

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (4)

超高压高温下における地球惑星深部物質の構造決定と
複合同時測定による物性研究

東京工業大学 地球生命研究所
廣瀬 敬

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0087/BL10XU										
PU 氏名 (所属)	廣瀬 敬 (東京工業大学)										
研究テーマ	超高压高温下における地球惑星深部物質の構造決定と複合同時測定による物性研究										
装置整備	レーザー加熱超高压高温回折実験に向けた装置開発										
利用研究支援	当該装置を用いた共同利用研究の支援										
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計
PU 課題実施シフト数	48	54	48	54	51	33	48	54	45	39	474
支援課題数	6	8	3	6	0	0	0	0	4	3	30

(2) PU 活動概要

1) 研究内容

A. 地球中心圧力・温度の発生に向けた技術開発

地球コアの中心は、364 GPa・5000 K 程度の超高压・超高温下にある。本研究グループはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた超高压・高温発生とその場 X 線観察に向け、技術開発を長年続けてきた。PU 開始時にはすでに 300 GPa において 2000 K までの高温実験に成功していたが、地球コアの温度は 4000 K 以上であるため、より高温の発生とその場 X 線回折 (XRD) 実験を最大の技術開発目標としていた。高集光・高安定・高出力のファイバーレーザーの導入、高压発生用のアンビル材とサンプルの間の熱的絶縁材の最適化などにより、2009B 期には、377 GPa・5700 K までの超高压・超高温下における X 線回折実験を世界に先駆け成功させた。このことは、地球内部に存在するあらゆる物質の合成と構造解析が可能になったという意味でも画期的なことである。

B. 内核 (固体金属コア) の結晶構造

上記の技術開発を成功させたのち、コア物質 (鉄

もしくは鉄合金) の結晶構造決定と相転移の研究を精力的に行った。内核の超高压・超高温下 (> 330 GPa、~5000 K) で、結晶構造解析が行われたことはこれまでなかった。以下に 2 つの主な成果を示す。

B-1. 鉄の状態図

地球中心相当の圧力温度発生に成功後、鉄についての XRD 実験を重ね、内核全域 (すなわち地球中心まで) における状態図を作成した。過去には、より低圧低温の実験や理論計算を基に、内核を構成する鉄の結晶構造についてさまざまな説があった。しかし今回の結果、内核全域にわたって、鉄は六方最密充填 (hcp) 構造をとることがわかった (図 1)。

内核には強い地震学的異方性が観測されている。これはコア中の「流れ」がもたらす、結晶の選択配向に起因する。結晶構造が決まったことにより、内核中に存在するダイナミクス (流れ) についての理解が進むことが期待される。これらの結果は、S. Tateno *et al.* (2010 *Science*) に報告した。

