

地球形成期におけるコアの軽元素の謎に迫る － 鉄へ溶け込む水素を中性子でその場観察 －

1. 発表者：

- 飯塚 理子（東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設 特任助教、研究当時：愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター 日本学術振興会特別研究員 PD）
八木 健彦（東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設 特任研究員、東京大学名誉教授、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター 客員教授兼任）
後藤 弘匡（東京大学物性研究所附属物質設計評価施設 技術専門職員）
奥地 拓生（岡山大学惑星物質研究所 准教授）
服部 高典（日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門 J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン 中性子利用セクション 主任研究員）
佐野 亜沙美（日本原子力研究開発機構原子力科学研究部門 J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン 中性子利用セクション 副主任研究員）

2. 発表のポイント：

- ◆高温高压下で含水鉱物が脱水してできた水と固体の鉄とが反応して、鉄水素化物が生成する様子がリアルタイムでとらえられ、鉄に水素が取り込まれる様子の直接観察に成功しました。
- ◆この研究は、茨城県東海村の大強度陽子加速器施設（J-PARC）に建設された超高压中性子回折装置（PLANET）を用いて初めて可能になったものです。
- ◆地球の核に含まれると考えられる軽元素の中で、水素が地球形成の初期に他の軽元素に先駆けて鉄に溶け込んだ可能性のあることが明らかにされました。この結果は、地球核の軽元素の問題に関して、新たな理解の可能性を与えるものです。

3. 発表概要：

地球の中心核（コア）は主成分である鉄に軽元素が溶け込んだものと考えられおり、どんな軽元素がどの程度存在するのかという疑問に対して、これまで数多くの実験的研究がなされてきました。有力候補の1つである水素は、高压下でしか有意に鉄に溶け込まないこと、X線など従来の実験法では直接観察できないことなどから、その振る舞いはまだよく分かっていませんでした。東京大学大学院理学系研究科の飯塚理子 特任助教、八木健彦 特任研究員・名誉教授、東京大学物性研究所の後藤弘匡 技術専門職員らは、岡山大学惑星物質研究所と日本原子力研究開発機構 J-PARC センターとの共同研究で、水素の振る舞いを直接観察できる超高压中性子回折装置 PLANET を用いて、地球生成初期に集積した物質をモデル化した試料で高温高压実験を行い、高压下で温度が上昇し含水鉱物の脱水が起きると、固体のままの鉄に水素が溶け込むことを明らかにしました。このことから、水素が最初に固体の鉄に溶け込み、その後に核-マントル分離（注1）や他の軽元素の熔融鉄への溶解が起きた可能性が高いことが示唆されました。

4. 発表内容：

【研究背景】

地球はまず、隕石のような始源物質が集まって次第に大きくなり、やがて内部の温度が上昇して溶け始め、重たい鉄が分離して深部へと沈み込んで核（コア）を形成しました。その後さらに様々な過程を経て現在の姿に至ったと考えられています。現在の核は、純粋な鉄に比べて10%程度密度が小さいことが分かっています。そこで、核には軽い元素が溶け込んでいると考えられ、この密度欠損を説明する軽元素として、硫黄 S や炭素 C、酸素 O、ケイ素 Si、水素 H などが候補に挙げられ、実験的に盛んに調べられてきました。水素 H は太陽系の中で最も多量に存在する元素で、地球にも水という形で大量に含まれています。また水素が鉄に溶け込むと微量でも密度が大きく低下しますが、常圧下では鉄中にごくわずか（ppm オーダー）しか溶け込まず、気体状態では地球の重力圏で保持できないため、これまで核の鉄に水素が溶け込むプロセスはよく分かっていませんでした。

鉄は 3.5 GPa（注2）以上の圧力で水素を大量に溶かし込み、鉄水素化物（*fcc*, *dhcp* 相、注3）を作るとともに、融点が大きく低下することが知られています（図1）。しかし、減圧すると水素が抜けてしまうことから、クエンチ実験（回収実験）では水素化物を直接調べることは困難でした。またX線では水素はほとんど見えないという実験上の制約から、これまでに放射光X線を使ってその場観察実験がなされてきたものの、溶け込む量（固溶量）については依然として間接的な見積りでしかありませんでした。

