

金属鉄の水素化反応に硫黄が及ぼす 影響と地球核の進化過程

飯塚理子¹⁾** 鍵裕之²⁾

1. はじめに

(1) 原始地球の成り立ち

「まてりあ」の読者で地球科学を専門とする方は少ないかもしれないが、地球内部、特に鉄を主成分とする地球核の理解は金属学の知識無しにあり得なかったと言っても過言ではない。このことを説明するために、まずは地球史における鉄と軽元素の関係から書き始めたい。

およそ46億年前、小惑星(微惑星)が衝突や合体を繰り返して集積することで次第に大きくなり、原始地球が誕生した。このときの衝突エネルギーと重力エネルギーの解放により原始地球の内部温度は上昇し、大気中に散逸した大量の水蒸気が温室効果ガスとして地球の表面を温めることで、熱いマグマの海(マグマオーシャン)ができた(図1)。その深さは1000 kmにも及んだと考えられている。やがて、マグマオーシャンの中で密度が高い金属部分(鉄が主成分、後述)が重力分離し、原始地球の深部へと沈み込み中心部に核(コア)が形成された。その後、ジャイアントインパクトや隕石の衝突を繰り返し受け、やがてプレートテクトニクスが始まり、現在の地球の姿へと至ったと考えられている。現在の地球のマントルには密度の低い岩石が残り、様々なケイ酸塩鉱物(シリケート)、氧化物の高温高压相が深さに応じて分布している。一方、核は主に鉄とニッケルの合金から成り、地震波観測の結果から液体の外核、固体の内核ともに数%程度、純鉄に比べて密度が小さいと報告されている⁽¹⁾。これは核に軽元素が溶け込んでいるためと考えられ、鉄との親和性が高い硫黄や炭素、酸素、ケイ素、水素などが候補として挙げら

れ⁽²⁾、四半世紀以上前から様々な高温高压実験による検証や理論計算による推測がなされてきた。このうち最も軽い元素である水素が鉄に固溶した場合、わずかな量でも鉄の密度を低下させることが予想される。さらに、固体であるマントルと液体である外核との境界における温度は、純鉄の溶融温度よりも有意に低いため、鉄に溶け込むことで融点を大きく下げた水素が外核における軽元素候補として有力視されてきた⁽³⁾。鉄と水素の反応に関して、高温高压下で鉄水素化物が生成されることが報告されていたが(例えば⁽⁴⁾)、後に述べるように常圧下で水素は鉄中に極微量しか溶け込まず、また気体状態の水素は地球の重力圏では保持されないため、これまで地球核の鉄に水素が溶け込むプロセスや量はよく分かって

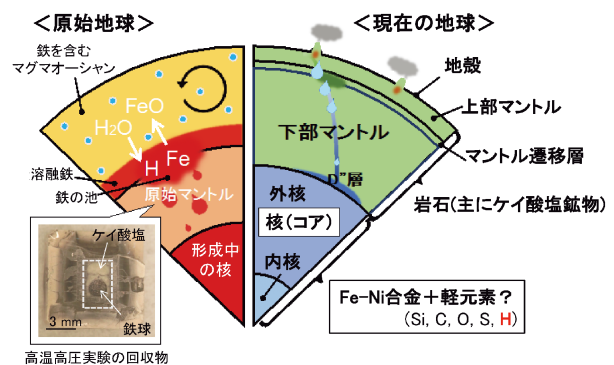


図1 原始地球と現在の地球の断面図。高温高压下で試料が融けると、左下写真のように、鉄は表面張力によって球になって集まり、反応で残ったケイ酸塩と重力分離を起こして(核-マントル分化)底に沈んだ状態で回収される。(オンラインカラー)

* 東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設；1)客員共同研究員 2)教授(〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

** 米国ハーバード大学地球惑星科学専攻；日本学術振興会海外特別研究員 RRA

Effect of Sulfur on Hydrogenation of Metallic Iron and Evolution of the Earth's Core; Riko Iizuka-Oku^{*,**}, Hiroyuki Kagi^{*}(*Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo, Tokyo. **Department of Earth and Planetary Sciences, Harvard University, USA.)

Keywords: high pressure, high temperature, in-situ neutron diffraction, iron hydride, hydrogenation, hydrogen, light elements, water, sulfur, Earth's evolution

2022年1月11日受理[doi:10.2320/materia.61.202]

いなかった。Fukai⁽⁵⁾は、水素の代わりにケイ酸塩と水を加えても鉄の水素化が起きることを理論的に示し、原始地球の形成期に集積した隕石に含まれた水分から水素が供給され、地球核に取り込まれるというシナリオを発表した。高温高圧実験で回収試料を観察しても、熔融した鉄は表面張力によって球となって凝集し、周りのケイ酸塩と重力分離を起こして試料の底に沈んだ状態で回収される(図1左下)。これは地球のマントルと核の分離(分化)プロセスそのものであり、その形成過程に水素(水)が大きく影響していることを示している。我々は、核に存在する軽元素の有力候補として、水素(水)が高温高圧下の鉄に及ぼす影響について研究を行ってきた。

(2) 鉄の高温高圧相転移と水素化

次に、地球深部に相当する高温高圧下での鉄の状態と水素の取り込みについて説明する(図2)。純鉄の常温常圧相であるbcc(体心立方格子)相(α 相)は、水素を極微量(ppmオーダー)しか取り込めない。圧力3.5 GPa(約3.5万気圧に相当)を越えてbccからhcp(六方最密充填構造)相(ϵ 相)へ相転移すると、急激に水素を取り込み始め鉄水素化物(FeH_x , x は水素固容量)となる。水素化物の生成によって相境界は著しく変化し、融点も数百度低くなる。水素は鉄原子間の隙間に入り込む侵入型固溶体となって安定化し、hcp相の水素量が多くなるとdhcp(二重六方最密充填)構造(ϵ' 相)へと変わる。さらに高温の状態になるとfcc(γ 相)が卓越し、水素は八面体サイトのみならず四面体サイトも占有することが知られている⁽⁶⁾。しかし、常温常圧に戻すとbcc相は水素を保持できず放出してしまうため、水素化した鉄を常圧に回収できないことが鉄水素化物の研究を難しくさせていた。