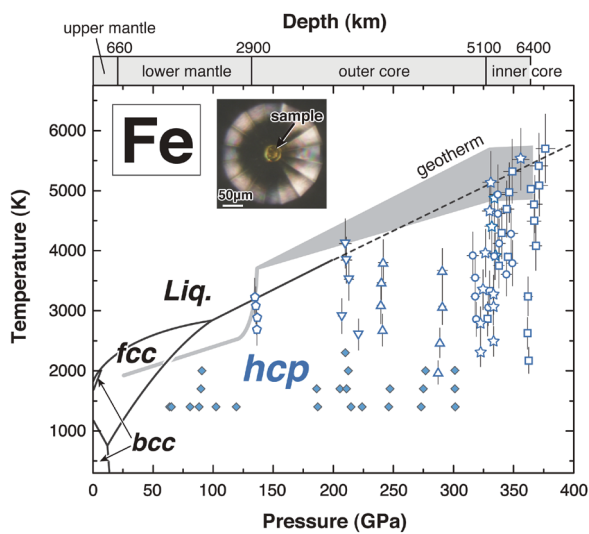


図1 Feの状態図。fcc：面心立方格子構造、bcc：体心立方格子構造、hcp：六方最密充填構造。

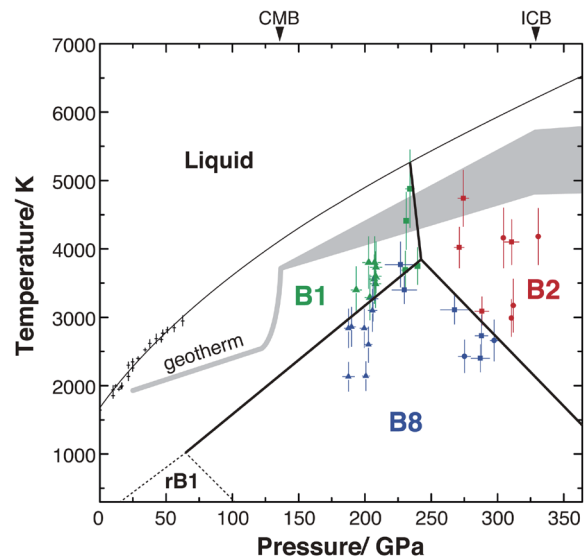


図2 FeOの状態図

B-2. FeO の状態図

純鉄の状態図を発表したのち、同様の超高压・超高温下の X 線回折実験を基にして、鉄に不純物（酸素、ニッケル、硫黄、シリコン）が入った系の状態図の研究を進めた。地球の外核（液体コア）は、鉄を主成分とし、少量のニッケルに加え（5 - 10%）、原子比にして20%程度の軽元素を含むと考えられている。なかでも酸素は、最も有力なコアの軽元素の1つと広く考えられてきた。以下にまず FeO に関する結果を報告する。

FeO は常圧下で B1 (NaCl 型) 構造をとり、高压相として rhombohedral B1 (rB1) 相と B8 (NiAs 型) 相がこれまで知られていた (図2)。今回、330 GPa・4200 K までの XRD 測定を行ったところ、B1 相が 240 GPa・4000 K (外核の中部に相当) 以上で CsCl 型 (B2) 構造相に相転移することを初めて明らかにした。相転移に伴う密度増は約 2% であり、また相境界は負の勾配を持っている (図2)。このような相転移は一般に対流を妨げる効果があることが知られている。酸素を含む液体鉄中でも、酸素近傍の局所構造は圧力とともに変化し、固体と同様の振る舞いを持つことが期待されることから、外核中で、負の圧力/温度勾配を持つ構造転移 (密度変化) が起き、対流が上下2層になる可能性がある。そこでコアの対流に関する数値シミュレーションを行ったところ、成層構造をなすことが

確認された。このことは地球磁場を形成するダイナモ作用の理解、コアの冷却スピード (熱史) にとって重大な意味を持っている。これらの結果は、H. Ozawa *et al.* (2011 *Science*) に報告した。

C. 超高压下における物性測定

C-1. FeO の構造変化、スピン転移、金属化

本 PU 課題では、超高压下における XRD と他の物性の複合測定により、相転移に伴う物性変化の研究を目的の1つとした。ここではまず、NiAs 型 (B8) 構造の FeO について報告する (図3)。過去に行われた理論計算や XES 測定により、FeO は高压下でスピン転移を起こすことが知られていたが、結晶構造の変化との関連性はわかっていなかった。そこで我々は、FeO の高压相である B8 構造相につき、BL10XU で構造 (normal B8-type or inverse B8-type: それぞれ鉄が Ni 位置と As 位置にいるもの) と体積 (high-spin or low-spin)、さらには電気伝導度の同時測定、また同サンプルについて BL12XU の発光分光測定に基づくスピン状態の測定を行った。その結果、120 GPa において、B8 構造の FeO はスピン転移を起こし、同時に結晶構造の変化 (inverse B8-type から normal B8-type へ) と金属化をも起こすことが明らかになった。これらの成果は、K. Ohta *et al.* (2010 *Phys. Rev. B*) と H. Ozawa *et al.* (2011 *Phys. Rev. B*) に報告した。

さらに常温常圧でも安定な NaCl 型 (B1) 構造

の FeO の電気伝導度の温度依存性を高圧高温下で測定したところ、結晶構造が変わらないまま、70 GPa・1900 K で絶縁体から金属へ転移することが明らかになった (図3)。これらの成果は、K. Ohta *et al.* (2012 *Phys. Rev. Lett.*) に報告した。

