

## 長期利用課題報告 1

放射光メスバウア法と X 線粉末回折による下部マントルおよび  
核構成物質の高温高压物性の研究

東北大学大学院 理学研究科  
大谷 栄治

## Abstract

本研究（長期利用課題 2013B0104-2016A0104）では、BL10XU に導入したメスバウア分光システムと放射光粉末 X 線回折実験を用いて、高温高压下において地球核を構成する鉄・軽元素合金の相関係と磁性を明らかにした。また、下部マントルと核マントル境界におけるマグマと揮発性物質を含む鉱物の相関係と物性を明らかにした。hcp 構造の Fe-Si 合金において電子トポロジカル転移を示唆するアイソマシフトの不連続的な増加を見出した。この転移は、金星などの地球外の惑星核にも見出される可能性がある。下部マントルと核マントル境界における相関係と物性については、マグマを模擬した玄武岩質ガラスにおいて、下部マントル条件では  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  が高スピン状態であることを明らかにした。水素および炭素の地球深部での挙動を明らかにし、下部マントルと核マントル境界でのダイヤモンドの生成、水素の存在様式を明らかにした。

## 1. はじめに

地球中心領域は地球科学のフロンティアである。この領域は、地球核、核マントル境界、下部マントルからなる。この課題では、この地球中心部を構成する物質の物性を高温高压 X 線粉末回折実験と放射光メスバウア分光測定を用いて明らかにすることを目的とした。特に、地球核は金属鉄とともに軽元素を含む。この課題では、鉄軽元素系、特に Fe-Si 合金の相転移、磁性転移とそれらの物性への影響を明らかにすることを目指した。また、下部マントルにはプレートの沈み込みによって炭素や水素などの軽元素物質が核マントル境界にまで輸送される。核マントル境界では、比重の大きなマグマが存在する可能性も指摘されている。この課題においては、下部マントルの高温高压下における水素・炭素などの揮発物質の挙動の解明、下部マントルにおける重いマグマのモデルとして、玄武岩組成のガラスのスピン状態の解明を目指した。以下にこれらの実験の詳細をまとめる。

## 2. 実験の方法・技術開発

この課題では、高温高压 X 線回折実験においては、両面レーザー加熱式ダイヤモンドアンビル高压装置

を使用している。この装置を用いて、地球核の圧力 135 GPa 以上、3000 K を超える超高压の発生が可能になっている。

さらに、この課題では、BL10XU に新たに導入したエネルギー領域放射光  $^{57}\text{Fe}$  メスバウア分光を用いて、高温高压下での鉄化合物や金属鉄合金のスピン状態、磁性を明らかにした。高温の発生には、バセット型外熱高压装置を用いて、約 10 GPa において、1000 K までの高温高压において、高温高压メスバウア分光測定が可能である。

## 3. 地球・惑星核の相平衡・状態方程式と磁性

## (1) Fe-Si 合金 (hcp 構造) の電子トポロジカル転移:

hcp 構造をもつ Fe-2.8 wt% 合金、Fe-6.1 wt% Si 合金に対して、常温で 60 GPa までの条件でメスバウア分光測定を行い、アイソマシフトの圧力依存性、状態方程式の決定、格子定数比  $c/a$  の精密測定を行った。出発物質は  $^{57}\text{Fe}$  と Si の合金である。図 1a に hcp Fe-2.8 wt% Si 合金の高压下での非磁性を示す hcp 相のメスバウアスペクトルを示す。図 1b に示すように、これらの合金において、高压下においてアイソマシフトの不連続が確認され、hcp 構造の Fe および FeNi 合金で報告<sup>1)</sup>されている電子トポロジカル

