

高圧実験から見た地球・惑星内部の塩と氷

鍵 裕之

東京大学大学院理学系研究科 教授

1. はじめに

地球は表面の約 7 割を海水で覆われた水の惑星である。現在の海水量は 1.4×10^{21} kg で、地球の質量は 6.0×10^{24} kg である。地球の水の大部分（約 97%）は海水で塩分を含む。海水の量を地球の水の量と考えると差し障りはないので、現在の地球には 0.02 wt.% の水が含まれることになる。一方、地球の原料となったと考えられる隕石には、約 2 wt.% もの水が含まれている。隕石中に含まれる岩塩 (NaCl) の中に液体の水（飽和食塩水）が流体包有物として含まれている例も報告されているが、大半の水は隕石に含まれる含水鉱物の結晶構造に OH^- イオンや構造水 (H_2O) として取り込まれている。このような隕石を実験室で加熱すると、含水鉱物が脱水反応を起こして水を放出する。地球の水は宇宙からもたらされた物質が高温で脱水することによってもたらされたと考えられている。これらの水の濃度を比較すると、現在の地球の含水率は地球の原料である隕石から 2 桁も減少していることがわかる。今から 30 年近く前、私が学生だった頃は、地球の進化過程で水が揮発して宇宙空間に散逸したと考えられていた。ところが 1990 年代から盛んに行われた高温高圧実験によって、地球深部を構成する物質（鉱物）が水を OH^- イオンあるいは水素原子として取り込みうるということが明らかになった（図 1）。地球は表層から地球中心部まで、地殻、上部マントル（410 km まで）、マントル遷移層（660 km まで）、下部マントル（2900 km まで）、外核（5100 km まで）、内核（6400 km まで）と層構造をとる。それぞれの層に現在の海洋の何倍も水が取り込まれるポテンシャルがある（井上, 1999）。このように地球深部には無視できない量の水（水素）が現在でも取り残されている可能性がある

が、どのような構造でどれだけの量が地球深部物質に取り込まれているかといった問題は未解決である。

一方、地球内部でのハロゲン元素のふるまいも理解が進んでいる。塩素と臭素の大部分は海水中に存在し、塩素は蒸発塩や地殻流体にも多く含まれる。また、ヨウ素は藻類や有機物に富む堆積物に多く含まれている。これらの元素とは対照的にフッ素とヨウ素は海水中で著しく欠乏している。ちなみにヨウ素の生産量第一位はチリで、日本は第二位でその大半は千葉県産である。ヨウ素は生物親和性が高いため、ヨウ化メチル (CH_3I) のような有機ハロゲン化合物として有機物に富む堆積物に隔離される。一方、フッ素は電気陰性度が高く、フッ化物イオンのイオン半径は OH^- のイオン半径ときわめて近いいため、黒雲母、白雲母、アパタイト、角閃石などの水酸基を持つ鉱物の OH^- イオンを置き換えて結晶構造中に取り込まれる。マントル中のハロゲン元素は海水起源の物質が地球内部にリサイクルすることによってもたらされたと考えられている。地球核にどれだけのハロゲン元素が取り込まれるかはまだ良くわかっていない。

