



PRESS RELEASE (2021/11/29)

下部マントルの不均一性を解く鍵：沈み込みスラブを起源とするブリッジマナイトの単結晶構造物性が明らかに！

【研究のポイント】

- 下部マントルへ沈み込んだ海洋地殻で生成する鉄成分とアルミニウム成分に富んだブリッジマナイトにおける鉄とアルミニウムの導入メカニズムは、それらがマグネシウム・珪素と置き換わる「電荷カップル置換」だけに支配されていることを明らかにしました。
- 歪んだペロブスカイト型構造をもつブリッジマナイトが、下部マントル深部に行くにつれて、他のペロブスカイト型構造へ相転移する可能性は否定できないことを示しました。
- 弾性波速度の一つであるバルク音速を結晶学的アプローチから見積る方法論も提案しました。この手法は下部マントル中での地震波特性を知る有力な手掛かりになると期待されます。

【研究概要】

山口大学大学院創成科学研究科の中塚晃彦准教授は、高輝度光科学研究センターの福井宏之研究員（研究当時、兵庫県立大助教）および平尾直久主幹研究員、東北大学学際科学フロンティア研究所の鎌田誠司助教（研究当時）、広島大学大学院先進理工系科学研究科の大川真紀雄助教、東北大学金属材料研究所の杉山和正教授、岡山大学惑星物質研究所の芳野極教授との共同研究において、鉄（Fe）とアルミニウム（Al）の成分に富む中央海嶺玄武岩^{*1}（MORB）組成から生成されるブリッジマナイト（下部マントル^{*2}の主要鉱物）の単結晶合成に成功しました。この単結晶試料に対するX線精密構造解析と放射光メスバウア分光測定により、下部マントルへ沈み込んだ海洋プレート（スラブ）のうち最上部を構成するMORBすなわち海洋地殻で生成されるブリッジマナイトでは、電荷カップル置換というメカニズムのみによって、FeとAlが結晶構造中へ導入されることを明らかにしました。下部マントルの化学組成の不均一性を解く鍵を握るMORB組成から生成したブリッジマナイトの単結晶構造物性を明らかにしたのは、本研究が世界で初めてです。この研究成果は、2021年11月24日に英国の科学雑誌Natureの姉妹誌である「Scientific Reports」に掲載されました。

【研究背景】

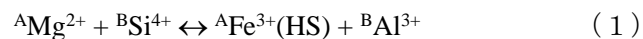
ブリッジマナイト（近似的な化学組成： MgSiO_3 ）は、下部マントルを構成する主要な鉱物です。下部マントルは地球の体積の約6割を占め、ブリッジマナイトはその下部マントル体積の77%以上を占めると推定されることから、おそらく地球上で最も多く存在している鉱物だと言えます。沈み込むスラブの主要成分であるMORB組成から生成されるブリッジマナイト中のFeおよびAl成分（ともに18%程度）は、パイロライト^{*3}組成で近似される通常の下部マントル組成から生成されるブリッジマナイトのFeおよびAl成分（ともに2~3%程度）よりもかなり多いことが分かっています。このブリッジマナイト組成の違いによって、沈み込む（MORB組成で代表される）スラブと

その周囲の下部マントルとでは、ブリッジマナイトの結晶構造中へのFeとAlの導入メカニズムが異なり、その結果として、下部マントルの物性やレオロジーに不均一性が生じている可能性があります。例えば、現在地球科学者を悩ませている下部マントルでのLLSVPs (Large Low Share Velocity Provinces) と呼ばれる地震波速度異常は、このようなブリッジマナイト構造への陽イオン置換と深く関係しているかもしれません。そのような観点から、下部マントルの80%近くを占めるブリッジマナイトにおいて単結晶を用いた精密な結晶化学的な検討を行うことが、下部マントルで生じているダイナミクスを詳細に理解するために非常に重要であると言えます。

