

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2014

課題番号：22224008

研究課題名(和文)川井型装置による核マントル境界の温度圧力発生とマントル最深部実験地球科学の展開

研究課題名(英文) Experimental study on physical properties of minerals at the lowermost mantle conditions by means of Kawai-type apparatus

研究代表者

米田 明 (Yoneda, Akira)

岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授

研究者番号：10262841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 155,200,000円

研究成果の概要(和文)：焼結ダイヤモンドアンビルによる川井型装置圧力発生フロントランナーとして世界的に認知される成果をあげた。期間中の代表的成果は“鉄の状態方程式の決定”である。半導体ダイヤモンドヒーターを実用化した。超高温発生に最適なヒーターとして近年中に世界標準になると断言できる。ポストペロブスカイトのアナログ物質であるCaIrO₃で多様な実験を実施した。特にSPring8でのX線非弾性散乱法によるペロブスカイト及びポストペロブスカイトCaIrO₃の結晶弾性測定は世界的にも先駆的業績である。

研究成果の概要(英文)：The HGP at ISEI reproduced core mantle boundary (CMB) condition in the SD-KMA for experiments. The SD-KMA is superior to DACs for quantitative studies because of its much larger (~1,000 ×) cell volume. Some studies, such as grain growth, diffusion, and phase relationships, can only be conducted reliably and with reproducibility in the SD-KMA. Another important contribution is to measure thermal conductivity of pyroxenes under high temperature and high pressures. The other aspect of this project is the study of the elasticity of MgSiO₃ perovskite and Post-perovskite.

研究分野：地球深部物質科学

キーワード：川井型装置 焼結ダイヤモンド 下部マントル D''層 ポストペロブスカイト ブリッジマナイト 半導体ダイヤモンド 非弾性X線散乱

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と川井型装置 (KMA) は実験地球深部科学における二大手法であるが、その特徴は相補的である。発生圧力は DAC が勝るが、試料容積では KMA は DAC のそれより 4 桁以上大きい。試料容積が大きいので、KMA では加熱が安定しており物性測定用電極も簡単に挿入できる。また、焼結ダイヤモンドをアンビルに使用することで KMA でも DAC に匹敵する圧力発生が可能になりつつあった。これらの特徴を生かして、岡山大学では KMA による “ マントル深部実験地球科学 ” で実績を上げていた。

近年の機械制御技術の粋をこらした新型プレスが 2007 年に岡山大学に設置された(下図)。本研究計画策定の背景でもある。



新型 6 軸プレス全景: 各軸の推力は 600 トンである。各軸独立に精密制御できることが特徴である。図中に示したスケールは約 2m である。

2. 研究の目的

地球の核マントル境界 (CMB) の温度圧力は 136GPa、 $\sim 4000\text{K}$ である。焼結ダイヤモンドアンビルを用いた川井型装置で CMB の温度・圧力条件を実現し、マントル最深部実験地球科学を展開することを目的とした。

本研究計画の第一段階目標は SD-KMA による CMB の温度圧力条件達成である。それが実現すれば、 MgSiO_3 組成のペロブスカイト-ポストペロブスカイトの相境界の精密測定や両

相間での元素配実験等を行う。また、ポストペロブスカイトと溶融鉄の反応実験も実施する。いずれも地球の大局的な構造と進化過程を拘束するための重要研究目標である。

3. 研究の方法

本研究計画は核マントル境界 (CMB) の条件である 136GPa・4000K 発生とその後の物性測定展開の二段構造になっている。

圧力発生は、焼結ダイヤモンドアンビルを用いて行い、温度発生は半導体ダイヤモンドヒーターで行うことを提案した。特に焼結ダイヤモンドアンビルは高価であり、研究資金の半分はこれの購入に充てられた。

また有限要素法解析のソフトウェア面での進歩は著しい。初年度に高性能計算機を整備し、有限要素解析環境を整備した。有限要素法による成果も上げることができたが、それ以上に、様々な技術開発や実験データ解釈において有限要素法解析が大きな役割を果たした。

熱伝導率測定や電気伝導度測定を本グループのみが実施できるユニークな方法で実施した。結晶弾性測定は、世界的に開発段階にある非弾性 X 線散乱法で行った。研究期間中に GHz 音速法の着想を得たので、本研究計画の一環として取り組んだ。GHz 音速法はダイヤモンドアンビルと組み合わせて使用し、マントル鉱物の弾性のその場測定を意図したものであり、本基盤研究 S の目的に合致している。