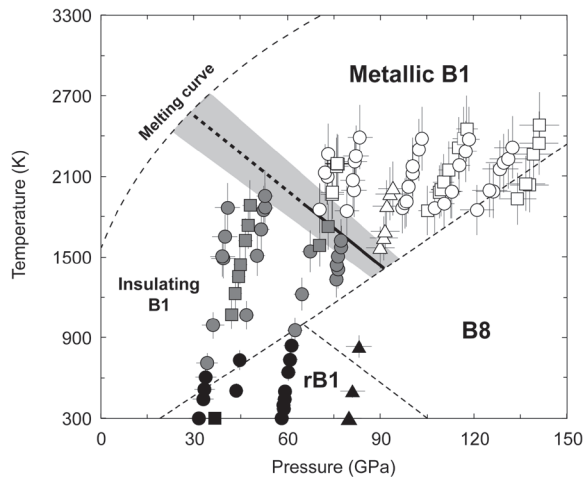


図3 FeO の結晶構造変化と金属化の結果

C-2. ブリルアン散乱測定による下部マントル鉱物の弾性波速度測定

本 PU 課題では、高圧高温下におけるブリルアン散乱測定による下部マントル鉱物の弾性波速度測定を進めた。また XRD の同時測定により、高温下での圧力の精密決定、剛性率と縦波速度の導出を可能にした。

下部マントル鉱物の弾性波 (地震波) 速度は過去に実験室で測定された例がほとんどなかった。下部マントルは主に MgSiO₃ ペロフスカイト相、MgO ペリクレス、CaSiO₃ ペロフスカイト相の3つから構成されているが、本 PU 課題では3つすべてに関して、その横波速度を高圧、さらには高圧高温で測定することに成功した。高圧高温測定については、2700 K において 91 GPa までのデータ取得に成功した。

本研究で取得した横波速度を相当する下部マントルの観測値と比較すると、MgSiO₃ ペロフスカイト相と MgO ペリクレスが、93 : 7 の比で存在している場合に、観測値を最もよく説明することがわかった。この混合物の化学組成は太陽系の平均化学組成 (Mg / Si ~ 1.0) に近い一方、上部マントルの組成と大きく異なっている (上部マントルと同じ組成であれば、70 : 30)。すなわち、地球のマントル

は 660 km を境に、上下で化学組成が異なっている可能性がある。これらの成果は、M. Murakami *et al.* (2012 *Nature*) に報告した。

C-3. 鉄のスピン転移に伴う鉄分配の変化

2つの代表的な下部マントル鉱物に含まれる鉄は、常温ではおよそ 70 GPa 付近でスピン状態が、high-spin から low-spin へと変化することが知られている。本 PU 課題では、超高温の発生が可能な BL10XU のレーザー加熱システムを用いて、マントル物質の融解実験を行った。また BL12XU にてシリケートガラスの発光分光測定を行った。その結果、液体シリケート中の鉄は、75 GPa 付近でスピン転移を起こし、液体中へ鉄が大きく濃集するようになることが明らかになった。また、①鉄の濃度は密度を大きく左右するため、75 GPa (深さ 1,800 km) を境に、マグマは周囲の固体マントルよりも重たくなること、②マントルの底で観測される地震波速度の超低速度層中では、マグマは重力的に安定であること、などがわかった。これらの成果は、R. Nomura *et al.* (2011 *Nature*) に報告した。

C-4. マントルの融解温度とコアの温度・化学組成

マントルの融解温度、特にソリダス温度 (融解が始まる温度) はマントル中の温度構造を制約する重要な物性である。加えて、マントルの底は少なくとも全地球規模では融解していないため、典型的なマントル物質 (パイロライト) のソリダス温度はコア最上部の温度に上限値を与える。今回 BL10XU における回折測定と BL47XU における X 線トモグラフィ法の組み合わせにより、パイロライトのソリダス温度を精密に決定したところ、マントルの底で 3600 K 程度と、従来の実験結果よりも 500 K 低い値を得た。さらに外核は比較的低い温度でありながら液体である必要があるため、このことは外核中の軽元素も強く制約する。すなわち本研究により、コアの温度は最上部で 3600 K 以下、最下部で 4900 K 以下、また外核には水素とシリコンが大量に含まれていると推定された。これらの成果は、R. Nomura *et al.* (2014 *Science*) に報告した。