【研究手法と成果】

我々の研究グループは、岡山大学惑星物質研究所にて、28万気圧・1873 Kという地球の下部マントルに相当する超高压高温条件下において、MORB組成で期待されるFeおよびAl含有量をもつブリッジマナイトの単結晶を合成しました。山口大学および東北大学金属材料研究所において、合成した単結晶試料のX線回折実験を行い、得られた回折強度に基づいて精密な結晶構造解析を行いました。広島大学と東北大学での電子線マイクロプローブ分析から精密な化学組成を決定し、ブリッジマナイト単結晶中のFeとAlの含有量を求めました。大型放射光施設SPring-8^{*4}の共用ビームラインBL10XUでのメスバウア分光法^{*5} (図1a, 1b)によりブリッジマナイト中のFeの原子価およびスピン状態を観測しました (図1c, 1d)。MORB組成で期待されるFeおよびAl含有量をもつブリッジマナイトの単結晶X線構造解析を行ったのは本研究が世界で初めてです。

今回合成したブリッジマナイト単結晶中のすべてのFeは3価で、しかも高スピン (HS) と呼ばれる電子配置をもつ状態にあり、その結晶構造 (図2) 中へのFeとAlの導入メカニズムは反応 (1) で表されることを明らかにしました。



このとき、電荷バランスを保つように、鉄イオン (Fe^{3+}) が8個の酸素によって囲まれた位置 (A席) にあるマグネシウムイオン (Mg^{2+}) を、アルミニウムイオン (Al^{3+}) が6個の酸素によって囲まれた位置 (B席) にある珪素イオン (Si^{4+}) を置き換える「電荷カップル置換」だけで説明でき、2価のFeの存在・FeとAlのサイトミキシング・酸素欠損の生成など他のメカニズムは作用していないことも明らかにしました。下部マントルへ沈み込むスラブ中のブリッジマナイトでも、このようなメカニズムによって、FeとAlが導入されていると考えられます。ただし、下部マントルに相当する高压下でもFeが高スピン状態を維持しているかは、今後の検討課題と言えるでしょう。

下部マントル最下部では地震波速度が不連続になるD'層と呼ばれる領域があります。この層は、歪んだペロブスカイト型構造をもつブリッジマナイトがポストペロブスカイト型と呼ばれる結晶構造へ相転移^{*6}したものだと考えられています。一方、深さ (圧力) の増加に伴い、ブリッジマナイトがポストペロブスカイト型構造へ相転移する前に他の対称性をもつペロブスカイト型構造へ相転移するという可能性もいくつかの研究で示唆されてきましたが、その詳細は不明でした。もしそのような相転移が存在すれば、それは下部マントルでの地震波速度異常の一因かもしれません。今回、ブリッジマナイトの結晶構造中に存在する二種類の配位多面体^{*7}の圧縮率比から、下部マントル条件下での相転移挙動の推定を試みました。その結果、歪んだペロブスカイト型構造がポストペロブスカイト型構造に変わる前に、他のペロブスカイト型構造が出現する可能性は否定できないという結論に至りました。また、このような結晶学的なアプローチから求めた配位多面体の圧縮率比から、弾性波速度^{*8}の一つであるバルク音速を見積る方法論も提案しました。この手法は下部マントル中での地震波特性を知る有力な手掛かりになると期待されます。