これらの問題点を解決する研究手段として、水素に対しても大きな散乱強度を持つ中性子回折法は非常に有力です。茨城県東海村の大強度陽子加速器施設（J-PARC）の物質・生命科学実験施設（MLF）に建設された高温高压実験専用の装置 PLANET では、従来より2桁も強いパルス中性子線と大型高压装置を組み合わせ、10万気圧（約10 GPa）、1000°Cを越す地球深部に相当する高温高压下で中性子その場観察を行うことが可能になりました。これまで鉄-水素だけの単純な系は研究されましたが、実際の地球の状態に近い条件での中性子実験はまだ行われていませんでした。そこで本研究では、地球の始源物質を PLANET に設置されている大型6軸プレス（通称「圧姫」、図2）で加圧し、約4 GPa, 1000K（約727°C）の高温高压下で鉄が水素化していく様子を直接観察することに成功しました。

【研究内容】

本研究の試料は高温高压下で様々な反応を起こすので、まずは安定して高温高压を発生し、それを長時間安定に保つことができる新しいアンビル（注4）と試料構成を開発しました（図2）。これを用いてクォーツ SiO_2 と重水素化ブルーサイト $\text{Mg}(\text{OD})_2$ の混合粉末に鉄を加えた出発試料（原始地球の元となる始源物質の組成をモデル化したもの）を高圧にして、1000Kまで段階的に加熱を行いながら中性子回折の測定を行いました。圧力を変えた2回の実験と、比較のために水分を含まない、 SiO_2 と MgO の混合粉末に鉄を加えた試料に対しても同様の実験を行いました。

水分を含む系では、昇温途中でまず含水鉱物の $\text{Mg}(\text{OD})_2$ が脱水分解を起こした後に、鉄が常圧相（*bcc*相）から高压相である *fcc*相へと変化したことが確認されました（図3）。その後圧力と温度を約4 GPa, 1000Kに保ち、この *fcc*相の格子体積（注5）の時間変化を詳しく調べると、徐々に体積が増加していくことが分かりました（図4）。これに対し、水分を含まない系では鉄の体積がほぼ不変であることから、水分を含む系では鉄が水素を取り込み、鉄水素化物 FeH_x となって体積が膨張したことが明らかになりました。取得した鉄水素化物の中性子回折データについて、リートベルト法（注6）という結晶構造解析の手法で水素の量を解析した

ところ、温度を保持してから 10 時間後には約 0.79 wt% (重量%) の水素が含まれていて、コアの密度欠損の一因となりうるということが明らかになりました。

回収試料の SEM (注 7) 観察では、水分を含む試料系にのみ、鉄中に溶け込んでいた水素が減圧中に発泡して抜けた跡を示す丸い空孔が粒界に沿って見られ、さらに SiO₂ と MgO、Fe が反応してできた鉄に富むオリビン(Fe, Mg)₂SiO₄ と鉄との間に酸化鉄 FeO の薄い層が確認されました (図 5)。このことから含水鉱物から吐き出された水が鉄と酸化還元反応を起こして、FeO と FeH_x が生成したと考えられます。

【研究の意義】

本研究の結果から、高圧下では鉄が溶けていない 1000K 程度の低温でも、水が存在すれば固体の鉄にも水素が溶け込むことが分かりました。したがって、原始地球では始源物質が集積していく初期段階で、水素はすでに鉄へと溶け込み始めていたことが示唆されます。地球核に存在する可能性がある他の軽元素は、より高温で鉄が溶融して初めて溶け込むので、まず水素が他の軽元素よりも先に鉄へと取り込まれ鉄水素化物となった後に、より高温で溶融した鉄水素化物が他の軽元素を取り込みながら中心へと沈んでいき核を形成したと考えられます。このような結果から、これまで種々の実験が行われてきた純鉄とケイ酸塩の系だけではなく、水素化した鉄とケイ酸塩間での軽元素の分配を調べるのが重要になると言えます。

これらの結論は、地球核における軽元素について、今後の研究の展開に大きな影響を与えるものです。

なお本研究は、発表者である飯塚理子が愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター在籍時に、八木健彦ら研究グループと行ったものです。