2) ユーザー支援内容

① ユーザー開拓について

本研究グループは、代表者の競争的資金を使って BL10XU の高度化に貢献し、またすべてを一般ユー

ザーにも開放、かつ必要に応じてユーザータイム中の支援まで行うことにより、ユーザーの利用拡大に努めてきた。本PU期間中の具体的な高度化として、i) 高圧高温 DAC 実験のための新しいレーザー加熱システムの導入と、ii) 超高压下における X 線回折実験に向けた新規 X 線集光光学系の導入、の2つを行った。

上記、i) に関しては、加熱用に2本のファイバーレーザー (SPI 社製) を導入した。試料の両面加熱の際、片面ずつ独立の出力制御が可能になり、試料室内の温度不均質を減じるのに大きく貢献した。また、出力が以前と比べて2倍になったことにより、高温発生が容易になった。このレーザーの導入は、世界に先駆け地球中心の圧力温度発生を可能にした最も重要な装置の1つである。現時点で、BL10XU は世界で唯一、内核に相当する超高压・超高温下の XRD 実験が行われているビームラインである。本研究グループ以外にも東北大学・愛媛大学などのグループがほぼ同じ圧力温度範囲の実験を行っており、ユーザーの利用拡大に貢献した。

また、BL10XU では回折計として、イメージングプレートに加え、X 線 CCD カメラを日常的に使っている。これは前者に比べて読み取り速度が圧倒的に速いため、超高温下における回折データ取得のみならず試料探針などにも大変便利であり、ほぼすべてのユーザーによって使用されている。これも本PU 課題代表者の持ち込み装置である。本PU 期間中に付随する冷却水循環装置を交換するなどの措置を講じた。

上記、ii) に関して、従来 BL10XU の X 線ビーム径はおよそ6ミクロン (半値幅) もあり、競合する海外の放射光施設における同種のビームラインのビーム径が数ミクロンであるのに比べてかなり大きいというデメリットがあった。すなわち、BL10XU におけるレーザー加熱実験の最大の問題は、X 線ビーム径が比較的均質な温度分布が達成されている試料面積よりも大きい、ゆえに X 線観察領域の温度のばらつきが大き過ぎるということであった。そこで本PU 課題では、2010A-2010B 期にビームライン担当の大石氏と共同で、X 線を集光するための2段式屈折レンズの開発を行った。さらに2012B-2013B 期には、X 線集光系の新規設計と導入を行った結果、DAC 試料上の X 線ビーム径が6ミクロンから2ミクロンへと大きく改良された。これにより、より精密な相転移境界 (融点も含め) の決定

や、高温の状態方程式の構築が可能になった。さらに、試料が極微小な室温の超高压実験においても、ガスケットの影響のない、きれいな回折パターンの取得ができるようになった。これらもユーザーの利用拡大に貢献した。

②ユーザー支援について

BL10XU の全ビームタイムのうち、およそ半分がレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) 実験である。本研究グループは、このレーザー加熱システムを用いた研究のユーザー支援を行っている。上記の通り、本グループは同システムの設計・導入・高度化・維持・管理にあたりと同時に、佐多永吉 (海洋研究開発機構研究員) が2010年3月末まで SPring-8 に常駐、その後は小澤春香 (海洋研究開発機構研究員) を中心に、他のグループのユーザー支援を行った。

レーザー加熱システムに関する利用者支援は、ビームタイム前のレーザー光学系の調整とユーザータイム中の直接サポートの両方を行っている。まず前者は、ユーザータイムを有効に活用するために必須の作業である。小澤は常にユーザータイム開始前にレーザー光学系の調整を完了させている。また比較的規模の大きい修理や調整は点検調整期間に行った。また、不慣れな一般ユーザーに対して行ったユーザータイム中の支援は、実験の効率化に大きな貢献を果たした。実際、レーザー加熱システムの不具合による実験の中断は起こらなかった。

また2013年には、上記の X 線のマイクロビーム化に成功し、ユーザー利用が開始された。これに伴い、2013A-2013B 期には多くのグループに対してユーザータイム中の支援を行った。