4. 研究成果

SD-KMA の発生圧力が急増した背景として、SPring-8 などの放射光 X 線により発生圧力が標準物質の状態方程式に基づいてモニターできるようになったことの他に、市販の焼結ダイヤモンド (SD) の性能の向上がある。

本成果達成の背景に、焼結ダイヤモンド製作メーカー (住友電工) の多大な協力がある。

これまでの焼結ダイヤモンドは線引きダイス用に開発したものを高圧発生用アンビルとして転用していた。住友電工では2010年4月から圧力発生用の焼結ダイヤモンド開発を開始し、2012年に従来品(C型)よりもヤング率が5%高いC2型を開発した。2013年7月のSPring-8での実験はC2型の最初の使用例であった。いきなりC型よりも10 GPa以上高い圧力を達成した。今後の発生圧力の向上が期待できる。

最初の3年間の10大成果を列挙する。

(1) 鉄(内核構成物質)の80 GPa,1900 Kまでの状態方程式の決定。内核条件まで外挿した結果 鉄の密度は地震学モデルより3%重いことが分かった(内核軽元素の存在確認)

(2) 非弾性X線散乱法による $Pbnm$ - CaIrO_3 と $Cmcm$ - CaIrO_3 の結晶弾性定数測定とD”層の地震波速度異方性モデルの提案(太平洋中心部と縁辺部での結晶配向の違い)

(3) フェロペリクレスにおける鉄のスピント転移(~50 GPa)に伴う電気抵抗変化の測定。鉄の含量によりスピント転移圧が減少することが分かった。

(4) アンチゴライト、タルク等の沈み込み帯スラブ関連含水鉱物の熱伝導率の測定。同じ含水層状鉱物でありながらタルクはアンチゴライトよりも熱伝導率が約2倍高いことを明らかにした。

(5) 二価遷移金属酸化物の超高压力下(~80 GPa)の構造決定と電気抵抗測定。CoOとMnOの相転移は50 GPa近辺の圧力定点として既に活用されている。

(6) MnGeO_3 におけるポストペロブスカイト相の安定領域の決定。 MgSiO_3 系だけでなく珪酸塩類似物質でポストペロブスカイト転移が一般的に起こることを確認した。

(7) 高周波共振法によるステショバイトとクロムスピネルの結晶弾性測定。クロムスピネ

ルのような有色鉱物に対してはブリリユアン散乱法よりも高周波共振法の方が有利である。

(8) 有限要素法による複合弾性体の巨視的弾性率推定法の開発。複数鉱物からなる岩石の巨視的弾性を評価する場合におけるハッソン・ストリークマン法等の弱点・問題点を解決した。

(9) 半導体ダイヤモンドヒーターの実用化と2000 以上の温度発生の確認。本研究を遂行する上で特筆すべきことは機械加工が可能なボロン・グラファイト焼成体を開発したことである。

(10) DACによるGHz音速法の基礎技術開発。本助成金で購入したスパッタリング装置でDAC底面へのZnO圧電素子の成膜条件を確立し、実際にDAC中でGHz音速シグナルを確認した。

(1) は2013年ゴールドシュミット国際会議での招待講演に選ばれた。**(2)** はNature Communicationsに掲載され、岡山大学広報を通じてプレスリリースを行った。

多岐の成果を上げることができたが、最大の目標である発生圧力の向上が進まず苦慮していた。最初の3年間での発生圧力の向上は約2GPaであった。半導体ダイヤモンドヒーターの開発も、最適条件を探索する段階に留まっていた。

後半2年間の主な成果を示す。

(1) 新型焼結ダイヤモンドアンビルで109 GPaの圧力達成(2013年7月、SP8-BL04)。

(2) パイロキシンの熱伝導率の系統的測定とエクロジャイトの熱伝導率の推定(2013-14年)。

(3) 非弾性X線散乱法による含鉄ブリッジマンナイトの結晶弾性測定(2013年6月、SP8-BL35)。

(4) 半導体ダイヤモンドヒーターでの超高温 (3000 以上) 達成(2014 年 7-8 月)。

(1) の成果は KMA で 100GPa (百万気圧) 超の圧力を世界で初めて達成したものであり、世界に向けてインパクトのある情報発信ができた。2015 年には最高圧力を 113GPa まで更新した。