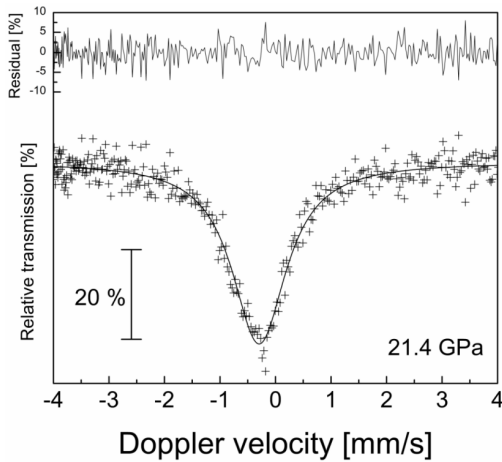


図 1a 21.4 GPa における hcpFe-2.8 wt%Si のメスバウアスペクトル。

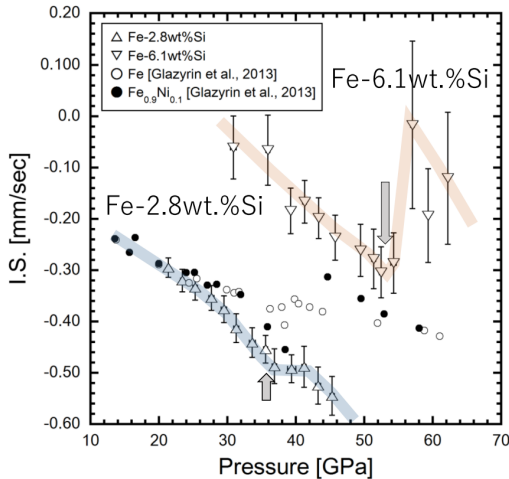


図 1b Fe-Si 合金の常温高圧下におけるアイソマシフト (I.S.) の不連続 (矢印)。Si 量の増加とともに、不連続は高圧側に移動する。

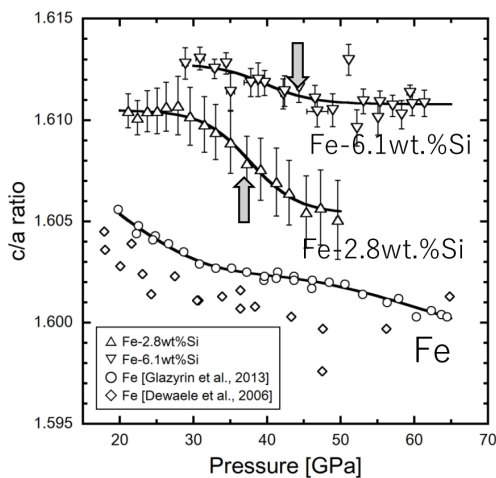


図 1c hcpFe および hcpFe-Si 合金の格子定数比  $c/a$  の圧力変化。アイソマシフトのキंकとともに  $c/a$  も変化する。

転移の存在が Fe-Si 合金にも示唆される。hcp 構造をもつ純鉄、Fe-2.8 wt%、Fe-6.1 wt% におけるアイソマシフトの不連続は、Si の増加とともに高圧側にシフトする。図 1c に示すように、このアイソマシフトの不連続とともに、格子定数比  $c/a$  にもキंकが認められる。この  $c/a$  のキंकは、高温では高圧側にシフトし、正の勾配をもつことが報告されている<sup>[2]</sup>。したがって、電子トポロジカル転移は、正の勾配をもち、地球や金星の核の条件においても起こる可能性がある。したがって、今後、この系における高温高圧での、メスバウア測定によって、惑星内部条件でのアイソマシフトのジャンプの有無を確認することが必要である。

## (2) Fe-Si 合金の高温高圧における磁性の変化と構造相転移：

Fe-Si 合金は、地球惑星核の候補物質であるとともに、太陽系の衛星や隕石母天体の核を構成する物質である。したがって、高温高圧でのこの合金の結晶構造や磁性は、これらの天体の核の性質を解明するために重要である。本研究では Fe-Si 合金の bcc-fcc 構造相転移と強磁性から非磁性への磁気転移との関係を明らかにした。Fe-2.8 wt%Si および Fe-7.5 wt%Si の 2 つの鉄ケイ素合金に対して、それぞれ 7 GPa、10 GPa において 900 K の高温までのメスバウア分光測定および高温高圧 X 線回折実験を行った。これら 2 種類の合金に対して、bcc から fcc への構造