5. 発表雑誌：

雑誌名：Nature Communications (オンライン版：1月13日)

論文タイトル：Hydrogenation of iron in the early stage of Earth's evolution

著者：Riko Iizuka-Oku*, Takehiko Yagi*, Hirotada Gotou, Takuo Okuchi, Takanori

Hattori, Asami Sano-Furukawa

DOI 番号：10.1038/ncomms14096

6. 問い合わせ先：

(研究に関すること)

東京大学 大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設

特任助教 飯塚 理子、特任研究員・名誉教授 八木 健彦

TEL：03-5841-4450 E-mail：riizuka@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター

主任研究員 服部 高典

TEL：029-284-3150 E-mail：hattori.takanori@jaea.go.jp

(報道に関すること)

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、教授・広報室長 山内 薫

TEL：03-5841-0654 E-mail：kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

岡山大学広報・情報戦略室

TEL : 086-251-7292 FAX : 086-251-7294

E-mail : www-adm@adm.okayama-u.ac.jp

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

広報部 報道課長 佐藤仁昭

TEL : 03-3592-2346 E-mail : tokyo-houdouka@jaea.go.jp

J-PARCセンター

広報セクションリーダー 岡田 小枝子

TEL: 029-284-4578 E-mail: pr-section@j-parc.jp

7. 用語解説：

注1 核-マントル分離（分化）

現在の地球は地表から深部に潜るにつれて、地殻-上部マントル-下部マントル-外核-内核と、層構造をなしていますが、原始地球は始源物質が集積したまま未分化の状態、マントルと核が分かれています。その後鉄の重力沈降により核が形成され、軽いケイ酸塩を主成分とするマントルと分かれて、現在の層構造が形成されたと考えられています。

注2 GPa（ギガパスカル）

10⁹パスカル。1パスカルは約10万分の1気圧で、1GPaは約1万気圧。地球の中心は約360GPaで、最近はそのような超高压下でもX線実験は可能になっていますが、中性子実験の圧力領域はまだ限られています。

注3 鉄水素化物

鉄の結晶中、規則正しく層状に並んだ鉄の原子の間に水素が貫入して安定な状態になっている化合物です。温度圧力条件に応じて、様々な構造（相）に変化すること（＝相転移）が知られており、含まれる水素の量も温度圧力によって変わります。

注4 アンビル

高压装置の中で、超硬材料で作られた、試料を加圧する部分。先端部を細く底部を広い形状にして先端部に発生した高压を広い面積に分散させることにより、超高压を発生させます。アンビルの原義は鍛冶屋の使う「金床」です。

注5 格子体積

分子、あるいは原子が規則正しく並んで空間的に周期性を持つ構造の、1単位を結晶格子と呼びます。（例えば、食塩NaClの結晶には、Na原子とCl原子が1:1の割合で配列して、安定な状態をとっています。このNaCl結晶では、単位格子あたりにNa原子とCl原子が4個ずつ入っています。）この単位格子の体積のことを「格子体積」と言ってX線や中性子で直接測定できることから、温度圧力に伴う変化を測定して、構造の安定性を議論します。

注6 リートベルト法

粉末X線回折実験や中性子回折実験で測定した回折パターンから、構造情報を得る解析手法の一つで、考案者であるオランダの結晶学者 Hugo M. Rietveld の名にちなんで「リートベルト法」と呼ばれています。具体的には、結晶構造（結晶格子の大きさや原子の位置）に関するパラメータをモデル化して得られる仮想の回折パターンと、実際に実験データとして得られた回折パターンとを比較しながら、結晶構造やピーク形状などに関するパラメータを精密化していく作業を行っています。

注7 SEM

走査型電子顕微鏡（SEM: Scanning Electron Microscope）のことで、電子線を当てて試料の表面形状を観察する装置です。X線検出器を取り付けて元素分析を行うこともでき、マイクロ領域での試料の組成も調べることができます。