鉄への水素固容量 x は、従来は高温高圧下での放射光X線回折実験で求められてきた。次式(1)のように、水素固容量 x は水素化物の格子体積 $V(\text{FeH}_x)$ が同じ温度圧力条件下での純鉄の格子体積 $V(\text{Fe})$ からどれだけ膨らんだかを、水素1原子あたりの体積増加 ΔV_H で割ることで求められる。

$$X = \{V(\text{FeH}_x) - V(\text{Fe})\} / \Delta V_H \quad (1)$$

ΔV_H は、金属の結晶構造および水素原子の占有サイトに依

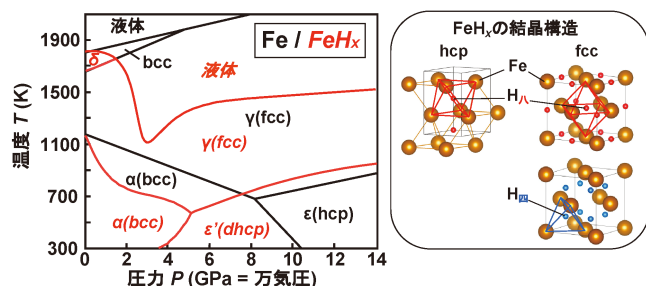


図2 純鉄と水素化鉄の相図。Fe⁽²⁹⁾およびFeH_x⁽³⁰⁾⁽³¹⁾の相境界をそれぞれ黒線、赤線で示す。高温高圧下で鉄に取り込まれた水素は、右の高温高圧相fcc, hcp構造の鉄原子の隙間(赤色の八面体および青色の四面体サイト)に侵入する形で安定化する。(オンラインカラー)

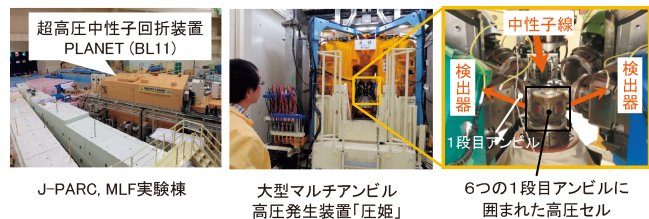


図3 (写真左)茨城県東海村の大強度陽子加速器施設J-PARCの物質・生命科学実験施設MLFに設置された超高圧中性子回折装置PLANET。大型高圧発生装置「圧姫」(写真中央)とJ-PARCのパルス中性子線を組み合わせることで地球深部に相当する高温高圧条件下で鉄に取り込まれた軽元素の振る舞いを観察することができる。(右写真)入射中性子線がアンビルの隙間を通り試料に照射され、試料からの回折中性子は90度方向に設置された2つの検出器によって検出される。(オンラインカラー)

存するため、実際には決定されていないことも多い。特にfcc鉄については類似の構造をもつ他の水素化物との比較から ΔV_H の値が見積もられていた。高温高圧下で水素が溶け込んだ熔融鉄を瞬時に急冷減圧することで、水素が発泡した痕のサイズから水素量を見積もった研究例⁽⁷⁾もあるが、これも種々の仮定が立てられている。

そもそも、X線は原子中の電子と相互作用するため、電子数が1の水素は検出できないという実験上の制約がつかまとう。ここで、軽い水素を捉えるにはX線の代わりに原子番号によらずに物質と相互作用をする中性子を用いた高温高圧下中性子回折のその場観察が有効な手段となる。大強度陽子加速器施設J-PARC、物質・生命科学実験施設(MLF)の高圧実験専用ビームラインPLANET(BL11)では、パルス中性子源と高圧プレスを組み合わせることにより、数十万気圧もの高圧下での中性子その場観察が行える(図3)⁽⁸⁾⁽⁹⁾。Machidaら⁽⁶⁾は、Fe-D₂系で高温高圧中性子実験を行い、回折パターンのリートベルト解析から、fcc構造の鉄への水素固容量とそのサイト占有率、 ΔV_D の値を直接的に決定した。中性子回折実験では、軽水素(¹H)は非干渉性散乱による高いバックグラウンドを与えるため、重水素(²H)化させた試料で実験を行うことが通例である。Ikutaら⁽¹⁰⁾では、Fe-H₂系の中性子回折実験を行い、fcc鉄水素化物の様々な温度圧力条件下の水素量と、重水素置換した実験⁽⁶⁾と誤差範囲で一致した ΔV_H の値を報告している。我々は、原始地球を模擬した鉄-ケイ酸塩に重水を加えた系で同様にfcc鉄中の水素固容量を求めた⁽¹¹⁾。これらの研究成果は、全てPLANETで遂行された実験に基づくもので、鉄-水素系の高温高圧領域での研究において、中性子の利用が必須となりつつあることを表している。

(3) 硫黄が及ぼしうる影響と本研究の目的

我々の先行研究⁽¹¹⁾では、含水鉱物から脱水した水と鉄とが酸化還元反応を介した水素化反応を起こし、固体鉄に水素が取り込まれることを明らかにした。核には複数の元素が共存していると考えられることから、純鉄ではなく鉄水素化物

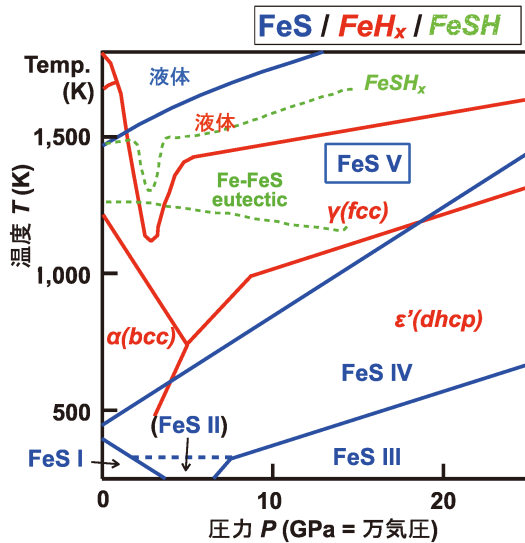


図4 FeSの相図. 本実験では、高温高圧下でFeとSが反応してできたFeSの高温高圧相FeS-V相が観察された. FeS⁽¹³⁾とFeH_x⁽³⁰⁾⁽³¹⁾の相境界をそれぞれ青線、赤線で示す. FeSH_xの融解曲線およびFe-FeSの共融点を緑色で示す⁽¹²⁾. (オンラインカラー)

とシリケートとの間での他の軽元素との反応や分配を調べることが重要になってきた.