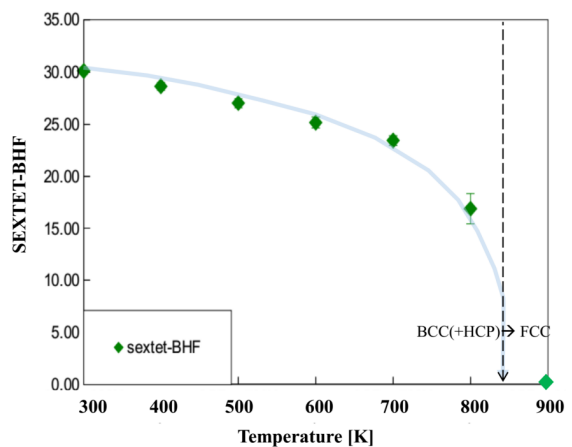


図 2 9 GPa における Fe-7.5 wt%Si の内部磁場強度 (Sextet-BHF) の温度変化。850 K で強磁性の BCC 構造から非磁性の FCC 構造に相転移する。

相転移にもなって、磁気特性が強磁性から非磁性に変化することが明らかになった (図 2)。すなわち今回実験に使用した 2.8 wt% 以上の Fe-Si 合金においては、7~9 GPa 圧力においては bccFe に見られるような非磁性の bcc 構造相は存在せず、キュリー点は存在しない。

#### 4. 下部マントル・核マントル境界領域の物質研究

##### (1) 高圧下における玄武岩ガラスの鉄のスピンの状態:

$^{57}\text{Fe}$  を加えた玄武岩組成のガラスの鉄のメスバウアスペクトルを室温で常圧から核マントル境界に近い 126 GPa までの圧力下で測定した (図 3)。これまでの実験では、下部マントル条件で、玄武岩組成のマグマ (ガラス) 中の  $\text{Fe}^{2+}$  が高スピンから低スピンの状態に変化し、これによって  $\text{Fe}^{2+}$  に富んだマグマが生じると考えられていたが、今回の実験結果、下部マントル全域にわたるすべての圧力において、メスバウアスペクトルは高スピン状態の  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の 2 成分で説明することができることが明らかになった。また、圧力の増加とともに、四重極分裂 (QS) 値が増加し、110~126 GPa では明瞭な増加傾向を示し、 $\text{Fe}^{2+}$  の多面体に変形していることを示唆している。そして、 $\text{Fe}^{2+}$  は Jahn-Teller 効果によって歪んだ多面体においてより安定になり、共存するブリッジマナイト相よりも  $\text{Fe}^{2+}$  に富むことが予想される。すなわち、下部マントル条件において、メルトにより  $\text{Fe}^{2+}$  が濃集するという融解実験結果は、 $\text{Fe}^{2+}$  のスピン転移によるのではなく、 $\text{Fe}^{2+}$  の多面体の変形にともなう Jahn-Teller 効果による可能性がある<sup>[9]</sup>。

##### (2) 下部マントルおよび核マントル境界における炭素の挙動: 地球深部起源ダイヤモンド

地球において重要な揮発性元素の一つ、炭素の下部マントルにおける挙動を解明するために、 $\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$  系の相平衡実験、 $\text{MgCO}_3$  の相転移の様式を地球の下部マントルの条件において、高温高压 X 線回折実験によって解明した。図 4a に  $\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$  系の相関係を示す。この図から明らかなように 80 GPa (深さ 1,700 km 相当) を超える下部マントルにおいては、マントルの地温勾配にそって、ダイヤモンドが生成することが明らかになった。この結果によって、プレートの沈み込みにともなう下部マント