本講演では地球や惑星深部の氷と塩に関連した話題をいくつか紹介したい。

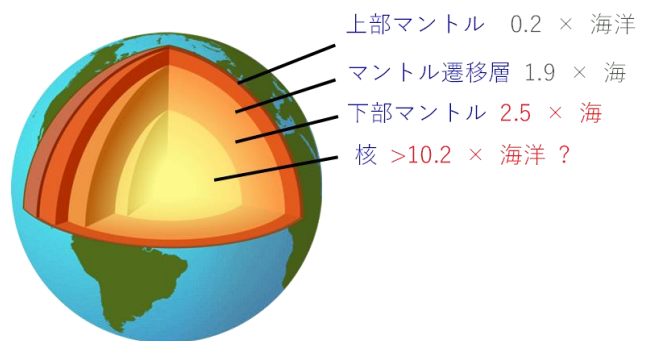


図 1 地球内部の層構造と水収容能力

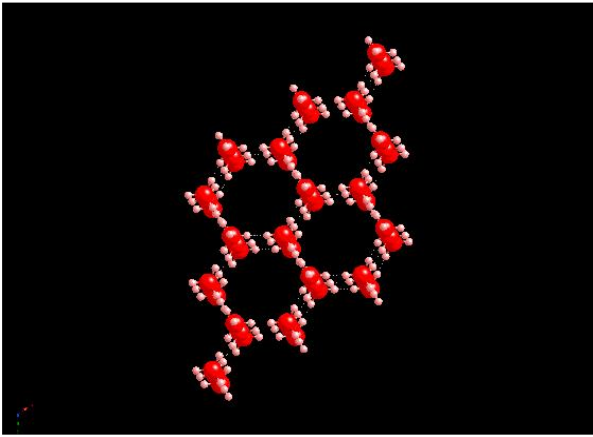


図2 氷 Ih の結晶構造

2. 水と氷の性質

氷は0°C以上で液体の水に変化し、約100°Cで気体の水蒸気に変化する。先に述べたとおり、地球上に存在する水の約97%が塩分を含んだ海水なので、塩分を含まない淡水は地球上の水の3%しかない。その淡水のうち約7割を占めるのが氷で、地球上では氷河や永久凍土などとして存在している。我々の生活に欠かすことができない液体の水はその残りになるので、ごくわずかである。

水は、水素と酸素からなる水分子 (H_2O) からできている。水分子の中で水素原子はプラスの電荷を帯び、酸素原子はマイナスの電荷を帯びており、プラスの電荷とマイナスの電荷は引き合うため、水分子同士には引力が働く。この水分子同士をつなぐ弱い結合は水素結合と呼ばれ、水が分子量18の軽い分子であるにもかかわらず、同じような分子量をもつメタン、アンモニア、フッ化水素よりも有意に高い融点、沸点をもつ原因となっている。また、水分子間に働く水素結合のため、水の熱容量は大きく、熱しにくく冷めにくい性質を持つため、地球表層の温度は生物が棲みやすい環境に保たれていると言える。氷は水素結合によって水分子どうしが結びつきながら規則正しく並んだ結晶である。

雪の結晶の形を思い出してほしい。雪は六角形を基調とした構造をもつ。図2に氷の結晶構造を示すが、雪の結晶と同様に六角形を基調とした構造をも

ち、水分子に囲まれたトンネルのような空間(隙間)があることがわかる。氷の構造は隙間が大きいいため、液体の水よりも密度が小さく、水に浮く。後述するが、氷には20種類もの多形があることが報告されていて、我々の身の回りにある氷は Ih (ワン エイチ) と呼ばれている。このような記号が付けられた理由は、1番目に発見された氷で、六角形 (hexagon) の形状を持っているためである。ところで、多くの物質は温度を下げると液体から固体に変化して密度が増加するが、水のように液体の方が固体よりも密度が大きい物質は珍しく、異常液体と呼ばれている。水の他にケイ素、ゲルマニウム、ガリウム、ビスマスと言った物質が液体から固体になるときに体積が膨張して密度が低下する。氷が水に浮くことは生物が繁栄することができた地球環境の形成においてきわめて重要な意味をもつ。たとえば池の水面だけが凍って、冷たい外気から水が遮蔽されることによって水が底まで凍らずに済むことは、生物の生活環境を守ることにつながる。

氷と塩に関わる重要な性質の一つ指摘しておきたい。低温で液体の水が凍るときには、塩などの溶存成分は氷 (氷 Ih) の結晶構造には入らず、液体側に取り残されて塩分が濃縮されていく。一方、氷には20種類もの多形があり、その中で高压で安定な氷 VII には塩化リチウム、塩化ナトリウムをはじめとする塩が mol%オーダーで構造中に取り込まれることが報告されている (Frank et al., 2006; Klotz et al., 2009; Watanabe et al., 2017)。

3. 氷と塩が地球表層の物質循環を支配する

化石燃料の消費によって大気中の二酸化炭素濃度は年々増加している。ハワイ島のマウナロア観測所は標高3397 mに位置し、局所的な大気変動の影響を受けにくいいため地球全体の平均的な温室効果ガスの長期変動を観測することができる (<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>)。図3にマウナロア観測所で観測された大気中の二酸化炭素濃度の変動を示す。2022年8月時点での二酸化炭素濃度は417.19 ppm、1年前の2021年8月は414.47 ppmで、二酸化炭素濃度は1年で3 ppm増加したことになる。