そこで本研究では、水素に加えて、固体鉄の融点を大きく下げる硫黄に着目した. 地球の始源物質である隕石や火星をはじめとする惑星の核にはFe-S化合物が多く含まれている. Fe-FeSの2相系では共融点温度が約1220 Kで、鉄水素化合物の熔融温度よりもさらに低い⁽¹²⁾. 図4は、FeSの相図とFeHの相図を重ね合わせたものであり、FeSには複数の多形が知られている⁽¹³⁾. Fe-S系での水素化実験からは、高温高圧下で固体の鉄にも硫黄が僅かながらに溶け込むことが報告されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. また、FeSの水素化が約3 GPaで起こり⁽¹²⁾、この圧力は10 GPa以上の圧力で水素化が始まるFeSiに比べて比較的低压である⁽¹⁶⁾. しかし、ここでは、FeS単相と水素源として高温でH₂を放出するLiAlH₄が用いられており、我々の実験のような鉄-含水ケイ酸塩系での脱水反応を介して硫化鉄の水素化が起こりうるかは調べられていなかった. そこで我々は、原始地球を模擬した鉄-含水シリケート試料にさらに硫黄を加えた系において高温高圧下中性子回折その場観察を行い、原始地球の進化過程で起きうる現象の解明を試みた⁽¹⁷⁾. 本稿ではその内容を紹介するとともに、今後の研究の展望を述べる. 地球科学分野における物質科学の重要性を少しでも知っていただければ幸いである.

2. 高温高圧下での中性子実験

(1) 高圧セルの改良

高温高圧実験は、PLANET ビームラインの大型マルチアンビルプレス「圧姫 ATSUHIME」を用いて実施した. この装置は6軸プレスとも呼ばれ、上下2方向、水平4方向

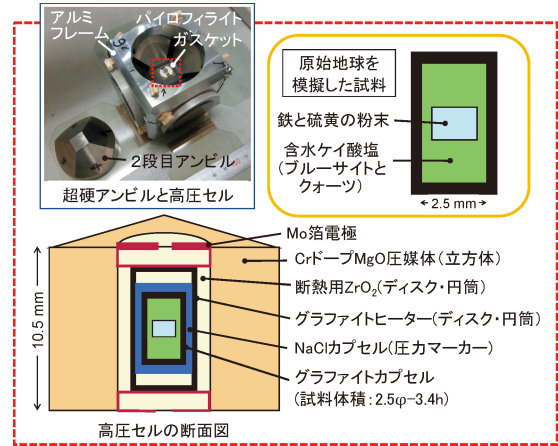


図5 中性子実験用のセル(左上写真の赤点線部分)とその断面図. 右上図は試料カプセル内の拡大図. ほとんどのパーツは工作旋盤等で作製する. (オンラインカラー)

の合計6つの油圧ラムが独立で動き、それぞれの先端につけた超硬(炭化タングステン, WC)でできた1段目アンビルで、立方体試料(セル)部分を数ミクロンの精度で等方的に圧していくことができる、非常に繊細な装置である(図3). PLANETでは入射ビームがスリットで絞られ、90度方向に設置された2つの検出器の手前に試料からの回折中性子だけが見込めるラジアルコリメーターが装着されている. 試料の周辺物質からの散乱を取り除き、試料のみからの回折パターンを得ることによって、精度の高い構造解析が可能となった.

我々は、6-6タイプと呼ばれる2段加圧型のアンビルセルをアレンジし、長時間測定が必要な中性子回折実験において安定に高温を発生でき、ブローアウト(急激な減圧)の頻度を減らし、試料を損傷することなく回収することに成功した⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. 今回用いたセル構成を図5に示す. スチール鋼で焼き嵌めされた超硬WC製の2段目アンビルがアルミ合金製のフレームにきっちりと嵌められており、その中心の立方体の隙間にセルを仕込んだ. セル内部には、中性子をよく透過させるCrドープMgOとZrO₂の焼結体を圧媒体として、断熱材のZrO₂スリーブの中に円筒と円板で作ったグラファイトヒーターが入っている. モリブデン箔の電極からアンビルを通して、ヒーターに電流が流れ、試料が加熱される. 試料カプセルは、生成する水素と水の両方を閉じ込めるためにNaClとグラファイトとの二重構造になっている. 2段目アンビルの先端サイズ(Truncation Edge Length: TEL)が小さいほど、同じ荷重で高い圧力を発生させることができる. 今回は、鉄の複数の高温高圧相を観察するために、2種類の先端サイズ(TEL=7 mm, 10 mm)を持つアンビルを用いて、6-7 GPa, 850-1000 Kと10-12 GPa, 750-1200 Kの圧力温度範囲で実験を行った. 図6に実験を行った温度圧力経路を示す.

