

放射光と中性子がつなぐ地球惑星深部における水素の物質科学

鍵 裕之

東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

小松一生

東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

飯塚理子

東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1



地球深部のマントル・核を構成する物質には無視できない量の水素が取り込まれ、地球内部物性に大きな影響をもたらしている可能性がある。また、氷天体内部の物質構成は未知なことが多く、その理解には氷-塩系の相関係と塩水和物の構造を解明する必要がある。本稿では放射光とパルス中性子を用いた高圧下での地球惑星深部における水素の物質科学について研究の背景と現状を概説する。

1. はじめに

水素は太陽系で最も豊富に存在する普遍的な元素である。水素は電子数1の最も簡単な元素でありながら、陽イオンから陰イオン、そして多様な結合ネットワークを組むことができるという特徴をもつ。水が水分子という単純な3原子分子の結晶であるにもかかわらず18種類もの多型を持つのは、水分子が多様な水素結合のネットワークを組むことができるからである。水素が水素分子や水分子だけでなく、水酸化物、水素化物、水和物など多様な化学形態をとることは物質科学としての重要性だけでなく、本稿で紹介するように地球内部や惑星内部を構成する物質の構造や物性を理解する上でも重要な研究課題をもたらしている。

地球は表面の7割以上を海で覆われた水の惑星であるが、地球内部はどうだろうか？地球は地表から地球深部に向かって地殻、マントル（上部マントル、マントル遷移層、下部マントル）、核（外核、内核）と呼ばれる層構造をもつ。地殻とマントルは主にケイ酸塩鉱物、核は主に鉄でできており、熔融状態の外核を除けば地球内部は固体状態である。地球の原材料と考えられる始源的隕石には2 wt.%程度の水が含まれているが、海水の量から見積もられる現在の地球の含水量はそれと比べて2桁も低い。原始地球が形成される過程では、微惑星が衝突合体を繰り返して集積して次第に大きくなり、衝突エネルギーと重力エネルギーが解放されることでその内部の温度が上昇していった。やがて地球内部は融け始め、地球のかなりの部分が融解したマグマオーシャンの中で密度の高い鉄が分離して深部へと沈み込んで核とマントルが分化した。この過程で揮発性の高い水は宇宙空間に飛散し、地球内部の水は大部

分が失われたと長く信じられていた。実際にマントルから地表に上がってきた岩石（マントル捕獲岩と呼ばれる）を分析すると、水の含有量はせいぜい数 ppm から数十 ppm 程度で、地球内部は地表とは対照的な乾燥状態にあることがわかる。しかし1990年代に盛んに行われた高温高圧実験によって、マントルを構成する鉱物の結晶構造中に数 wt.%にも及ぶ水が OH⁻ イオンとして取り込まれることがわかり、現在でも海洋に匹敵する多量の水が地球深部に残されているのではないかと考えられるようになった¹⁾。高温高圧実験によってマントルに多量の水が残存する可能性が指摘されたものの、直接的な物証は示されることはなかった。このような状況が20年近く続いていたが、2014年に画期的な発見が発表された。天然ダイヤモンドの中に2 wt.%の水を OH⁻ イオンとして取り込んでいるリングウッドイト（ringwoodite, Mg₂SiO₄）の包有物が発見され、深さ500 km 程度のマントル遷移層に水が存在する直接的な物証として注目された²⁾。また、2018年になって下部マントル由来の天然ダイヤモンドに高圧相である氷 VII 相が発見され、下部マントルにも水が存在した可能性が指摘された³⁾。高温高圧実験によってマントル中の水の存在の可能性が指摘されてから20年を経て、天然試料からその証拠が示されたことになる。

核に着目しよう。核の密度は、純粋な鉄に比べて外核で10%、内核で4%程度低いことが地震波速度の観測からわかっており、核には何らかの軽元素が溶け込んでいることは間違いない⁴⁾。軽元素の候補として鉄との化学的親和性が高い Si, S, C, O, H などが挙げられているが、実際にどの元素がどの程度溶けているかはまだ明らかではない。水素は太陽系の中で最も存在度が高く、地球にも豊富に存在

している。最も軽い元素である水素が鉄に固溶した場合に、微量でもその密度低下の効果は絶大であると予想され、マントルと同様に核にも水素が存在している可能性は高い。しかし、核を構成する物質が地球表層にもたらされることはないので、天然試料からの直接的な物証を得ることは不可能で、さまざまな観測や実験によって核の軽元素については明らかになっていくことが期待される。

惑星内部に目を転じよう。太陽系の外惑星や衛星には氷を主体とする天体がある。氷天体の内部はまさに高圧の極限状態を実現した実験室とも言える。近年、探査機ガリレオやカッシーニの観測などから、木星の衛星エウロパやエンケラドスの表面の主要構成物質が氷やアルカリハライドなどの塩であることが明らかになってきた^{5,6)}。さらにそれら氷衛星の内部には高温高圧の塩水からなる液体の水の存在も示唆されており、地球外生命の可能性も議論されている^{7,8)}。このように氷と塩との高圧下での反応の重要性が認識されてはいるものの、高圧下における氷-塩系物質の融解曲線、密度、相関係、結晶構造などの基礎的な物理化学的性質に関する研究は驚くほど少なく、ほとんど何もわかっていないと言っても過言ではない。その理由は、氷の結晶構造中の水素原子位置を決定できる実質的に唯一の手法である中性子回折の高圧下での実験が困難であったという技術的な点によるところが大きい。

