

# 高温高压実験による下部マントル鉱物 カルシウムペロブスカイトへの希ガス貯蔵の解明

## High-pressure and high-temperature experimental searching for noble gas incorporation into calcium perovskite under lower mantle conditions

(日本地球化学会推薦)

代表研究者	早稲田大学	飯塚 理子	Waseda University	Riko IIZUKA-OKU
協同研究者	東京大学	角野 浩史	The University of Tokyo	Hirochika SUMINO
	物質・材料研究機構	中野 智志	NIMS	Satoshi NAKANO

Noble gases are chemically stable and inert volatile elements and are important tracers for understanding the volatile cycle in the Earth and the evolution of the Earth's atmosphere. However, the details of the size and location of noble gas reservoirs in the deep interior are not yet known. In addition, xenon abundance in the Earth and Mars atmospheres is known to be depleted compared to other noble gas elements. This study aims to clarify whether the Earth's deep lower mantle can serve as a reservoir of noble gases via high-temperature and high-pressure experiments. In order to identify mineral species that can incorporate xenon and other noble gases in the Earth's interior, this study experimentally explored the possibility of noble gas uptake in calcium perovskite ( $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$ ), one of the major minerals in the lower mantle. In situ X-ray diffraction observations under high pressure using a laser-heated diamond anvil cell (DAC) and various chemical analyses of recovered samples were performed for clarifying the noble gas (especially xenon and argon) dissolution in the crystal structure and the mechanism. It is expected to provide new insights and solutions to the Earth's evolution and the missing xenon problem, as well as an understanding of the transport of noble gases retained in the lower mantle and element cycles.

### 研究目的

希ガスは化学的に安定で不活性な揮発性元素であり、地球における揮発性物質の循環や地球大気の進化を調べる上で重要なトレーサーとなる。しかし、地球内部における希ガス貯蔵庫の規模や位置についての詳細はまだ分かっていない。また、地球や火星の大気中のキセノン存在度は、他の希ガス元素に比べて枯渇していることが知られている。地球深部の下部マントルが希ガスの貯蔵庫（リザーバー）になるかを明らかにすることは、希ガスの輸送や元素循環への理解のために非常に重要である。不足したキセノンをはじめとする希ガスを地球内部に保持しうる鉱物種を特定するべく、本研究では、下部マントルに存在する主要鉱物の1つで、最有力候補とされるカルシウムペロブスカイト（以下、 $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$ ）

への希ガス取り込みの可能性を高温高压実験のアプローチから初めて探索した。レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いた、高压下でのX線回折その場観察と回収試料の種々の化学分析により、鉱物の結晶構造中の重い希ガス（特にキセノンとアルゴン）溶存量やメカニズムについて考察した。本研究で新たに得られる知見から、地球の進化とミッシングキセノン問題に新たな洞察と解決策を与えることが期待される。

### 研究経過

本研究では、まず  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  を高温高压合成するための出発試料として  $\text{CaSiO}_3$  ガラスを作成した。 $\text{CaSiO}_3$  ガラスは、 $\text{CaCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の1:1の混合粉末を白金坩堝に入れて空気中で1600°Cまで加熱し、メル

トさせた後に徐冷することで合成した。非常に硬いが透明なガラスが得られた。高压下で試料が波長 1.0  $\mu\text{m}$  程度のレーザーで効率よく加熱されるためには、試料にレーザー吸収体を混合させることが必要である。このため、ガラスの一部を砕いて一旦粉末化にし、白金粉末を混ぜることで均一な加熱を目指した。一般に高压セル中の試料に等方的な圧力を発生させるためには、試料室内を圧力媒体で満たすことが重要である。本研究では圧力媒体としてアルゴンガス、水を用いた。また、白金粉末を混合させた  $\text{CaSiO}_3$  ペレットを、白金粉末を含まない  $\text{CaSiO}_3$  ペレットで上下から挟み、圧媒体をサンプル自身とした実験も行った。図 1 に DAC 中に試料を充填した模式図を示す。複数個入れた球ルビーは圧力決定の標準物質である。残念ながら、昨今のウクライナ情勢により希ガスの価格が高騰し、特に 2.8 L 型の小さなキセノンのガスボンベが数百万円以上（数年前の 4-5 倍）するとのことで調達が非常に難しくなってしまった。キセノンやアルゴンを液体窒素で冷却し液化させ、ダイヤモンドアンビルセル中に充填する手法は確立させていたが、キセノンを用いた実験は、まだ十分に行えていない。しかし、茨城県つくば市にある物質・材料研究機構（NIMS）の中野智志主幹研究員に協力いただき、DAC への高压ガスの充填が可能とな