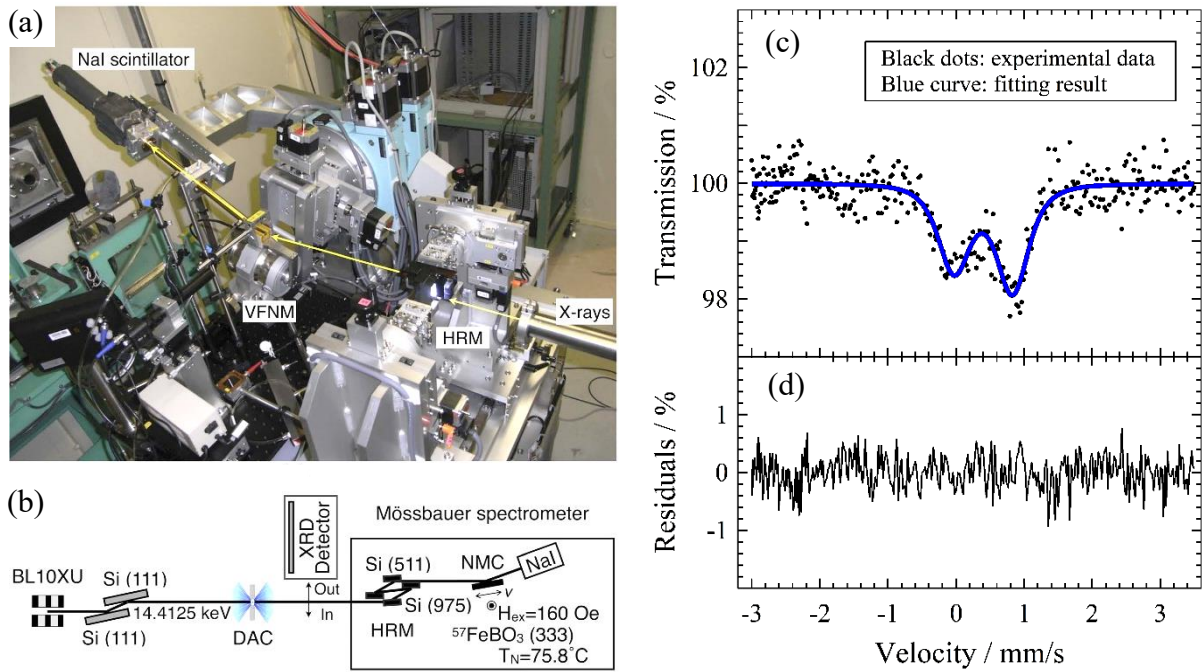


図1. (a) SPring-8 のビームライン BL10XU に設置されているメスバウア分光装置と (b) その模式図。
 (c) ブリッジマナイト単結晶のメスバウアスペクトルと (d) そのフィッティング残差。この測定から、合成されたブリッジマナイト中の鉄 (Fe) はすべて 3 価の高スピン状態であることが分かった。

