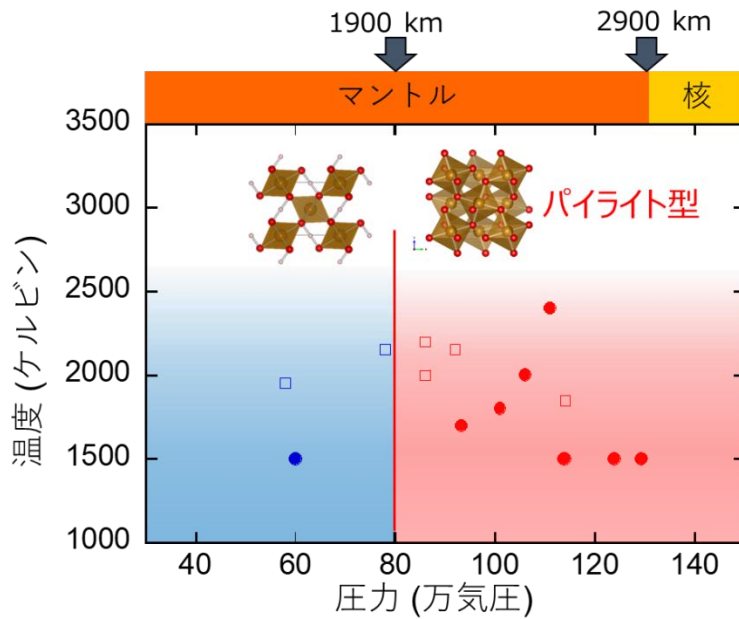


図3. パイライト型水酸化鉄が出現する温度圧力条件

地下約 1900 キロメートルに相当する 80 万気圧で水酸化鉄の結晶構造が青領域の低圧型から赤領域のパイライト型へと変化する。

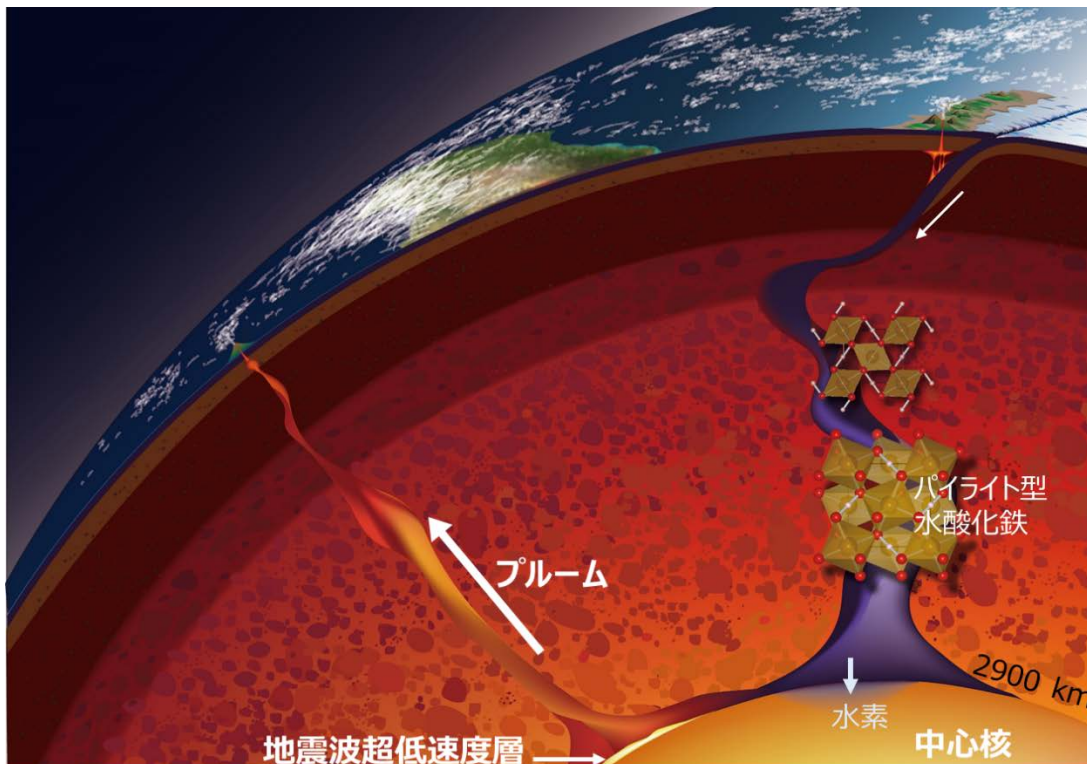


図4. 地球内部構造と今回の研究から示唆される地球深部への水の輸送

下部マントルに沈み込んだプレート内では、水酸化鉄の構造がパイライト型に変化し、さらに中心核付近まで水を運ぶことが可能であると考えられる。