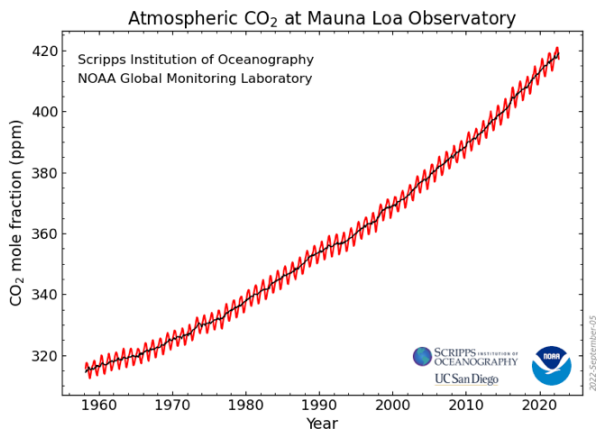


図3 マウナロア観測所で測定された大気中の二酸化炭素濃度

化石燃焼によって放出された二酸化炭素がそのまま大気中に留まるとしたら、大気中の二酸化炭素濃度の増加は年間 3 ppm では収まらない。実際には大気から海水に二酸化炭素が溶解して、大気と表層海水で化学平衡が成り立っている。海水の pH は世界中どこでも約 8 の弱アルカリ性で、二酸化炭素を吸収しやすい性質をもっている。表層で二酸化炭素を吸収した海水は、深層までもぐりこんで約 2000 年かけて地球全体を大きく循環している (図 4)。この大きな海水の大循環によって、二酸化炭素や様々な物質が地球を巡ることになる。

海洋の大循環を理解する上でそもそも不思議な点がある。海水の温度は表層で高く、深層ほど低い。また、海水の塩分は表層が低く、深層が高い。これは表層海水が河川水の流入の影響を受けて塩分は薄くなるからである。海水温が高く、塩分が低いほど海水の密度は低くなるので、海水の密度は表層ほど低く、深層ほど高くなる。つまり、軽い表層海水が重い深層海水へ潜り込むことは不思議なことであるが、これには塩と氷が重要な役割を果たしている。海水が潜り込む北大西洋域は気温がきわめて低く、海水が冷やされて凍結する。既に述べたように、塩分は氷の結晶構造には取り込まれにくい性質があるため、塩分をほとんど含まない氷と、塩濃度が高く冷たい (=密度の高い) 海水に分かれる。密度の高い海水が深層へと沈み込んで、海水を大きく循環さ

せる原動力となる。

上に述べた海水の大循環 (熱塩循環と呼ばれる) は海水に溶け込んだ物質を海洋全体に運ぶだけでなく、地球表層の熱を運搬する役割も果たしている。もしも今後地球温暖化が進んで、地球表層の淡水の約 7 割を占める氷河が融けたりすると面倒なことが起こるかも知れない。氷河が融けて生じた水は、いずれは河川を通じて海まで流れていく。氷河から融け出す淡水が表層海水の塩濃度を下げると、表層海水が凍っても塩分濃度が高く密度の高い水が生じにくくなるので海水が深層へ潜り込めず、海水の大循環が停止してしまい、熱の輸送が停止し、ますます気候の極端化が進む可能性もある。

4. 氷の種類

氷は 0°C 以下の低温環境の象徴であるが、室温であっても高い圧力条件で「氷」は生成する。実験室の室温条件で液体の水に圧力をかけていくと約 1 万気圧 (1 GPa) で水は凍結する。注意深く高圧条件を維持しながら、少しずつ圧力を上げ下げすることで、1 個の結晶だけを成長させると美しい氷の単結晶を得ることができる (図 5)。六角形を基調としている雪や氷の結晶が六回対称性をもつことに対して、1 GPa で得られる氷の結晶は六角形の特徴をもたない。高圧下で出現する氷は、我々の身の回りにある氷とは水分子の配列 (結晶構造) が異なるからである。1 GPa で出現する氷は氷 VI と呼ばれて、水分子が密に配列しているため、液体の水よりも密度が高く、水に沈む。室温条件で氷 VI をさらに加圧していくと 2 GPa を超えたあたりでさらに水分子の配列が変

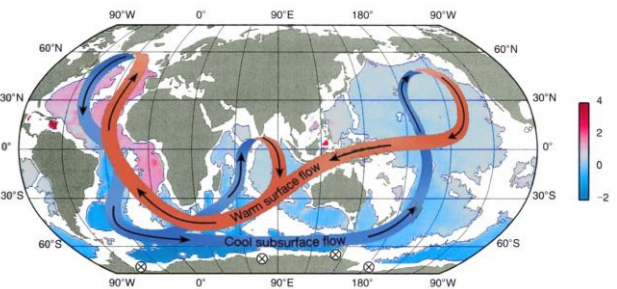


図4 海洋大循環

(http://www.woa.ees.hokudai.ac.jp/readings/2010/ohshima_ice-ocean01.html)