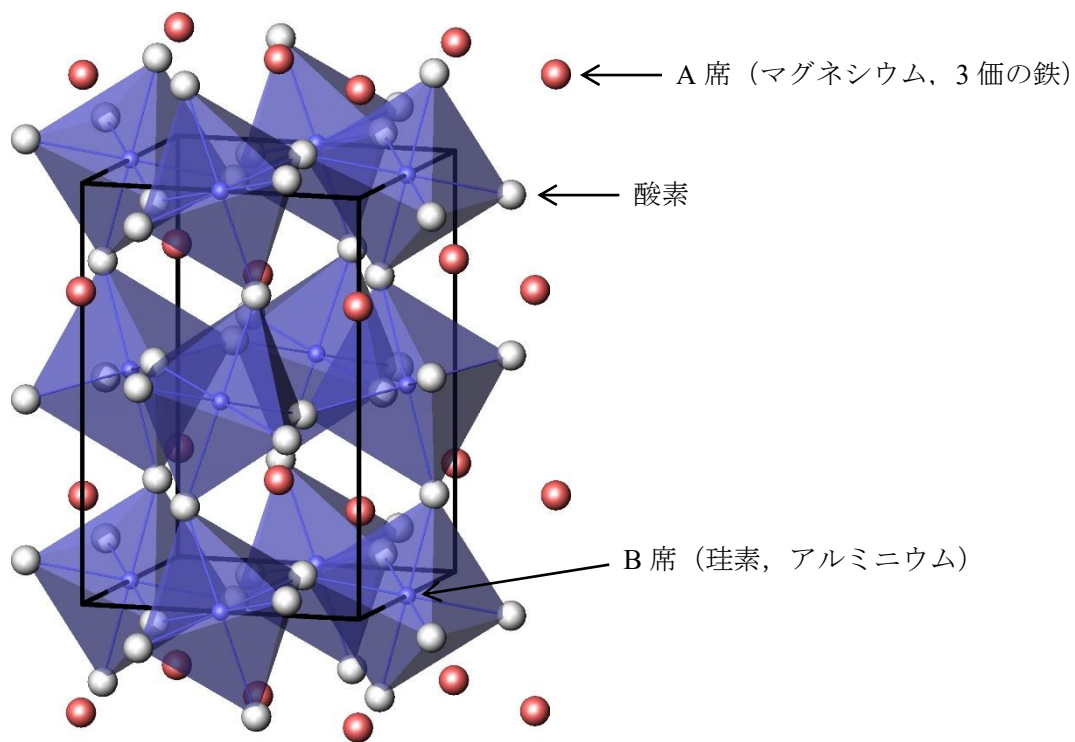


図2. ブリッジマナイトの結晶構造。珪素/アルミニウムが中心に存在する配位多面体 (八面体) の結合を描いている。ソフトウェア ATOMS (http://www.shapesoftware.com/00_Website_Homepage/) で作成した。

【論文情報】

題目： Incorporation mechanism of Fe and Al into bridgmanite in a subducting mid-ocean ridge basalt and its crystal chemistry

著者： Akihiko Nakatsuka, Hiroshi Fukui, Seiji Kamada, Naohisa Hirao, Makio Ohkawa, Kazumasa Sugiyama & Takashi Yoshino

雑誌： Scientific Reports

DOI： <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00403-6>

掲載日： 2021年11月24日

【今後の展望】

今回と同様のアプローチで地震波（弾性波）速度など下部マントルのさらなる弾性特性に関する詳細な情報を得るためには、様々なFeの原子価状態・スピン状態や組成をもつブリッジマナイトの系統的な結晶化学的研究が必要です。また、鉍物結晶の弾性波速度は原子振動の温度依存性から求めることも可能であるので、ブリッジマナイトにおいて温度を変数としたX線結晶構造解析を行うことが今後必要となるかもしれません。X線非弾性散乱法も弾性波速度の決定に有望であり、温度や圧力を変数とした測定が期待されています。

【謝辞】

本研究は、以下の科学研究費補助金の支援の下で行われました。

- 基盤研究（B）（課題番号：19H02004）「X線非弾性散乱法による下部マントル条件での含鉄ブリッジマナイトの結晶弾性定数測定」
- 基盤研究（S）（課題番号：15H05748）「地球核の最適モデルの創出」
- 基盤研究（C）（課題番号：15K05344）「温度・圧力を変数とした鉍物結晶化学：原子変位から読み解く地球内部の弾性異方性」
- 特別推進研究（課題番号：22000002）「地球惑星中心領域の超高压物質科学」

また、本研究は、以下の東北大学金属材料研究所共同研究プログラムGIMRTの支援の下でも行われました。

- 一般研究（課題番号：15K0054）「単結晶X線精密構造解析によるポストペロブスカイト型CaIrO₃の弾性特性と構造安定性」
- 一般研究（課題番号：15K0015）「スピネル型およびペロブスカイト型化合物の精密構造解析と物性発現機構」

ここに謝意を表します。

【用語の説明】

※1. 中央海嶺玄武岩

マントル対流の上昇域にあたる中央海嶺で、マグマが海底に噴出し固結してできた玄武岩のこと。これが海洋プレートを形成し、水平に移動し、最終的に日本列島のような島弧海溝系の沈み込み帯において、マントルに沈み込んでいく。沈み込んだ海洋プレートをスラブと呼ぶ。沈み込み帯では、中央海嶺で形成された玄武岩類や海洋底に堆積した遠洋性堆積岩、島弧や大陸から海に流れ込んだ碎屑物などのほかに、海水もスラブとともにマントル中に引き込まれていく。

※2. 下部マントル

マントルのうち、深さ 660 km の地点から深さ 2900 km に相当する核の直上までの領域のこと。地球全体の体積の約 6 割を占める。その化学組成については上部マントルと同様にパイロライト（※3 で説明）であるとする説と、よりシリカ (SiO_2) 成分に富んだ組成をもつ物質（ペロブスカイタイト）であるとする説がある。