3) 測定技術開発などその他内容

本PU 課題期間中の本研究グループの測定技術開発の成果として、①地球中心を超えた超高压・超高温下における X 線回折実験の成功と、② X 線のマイクロビーム化、の2つが挙げられる。地球中心部に位置する内核 (固体コア) に相当する超高压・高温下での静的圧縮実験が行われているのは世界でも SPring-8 の BL10XU のみである。これは長年にわたる BL10XU のシステム高度化の賜物と言える。

上記のように、X 線のマイクロビーム化の効果も大きい。2010A-2010B 期と2012B-2013B 期の2回に分けて、当グループとビームライン担当者の

大石氏が共同で行った、2段式屈折レンズを使った X線集光系の開発により、DAC 試料上の X線ビーム径が半値幅にしておよそ6ミクロンから2ミクロンへと大きく改良された。このことによって、相転移境界や融点温度を高精度で決定することが可能になった。また集光度が格段に向上したことから、超高圧下にある極微小試料からも良好な X線回折パターンを取得が可能になった。

(3) 成果リスト (査読有り論文)

SPring-8利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。(その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)

- [1] SPring-8 publication ID = 17603
N. Sata *et al.*: “Compression of FeSi, Fe₃C, Fe_{0.95}O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth’s core” *Journal of Geophysical Research* **115** (2010) B09204.
- [2] SPring-8 publication ID = 17667
S. Tateno *et al.*: “The structure of iron in Earth’s inner core” *Science* **330** (2010) 359-361.
- [3] SPring-8 publication ID = 17793
Y. Asahara *et al.*: “Thermoelastic properties of ice VII and its high-pressure polymorphs: Implications for dynamics of cold slab subduction in the lower mantle” *Earth and Planetary Science Letters* **299** (2010) 474-482.
- [4] SPring-8 publication ID = 17905
K. Ohta *et al.*: “High-Pressure Experimental evidence for metal FeO with normal NiAs-type structure” *Physical Review B* **82** (2010) 174120.
- [5] SPring-8 publication ID = 17963
E. Sugimura *et al.*: “Simultaneous high-pressure and high-temperature volume measurements of ice VII and its thermal equation of state” *Physical Review B* **82** (2010) 134103.
- [6] SPring-8 publication ID = 19145
R. Nomura *et al.*: “Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth’s deep mantle” *Nature* **473** (2011) 199-202.
- [7] SPring-8 publication ID = 19146
S. Imada *et al.*: “Stabilities of NAL and Ca-ferrite-type phases on the join NaAlSiO₄-MgAl₂O₄ at high pressure” *Physics and Chemistry of Minerals* **38** (2011) 557-560.
- [8] SPring-8 publication ID = 19191
R. Sinmyo *et al.*: “The valence state and partitioning of iron in the Earth’s lowermost mantle” *Journal of Geophysical Research* **116** (2011) B07205.
- [9] SPring-8 publication ID = 19997
H. Ozawa *et al.*: “Spin crossover, structural change, and metallization in NiAs-type FeO at high pressure” *Physical Review B* **84** (2011) 134417.
- [10] SPring-8 publication ID = 20250
R. Nomura *et al.*: “Precise determination of postishovite phase transition boundary and implications for seismic heterogeneities in the mid-lower mantle” *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **183** (2010) 104-109.
- [11] SPring-8 publication ID = 20251
K. Hirose *et al.*: “Deformation of MnGeO₃ post-perovskite at lower mantle pressure and temperature” *Geophysical Research Letters* **37** (2010) L20302.
- [12] SPring-8 publication ID = 20385
H. Ozawa *et al.*: “Phase transition of FeO and stratification in Earth’s outer core” *Science* **334** (2011) 792-794.
- [13] SPring-8 publication ID = 20875
K. Ohta *et al.*: “Experimental and theoretical evidence for pressure-induced metallization in FeO with rocksalt-type structure” *Physical Review Letters* **108** (2012) 026403.
- [14] SPring-8 publication ID = 21440
M. Murakami *et al.*: “A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data” *Nature* **485** (2012) 90-94.
- [15] SPring-8 publication ID = 21498
T. Komabayashi *et al.*: “In-situ X-ray diffraction measurements of the *fcc-hcp* phase transition boundary of an Fe-Ni alloy in an internally heated diamond anvil cell” *Physics and Chemistry of Minerals* **39** (2012) 329-338.
- [16] SPring-8 publication ID = 21946
K. Ohta *et al.*: “Lattice thermal conductivity of MgSiO₃ perovskite and post-perovskite at the core-mantle boundary” *Earth and Planetary Science Letters* **349-350** (2012) 109-115.