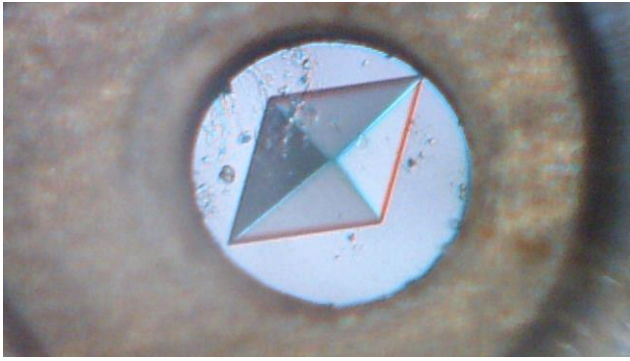


図5 室温条件で約1 GPaの高圧下で生成した氷VI単結晶の光学顕微鏡写真（氷の大きさは約0.5 mm）。

化して、氷VIIに変化する。氷VIIは高温高圧状態でも安定で、深海よりもずっと深い地球深部にも存在していると考えられている。

氷は、水分子の並び方（結晶構造）の違いによって現時点で20種類の多形が確認されている。図6に氷の相図（状態図）を示す。氷の多様性は、酸素原子の並び方の違いや、水素（水素結合）のネットワークの組み方から生まれる。たとえば、同じ酸素原子の並びでも、水素原子が一定方向に規則的に偏って分布する場合（秩序相）と、偏らずに無作為な方向に分布する場合（無秩序相）とがある。私たちの身の回りには氷Ihは無秩序相であるが、約60 K（約-210°C）まで温度を下げると秩序相の氷XIに変化する。高圧で安定な氷VIと氷VIIも無秩序相で、低温になるといずれも秩序相に変化する。氷に多様な種類があることの一つの理由は、秩序相と無秩序相があるためである。

5. ダイヤモンドと地球内部の水

氷には様々な多形があって、地球深部には高温高圧で安定な氷VIIが存在する可能性があることを紹介した。ダイヤモンドは炭素原子が共有結合で結びついた最も硬い物質で、熱力学的な安定領域は地球深部150 km以深の温度圧力条件に相当するため、天然ダイヤモンドは少なくとも上部マントルあるいはそれよりも深いところで生成された。ダイヤモンドが成長する際に、周囲を取り囲む固体（鉱物）や流体を包有物として取り込むことがある。地球深部

でダイヤモンド中に取り込まれた包有物は硬いダイヤモンドの中に閉じこめられて、1 GPa以上の高圧力を保持したまま地表に上がってくる。ある種の天然ダイヤモンドには、液体の水が包有物として取り込まれていることが古くから知られている（Navon, 1991）。だとすれば天然ダイヤモンド中には液体の水が凍るだけの十分な圧力がかかっているのに、高圧相の氷（VIあるいはVII）が発見されても不思議ではない状況であった。しかし、天然ダイヤモンドからこれらの高圧氷は容易には見つからなかった（Kagi et al., 2000）。その理由の一つとして、天然ダイヤモンド中の水にはKClといった塩が溶け込んでいるため、高圧条件でも氷が結晶化しにくいと考えられる。最近になって、マントル遷移層よりも深い起源を持つ天然ダイヤモンド中に閉じこめられた氷VIIが発見され、X線回折による結晶構造解析が発表された（Tschauner et al. 2018）。

ダイヤモンドからは氷だけでなく、水を多く取り込んだ鉱物も発見されている。マントルの主要構成鉱物である橄欖（かんらん）石の高圧相であるリングウッドイト（マントル遷移層の510 km以深、19 GPa以上で安定）と呼ばれる高圧鉱物には、OHイオンが水分子換算で約2 wt.%（重量百分率）取り込まれることが高温高圧実験によって明らかになっている（Kohlstedt et al., 1996）。2014年になって、ダイヤモンド中の包有物として実験室で合成されたもの

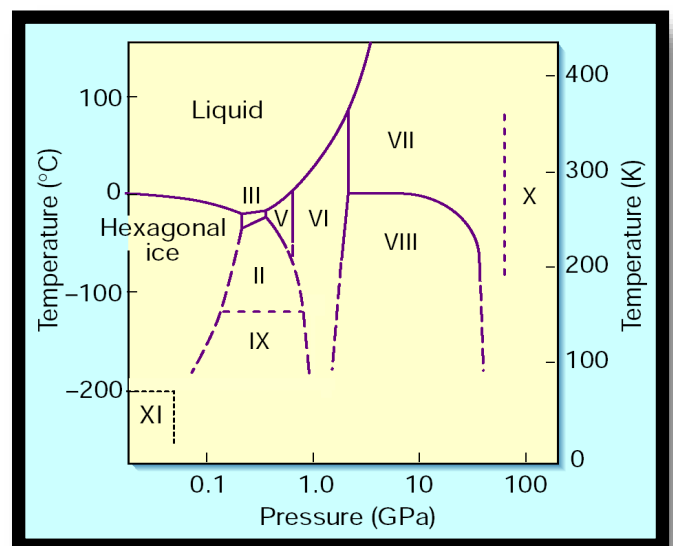


図6 氷の状態図（相図）

とほぼ同じ含水リングウッドイトが発見された (Pearson *et al.*, 2014)。氷 VII の発見と並んで、地球深部にも「水」が存在する直接的な証拠が示された。