本成果をもとに 2014 年 3 月、岡山大学地球研で“D”層シンポジウム”を開催した。外部から 19 名、内部から 14 名が参加した。

(2) はエクロジャイトの熱伝導率をもとに沈み込み帯スラブが従来の説よりも深くまで水を運搬できることを指摘した。(3) は鉄を含んだブリッジマンナイトの結晶弾性を世界に先駆けて測定し、バルク音速と S 波速度の逆相関組成依存性を確認した。本基盤研究 S の代表的成果の一つになる。(4) は、“今後の発生温度の検証が必要”であるが、インパクトの高い成果である。(1,2) は岡山大学広報を通じてプレスリリースを行った。

(3,4) も論文発表のタイミングを捉えてプレスリリースを行う予定である。

当該計画において、世界的にも本研究チームのみが実施可能な成果を多数上げることができた。下部マントル深部の物質科学研究においては、ブリッジマンナイト-ペリクレーン間の鉄の分配など DAC では実施困難な重要テーマが、まだまだ山積している。本研究チームによる“焼結ダイヤモンドアンビル川井型装置 (SD-KMA) による実験研究”の継続と発展へのコミュニティからの大きな期待を感じる。

5 年間における研究活動を総括する。

焼結ダイヤモンドアンビルによる川井型装置圧力発生フロントランナーとして世界的に認知されている。期間中の代表的成果は“鉄の状態方程式の決定”である。30-100GPa での大容積高圧実験を希望し当センターのボスドク・客員研究員や共同利用研究に応募してくる研究者も多い。

半導体ダイヤモンドヒーターを実用化した。超高温発生に最適なヒーターとして近年中に世界標準になると断言できる。半導体ダイヤモンドを DAC 中のヒーター材として使用する共同研究も既にスタートしている。

高性能計算機を導入し有限要素法解析環境を整備した。高圧地球科学分野において有限要素法解析を効果的に活用しているのは世界的にも本グループだけである。

ポストペロブスカイトのアナログ物質である CaIrO_3 で多様な実験を実施した。特に SPring8 での X 線非弾性散乱法によるペロブスカイト及びポストペロブスカイト CaIrO_3 の結晶弾性測定は世界的にも先駆的業績である。

本研究計画で導入した設備投資 (スパッタリング装置) がもとになって、GHz 音速法とブリリュアン散乱法の併用によるマントル鉱物の弾性測定という魅力的な研究テーマが新規開拓された。

一方で、やり残したことも多々ある。主なものは、

川井型装置によるポストペロブスカイト合成の確認。

GHz 音速法による具体的成果の取得。

ブリジマナイト (MgSiO_3 ペロブスカイト) の下部マントル条件での熱伝導率測定。などである。特にポストペロブスカイト合成に必要な圧力は ~120GPa と推定されており、目標達成まで後僅かなと頃まで来ている。本研究期間終了後も、これらの課題達成の努力を継続する。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 80 件)

1) Yoneda, A., L. Xue, N. Tsujino, E. Ito, Semiconductor diamond heater in a Kawai multianvil apparatus: an innovation generating the lower-mantle geotherm, High Press. Res., in press, DOI: 10.1080/08957959.2014.969255.

2) Yoneda, A., Fukui, H., Xu, F., Nakatsuka, A., Yoshiasa, A., Seto, Y., Ono, K., Tsutsui, S., Uchiyama, H., Baron, A.Q.R., Elastic anisotropy of experimental analogues of