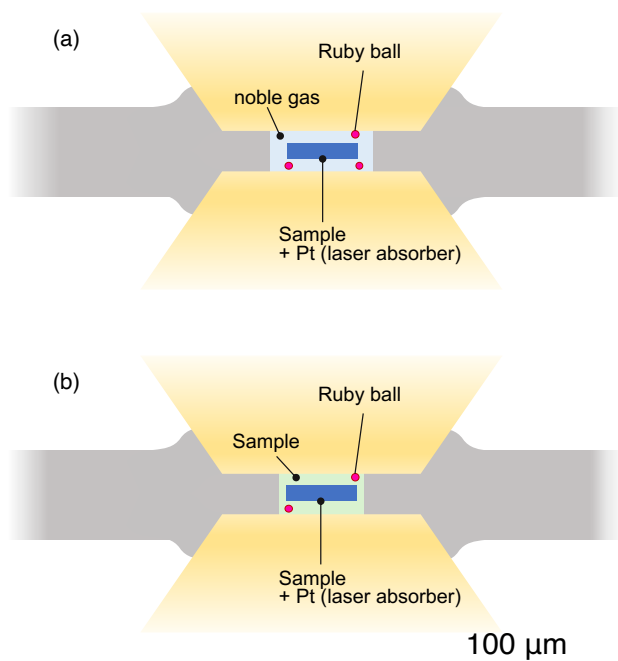


Fig. 1. Sample configuration in a DAC in the case of (a) gas loading and (b) without pressure medium (sample). Several ruby balls are loaded to calculate pressures from fluorescence spectra.

ったことから、キセノンの代替ガスとしてキセノンの次に重たい希ガスであるクリプトンとアルゴンを用いることにした。クリプトンの実験結果については現在解析中であり、本報告での詳細は割愛する。

茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構 KEK の Photon Factory、高压ステーション BL18C にて、放射光 X 線を用いた高压下での粉末 X 線回折その場観察を行った。圧媒体としてアルゴンと水を用いた場合、さらに圧媒体を用いない場合で、それぞれ  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  の安定領域（地球深部の下部マントル領域）の 25–50 GPa まで加圧し、Nd:YAG レーザーを用いて加熱を行ったところ、加熱後に  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  の回折線が出現し、ガラスから結晶相である  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  が合成された。減圧しながら室温下で回折パターンを測定し、 $\text{CaSiO}_3$  の単位胞体積の圧力変化（圧縮率）を調べた結果を図 2 に示す。アルゴン圧媒体を用いた場合でも、先行研究を含めて他の圧媒体を用いた結果と比較して明瞭な体積膨張は認められなかった。したがって、重い希ガスであるアルゴンは  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  には有意な量を取り込まないことが示された。

一方、水を圧媒体に用いた場合の実験において、無水の系と比較した場合に明瞭な体積の減少が確認された。これは出発物質の異なる含水系の先行研究の結果（Chen et al. 2020 [1]）とも調和的であった。また、さらに含水系で  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  を高温高压合成するのに、ガラスではなく上部マントル条件下で安定な  $\text{CaSiO}_3$  (breyite) を出発物質として実験を行った。このときに、7 GPa, 1000°C の圧力温度条件で、未知の  $\text{CaSiO}_3$  含水相の出現を確認した。また、この相をさらに圧力を上げて下部マントル条件下 25 GPa で再度加熱しても  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  が出現することなく、この未知相が安定に存在することが分かった。下部マントルの主要鉱物は、見かけ上無水の鉱物 Nominally Anhydrous Minerals (NAMs) に分類される。複数の先行研究により、下部マントル条件下で水の保持相になるには、最大含水量が少な過ぎることが報告されている。したがって、もしもこの未知相が下部マントル下条件にまで水を保持して安定に存在するとしたら、水のリザーバーとして新しい知見が得られることが期待される。現在、この含水  $\text{CaSiO}_3$  の未知相を、マルチアンビルプレスを用いて高温高压合成し常圧下に回収して単結晶 X 線回折測定を行うことで、結晶構造の特定を試みている段階である。