本稿では我々の研究グループでの研究を中心として、放射光とパルス中性子を併用して地球・惑星内部に関連した水素の物質科学的研究について紹介したい。

2. 地球内部物性における含水相の重要性

低分子量にもかかわらず水(H₂O)は沸点・融点が高く、熱容量が大きいなどと言った特異な性質をもつが、それが水分子間の水素結合によるものであることは言うまでもないだろう。同様にマントルを構成するケイ酸塩鉱物に取り込まれているOH⁻イオンも、鉱物の結晶構造中で水素結合を形成し、特に地球深部に相当する高圧条件では他の結合とは異なる挙動を示す。そのため結晶構造中に水素(OH⁻イオン)を含む鉱物は、その圧縮挙動や弾性的性質、変形機構に大きな変化が起こりうるため、地震波伝搬速度やマントル対流の挙動に水はきわめて大きな影響を及ぼす。したがってマントルを構成する鉱物中に取り込まれた水素が形成する水素結合の圧力応答を精密に観察することは、地球内部物性の理解を進めるための基礎的な情報を与えてくれる。天然ダイヤモンド中に水を含んだリングウダイトが包有物として見つかったことは先に述べたが、これまで水素結合の圧力応答に関する研究は含水鉱物のモデル化合物である金属水酸化物やマントル内に存在が予想されるマグネシウムケイ酸塩の含水相やアルミニウム水酸化物などを対象に行われてきた^{9,10)}。

物質に圧力をかけていくと原子間距離が縮まり、水素結

合の距離も減少していく。そしてついには水素原子の位置が二つの酸素原子の中心に位置し、酸素-水素間の共有結合と酸素…水素間の水素結合が等価な状態になる。このような状態を水素結合の対称化という (Fig. 1)。水素結合の対称化は2つの極小ポテンシャル曲線によって説明ができる。加圧に伴いポテンシャル曲線はブロード化し、水素結合が強まると二つの極小点のエネルギーが等しくなり、互いのエネルギー障壁が小さくなることによって、二つの極小ポテンシャルにおける存在確率が等しい disorder 状態になる。さらに高い圧力では二つの極小転換のエネルギー障壁がなくなり、ポテンシャル曲線は鍋底状になる。さらに高圧状態になるとポテンシャルの底の形状が一つの極小状態になり、水素結合の対称化が起こると考えられている (Fig. 2)。高圧下での赤外吸収スペクトルの測定から氷の水素結合の対称化が報告されている。氷は高圧相のVII相から62.1 GPaで水素結合が対称化したX相に変化する¹¹⁾。

水素結合の圧力応答は、地球深部に存在しうる含水物質の構造と物性を議論する上でも重要な視点となっている。プレート運動に伴うプレートの沈み込みによって、地球深部に水素をもたらしうる物質の一つとして、アルミニウム酸化水酸化物(δ -AlOOH)が挙げられる。下部マントルの温度圧力まで安定である δ -AlOOHはAlを中心としたAlO₆八面体が頂点を共有した構造をもち、酸素原子間に水素が配置している (Fig. 3)。第一原理計算によって、 δ -AlOOHは28 GPaで水素結合の対称化が起こり、それにとともに非圧縮率が約20%増加し δ -AlOOHは下部マント

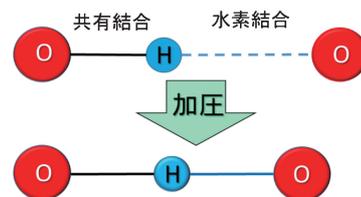


Fig. 1 (Color online) Symmetrization of hydrogen bonding under high pressure.

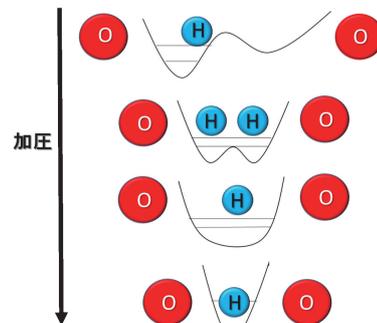


Fig. 2 (Color online) Change in potential curve of hydrogen bonding with increasing pressure.

ルの圧力条件で硬くなると予測された¹²⁾。我々はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の PF-18C ビームラインにおける高圧下 X 線回折測定によって δ -AlOOH の圧縮挙動を調べたところ、 a 軸と b 軸が 10 GPa 以上で圧縮されにくくなる現象 (stiffening) を発見した¹³⁾。重水素で置換された δ -AlOOD を対象として同様の実験を行ったところ stiffening はやや高圧側の 12 GPa で観測された。Stiffening の圧力に水素の同位体効果があること、そして δ -AlOOH の水素結合が ab 面内に配向していることから、ここで観察された現象は水素結合に関係したものであると考えられる。最近になって、高圧下での δ -AlOOH の中性子回折実験が行われ、18.1 GPa で水素結合の対称化が観測された¹⁴⁾。 δ -AlOOH は上部マントルから下部マントルにかけての広い温度圧力条件で安定に存在しうる高圧含水相であるが、実際に天然試料で観察されたわけではない。これまで水素結合の対称化は室温条件での高圧実験で観測されており、実際のマントルの高温高圧条件で stiffening、そして水素結合の対称化を観測することも今後の研究課題となるであろう。

最近、我々は δ -AlOOH の多形である boehmite の高圧下での挙動で興味深い現象を見いだした¹⁵⁾。Boehmite は常温常圧条件で安定で、Fig. 4 に示すように AlO_6 八面体が稜共有した層の間に水素原子が配置する層状鉱物である。Boehmite の高圧下での粉末 X 線回折測定を KEK の PF-

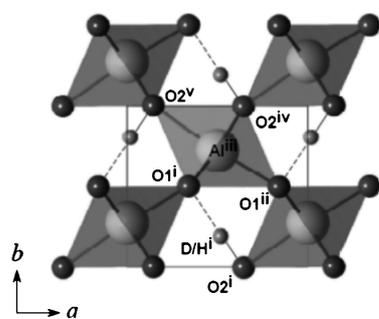


Fig. 3 Crystal structure of δ -AlOOH¹³⁾.