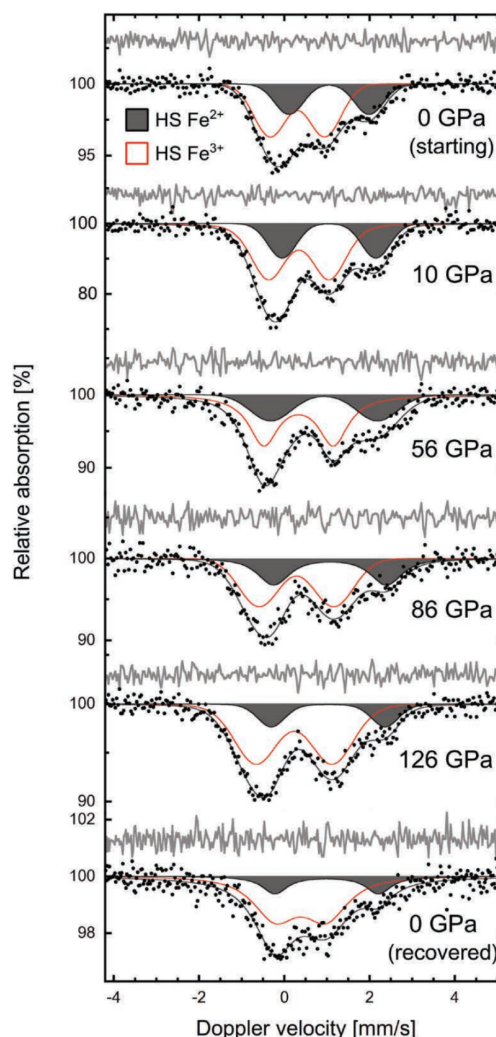


図 3 玄武岩 (MORB) ガラスのメスバウアスペクトルの圧力変化。スペクトルは高スピン  $\text{Fe}^{2+}$  (灰色網掛け) と高スピン  $\text{Fe}^{3+}$  (赤線) の 2 成分で説明できる。

ルの深部においてもダイヤモンドが生成されることが明らかになった (図 4b)<sup>[4]</sup>。さらに、 $\text{MgCO}_3$  においては、80~95 GPa、2000~2500 K の条件で空間群  $P\bar{1}$  相、95 GPa 以上で空間群  $C2/m$  の  $\text{MgCO}_3\text{II}$  相が安定に存在することが明らかになり、 $\text{MgCO}_3\text{II}$  相の状態方程式を決定した。

##### (3) 下部マントルと核マントル境界における水素の挙動: 含水鉱物 $\delta$ 相-H 相固溶体と 10 Å 相の安定領域

水素はプレートの沈み込みにともなう含水鉱物中の水酸基として下部マントルに運ばれる。本研究においては、水素を深部マントルに輸送する重要な

役割を担う含水鉱物 10 Å 相、下部マントル条件で安定に存在する含水鉱物 δ 相-H 相固溶体 (MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-AlO<sub>2</sub>H solid solution) について、これらの安定領域を明らかにした。

10 Å 相は、上部マントルの水素をマントル遷移層と下部マントルに輸送するために重要な含水相である。

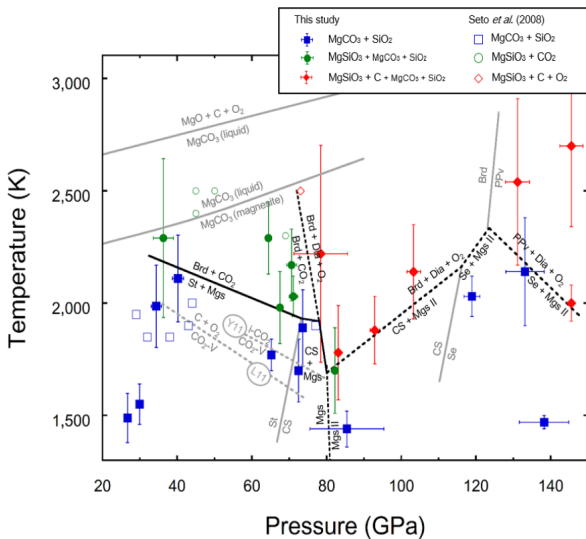


図 4a MgCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の相関係。下部マントル深部の温度圧力条件 (80 GPa 以上、2000 K 以上) ではダイヤモンドが安定に存在する。また、MgCO<sub>3</sub> の高圧相マグネサイト II が安定である。