(2) 出発試料

太陽系における存在度が最も高い水素は、水として地球に

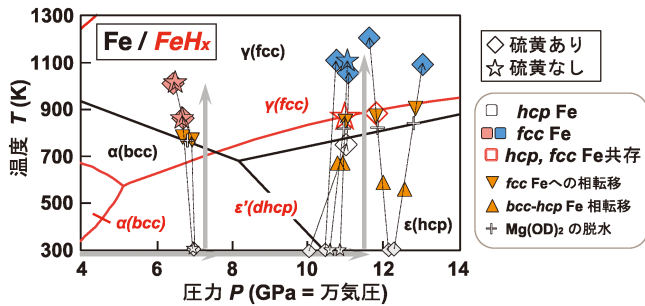


図6 実験の温度圧力パスと観察された反応・相転移。ダイヤおよび星印の温度圧力点で長時間測定を行い、鉄化合物中の水素固溶量を求めた。(オンラインカラー)

も多く存在する。しかし水が地球にいつどのくらいの量もたらされたかはまだはっきりと分かっていない。地球の原料となった始原物質であるコンドライト隕石、すなわちエンスタタイトコンドライトとCIコンドライトを用いると、現在の地球に近い元素組成や同位体比が説明できる。CIコンドライト中には10 mass%⁽²⁰⁾、現在の地球には3000 ppmの水が含まれていると言われている⁽²¹⁾。本研究では鉄を水素化するのに十分な水分量(～8 mass%)を想定して実験を行った。

試料は、コンドライト組成(鉄とエンスタタイトに水を加えた系)の始原物質を見立てて、鉄粉末、水素源に水酸化マグネシウム、石英の粉末(モル比でFe:SiO₂:Mg(OD)₂=2:1:1)を用いた。水酸化マグネシウムは、中性子実験で水素に由来するバックグラウンドを下げるために重水素置換したもの(Mg(OD)₂)を使用した。硫黄と水の有無の比較するために4種類の出発試料を用意し(表1)、それぞれで複数回の実験を行った。硫黄を含む系では5-10 mass%の硫黄粉末を鉄粉末と混合し、ペレットに成形した。無水条件の実験では、Mg(OD)₂の代わりにMgOを用いた。グラファイトカプセルの内壁が鉄と反応しないよう、試料の中心に鉄・硫黄のペレットを仕込み、周りをSiO₂とMg(OD)₂の混合粉末で埋めた(図5)。

(3) 実験の概要(その場観察、回収試料の分析)

いずれの温度圧力経路においても、室温条件で加圧した後短時間で(毎分50～100 K程度)加熱していく過程で反応

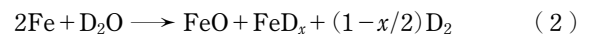
を観察し、一定温度を保持しながら水素化した鉄の長時間測定(10～12時間)を行った。発生温度は、セルの中心に通したPt-Pt₈₇Rh₁₃(R型)またはW₉₇Re₃-W₇₅Re₂₅(D型)熱電対で予め温度校正の実験を行い、投入電力と温度の関係式から制御した。発生圧力は、反応前の鉄及び試料の上下に装填したNaClの格子定数の変化から状態方程式を用いて求めた。

重水素化させた鉄の高温高压相(hcp相とfcc相)と硫化鉄FeSの中性子回折パターンを取得し、GSAS⁽²²⁾というソフトウェアを用いたリートベルト解析によって構造精密化を行い、それぞれの相の水素量を決定した。リートベルト法とは、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ある⁽²³⁾。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することで、原子の占有サイトの情報も得ることができる。また、中性子実験後に回収した試料の微小部X線回折測定と走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、反応生成物の組成や元素分布を詳細に調べた。

3. 中性子実験の結果

(1) 高温高压下で起こる反応

実験条件とその反応生成物について、表1にまとめた。図6の相図と照らし合わせながら、高温高压下で起きた反応や相関係について説明する。含水試料では、6-7 GPa、800 K付近で鉄のbccからfccへの相転移とほぼ同時にMg(OD)₂の脱水反応(Mg(OD)₂→MgO+D₂O)が起こった。10-12 GPa、600 Kでbccからhcp鉄への相転移が起き、800 KでのMg(OD)₂の脱水に続いて850 K付近でfcc相へ相転移した。脱水して生成した水と鉄(fccまたはhcp相)から次の酸化還元反応を経て水素化合物が生成した。



ここで(重)水素量xは式(1)のxに相当する。硫黄を含む系では、fcc鉄の安定領域でFeS-V(FeSの高温高压相の一つであるV相)の生成が確認された。本実験では、鉄に溶け込む水素量が低いために、全ての系においてdhcp相は観察さ

表1 本実験の条件と結果のまとめ。

オリビン:(Fe, Mg)SiO₃, パイロキシン:(Fe, Mg)SiO₃, エンスタタイト:MgSiO₃.

試料タイプ	初期試料	圧力 (GPa)	温度 (K)	その場観察した鉄の相	回収されたケイ酸塩鉱物
含水	硫黄なし Fe, Mg(OD) ₂ , SiO ₂	6.5 - 12	850 - 1200	fcc, hcp FeH _x , FeO	鉄に富むオリビン パイロキシン
	硫黄あり Fe, S, Mg(OD) ₂ , SiO ₂	6.5 - 11	850-1100	fcc, hcp FeH _x , FeS, FeO	
無水	硫黄あり Fe, S, MgO, SiO ₂	6.5	850-1000	fcc Fe, FeS, FeO	エンスタタイト 余剰のSiO ₂
	硫黄なし Fe, MgO, SiO ₂	11-12	700-1200	fcc, hcp Fe, FeO	

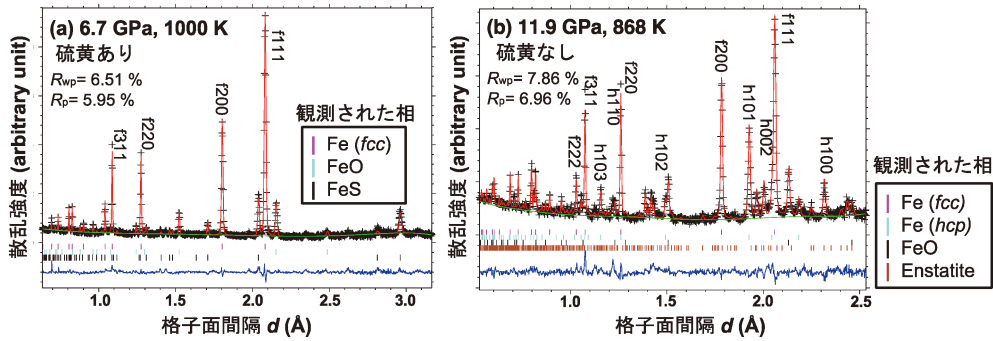


図7 (a) 6.7 GPa, 1000 Kでの硫黄を含む試料, (b) 11.9 GPa, 868 Kでの硫黄を含まない試料から得られた中性子回折パターンをリートベルト解析した一例. f; fcc, h; hcpの後に指数 hkl を表している. 多相解析のために R ファクターは6~8%にとどまった. それぞれの回折パターンの下には観察された相のピーク位置とフィッティングの残渣を示した. (オンラインカラー)

れなかった. 水を含まない系では, 当然ではあるが脱水も水素化も観察されなかった. これ以降は含水試料のみ議論する.