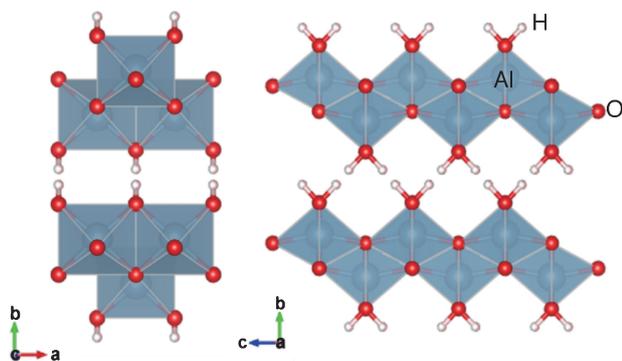


Fig. 4 (Color online) Crystal structure of boehmite.

BL18C で行ったところ、 hkl ($h \neq 0$) 反射が加圧とともにブロードニングし、約 25 GPa で消滅する現象が見いだされた。この現象は boehmite の層がずれる積層不整によって説明できる。雲母や粘土鉱物などの層状水酸化物は地球内部に沈み込むプレートの比較的浅部において主要な含水鉱物である。層状水酸化物の高圧下での挙動は、地球のプレート運動に伴う岩石の破壊や断層の滑り、すなわち地震発生メカニズムにも関与している可能性がある。今後は層の間をつなぐ水素結合に注目し、高圧下での中性子回折実験から水素結合の切断—再結合を伴う変化などを観測することが研究課題になるであろう。

3. 新規塩化マグネシウム高圧相の構造決定

これまで高圧下で氷-塩系物質の構造決定を妨げていた原因は、主に以下の 2 点であると考えられる。第一に、水中の水素位置を決定できる実質的に唯一の方法である中性子回折の高圧下での実験が困難であったことである。しかし、この問題は近年の大強度中性子施設の完成によって大きく改善されている。第二の原因は、高圧下で生成されるほとんどの氷-塩系物質が、良質な単結晶でも良質な粉末 (ランダムな方位を持つ微小単結晶の集合体) のいずれでもないことである。得られた結晶の中からはきれいな単結晶を選ぶことや、逆に試料をすり潰して粉末にすることは、高圧実験の特性上不可能である。これが精密な回折強度の測定を困難にし、ひいては未知結晶の構造決定を困難にしている。したがって、良質な単結晶、あるいは良質な粉末を得ることが、高圧下における氷-塩系物質の研究の出発点になるのである。

最近我々は、塩化マグネシウム水和物の新規高圧相について、低温でアモルファス状態から結晶化させることにより、アモルファスから高圧相結晶への固体-固体相転移を利用して、良質な粉末試料を合成し、さらに、この粉末試料の放射光 X 線・中性子回折パターンからこの高圧相の結晶構造を水素位置も含めて決定することに成功した¹⁶⁾。X 線回折と中性子回折は、いずれも量子ビームの回折という点では共通するが、高圧実験という観点からは要求される実験技術が大きく異なる。ここでは、新規塩化マグネシウム水和物の構造解析の研究例について、両者の実験技術・解析方法の違いに着目しながら紹介したい。

塩化マグネシウム水和物には数多くの種類の結晶相が存在する。その水和数を n ($MgCl_2 \cdot nH_2O$, 以降、この組成を持つ水和物を n 水和物と書く) とすると、常圧下でも、 $n=1, 2, 4, 6, 8, 12$ の 6 種類もの水和物がある。6 水和物は bischofite (ビショフ石) という鉱物名がついているように、天然にも存在し、水素位置についても単結晶中性子回折法により詳細に調べられている¹⁷⁾。しかし、 $n=6$ 以外の水和物については、水素位置まで含めた構造解析がなされたのは比較的最近のことである¹⁸⁻²⁰⁾。

我々の実験では、 $\text{MgCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 25$ のモル比で調整した水溶液を出発試料として用いた。中性子回折実験には、軽水素からの非干渉性散乱によるバックグラウンドの上昇を抑えるため、 $\text{MgCl}_2 : \text{D}_2\text{O} = 1 : 25$ となる水溶液を用いた。重水素化した水溶液を得るためには、軽水素からなる6水和物を重水に溶解させ、加熱して再結晶させるという操作を4,5回繰り返した。塩化マグネシウム水溶液は、この程度のモル比で最も凝固点(融点)が低くなり、常圧で徐冷すると結晶化せずにガラス化させることができる。100 K まで冷却した後に、そのまま100 K で加圧しても少なくとも4 GPa 程度までは結晶化することなくアモルファス状態を保っている。その後、低温高圧状態から、高圧をかけたまま温度を上昇させていくと、後述するように270 K 付近から結晶化が始まる。このようにアモルファス状態を介して結晶化した試料は、固体中の拡散速度が遅いため、核形成した後に結晶成長が進まず、微小結晶の集合体となる。さらにアモルファス中のいたるところでランダムに核形成が進むため、その結晶方位もランダムとなり、回折実験にとって理想的な粉末試料となる。

X線回折測定はKEKのPF-18Cにて行った(Fig. 5a)。X線回折はイメージングプレートで2次元の画像として得られ、これをデバイリングに沿って一次元化する²¹⁾。高圧発生には、ベリリウム銅製のDACを用い、セル全体を4 K GM 冷凍機のコールドヘッドに銅製の治具で接続し、コールドヘッドに巻いた電熱線の電力を制御することで温度の調整を行っている。一方、圧力の調整は、金属製のメンブレンをヘリウムガスによって膨張させ、この力をDACのピストンに伝えることで実現している。高圧セル全体を温調するというシンプルな方法が可能なのは、

DACが手のひらにのるほど小型であるからである。さらに言えば、セルの小型化が可能であるのは、数10 μm 程度の微小試料からでも十分なX線回折強度が得られるという放射光の特徴のためである。本手法は、低温高圧X線回折実験としては標準的な手法であり、様々な放射光施設で同様の装置が稼働している。