- perovskite and post-perovskite help to interpret D" diversity, *Nature Communications*, 5, 3453, 2014.
- 3) C. Wang, A. Yoneda, M. Osako, E. Ito, T. Yoshino, Z. Jin, Measurement of thermal conductivity of omphacite, jadeite, and diopside up to 14 GPa and 1000 K: Implication for the role of eclogite in subduction slab, 2014, *J. Geophys. Res.*, DOI: 10.1002/2014JB011208.
 - 4) T. Sumita and A. Yoneda, Anharmonic effect on the equation of state (EoS) for NaCl, *Phys. Chem. Minerals*, 41, 91-103, 2014.
 - 5) Hiratoko, T., Yoneda, A., Osako, M., Thermal properties of Ca-doped stabilized zirconia under high pressure and high temperature, *Ceramic. Inter.*, 40, 12471-12475, 2014.
 - 6) Yamazaki, D., Ito, E., Yoshino, T., Tsujino, N., Yoneda, A., Guo, X., Xu, F., Higo, Y., Funakoshi, K., Over 1 Mbar generation in the Kawai-type multianvil apparatus and its application to compression of $(\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3$ perovskite and stishovite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 228, 262-267, 2014.
 - 7) Guo, X., Yoshino, T., Pressure-induced enhancement of proton conduction in brucite, *Geophys. Res. Lett.*, 41, 813-819, 2014.
 - 8) Ito, E., Yamazaki, D., Yoshino, T., Shan, S., Guo, X., Tsujino, N., Kunimoto, T., Higo, Y., Funakoshi, K., High pressure study of transition metal monoxides MnO and CoO: Structure and electrical resistance, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 228, 170-175, 2014.
 - 9) Shimojuku, A., Kubo, T., Kato, T., Yoshino, T., Nishi, M., Nakamura, T., Okazaki, R., Kakazu, Y., Effects of pressure and temperature on the silicon diffusivity of pyrope-rich garnet, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 226, 28-38, 2014.
 - 10) Yoshino, T., Shimojuku, A., Li, D., Electrical conductivity of stishovite as a function of water content, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 227, 48-54, 2014.
 - 11) Shimojuku, A., Yoshino, T., Yamazaki, D., Electrical conductivity of brine-bearing quartzite at 1 GPa: implications for fluid content and salinity of the crust, *Earth Planets Space*, 66, 2, 2014.
 - 12) Mizutani, S., Satish-Kumar, M., Yoshino, T., Experimental determination of carbon isotope fractionation between graphite and carbonated silicate melt under upper mantle conditions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 392, 86-93, 2014.
 - 13) A. Shatskiya, K. D. Litasova, Y. M. Borzdova, T. Katsura, D. Yamazaki., E. Ohtani, Silicate diffusion in alkali-carbonatite and hydrous melts at 16.5 and 24 GPa: Implication for the melt transport by dissolution-precipitation in the transition zone and uppermost lower mantle, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 205, 1-11, 2013.
 - 14) S. Zhai, D. Yamazaki, W. Xue, L. Ye, C. Xu, S. Shan, E. Ito, A. Yoneda, T. Yoshino, X. Guo, A. Shimojuku, N. Tsujino, K. Funakoshi, P-V-T relations of $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tutite determined by in situ X-ray diffraction in a large -volume high-pressure apparatus, *Am. Mineral.*, 98, 1181-1186, 2013.
 - 15) H. Fei, M. Wiedenbeck, D. Yamazaki, T. Katsura, Small effect of water on upper-mantle rheology based on silicon self-diffusion coefficients, *Nature*, 498, 213-215, 2013.
 - 16) S. Zhai, S. Shan, D. Yamazaki, K. Funakoshi, Compressibility of pyrochlore-type $\text{MgZrSi}_2\text{O}_7$ determined by in situ X-ray diffraction in a large-volume high pressure apparatus, *High Pressure Research*, 33, 1-7, 2013.
 - 17) T. Yoshino, T. Katsura, Electrical conductivity of mantle minerals: Role of water in conductivity anomalies. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 41, 605-628, 2013.
 - 18) X. Guo, T. Yoshino, Electrical conductivity of dense hydrous magnesium silicates with implication for conductivity in the stagnant slab. *Earth and Planetary Science Letters*, 369-370, 239-247, 2013.
 - 19) M. Satish-Kumar, T. Yoshino, H. So, M. Kato, Y. Hiroi, Carbon isotope fractionation in the Fe-C system at HPHT experiments: Reply to the comment by Reutsky and Borzdov, *Earth and Planetary Science Letters*, 368, 222-224, 2013.
 - 20) A. Yoneda, T. Cooray, A. Shatskiy, Single-crystal elasticity of stishovite: New experimental data obtained using high-frequency resonant ultrasound spectroscopy and a Gingham Check structure model, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2012.
 - 21) A. Yoneda, M. Yonehara, M. Osako, Anisotropic thermal properties of talc under high temperature and pressure, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 190-191, 10-14, 2012.
 - 22) D. Yamazaki, E. Ito, T. Yoshino, A. Yoneda, X. Guo, B. Zhang, W. Sun, A. Shimojuku, N. Tsujino, T. Kunimoto, Y. Higo, K. Funakoshi, P-V-T equation of state for ϵ -iron up to 80 GPa and 1900 K using the Kawai-type high pressure apparatus equipped with sintered diamond anvils, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L20308, 2012.
 - 23) D. Yamazaki, E. Ito, T. Yoshino, A. Yoneda, X. Guo, B. Zhang, W. Sun, A. Shimojuku, N. Tsujino, T. Kunimoto, Y. Higo, K. Funakoshi, P-V-T equation of state for ϵ -iron up to 80 GPa and 1900 K using the Kawai-type high pressure apparatus equipped with sintered diamond anvils. *Geophysical Research Letters*, in press. 2012.
 - 24) H. Fei, C. Hegoda, D. Yamazaki, M. Wiedenbeck, H. Yurimoto, S. Shcheka, T. Katsura, High silicon self-diffusion coefficient in dry forsterite, *Earth Planet. Sci. Lett.* 345-348 (2012) 95-103.
 - 25) Shimojuku, A., Yoshino, T., Yamazaki, D., Okudaira, T., Electrical conductivity of fluid-bearing quartzite under lower crustal