(2) 回折パターン: 鉄中の水素量の決定

得られた中性子回折パターンをリートベルト解析した一例を, 図7に示す. 鉄水素化合物やFeSの他に, 鉄の表面にできた酸化鉄FeOが共存し, さらに中性子ビームの発散により鉄の周辺部に存在するシリケートも少し引っ掛けて観測された. 図7(a)に示す硫黄を含む系の6.7 GPa, 1000 Kのデータでは, 図2のfcc鉄の結晶構造中の赤い八面体サイトと青い四面体サイトの水素原子の占有率はそれぞれ0.06, 0.03で, 水素量は $x=0.12(2)$ と求められた. 一方, リートベルト解析ではFeSの結晶構造中で水素が存在しうるサイトの占有率が負の値を示した. さらに, 後述する長時間測定の間でFeSの格子体積の膨張も見られなかったことから, FeSの水素化は起きていなかったと判断した. 図7(b)に示す硫黄を含まない系では, 図7(a)より高い11.9 GPa, 868 Kで, fcc鉄中の水素は八面体サイトを0.19, 四面体サイトを0.03の割合で占有し, 水素量は $x=0.25(2)$ と多くなった. 共存するhcp鉄中の水素は $x=0.10(2)$ で, fcc鉄よりも低い値を示した.

(3) 水素量の温度圧力依存性

図8に得られた水素量を温度に対してプロットした. それぞれのプロットの横には圧力値を添えてあり, 無水実験のデータは省いた. 同様の温度圧力条件で水素化実験を行った先行研究⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾の値と比べると, かなり低い水素量であることが分かった. この理由は, 我々の実験では含水鉱物から脱水した水を水素源としており, 酸化還元反応の進行が遅く十分な水素圧が達成されなかったためだと考えられる.

また, 得られた水素量は温度の上昇とともに増加し, 圧力に対しても正の相関を示すことが分かった. Hiroiら⁽²⁴⁾はfcc鉄への水素溶解反応が, 4 GPaと5 GPaを境に, 吸熱反応から発熱反応へと変化することを報告している. 4 GPa以下で温度が上がると水素量が増え, 吸熱反応が起きている. 一方, 5 GPa以上では温度上昇とともに水素量は減

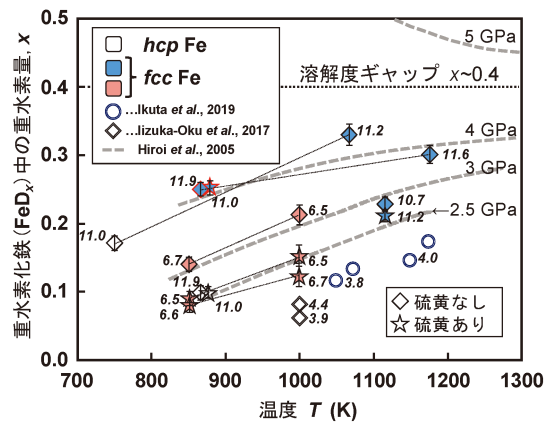


図8 鉄のhcpとfcc相の(重)水素量と温度圧力の関係. 圧力値(GPa)をそれぞれのプロット横に示した. マークは図6と同様である. 先行研究の報告値(青い二重丸は鉄-水素系でのデータ⁽¹⁰⁾, 赤いダイヤは鉄-含水ケイ酸塩系のデータ⁽¹¹⁾)も比較として載せた. グレーの点線は圧力-水素量-温度の関係を示す理論曲線⁽²⁴⁾である. 本結果がHiroiら⁽²⁴⁾の miscibility gap である $x \sim 0.4$ を超えないことが予想される. (オンラインカラー)

り, 発熱反応が起きている. 一般に固溶体中の水素原子のエンタルピーは, 水素が固溶する際の溶解熱を反映し, 大きくなるほど水素量が減少する関係にある. Niを10%含む鉄の水素化実験においては, 3 GPaですでに発熱反応の傾向(負の溶解熱)が示されている⁽²⁵⁾. これは, Niの効果によって溶解エンタルピーが下がり, 1-2 GPaですでに吸熱-発熱のギャップがあった⁽²⁶⁾と考えられる. このHiroiら⁽²⁴⁾の理論曲線(図8のグレー点線)と比較すると, 本研究で得られた水素量の変化は, 彼らの低い圧力での水素溶解の温度依存性の挙動(すなわち吸熱反応)とよく似ていた. ただし, Hiroiら⁽²⁴⁾と同じ温度圧力条件(例えば6 GPa, ~1000 K)では, 0.6-0.7ほどの水素量になることが予想されるが, 硫黄を含まない試料で11.2 GPa, 1067 Kで得られた $x=0.33$ が本実験で得られた最大水素量だった. さらに, 温度や圧力をこれ以上上げて外挿しても, $x \sim 0.4$ 付近の miscibility gap を超えることができないことが予想される. 本研究で先行研究よりも小さい水素量が得られた理由は, 先に述べたように, 水