出発試料となる塩化マグネシウム水溶液をDACに封入し、100 K まで徐冷してガラス化させたのちに100 K で4 GPa 付近まで加圧し、さらに4 GPa から昇温していくと、260 K 付近でブロードなアモルファス由来のピークが分裂しはじめ、285 K で未知の水和物と氷の高圧相である氷VII相が出現した(Fig. 6a)。この未知水和物については、最近になって構造解析に成功したが、詳細は改めて報告することにしたい。この未知水和物-氷混合相を、さらに300 K まで昇温すると別の未知水和物と氷VII相に相転移

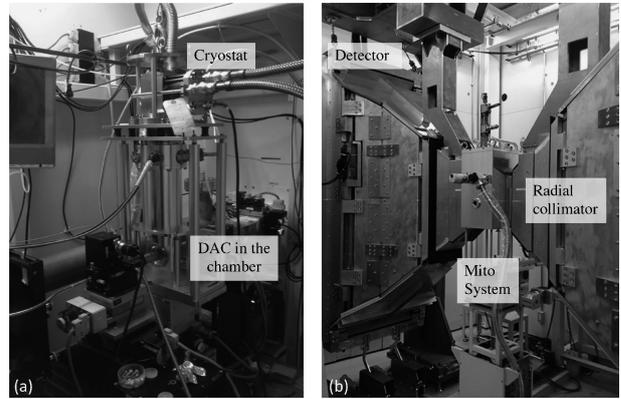


Fig. 5 Photos of (a) 4 K GM cryostat in PF-18C, PF, KEK and (b) Mito system in BL-11 (PLANET), MLF, J-PARC.

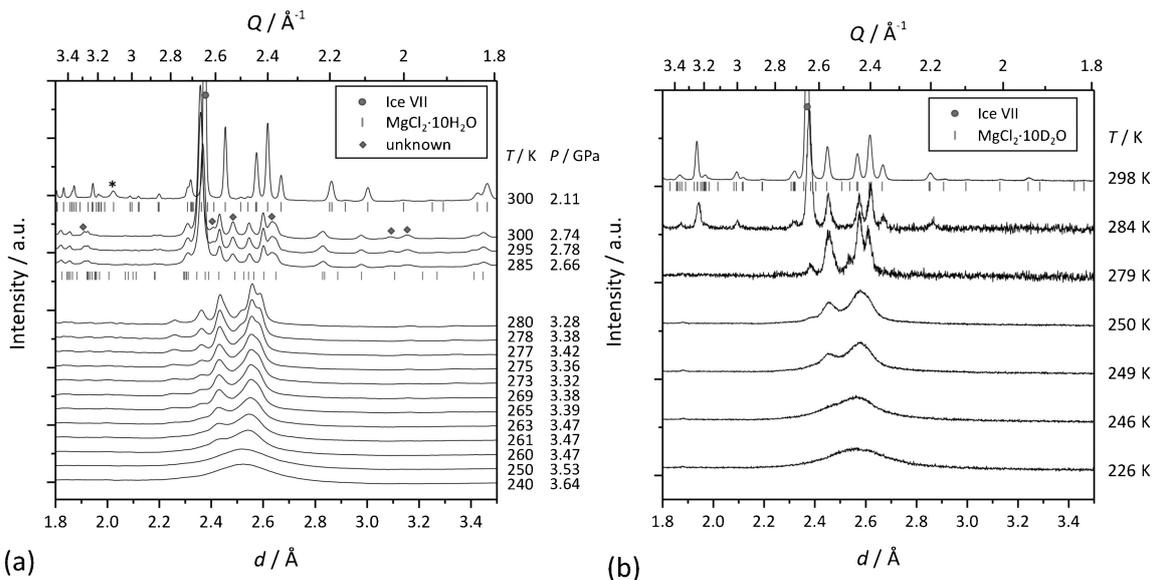


Fig. 6 Sequential (a) X-ray and (b) neutron diffraction patterns under pressure, showing crystallization of newly discovered $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (or its deuterated form in (b)) from amorphous state.

した。このときのイメージングプレートで観察されたX線回折像を Fig. 7 に示す。全周にわたって切れ目やスポットのないデバイリングが見られ、試料が良質な粉末であることが一目でわかる。得られた一次元回折パターンを、富安²²⁾によって最近開発された Conograph というソフトウェアを用いて解析したところ単斜晶系の単位格子で指数付けできることが分かった。この単位格子に基づいて、GSAS/EXPGUI^{23,24)}を用いて Le Bail 法による構造因子(の絶対値)の推定を行い、得られた構造因子から SUPERFLIP²⁵⁾を用いた Charge Flipping 法で初期モデルを導出することに成功した。その結果、この未知水和物は常圧では存在しなかった10水和物であることが明らかになった。結晶構造の詳細はここでは省略するが、構造決定に至る成功のポイントは、最初の指数付けであった。Conograph 以外の指数付けソフトウェアでは、正解以外にも誤った単位格子の候補が無数に表示され、判断に苦慮した。高圧下で得られた回折パターンは、高圧セルの形状の制約から、回折角 2θ が最大でも 40° 程度しかとれないため、必然的に得られるピークの d 値に比較的大きな観測誤差が含まれる。Conograph では、ピーク位置の観測誤差に対するロバストネスに強みがあるらしく、このことが高圧下で得られた回折パターンの解析にも有効であったと思われる。

水素原子位置の決定のための中性子回折測定は J-PARC MLF の高圧実験線用ビームライン BL-11 (PLANET) にて行った (Fig. 5b)。X線回折とは異なり中性子回折では、J-PARC のような大強度中性子施設でも、少なくとも数 mm^3 程度の試料体積が必要となる。このような試料に GPa オーダーの圧力を発生させるために、高圧セル本体のサイズも 100 mm 以上になってしまう。高圧中性子回折の用途で汎用的に用いられているパリ-エジンバラプレスは、30 cm 程度の比較的小型なプレスながら最大 200 トンもの荷重を発生させることができる。しかし小型とはいえ、DAC のようには簡便に温度調整することができない。筆者らは Mito system と呼ばれ