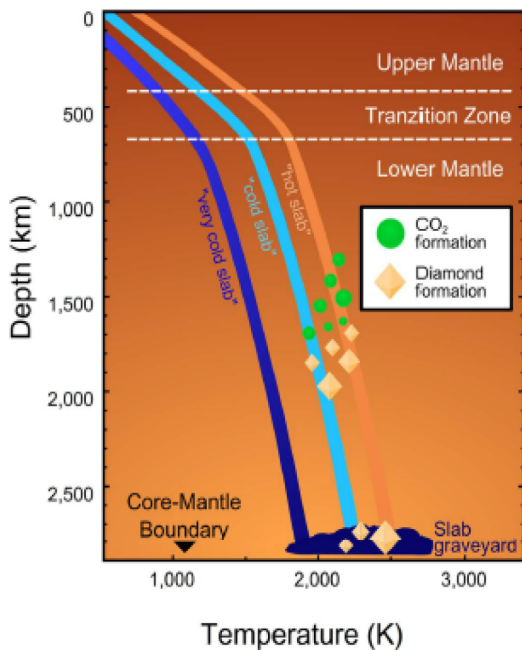


図 4b 下部マントル (1,700 km~2,000 km) および核マントル境界において、ダイヤモンドが生成する。

る。本研究では 5~10 GPa、500~1000 K の条件で、外熱式ダイヤモンドアンビル高圧装置と高温高压 X 線その場観察実験を用いて、この相の安定領域を決定した。そして、この相がマントル深部に水素を輸送することができること、また、この相とともに含水ペロブスカイト相 MgSi(OH)<sub>6</sub> も水素の輸送に寄与することを明らかにした<sup>[5]</sup>。含水鉱物 δ 相-H 相 (AlO<sub>2</sub>H-MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) 固溶体は、下部マントルの最も有力な高圧含水鉱物である。しかしながら、この相の安定領域は、単純なモデル系での実験が行われているに過ぎない。本研究では実際のマントルを構成するカンラン岩 (Peridotite-1 wt%H<sub>2</sub>O) 組成や海洋底玄武岩 (MORB-5 wt%H<sub>2</sub>O) 組成に対して、この含水鉱物が安定に存在するか否かを明らかにした。

図 5 に含水鉱物 δ 相-H 相固溶体の安定領域を示す。この図に示すようにカンラン岩においては、この相は 60 GPa まで安定に存在する。また、沈み込むプレートを構成する海洋底玄武岩においては、さらに下部マントル深部にまでこの相が安定に存在し、水素を核マントル境界に輸送することが明らかになった。

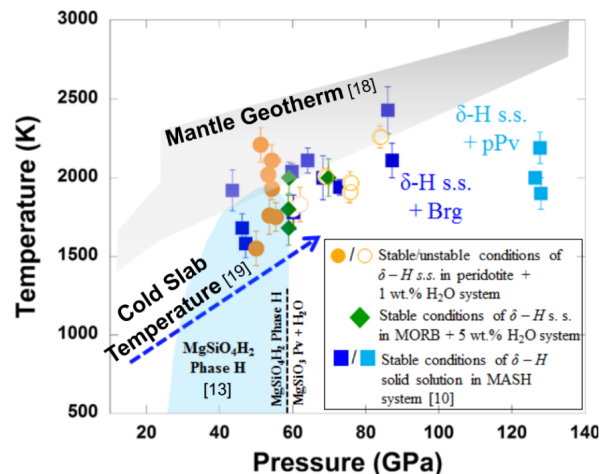


図 5 マントルカンラン岩組成、沈み込むプレートを構成する玄武岩 (MORB) 組成における含水 δ-H 相固溶体 (AlO<sub>2</sub>H-MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) の安定領域。

謝辞

本報告の成果は、日本学術振興会 (JSPS) 基盤研究 (S) 15H05748「地球核の最適モデルの創出」による支援によって、SPring-8 BL10XU を用いた長期利用課題 (課題番号 2013B0104-2016A0104) で得られたものである。

参考文献

- [ 1 ] K. Glazyrin, L. V. Pourovskii, L. Dubrovinsky *et al.*:  
*Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 117206.
- [ 2 ] S. Ono: *Solid State Commu.* **203** (2015) 1-4.
- [ 3 ] F. Maeda, S. Kamada, E. Ohtani, N. Hirao, T. Mitsui *et al.*: *Amer. Mineral.*, in press.
- [ 4 ] F. Maeda, E. Ohtani, S. Kamada *et al.*: *Scientific Reports*  
**7** (2017) 40602. DOI: 10.1038/srep40602
- [ 5 ] S. V. Rashchenko, A. Y. Likhacheva, S. V. Goryainov *et al.*: *Amer. Mineral.* **101** (2016) 431-436. DOI:  
10.2138/am-2016-5356

大谷 荣治 OHTANI Eiji

東北大学大学院 理学研究科

〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

TEL : 022-795-6662

e-mail : ohtani@m.tohoku.ac.jp