- conditions, Phys. Earth Planet. Inter., 198-199, 1-8, 2012.
- 26) Matsui, M., Ito, E., Yamazaki, D., Yoshino, T., Guo, X., Shan, S., Higo, Y., Funakoshi, K., Static compression of $(\text{Mg}_{0.83}, \text{Fe}_{0.17})\text{O}$ and $(\text{Mg}_{0.75}, \text{Fe}_{0.25})\text{O}$ ferropericlasite up to 58 GPa at 300, 700, and 1100 K., Am. Min. 97, 176-183, 2012.
- 27) Yoshino, T., McIsaac, E., Laumonier, M., Katsura, T., Electrical conductivity of partial molten carbonate peridotite, Phys. Earth Planet. Inter., 194-195, 1-9, 2012.
- 28) Yoshino, T., Katsura, T., Re-evaluation of electrical conductivity of anhydrous and hydrous wadsleyite, Earth Planet. Sci. Lett., 337-338, 56-67, 2012. 20. F. Noritake, K. Kawamura, T. Yoshino, E. Takahashi, Molecular dynamics simulation and electrical conductivity measurement of $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ melt under high pressure; relationship between its structure and properties. Journal of Non-Crystalline Solids, 358, 3109-3118, 2012.
- 29) Yoshino, T., Shimojuku, A., Shan, S., Guo, X., Yamazaki, D., Ito, E. (他 2 名), Effect of temperature, pressure and iron content on the electrical conductivity of olivine and its high-pressure polymorphs, J. Geophys. Res., 117, B08205, 2012.
- 30) A. Yoneda, F. H. Sohg, Pore effect on macroscopic physical properties: Composite elasticity determined using a two-dimensional buffer layer finite element method model, J. Geophys. Res., 116, B03207, 2011.

以上の内、 を付した 3 点は岡山大学広報を通じてプレスリリースを行い、新聞等で紹介されている。

〔学会発表〕(計 99 件)

研究グループとして参加した TANDEM2013 (松山)での発表に絞って紹介する。TANDEM (The Asian network in deep earth mineralogy) は愛媛大学を中心として結成された研究ネットワークである。下記に示す 3 件は本基盤研究 S による重要成果である。TANDEM2013 においては、この他に 4 件合計 7 件の発表を本研究グループで行った。

Yoneda, A. *et al.*, Single crystal elasticity of *Pbnm*- and *Cmcm* CaIrO_3 : Implication for the D'' discontinuity in the lower mantle, TANDEM2013, March 2013, Matsuyama Japan.

Osako, T., C. Wang, A. Yoneda, Z. Jin, Thermal diffusivity and thermal conductivity of pyroxenes under pressure, TANDEM2013, March 2013, Matsuyama Japan.

Yamazaki, D. *et al.*, Relationship of crystallographic orientation between perovskite and post-perovskite, TANDEM2013, March 2013, Matsuyama Japan.

その他にメンバーが個人として活発に学会発表を行っている。

〔その他〕

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/jp/>

<http://www.misasa.okayama-u.ac.jp/~hact/o/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

米田 明 (YONEDA, Akira)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授、研究者番号：10262841

(2)研究分担者

伊藤英司 (ITO, Eiji)
岡山大学・地球物質科学研究センター・客員研究員、研究者番号：00033259

山崎大輔 (YAMAZAKI, Daisuke)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授、研究者番号：90346693

芳野極 (YOSHINO, Takashi)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授、研究者番号：30423338

富岡尚敬 (TOMIOKA, Naotaka)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授、研究者番号：30335418

辻野典秀 (TSUJINO, Noriyoshi)
岡山大学・地球物質科学研究センター・助教、研究者番号：20633093

(3)連携研究者

大迫正弘 (OSAKO, Masahiro)
国立科学博物館・理工学研究部・名誉研究員、研究者番号：60132693