8. 添付資料：

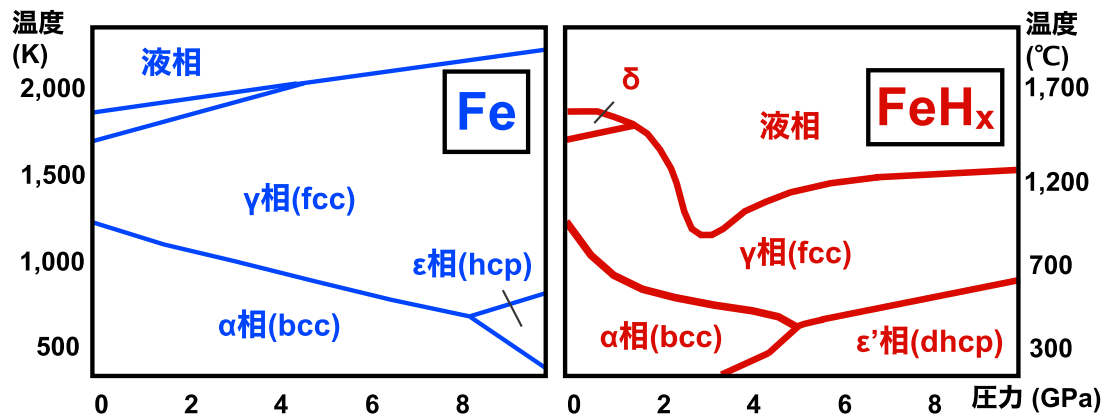


図1. 純鉄 Fe（左図）と鉄水素化物 FeH_x（右図）の温度圧力相図。鉄に水素が取り込まれると相境界および融点が大きく変化する。

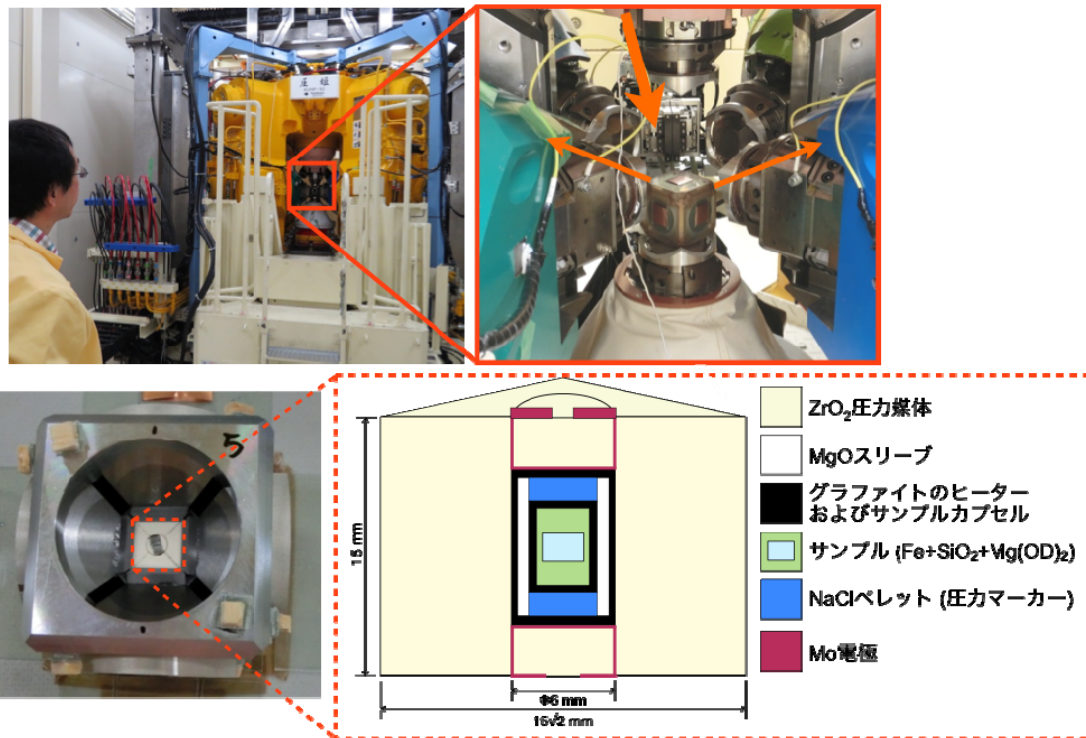


図2. J-PARC MLF の PLANET ビームラインに設置された大型6軸プレス（通称「圧姫」、左上写真）。その内部に本研究で開発した試料構成を埋め込んだ立方体の圧力媒体をセットし、6方向から等方的に加圧して圧力を発生させる（右上）。