を介した酸化還元反応のプロセスを経由することにより、鉄の水素化が顕著には進まなかったためだと考えられる。

(4) 鉄の水素化反応への硫黄の影響

水と硫黄を含む試料は、硫黄を含まない場合に比べて低い水素量を示した(図8)。このことから、硫化鉄 FeS の生成によって、鉄の水素化が抑制されたことが分かる。図9に副生成物である FeS の格子体積の時間依存性を示すが、いずれの実験においても水素を取り込んだことによる有意な体積の膨張は見られず、FeS の水素化は起きていなかった。したがって、共存する Fe の水素化反応が優先して進行し、それが完了するまでは FeS は水素を取り込まないことが予想される。Shibazaki ら⁽¹²⁾の FeS の水素化実験によると、FeS-V は Fe の dhcp 相と類似の構造を取り、その八面体サイトに水素が最も安定に入りうるという予測が立てられ、高温高压実験の結果から FeS には FeSH_x として $x \sim 0.2-0.4$ 程度の水素が取り込まれると報告されている。我々の実験のリートベルト解析でも FeS-V の結晶構造中の八面体サイトへの水素占有率を検証したが、FeS の水素量はゼロとなり、Shibazaki ら⁽¹²⁾とは対照的な結果になった。これは、FeS への水素化反応メカニズムの違いによるものと考えられる。Shibazaki ら⁽¹²⁾は水素源に LiAlH₄ を用い、反応中に H₂ が生成する一方で、本研究では含水鉱物の脱水反応によって生成した水が鉄と反応して水素を生じるため水素圧が相対的に低いだろう。

ここまでの結果をまとめると、水を介した鉄の水素化反応において、次の点が初めて明らかになった。

- ・ FeS 自身は水素化されないが、共存する鉄の水素化を阻害する。
- ・ FeS は鉄の水素化が完了するまでは起こらない。
- ・ 水を介した鉄の水素化は吸熱反応であり、温度圧力の増加に対して溶解量が増えるが反応の進行が非常に遅い。
- ・ 硫黄の有無に関わらず、鉄中の水素量は $x \sim 0.4$ を超えない。

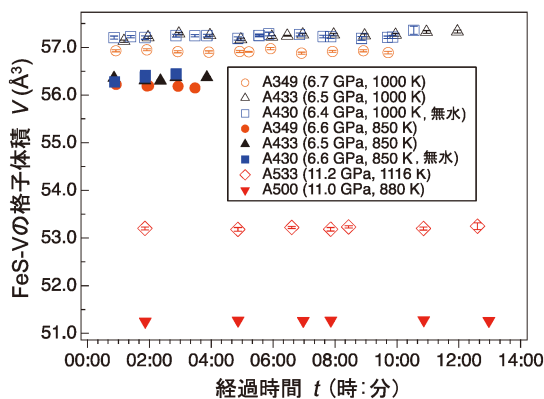


図9 FeS 高温高压相(FeS-V)の格子体積の時間変化。温度圧力、水の有無に関係なく10時間ほどの長時間測定の間で水素の取り込みによる格子体積の膨張は見られなかった。(オンラインカラー)

今回の結果は、これまでの含水鉱物を含まない試料の先行研究の結果(FeS と水素とを直接反応させると水素化した FeS が生成する)とは異なり、実験中に生成した水が水素化反応のメカニズムや水素化鉄-硫化鉄の相平衡関係に影響を与えているものと考えられる。

4. 回収試料の SEM-EDX 分析

図10に SEM-EDX 分析による元素マッピングの結果を示す。回収して得られたケイ酸塩はどの圧力においても、鉄が水と反応して溶け出して、鉄の周りに FeO(正確には Mg を少し含んだ (Fe, Mg)O) が生成し、その酸化鉄 FeO と SiO₂ が反応して鉄に富んだオリビン (Mg, Fe)₂SiO₄ が生成していた。鉄からの距離が増加するとともに、オリビン中の鉄の濃度も低くなり、鉄から遠く離れたパイロキシン (Mg, Fe)SiO₃ は鉄を含まないエンスタタイト MgSiO₃ として分布していた。水と硫黄を含む試料では、鉄部分に Fe と FeS の均一な組織が観察された。親鉄元素である硫黄はシリケートには分配されず、全て鉄と反応して硫化鉄となることが分かった。S の有無でシリケート組成に特に大きな変化はなかつ

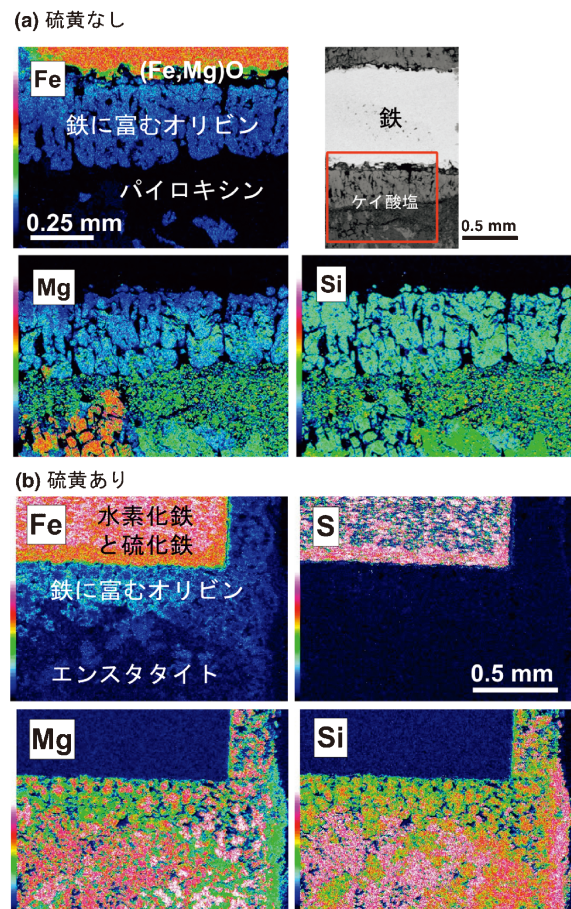


図10 (a) 硫黄を含まない試料と(b) 硫黄を含んだ試料の回収後の SEM 分析による元素(Fe, Mg, Si, S)のマッピング。(a)の右上の SEM 像の赤枠部分を観察した。(オンラインカラー)