※3. パイロライト

地球の上部マントル（深さ 30 km～660 km の領域）を構成すると考えられている岩石のこと。マントル捕獲岩であるかんらん岩に近い組成をもち、主に輝石とかんらん石からなる仮想的岩石である。オーストラリア国立大学の A. E. Ringwood 教授により考案された。なお、410 km～660 km の領域をマントル遷移層と呼ぶこともある。

※4. 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援などは高輝度光科学研究センターが行っている。SPring-8 の名前は、Super Photon ring-8 GeV に由来する。放射光とは、光とほぼ等しい速度まで加速された電子が電磁石によって進行方向を曲げられた際に発生する細く強力な電磁波のことである。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

※5. メスバウア分光法

メスバウア分光は、ルドルフ・ルートヴィヒ・メスバウアにより発見された原子核の共鳴吸収現象（メスバウア効果）を利用した分光法である。鉄では、自然界に 2%含まれる質量数 57 の原子核がメスバウア効果を起こす。メスバウア分光では、原子核を通じてそれを取り巻く電子状態（本研究の場合は主に鉄の価数）がわかる。メスバウア分光法は、主に物質科学に応用されてきたが、地球科学分野では月から持ち帰られた岩石の分析に加え、火星探査機に分光器を搭載することにより火星の岩石の分析にも利用されている。BL10XU では、JASRI と東北大学によって共同でこの分光装置の導入が行われ、結晶構造と結晶中の鉄原子の電子状態を測定できる。

※6. 相転移

物質が、ある温度・圧力のもとで、ある状態が安定であったものが、温度・圧力の変化によって、化学組成が一定のまま別の安定な状態へ変化すること。例えば、水（液体）から氷（固体）への状態変化も相転移の一種である。一方、原子が三次元的に規則正しく配列した固体のことを結晶と呼び、その原子配列のことを結晶構造というが、結晶において、温度・圧力の変化によって、化学組成がそのまま結晶構造が変化するような固体から固体への状態変化も相転移という。地球を構成する主要な鉱物は、地球深部の深さに相当する圧力で様々な相転移を生じ、より高密度の鉱物（高圧鉱物）になる。圧力の上昇に伴い、エンスタタイト（輝石型構造）→メージャライト（ガーネット型構造）→ブリッジマナイト（ペロブスカイト型構造）へと変化する MgSiO_3 組成をもつ鉱物の相転移はその一例である。

※7. 配位多面体

結晶構造において、ある陽イオンに配位している陰イオンどうしを線で結ぶと、その陽イオンが中心に存在する多面体が描ける。これを配位多面体という。結晶構造を配位多面体の結合で表せ

ば、単位格子内に多数の原子が存在する複雑な結晶構造でも分かりやすく描写できる。

※8. 弾性波速度

固体（弾性体）物質の中を伝わる波の速度のこと。進行方向に平行に振動する P 波と進行方向に垂直に振動する S 波に対応する 2 種類がある。地震波もこの一種である。小さな試料に対する超音波を使った測定により、物質の弾性波速度すなわち地震波速度を測定できる。

【問い合わせ先】

《研究に関すること》

山口大学 大学院創成科学研究科
准教授 中塚 晃彦

《報道に関すること》

山口大学 総務企画部 広報室
新井 翼

Tel : 083-933-5319 Fax : 083-933-5013

高輝度光科学研究センター

研究員 福井 宏之

＜SPring-8・SACLA に関する事＞

高輝度光科学研究センター
利用推進部 普及情報課

Tel : 0791-58-2785 Fax : 0791-58-2786

東北大学 学際科学フロンティア研究所

助教 鎌田 誠司（研究当時）

東北大学 学際科学フロンティア研究所

企画部 URA 鈴木 一行

Tel: 022-795-4353

高輝度光科学研究センター

主幹研究員 平尾 直久

広島大学 大学院先進理工系科学研究科

助教 大川 真紀雄

広島大学 財務・総務室 広報部

広報グループ 上脇 薫

Tel: 082-424-3749

東北大学 金属材料研究所

教授 杉山 和正

東北大学 金属材料研究所

情報企画室 広報班

Tel: 022-215-2144

岡山大学 惑星物質研究所

教授 芳野 極

岡山大学 総務・企画部広報課

Tel: 086-251-8415