- [17] SPring-8 publication ID = 22260
Y. Kudo *et al.*: “Sound velocity measurements of CaSiO₃ perovskite to 133 GPa and implications for lowermost mantle seismic anomalies” *Earth and Planetary Science Letters* **349-350** (2012) 1-7.
- [18] SPring-8 publication ID = 22754
E. Sugimura *et al.*: “Experimental evidence of superionic conduction in H₂O ice” *The Journal of Chemical Physics* **137** (2012) 194505.
- [19] SPring-8 publication ID = 23816
L. Dai *et al.*: “Sound velocities of Na_{0.4}Mg_{0.6}Al_{1.6}Si_{0.4}O₄ NAL and CF phases to 73 GPa determined by Brillouin scattering method” *Physics and Chemistry of Minerals* **40** (2013) 195-201.
- [20] SPring-8 publication ID = 23822
M. Noguchi *et al.*: “High-temperature compression experiments of CaSiO₃ perovskite to lowermost mantle conditions and its thermal equation of state” *Physics and Chemistry of Minerals* **40** (2013) 81-91.
- [21] SPring-8 publication ID = 23824
J. Kato *et al.*: “High-pressure experiments on phase transition boundaries between corundum, Rh₂O₃(II)- and CaIrO₃-type structures in Al₂O₃” *American Mineralogist* **98** (2013) 335-339.
- [22] SPring-8 publication ID = 23905
K. Hirose *et al.*: “Composition and state of the core” *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **41** (2013) 657-691.
- [23] SPring-8 publication ID = 25007
H. Ozawa *et al.*: “Decomposition of Fe₃S above 250 GPa” *Geophysical Research Letters* **40** (2013) 4845-4849.
- [24] SPring-8 publication ID = 25126
C. Kato *et al.*: “NAL phase in K-rich portion of the lower mantle” *Geophysical Research Letters* **40** (2013) 5085-5088.
- [25] SPring-8 publication ID = 25740
R. Nomura *et al.*: “Low core-mantle boundary temperature inferred from the solidus of pyrolite” *Science* **343** (2014) 522-525.
- [26] SPring-8 publication ID = 26277
S. Imada *et al.*: “Compression of Na_{0.4}Mg_{0.6}Al_{1.6}Si_{0.4}O₄ NAL and Ca-ferrite-type phases” *Physics and Chemistry of Minerals* **39** (2012) 525-530.
- [27] SPring-8 publication ID = 26278
S. Tateno *et al.*: “The structure of Fe-Ni alloy in Earth’s inner core” *Geophysical Research Letters* **39** (2012) L12305.
- [28] SPring-8 publication ID = 26280
Y. Asahara *et al.*: “Acoustic velocity measurement for stishovite across the post-stishovite phase transition under deviatoric stress: implications to the seismic feature of subducting slabs in the mid-mantle” *American Mineralogist* **98** (2013) 2053-2062.
- [29] SPring-8 publication ID = 26281
K. Hirose: “Deep Earth mineralogy revealed by ultrahigh-pressure experiments” *Mineralogical Magazine* **78** (2014) 437-446.
- [30] SPring-8 publication ID = 26888
R. Nomura: “Chemical Evolution and Stratification of the Primordial Mantle and Core” Doctor Thesis (Tokyo Institute of Technology) (2014).
- [31] SPring-8 publication ID = 26894
R. Caracas *et al.*: “Identifying the spin transition in Fe²⁺-rich MgSiO₃ perovskite from X-ray diffraction and vibrational spectroscopy” *American Mineralogist* **99** (2014) 1270-1276.
- [32] SPring-8 publication ID = 27492
S. Tateno *et al.*: “Melting Experiments on Peridotite to Lowermost Mantle Conditions” *Journal of Geophysical Research* **119** (2014) 4684-4694.

廣瀬 敬 HIROSE Kei

東京工業大学 地球生命研究所
〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1
TEL : 03-5734-3528
e-mail : kei@elsi.jp