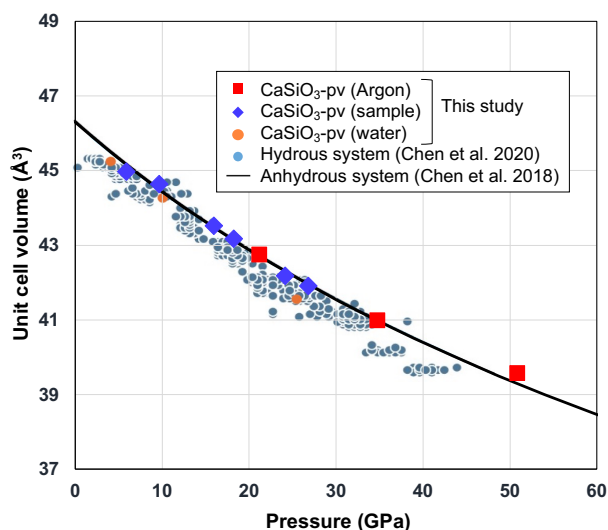


Fig. 2. Pressure dependence of the unit cell volume for  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  using different pressure transmitting media. Previous studies of hydrous and anhydrous  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  are also shown for comparison [1, 2].

希ガスに話を戻す。本研究では、DAC を用いた高温高压実験の回収試料に取り込まれた希ガスの量を、最終的に破壊分析として希ガス同位体質量分析により定量することを試みた。ごく微量 (ppm~ppt オーダー) の希ガス濃度を扱う質量分析では、質量分析計の前の希ガス精製・分離ラインにて高い真空度 ( $10^{-6}$  Pa 以下) を維持し水蒸気などの他のガス成分や大気成分を除去する (すなわち、精製度を向上し、ブランクレベルを下げる) ことが極めて重要になる。しかし、一般に DAC 中の試料はごく微量 (数十  $\mu\text{m}^3$  程度) であり、その回収と微小試料からの希ガスの抽出は非常に困難であった。本研究では、希ガス同位体質量分析装置 (Sumino et al. 2001 [3]) を備えている東京大学先端科学技術研究センターの角野浩史教授に協力いただき、DAC 実験の回収試料特有の取り扱いと希ガスの抽出法を確立した。

当初予定していた紫外レーザーと顕微鏡を使った該当部位 (20–50  $\mu\text{m}$  程度) の加熱では、安定な加熱と希ガス抽出ができないという問題が生じた。最終的希ガスの濃度の計算を行うには加熱抽出された部分の試料の重さの情報が必要であるが、その推定も難しかった。試行錯誤の上、DAC の金属ガasket からまず試料を全て取り出し、ウルトラマイクロ天秤を使用してあらかじめ秤量したおよそ 0.7 mm 四方のアルミホイルに試料を包み、包んだ後との差分から試料の重量 (~1  $\mu\text{g}$ ) を求めた。微小隕石中の希

ガスを測定するために開発された小型の加熱炉と試料ホルダーを用いた。試料ホルダー中の俵状のアルミホイルの塊を十分に真空に晒した後、強力磁石で動かしながら一つずつタンタル製のヒーター内にサンプルを落とし、1500°C で 20 分加熱することで試料からの希ガス抽出を行った。この手法により、現時点では、同じ下部マントル条件下で安定なカリウム長石の高圧相 ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-hollandite}$  相) に取り込まれた希ガス量の定量に成功し、結果として ppm オーダーでアルゴン、クリプトン、キセノンなどの重い希ガスの濃度が測定できることを実証済みである。本研究の対象試料である  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  試料の希ガスの測定・定量は、高压実験の回収試料が揃う今夏に予定している。