る中性子回折用温度圧力調整システムを開発し、従来よりもはるかに容易に温度圧力調整が可能になった。Mito system の詳細については既報^{26,27)}を参照していただきたいが、要点は、1) 素材や形状を最適化した断熱材を用い、冷却する容量をできるだけ小さくしたうえで、2) 液体窒素が気化した窒素ガスの流量をマスフローコントローラーによって精密に調整することで、大きな高圧セルでも迅速・精密な温度調整が可能になったことである。

重水素化した塩化マグネシウム水溶液を出発試料として、Mito system に封入し、常圧付近で冷却し、ガラス化させたのちに高圧下で昇温して結晶化させるという温度圧力パスを経ながら、中性子回折測定を行ったところ、X線回折の結果にはほぼ対応する中性子回折パターンが得られた (Fig. 6b)。最終的に、2.3 GPa, 298 K で得られた結晶相の回折パターンは、X線回折で構造決定した10水和物と氷 VII 相の混合相で説明できることが分かった。X線回折からは水素原子の位置は明らかになっていなかったが、得られた中性子回折パターンに対して、水素を除く構造モデルでリートベルト解析を行い、差フーリエ図を見ることで水素位置を特定することができた。ここで、塩化マグネシウム10水和物には、独立な水素サイトが6つ存在するが、実際にはそのすべてが同時に差フーリエ図上にみられたわけではないことは指摘しておきたい。水素を除く構造モデルからの差フーリエ図には、1, 2 か所しか明瞭な残差ピークは見えないが、これらを順次構造モデルに加えながら、差フーリエ図を描きなおすことで、すべての水素位置をあぶり出していくという手続きをとった。これは、中性子回折においては、(重)水素からの散乱が大きいこと、構造因子の位相に与える水素の影響も大きいことから、水素を除いた構造因子の位相が水素含むそれとは大きく異なることに由来する。X線回折では水素原子が位相に与える影響は小さいため、差フーリエ図上に多くの水素サイトが浮かび上がってくる状況とは大きく異なる。

4. 高温高圧下における鉄の水素化の その場観察

既に述べたように、原始地球のマグマオーシャン中で密度の高い鉄は深部へと沈み核が生成した。実際に Fe: SiO₂: Mg(OD)₂ = 2: 1: 1 の混合粉末を 5 GPa, 1773 K の高温高圧条件におき、原始地球を模擬した実験を行った回収試料からは、確かに鉄が球となって試料中で沈んだ様子が確認できた (Fig. 8)。このように、高温高圧下で試料が融けると、鉄は表面張力によって球状になり、反応で残ったケイ酸塩と重力分離を起こして底に沈んだ状態で回収される。これは地球のコアとマンツルの分離プロセスそのものであり、水素が鉄に入ることによって融点が低下するため、コアの形成過程に水素(水)が大きく影響していることを示している。しかし、高圧下では鉄に水素が固溶する²⁸⁾が

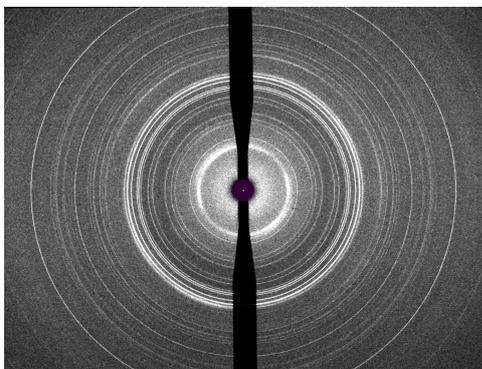


Fig. 7 (Color online) X-ray diffraction pattern of MgCl₂·10H₂O and ice VII mixture taken at 300 K and 2.1 GPa.

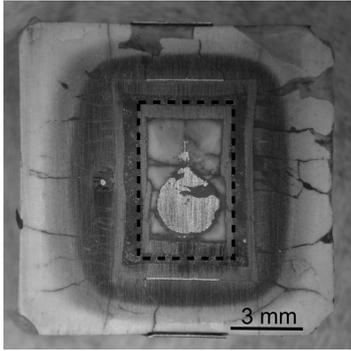


Fig. 8 Sample (dotted square) of Fe-silicate-water system recovered from 5 GPa, 1773 K.

常圧下では鉄中に僅か ppm オーダーでしか溶け込まず、回収した試料から高圧下で鉄に固溶していた水素量を直接定量することはできない。そのため、回収試料中の鉄から水素が発泡して抜けた痕跡²⁹⁾や、放射光 X 線を利用した高温高圧その場観察実験により測定された鉄の体積膨張^{30,31)}などから、様々な仮定の下で高圧下における鉄への水素固溶量が求められてきた。しかし、いずれも間接的な見積りしかできず、高圧下で鉄に水素がどのように、どの程度取り込まれるかは、依然として未知のままだった。

これらの問題を解決するためには、水素原子が大きな散乱能を持つ中性子回折が有力な手法となるが、これまで地球深部の高温高圧条件下で中性子回折実験を行うことは技術的に困難であった。近年 J-PARC の BL-11 (PLANET) でパルス中性子源と大型の高圧プレス (通称「圧姫」) を組み合わせることにより、10 GPa, 1273 K の条件下で中性子回折パターンその場観察を行えるようになった^{32,33)}。本研究では、試料を高温高圧条件下で長時間安定に保つことができる中性子実験用の高圧セルアセンブリを開発し、これを用いて高温高圧下でのその場観察を行うことで、実際の地球の状態に近い条件下での鉄水素化合物の生成、すなわち鉄中に取り込まれた水素の直接観察を実現した³⁴⁾。