写真の奥からアンビルの隙間を通して水平に入射された中性子線が試料で回折され、90度方向に回折された中性子がアンビルの隙間を通して両側に設置された検出器で測定される。左下の写真は圧媒体とアンビルの組立て途中の様子で、圧媒体内に埋めた試料構成の断面を右下図に示す。

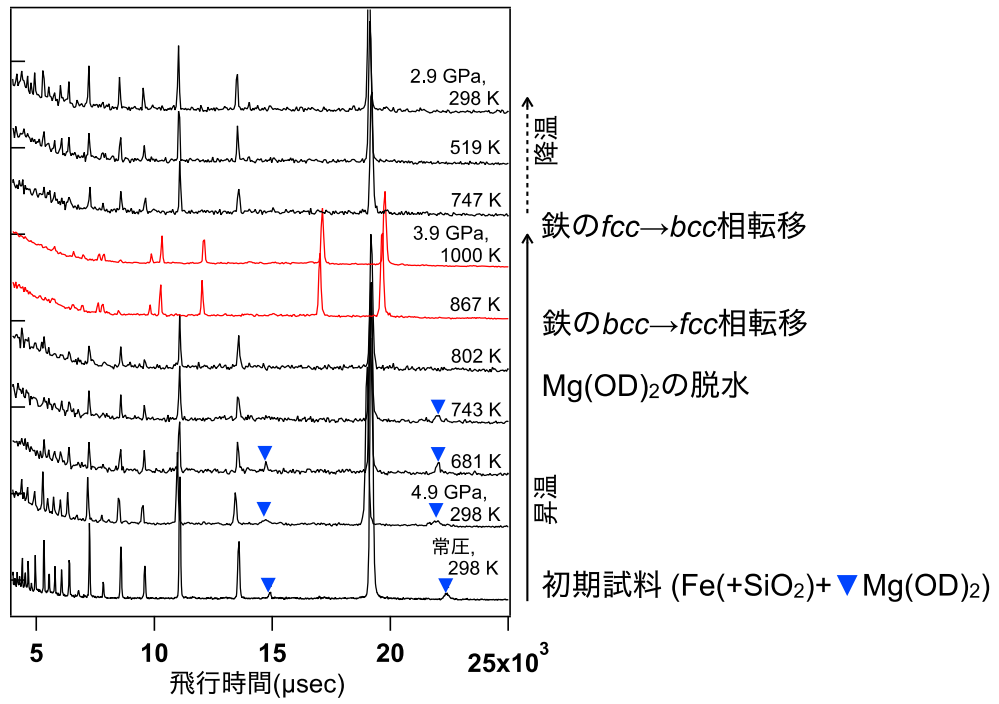


図3. 温度圧力の変化とともに含水鉱物 $\text{Mg}(\text{OD})_2$ の脱水を経て、鉄が *bcc* 相 (黒線: 298–802K) から *fcc* 相 (赤線: 867–1000K) へ相転移する様子を示す回折パターンの時間変化。