た。無水試料では、オリビンは生成せずエンスタタイトと余剰の SiO_2 が観察された。

5. 地球進化過程における硫黄と水の重要性

最後に、原始地球の形成過程について考察したい。本研究では、水の存在下で水素は水素化鉄として、硫黄は硫化鉄としてともに固体の鉄に取り込まれ、硫黄の共存によって鉄の水素化が抑制されることが分かった。さらに、鉄の水素化が完了するまでは、 FeS の水素化は無視できると考えられる。この結果から、始源物質が集積していく原始地球の初期段階で、水素は固体の鉄へと優先的に溶け込み、水素化鉄と硫化鉄の共存によって鉄の融点が大幅に下がり、より低い温度で融けやすくなった可能性が示された。このようにして溶融した鉄化合物中にその他の軽元素が徐々に取り込まれていき、地球の中心へと沈んで最終的に核を形成していったことが考えられる(図11)。

本実験では、初期試料として飽和した水分量を仕込んだものの、結果的に得られた鉄中の水素量は最大の濃度でも $x \sim 0.4$ 未満だった。原始地球の水素の供給源が全て水であると仮定するならば、これを上限値として地球深部にも適用できるだろう。すると、これまでの $x \sim 1$ に近い先行研究の推定値と比較して、実際に核に存在する水素量は半分以下なる。したがって、地球核の密度欠損は他の軽元素の取り込みによって補う必要がある。さらに水素と硫黄が固体の鉄と反応して、鉄水素化合物と FeS の二相平衡となることで、鉄の融点もより下がる。こうして溶融した鉄水素化合物や硫化鉄へ、他の軽元素が徐々に取り込まれていきマントルと分離して、現在の核が形成していったと考えられる。

本研究では、水を出発物質(水素供給源)に用いて、原始地球の状態に近い条件で水素化反応について追究したことで、単純な鉄-水素-他軽元素の系の実験では得られなかった水の存在の重要性を明らかにした。今後も他の軽元素の影響を明らかにしていく必要があるが、鉄と親和性の高い炭素と水素は不混和な関係にあり同時に溶け込まないと考えられている。

る⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。本研究の水素-硫黄の系では、鉄への水素の取り込みが抑制されることから、地球核条件下において水素以外の他のどの軽元素によって残りの密度欠損分が補正されるか、軽元素の組み合わせを考えていく必要がある。

6. おわりに～まとめと今後の展望

地球形成初期を模擬した高温高压下での中性子回折実験を行い、鉄に取り込まれた水素の量を決定した。鉄を主成分とする地球核に含まれている軽元素候補である水素と硫黄に着目し、地球核に両元素が溶け込む際の相互の影響を明らかにした。水素と硫黄が地球形成の初期段階で優先して固体の鉄と反応した後に、他の軽元素が鉄に溶けこみやすくなった可能性が示された。地球核中の軽元素の謎の解明に向けて、今後は地球進化過程における水の起源とその量を考慮した上で、水素・硫黄だけでなく候補となる他の軽元素がいつどの程度鉄に取り込まれたのかを明らかにするべく、複数の軽元素の寄与を同時に考えていく必要がある。実験と理論の両方のアプローチにより、原始地球の形成過程(特に、微惑星の集積～核-マントル分化に至るプロセス)における軽元素の振る舞いについての理解が進むことが期待される。

我々の次なる挑戦は、高温高压下での中性子回折その場観察における温度圧力条件を高温高压側に拡張することである。地球の外核には溶融鉄が、内核には(純鉄と想定した場合に)hcp 相が存在すると考えられている。将来的にこれらの相の水素量の変遷や他の軽元素の寄与を明らかにできれば、地球核の軽元素の議論もより深まるだろう。そのためには実験可能な温度圧力領域の拡大への挑戦だけでなく、高温高压状態からの試料の急冷回収法や高压液体のデータ解析のノウハウなど様々な技術的課題を克服する必要がある。

最後に、金属工学の分野でも水素貯蔵・水素脆性など水素に関する研究は盛んに行われているが、まさに同様に水素が絡んだ現象が、地球内部物質においても起きていることがお分かりいただけたらだろうか。最先端の科学技術を駆使して地球進化の謎を紐解く過程には分野横断的な研究の視点が常に重要である。この「まてりあ」の読者の皆さんにとって、実験地球科学が身近な分野として少しでも感じていただけたなら本望である。

本研究は、JSPS 科研費(18K13630, 18H05224, 15H05828)、住友財団基礎科学研究助成、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所量子ビーム研究助成を受けて遂行された。課題番号本稿の元となる論文の共著者(以下所属は当時のもの)である東京大学物性研の後藤弘匡博士、原子力研究機構 J-PARC センターの服部高典博士・佐野亜沙美博士、一般財団法人総合科学研究機構中性子科学センターの舟越賢一博士、東京大学大学院理学系研究科の市東力氏、福山鴻博士、森悠一郎氏に多大な協力をいただいた。ここに深く感謝申し上げる。

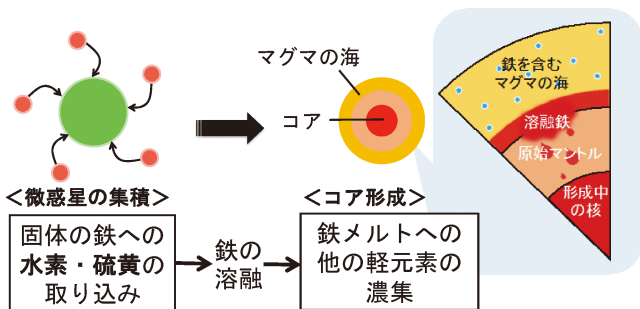


図11 原始地球の形成過程における、鉄への軽元素の取り込みのシナリオ。微惑星の集積時に固体の鉄へと水素と硫黄が取り込まれ、融点が低下して融けた液体の鉄に他の軽元素が濃集して核が形成されたと考えられる。水がいつ、どの程度地球にもたらされたかが核中の軽元素の謎を解明する鍵となる。(オンラインカラー)