## 考察

これまでに本研究で得られている結果を踏まえると、 $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  の高温高压下での安定性は、希ガスの取り込みの有無によらず変わらないことが予想される。本研究では、過飽和状態で希ガスが存在する系で高温高压実験を行っている。このような高密度の希ガスを試料に「押し込む」特殊環境においても、図 2 で示すように明瞭な体積膨張が起きていない結果を考慮すると、 $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  への十分は量の希ガスの取り込みは見込めず、下部マントル条件下での希ガスのリザーバーにはなり得ないということになる。一方で、ブリッジマナイト ( $\text{MgSiO}_3$  ペロプスカイト) やフェロペリクレーズ ( $\text{Mg,FeO}$ ) などの下部マントルの主要鉱物において、下部マントルより深部の高压条件 (50 GPa 以上) では、希ガスの溶解度が高まるのが格子歪みモデルにより報告されている (Shcheka and Keppler, 2012 [4]; Rosa et al. 2019 [5]; Zhu et al. 2022 [6])。比較的大きなカチオン  $\text{Ca}^{2+}$  をもつ  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  は、立方晶の結晶構造中で  $\text{Ca}^{2+}$  が隣接する酸素と配位多面体を形成する。このとき、ブリッジマナイトやフェロペリクレーズの場合と同様な酸素空孔と希ガスが置換されるメカニズムで  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  に希ガスが取り込まれることは可能であると考えられる。しかし、その取り込み量が ppm レベルだったとすると、格子体積の膨張に現れるほどの明瞭な変化までは示さないと予想される。一方、本研究で新たに見出された含水  $\text{CaSiO}_3$  相の合成条件と高压下での安定性に関して、含水  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  では、 $\text{CaO}_{12}$  多面体または  $\text{SiO}_4$  四面体への水素置換メ

カニズムが報告されている (Shim et al. 2022 [7])。特に、 $\text{CaO}_{12}$  多面体の  $\text{Ca}^{2+}$  と置換された水素  $\text{H}^+$  が、含水  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  の高圧下での単位胞体積を減少させ、体積弾性率を低下させることが議論されている。結晶構造中の  $\text{Ca}^{2+}$  サイトは酸素空孔に比べて広い空間領域を持っているが、置換される際のチャージバランスの考慮が必要であることから、希ガスと  $\text{Ca}^{2+}$  との置換は容易ではない。しかし、含水した  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  中の  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{H}^+$  と置換する場合に、カチオンサイズの違いからサイトが大きく歪むことで希ガスを取り込むことが可能になることが予想される。今後は、回収試料の希ガスの定量と同時に含水系の  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  についてもその挙動を明らかにし、希ガスとの相互作用を見ていく必要がある。先行研究で示されている格子歪みモデルを本研究の  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  にも適用し、全ての希ガス元素の溶存量と圧力の関係を求めることができる。各々の希ガスの最大溶存量の温度圧力依存性を見積もることで、下部マントルにおける  $\text{CaSiO}_3\text{-pv}$  の安定領域に対応した希ガスリザーバーの存在分布の有無を提唱できる。最終的には、希ガスごとの挙動の違いを考察し、下部マントル深部条件下でのキセノンの特異的な振る舞いのメカニズムを明らかにする予定である。

## 参考文献

- [1] Chen et al. (2018) Crystal structure of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite at 28–62 GPa and 300 K under quasi-hydrostatic stress conditions. *Am. Min* 103, 462–468.
- [2] Chen et al. (2020) Possible  $\text{H}_2\text{O}$  storage in the crystal structure of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite. *Phys. Earth Planet. Inter.* 299, 106412.
- [3] Sumino et al. (2001) Highly sensitive and precise measurement of helium isotopes using a mass spectrometer with double collector system. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 49, 61–68.
- [4] Shcheka and Keppler (2012) The origin of the terrestrial noble-gas signature. *Nature* 490, 531–534.
- [5] Rosa et al. (2019) Krypton storage capacity of the Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 532, 116032.
- [6] Zhu et al. (2022) Establishing consistent equations of state for solid noble gases: Implication for partitioning behaviors of noble gases in the lower mantle. *Earth-Science Rev.* 224, 103872.
- [7] Shim et al. (2022) Water in the crystal structure of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite. *Am. Min* 107, 631–641.

## 研究の発表

### 口頭発表

1. **Riko Iizuka-Oku**, Hirochika Sumino, Yoshio Takahashi, Evidence of the heavy noble gas incorporation into  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  hollandite under lower mantle conditions. 日本地球惑星連合 2024 年大会, 千葉県, 2024 年 4 月.