実験では、原始地球の環境を再現した試料は高温高圧下で著しい体積変化を伴う複数の反応を起こすため、圧力媒体も極めて大きな変形を起こすことが問題となる。またこの変形に伴い、回折線の取り出し口となるアンビルギャップが狭められるため、従来の高圧セルでは十分な回折強度が得られなかった。そこで、安定した高温高圧発生が可能で、かつ試料体積とアンビルギャップを大きくとれる新しいアンビルとセルアセンブリの開発を行った。(詳細は別稿^{35,36)}に譲るが、上述した条件を満たすために新しく導入したパーツ類の形状を最適化し、サンプルカップセル等の材質の選定には非常に苦労したことを一言付け加えておきたい。) 次に、開発した高圧セルに、モル比で Fe : SiO₂ : Mg(OD)₂ = 2 : 1 : 1 になるように、鉄ロッドの周りを SiO₂ と重水素化した水酸化マグネシウム Mg(OD)₂ の混

合粉末で固めた試料を封入し、室温で約 5 GPa まで加圧した後に 1000 K まで段階的に加熱を行いながら、中性子回折パターンの測定を行った。比較のために、Mg(OD)₂ の代わりに MgO を用いた、無水試料に対しても同様の実験を行った。

この実験により得られた中性子回折パターンを Fig. 9 に示す。水を含む系では、昇温途中でまず Mg(OD)₂ が脱水分解を起こした後に、鉄が常圧相の bcc 相から高圧相である fcc 相へと変化したことが確認された (Fig. 9a)。その後、圧力と温度を約 4 GPa, 1000 K に保ち、この fcc 相の格子体積の時間変化を詳しく調べると、回折線のシフトとともに徐々に体積が増加していく様子が観察された (Fig. 9b)。一方の水分を含まない系では、鉄の体積がほぼ不変だった (Fig. 9c, d) ことから、水分を含む系では鉄が水素を取り込み、鉄重水素化合物 FeD_x となって体積が膨張したことが分かった。取得した fcc 相の中性子回折データに対してリートベルト結晶構造解析を行い、水素量を求めたところ、温度を保持してからおよそ 10 時間後には約 0.79 wt.% の重水素が鉄中に取り込まれていることが分かった。この値は、町田ら³⁷⁾によって 6.3 GPa, 988 K で求められた重水素量 2.24 wt.% よりも低く、放射光 X 線を用いて格子体積から見積もられた 10 GPa 以上での水素量と比べても非常に低かった。その理由としては、本実験の温度圧力条件が低いこと、また鉄と水素の単純系ではなく反応に水が関与する多成分系であるために、Mg(OD)₂ から吐き出された水と鉄との酸化還元反応によって生成した副生成物の FeO が鉄の水素化を阻害し、水素化合物の生成速度が遅くなったと考えられる。

この研究の結果から、高温高圧下で含水鉱物の脱水が起きて水が供給されれば、~4 GPa, 1000 K という比較的低温圧力が低い固体の鉄の状態でも水素を有意に取り込むことが明らかになった。このことは、地球の形成過程で、始源物質が集積して徐々に温度が上がっていくごく初期の段階で、水素は他の軽元素に先駆けて鉄へと溶け込み始めていたことを示唆している。水や水素は原始地球の形成の最初になくはならないものであり、鉄は水素化合物となることでその後の過程で他の軽元素が取り込まれやすくなると考えられる。これをもとに、原始地球が進化する過程で、最初に鉄に水素が固溶し鉄の融点が大幅に下がり、温度が更に上がって溶融した鉄水素化合物に他の軽元素が次々と溶け込みながら地球の中心へ沈んでいき、コアを形成したという地球史のコア-マントル分化過程における新たなシナリオが提唱された。

今後の展望としてコア-マントルの分離過程や他の軽元素の溶融鉄への溶解の可能性をより詳しく検証していくためには、純鉄ではなく水素化した鉄と、ケイ酸塩との間での複数の軽元素の分配を調べるのが重要となる。地球コアにおける軽元素の謎を探る上で、理想的には地球内部に実在する複数の軽元素を混在させた系でこれらの影響を同