6. 氷を見分ける

氷の種類を見分けるためには、氷の結晶の中で水分子がどのように並んでいるかを見分ける必要がある。一般的に物質の結晶構造は X 線回折パターンから知ることができる。氷についても同様に X 線回折パターンからその結晶構造を調べることができるが、X 線は電子が 1 個しかない水素原子からほとんど散乱されないため、氷の結晶構造で酸素原子の位置はわかっても水素原子の位置を決定することができない。氷の種類を見分けるためには水素原子の位置を決定することができる中性子回折という手法を用いる必要がある。X 線が原子核の回りに分布している電子によって散乱されるのに対して、中性子は原子核によって散乱されるので、水素原子の原子核によっても大きく散乱され、水素原子の位置を決定することができる。

ところが中性子を使った実験は大規模な実験施設を利用しなければいけないので、容易ではない。中性子を作る方法は大きく分けて二つある。一つは原子炉での ^{235}U (ウラン 235) の誘導核分裂反応によって得る方法。もう一つが水銀のような重元素に大型加速器で高エネルギーに加速したプロトン(陽子)のビームをぶつけて原子核を壊す核破砕法による方法である。どちらの施設も茨城県東海村にあるが、高温高压や低温高压といった特殊条件の実験は、J-PARC MLF (大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設) のパルス中性子源で行われている。J-PARC MLF には高压下での中性子回折実験を行う PLANET と呼ばれるビームラインがあり、これまでいくつもの重要な研究成果が得られてきた。最近、我々は 2 GPa、約 -150°C (120 K) の低温高压条件で氷 XIX と呼ばれる新しい構造の氷を発見した (Yamane *et al.*, 2021)。20 番目に発見された最新の氷である。これまで氷の無秩序相と秩序相はそれぞれ一つずつ、一対一の関係で存在していたが、無秩序相である氷 VI には二つ秩序相 (既に報告されて

いた氷 XV と新しく発見された氷 XIX) が存在することが明らかになった。

宇宙にも普遍的に存在する氷には、まだまだ未解明な課題がたくさん残されている。高压条件では塩には様々な水和物が存在するが、その複雑な構造も今後は中性子回折によって解き明かされていくことになるだろう、特に地球や惑星の深部での水や水素のふるまいは、宇宙地球科学の分野でも盛んに研究されているテーマで、今後も発展が期待される。

参考文献

- 井上 徹 (1999) 地球内部における水の重要性-マグマ生成における影響を中心として- 地球化学, **33**, 207-219.
- Frank, M.R. *et al.* (2006) Experimental study of the NaCl-H₂O system up to 28 GPa: Implication for ice-rich planetary bodies. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **155**, 152-162.
- Kagi H. *et al.* (2000) Evidence for ice VI as an inclusion in cuboid diamonds from high P-T near infrared spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, **64**, 1057-1065.
- Klotz, S. *et al.* (2009) The preparation and structure of salty ice VII under pressure. *Nature Materials*, **8**, 405-409.
- Kohlstedt, D. L. *et al.* (1996) Solubility of water in the α , β and γ phases of (Mg, Fe)₂SiO₄. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 345-357.
- Navon, O. (1991) High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption. *Nature*, **353**, 746-748.
- Pearson, D. G. *et al.* (2014) Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, **507**, 221-224.
- Tschauner, O. *et al.* (2018) Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle. *Science*, **359**, 1136-1139.
- Watanabe, M. *et al.* (2017) Structural incorporation of MgCl₂ into ice VII at room temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 05FB03.

Yamane R. et al. (2021) Experimental evidence for the existence of a second partially-ordered phase of ice VI. Nature Communications, 12, 1129.

講演者略歴

鍵 裕之 (かぎ ひろゆき)

1988年 東京大学理学部化学科卒業
1991年 同大学院理学系研究科博士課程中退
1991年 筑波大学物質工学系助手
1994年 博士(理学)学位取得(東京大学)
1998年 東京大学理学部講師
2003年 東京大学理学部助教授
2010年 東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験
施設教授 現在に至る