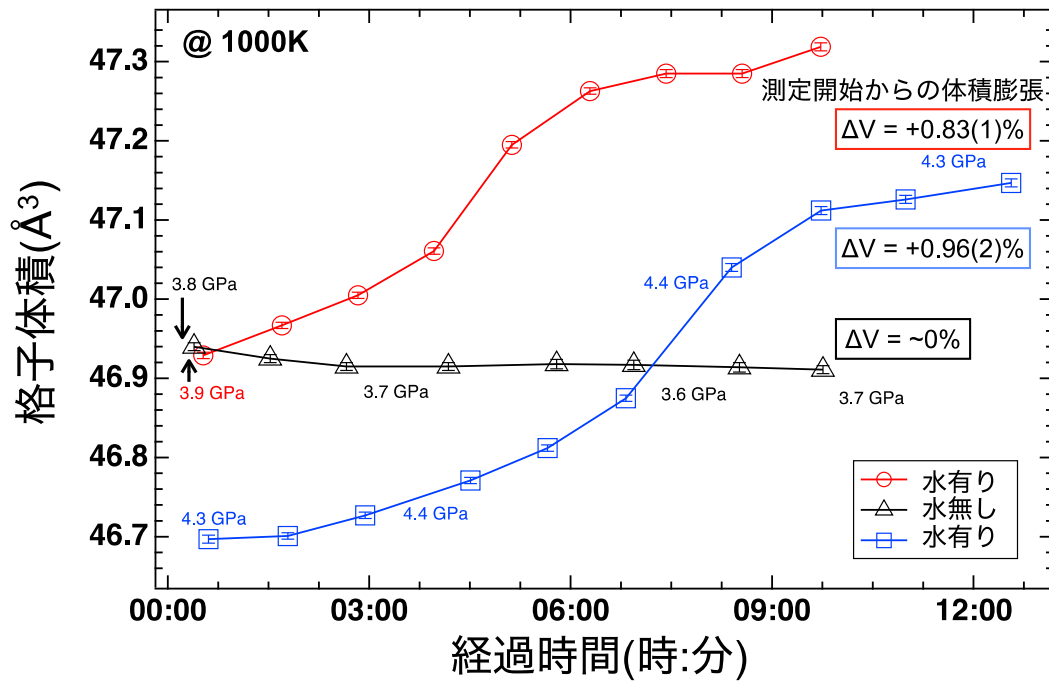


図4. 鉄の *fcc* 相の格子体積の時間変化。水を含む系では2つの実験で圧力が少し違うため格子定数が少し異なっているが、いずれの場合にも同じように体積が膨張することが確認された。一方、水を含まない系の実験では同じ時間内に有意な格子定数の変化は見られなかった。

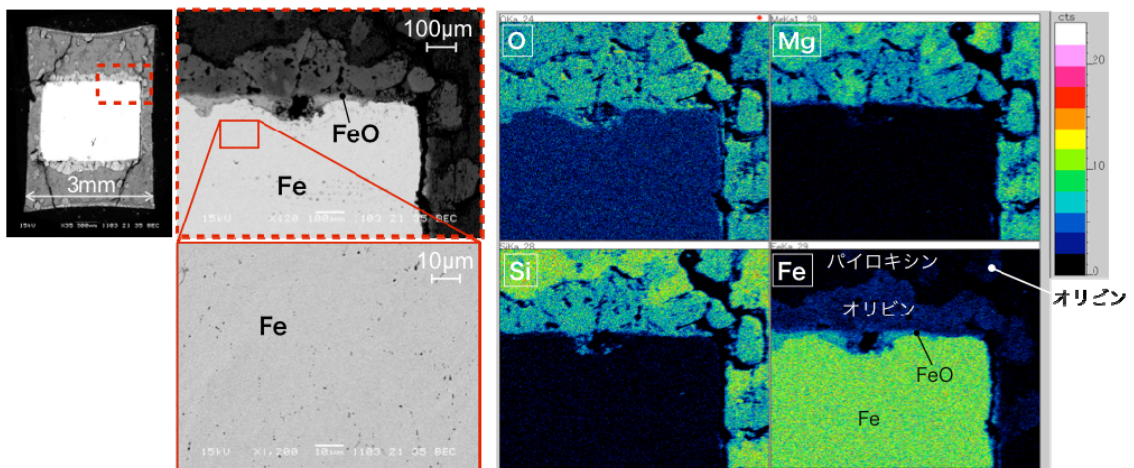


図5. 鉄-ケイ酸塩-水系の高温高压中性子実験で得られた回収試料の電子像（赤の点線枠および赤枠がそれぞれの拡大図）と SEM-EDS による元素マッピング分析の結果。鉄中には水素が抜けた後の空孔が見られる他、鉄の周りには MgO と SiO₂ が反応してオリビン(Fe, Mg)₂SiO₄ とパイロキシン MgSiO₃ が生成し、水素を含んだ鉄の周りを酸化鉄 FeO が覆っていた。