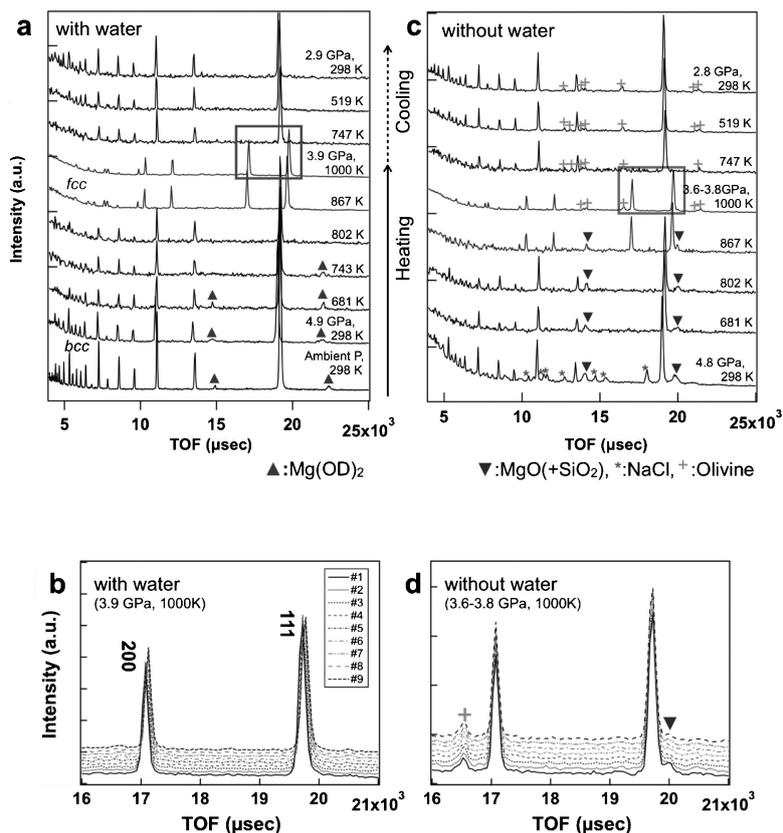


Fig. 9 Powder diffraction profiles obtained at ~ 4 GPa and high temperatures in runs (a, b) including water and (c, d) without water. The horizontal axis (TOF in μsec) can be converted to d (in \AA) by multiplying with 505.555 and 26.5. In both runs, iron $bcc \rightarrow fcc$ phase transformation occurred at ~ 867 K. In the run including water (a), $\text{Mg}(\text{OD})_2$ (\blacktriangle) disappeared due to dehydration at ~ 773 K, while in the run without water (c), peaks of MgO (\blacktriangledown) disappeared and then olivine (cross) appeared instead. A bottom profile in the run without water was obtained using a larger beam size to determine the lattice parameters of NaCl used as a pressure marker (asterisk). (b, d) The 111 and 200 diffraction peaks (squared by rectangles in (a, b)) of fcc iron or its hydride measured every hour for about 10 hours. All the peaks in the run without water (d) showed no changes in both the positions and the line width, while those in the run including water (b) shifted slightly with time.

時に調べる必要がある。PLANETを用いた高压中性子回折実験のメリットを生かしつつ、水素(水)を含めた多軽元素の系として現在は硫黄に着目し、鉄水素化物-ケイ酸塩-軽元素(水, 硫黄)の系において鉄の水素化が他の軽元素から受ける影響やその水素量の変化を明らかにしようと試みている。

鉄に取り込まれた水素量や水素の原子位置を特定するには中性子回折が有力である一方、PLANETではルーチンで行える温度圧力範囲が限られている上に、精密な構造解析を行うのに十分なデータを1つ取るのに半日ほどの長時間を要する。これに対して放射光X線は、ビームサイズを0.1 mm以下に絞った状態でも数分単位の短時間で回折データを取得できる。また、X線イメージングでは鉄とケイ酸塩をはっきりと区別して像を得ることができるという利点もある。そこでまず、放射光施設でイメージングと回折パターンの変化から様々な試料の反応をリアルタイム観察する。その後、中性子実験で取得した回折パターンの変化から、生成した鉄水素化物の水素の定量と結晶構造

中の水素原子位置の特定を試みることで、地球進化過程における多軽元素の寄与を同時に考察していくという実験スタイルをとっている。

最近、我々は放射光X線イメージング用のカメラシステムを改良し、その性能を向上させることに成功した。高倍率レンズ搭載の小型CCDビデオカメラをステージの上に乗せ、YAG蛍光板とミラーユニットを通して1 mm程度の領域から5 μm /ピクセル程度の高解像度で観察できるシステムをKEK PF-ARのNE7Aビームラインに導入した。その結果、鉄の滴が凝集して少しずつ大きな球になっていくまでの様子をはっきりと見えるようになった(**Fig. 10**)。同時に取得する回折パターンと併せて、昇温に伴いFeの fcc 相とFeSが生成していく反応過程の詳細を逐次確認することに成功した。高温高压下中性子実験のために開発した高压セルや放射光X線カメラシステムは一般ユーザーにも共有可能になる予定である。

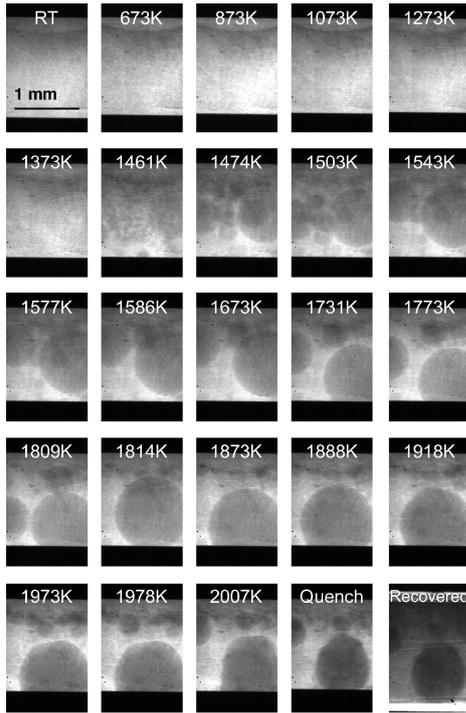


Fig. 10 A series of X-ray imaging photos taken with increasing temperature at ~6 GPa. A number of Fe drops fell down and up due to gravity and thermal convection.

5. まとめ

本稿で紹介したように、地球惑星深部物質に関連した水素の物質科学的研究は、異なった特徴をもつ放射光と中性子の両ビームを活用しながら進んでいる。DACが利用可能な放射光実験では地球中心核での温度圧力条件での実験が実現可能であるが、中性子回折実験では試料体積の限界から下部マントルに相当する25 GPa程度の圧力での実験も現状では実質的には不可能である。今後はJ-PARCのビーム出力が1 MWに増強され、将来的には第2ターゲットステーションが建設されれば、高圧下中性子回折実験の圧力上限は塗り替えられ、下部マントルの温度圧力条件での実験も夢ではなくなるだろう。

謝辞

本稿を執筆するにあたって3名の査読者から有益なコメントをいただいた。本研究はJSPS 科研費18H05224, 15H05828, 26246039の助成を受けたものである。放射光実験はKEKの共同利用、中性子回折実験はJ-PARC MLFの共同利用によって行われた。この場を借りて謝意を表したい。

参考文献

- 1) E. Ohtani: *Elements* **1**, 25 (2005).
- 2) D. G. Pearson, F. E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M. T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans and L. Vincze: *Nature*