文 献

(1) F. Birch: J. Geophys. Res., **57**(1952), 227–286.
(2) J.-P. Poirier: Phys. Earth Planet. Inter., **85**(1994), 319–337.
(3) R. Nomura, K. Hirose, K. Uesugi, Y. Ohishi, A. Tsuchiyama, A. Miyake and Y. Ueno: Science, **343**(2014), 522. DOI: 10.1126/science.1248186
(4) V. E. Antonov, I. T. Belash and E. G. Ponyatovsky: Scr. Metal **16**(1982), 203–208.
(5) Y. Fukai: Nature, **308**(1984), 174–175.
(6) A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo and K. Aoki: Nature Commun., **5**(2014), 5063.
(7) T. Okuchi: Science, **278**(1997), 1781.
(8) T. Hattori, A. Sano-Furukawa, H. Arima, K. Komatsu, A. Yamada, Y. Inamura, T. Nakatani, Y. Seto, T. Nagai, W. Utsumi, T. Iitaka, H. Kagi, Y. Katayama, T. Inoue, T. Otomo, K. Suzuya, T. Kamiyama, M. Arai and T. Yagi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., **A780**(2015), 55–67.
(9) A. Sano-Furukawa, T. Hattori, H. Arima, A. Yamada, S. Tabata, M. Kondo, A. Nakamura, H. Kagi and T. Yagi: Rev. Sci. Instrum., **85**(2014), 113905.
(10) D. Ikuta, E. Ohtani, A. Sano-Furukawa, Y. Shibazaki, H. Terasaki, L. Yuan and T. Hattori: Scientific Reports, **9**(2019), 7108.
(11) R. Iizuka-Oku, T. Yagi, H. Gotou, T. Okuchi, T. Hattori and A. Sano-Furukawa: Nature Commun., **8**(2017), 14096.
(12) Y. Shibazaki, E. Ohtani, H. Terasaki, R. Tateyama, T. Sakamaki, T. Tsuchiya and K. Funakoshi: Earth Planet. Sci. Lett., **301**(2011), 153–158.
(13) Urakawa, S. K. Someya, H. Terasaki, T. Katsura, S. Yokoshi, K. Funakoshi, W. Utsumi, Y. Katayama, Y. Sueda and T. Irifune: Phys. Earth Planet. Inter., **143–144**(2004), 469–479.
(14) J. Li, Y. Fei, H. K. Mao, K. Hirose and S. R. Shieh: Earth Planet. Sci. Lett., **193**(2001), 509–514.
(15) Y. Mori, H. Ozawa, K. Hirose, R. Sinmyo, S. Tateno, G. Morard and Y. Ohishi: Earth Planet. Sci. Lett., **464**(2017), 135–141.
(16) T. Terasaki, Y. Shibazaki, T. Sakamaki, R. Tateyama, E. Ohtani, K. Funakoshi and Y. Higo: Am. Mineral., **96**(2011), 93–99.
(17) R. Iizuka-Oku, H. Gotou, C. Shito, K. Fukuyama, Y. Mori, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Funakoshi and H. Kagi: Scientific Reports, **11**(2021), 12632.
(18) 飯塚理子, 八木健彦, 後藤弘匡, 奥地拓生, 服部高典, 佐野亜沙美: 波紋, **27**(2017), 104–108.
(19) 山田明寛, 後藤弘匡, 八木健彦, 佐野亜沙美: 高圧力の科学と技術, **26**(2016), 99–107.

(20) A. R. Sarafian, S. G. Nielsen, H. R. Marschall, F. M. McCubbin and B. D. Monteleone: Science, **346**(2014), 623.
(21) B. Marty: Earth Planet. Sci. Lett., **313–314**(2012), 56–66.
(22) A. C. Larson and R. B. Von Dreele: General structure analysis system (GSAS). In Los Alamos National Laboratory Report LAUR, (2004), 86–748.
(23) H. M. Rietveld: J. Appl. Crystallogr., **2**(1969), 65–71.
(24) T. Hiroi, Y. Fukai and K. Mori: J. Alloy Compd., **404–406**(2005), 252–255.
(25) Y. Shibazaki, H. Terasaki, E. Ohtani, R. Tateyama, K. Nishida, K. Funakoshi and Y. Higo: Phys. Earth Planet. Inter., **228**(2014), 192–201.
(26) H. Sugimoto and Y. Fukai: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 2327–2336 (1992).
(27) K. Hirose, S. Tagawa, Y. Kuwayama, R. Sinmyo, G. Morard, Y. Ohishi and H. Genda: Geophys. Res. Lett., **46**(2019), 5190.
(28) O. Narygina, L. S. Dubrovinsky, C. A. McCammon, A. Kurnosov, I. Y. Kantor, V. B. Prakapenka, N. A. Dubrovinskaia: Earth Planet. Sci. Lett., **307**(2011), 409–414.
(29) S. Klotz, Y. Le Godec, Th. Str-ssle and U. Stuh: App. Phys. Lett. **93**(2008), 091904.
(30) V. E. Antonov, M. Baier, B. Dorner, V. K. Fedotov, G. Grosse, A. I. Kolesnikov, E. G. Ponyatovsky, G. Schneider and F. E. Wagner: J. Phys. Condens. Matter, **14**(2002), 6427–6445.
(31) Y. Fukai, K. Mori and H. Shinomiya: J. Alloy Compd., **348**(2003), 105–109.

★★

飯塚理子
2012年3月 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了 博士(理学)
2012年4月 東京大学大学院理学系研究科 地殻化学実験施設 特任研究員
2013年4月 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター JSPS 特別研究員PD
(2012年6月–2014年12月 ドイツバイエルン地球科学研究所海外研究滞在)
2016年12月 東京大学大学院理学系研究科 地殻化学実験施設 特任助教
2021年11月 現職 米国ハーバード大学 JSPS 海外特別研究員 RRA
専門分野: 高圧地球科学, 地球深部物質学
◎様々な高圧実験技術の開発・改良を通して地球内部の温度圧力条件に相当する極限環境下での構造変化の観察を可能にすることで, 主に水素(水)を含む鉱物や金属鉄などの物質の高圧下での挙動の解明に取り組んでいる.

★★



飯塚理子



鍵 裕之