- 507, 221 (2014).
- 3) O. Tschauer, S. Huang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, C. Ma, G. R. Rossman, A. H. Shen, D. Zhang, M. Newville, A. Lanzirrotti and K. Tait: *Science* **359**, 1136 (2018).
- 4) J. P. Poirier: *Phys. Earth Planet. Inter.* **85**, 319 (1994).
- 5) F. Postberg, J. Schmidt, J. Hillier, S. Kempf and R. Srama: *Nature* **474**, 620 (2011).
- 6) K. P. Hand and R. W. Carlson: *Geophys. Res. Lett.* **42**, 2015GL063559 (2015).
- 7) H.-W. Hsu *et al.*: *Nature* **519**, 207 (2015).
- 8) Y. Sekine *et al.*: *Nature Commun.* **6**, 8604 (2015).
- 9) H. Kagi, J. B. Parise, H. Cho, G. R. Rossman and J. S. Loveday: *Phys. Chem. Minerals* **27**, 225 (2000).
- 10) T. Nagai, H. Kagi and T. Yamanaka: *Am. Mineral.* **88**, 1423 (2003).
- 11) K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita and H. Fujihisa: *Phys. Rev. B* **54**, 15673 (1996).
- 12) J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, S. Tsuneyuki and T. Yamanaka: *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1909 (2002).
- 13) A. Sano-Furukawa, H. Kagi, T. Nagai, S. Nakano, S. Fukura, D. Ushijima, R. Iizuka, E. Ohtani and T. Yagi: *Am. Mineral.* **94**, 1255 (2009).
- 14) A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Komatsu, H. Kagi, T. Nagai, J. J. Molaison, A. M. dosSantos and C. A. Tulk: *Sci. Rep.* **8**, 15520 (2018).
- 15) Y. Ishii, K. Komatsu, S. Nakano, S. Machida, T. Hattori, A. Sano-Furukawa and H. Kagi: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 16650 (2018).
- 16) K. Komatsu, A. Shinozaki, S. Machida, T. Matsubayashi, M. Watanabe, H. Kagi, A. Sano-Furukawa and T. Hattori: *Acta Crystallogr. B* **71**, 74 (2015).
- 17) P. A. Agron and W. R. Busing: *Acta Crystallographica Section C* **41**, 8 (1985).
- 18) K. Sugimoto, R. E. Dinnebier and J. C. Hanson: *Acta Crystallographica Section B* **63**, 235 (2007).
- 19) H. Schmidt, E. Hennings and W. Voigt: *Acta Crystallographica Section C* **68**, i4 (2012).
- 20) E. Hennings, H. Schmidt and W. Voigt: *Acta Crystallographica Section C* **69**, 1292 (2013).
- 21) Y. Seto, D. Nishio-Hamane, T. Nagai and N. Sata: *The Review of High Pressure Science and Technology* **20**, 269 (2010).
- 22) R. Oishi-Tomiyasu: *Journal of Applied Crystallography* **47**, 593 (2014).
- 23) B. Toby: *Journal of Applied Crystallography* **34**, 210 (2001).
- 24) A. Larson and R. Von Dreele: Los Alamos National Laboratory, Report LAUR-86-748, (2004).
- 25) L. Palatinus and G. Chapuis: *Journal of Applied Crystallography* **40**, 786 (2007).
- 26) K. Komatsu, M. Moriyama, T. Koizumi, K. Nakayama, H. Kagi, J. Abe and S. Harjo: *High Press. Res.* **33**, 208 (2013).
- 27) 小松一生: *高圧力の科学と技術* **26**, 119 (2016).
- 28) Y. Fukai: *Nature* **308**, 174 (1984).
- 29) T. Okuchi: *Science* **278**, 1781 (1997).
- 30) K. Sakamaki *et al.*: *Phys. Earth Planet. Inter.* **174**, 192 (2009).
- 31) T. Yagi and T. Hishinuma: *Geophys. Res. Lett.* **22**, 1933 (1995).
- 32) T. Hattori *et al.*: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **780**, 55 (2015).
- 33) A. Sano-Furukawa *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 113905 (2014).
- 34) R. Iizuka-Oku *et al.*: *Nature Commun.* **8**, 14096 (2017).
- 35) 飯塚理子ら: *日本中性子科学会「波紋」* **27**, 104 (2017).
- 36) 山田明寛ら: *高圧力の科学と技術* **26**, 99 (2016).
- 37) A. Machida *et al.*: *Nature Commun.* **5**, 5063 (2014).

著者紹介



鍵 裕之

東京大学大学院理学系研究科 教授
E-mail: kagi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp
専門：地球内部化学，高圧物質科学

【略歴】

1991年東京大学大学院理学系研究科博士課程中退，博士（理学）。筑波大学助手，講師，ニューヨーク州立大学ストーニーブルック校研究員，東京大学大学院理学系研究科准教授などを経て，2010年より現職。



飯塚理子

東京大学大学院理学系研究科 特任助教
E-mail: riizuka@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp
専門：高圧地球科学

【略歴】

2012年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，博士（理学）。東京大学大学院理学系研究科特任研究員，日本学術振興会特別研究員などを経て，2016年より現職。



小松一生

東京大学大学院理学系研究科 准教授
E-mail: kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp
専門：鉱物結晶学，高圧中性子科学

【略歴】

2006年，東北大学大学院理学研究科博士課程修了，博士（理学）。2006年-2008年，エジンバラ大学，日本学術振興会特別研究員。2009年，東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設，特任講師。2012年より現職。

Hydrogen in the deep-earth and planetary materials studied with synchrotron and spallation neutron sources

Hiroyuki KAGI

Graduate School of Science, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

Kazuki KOMATSU

Graduate School of Science, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

Riko IIZUKA-OKU

Graduate School of Science, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

Abstract Notable amount of hydrogen can be stored in the materials of the earth's mantle and core. Hydrogen may significantly affect the physical properties of deep-earth minerals. For understanding internal compositions of icy planets which remains unknown, we have to clarify the phase relations of H₂O-salt systems and crystal structures of salt hydrates. In this paper, we review the background and current status of studies on hydrogen in the deep-earth and planetary materials using synchrotron and spallation neutron sources.