

機関番号：24506

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19204054

研究課題名 (和文) 高温における圧力スケールの確立と地球内部地震波不連続面への適用

研究課題名 (英文) Establishment of the pressure scale at high temperature and its application to seismic discontinuities in the Earth's interior

研究代表者

松井 正典 (MATSUI MASANORI)

兵庫県立大学・大学院生命理学研究科・教授

研究者番号：90125097

研究成果の概要 (和文)：高温での圧力スケールとして良く用いられる MgO, NaCl, Ar, Au, Pt について、それらの常温常圧～高温高压における温度-圧力-体積関係を、放射光高温高压 X線回折、高温高压下における弾性波速度測定、衝撃圧縮実験、分子動力学法を用いた計算機シミュレーション等に基づいて、高精度で求めた。加えて、地球マントル遷移層から下部マントル、コア上部を想定した、温度 1000～3000 K、圧力 20～150 GPa における、高信頼度の圧力スケールを求めることに成功した。

研究成果の概要 (英文)：We have obtained accurately the temperature-pressure-volume relations of MgO, NaCl, Ar, Au, and Pt, based on in situ synchrotron X-ray diffraction and ultrasonic sound velocity measurements at high temperatures and high pressures, shock compression experiments, and computer simulation using the molecular dynamics method. Furthermore, we have succeeded in estimating reliable pressure scales at temperatures 1000 - 3000 K and pressures 20 - 150 GPa, found in the Earth's transition region, lower mantle, and the upper part of the core.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2008 年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2009 年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2010 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
年度			
総計	36,400,000	10,920,000	47,320,000

研究分野：固体地球科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地殻・マントル・核、地球・惑星内部構造、高温高压、圧力スケール

## 1. 研究開始当初の背景

近年の高温高压実験技術の著しい進歩により、地球中心核を想定した高温かつ超高压力下 (364 万気圧) における精度良い実験データが入手できるようになった。緊急の大問題は、測定が行われている試料の温度圧力条件をいかに精度良く求めるかにある。たとえば、異なる圧力スケールに

よって求められた圧力値は、地球マントル遷移層から下部マントル最深部を想定した 20-130 万気圧 (1 万気圧= 1GPa) の圧力範囲において、最大 15%もの差がある。実験を行なった際の圧力値の見積もりが、圧力スケールによって 10%も異なるという現状は、世界の高压・地球内部研究者が共通に抱える深刻な問題である。

深さ約 660km と 2700km に観測される大きな地震波速度の不連続面は、それぞれマンツルの主要鉱物の相転移（又は分解）によるものと一般に考えられている。しかし、高压実験によって決定された相転移（分解）の起こる圧力（深さ）は、実験で用いられた圧力スケールの違いにより、660km 不連続面で 2 万気圧（50km）もの差が、又 2700km 不連続面については、15~20 万気圧（深さ約 300km にも相当）もの開きがあり、地球内部構造を議論する際の大きな障害になっている。

## 2. 研究の目的

このような認識のもと、本研究の目的は、圧力スケールとして、従来良く用いられてきた MgO, NaCl, Ar, Au, Pt を選び、それらの常温~高温における弾性波速度と体積（密度）の同時測定実験データに基づいて、使用した圧力スケールに一切よらない、絶対圧力測定を行おうとするものである。また、放射光高温高压 X 線回折により、上記圧力標準物質についての相対圧力スケールを求める。加えて、MgO と金について高精度な衝撃圧縮実験を行い、得られた測定データに基づいて圧力スケールの導出を試みる。

これら本研究により得られた実験データを、第一原理及び分子動力学計算、既存の、圧力スケールに依存しない衝撃圧縮データ、熱膨張、弾性データ等と総合的に組み合わせることにより、地球マントル遷移層から下部マントル、コア上部を想定した、温度 1000~3000 K、圧力 20~150 万気圧における、圧力スケールの世界基準を確定する。最終目標は、本研究により求められた圧力スケールを用いて、地球深部の地震波不連続面、内部の層構造、ダイナミクスの詳細を解明することにある。

## 3. 研究の方法

(1) 大容量マルチアンビル型高压発生装置を用い、放射光 X 線その場観察技術と超音波測定技術を組み合わせることにより、圧力標準物質 MgO 及び NaCl の P 及び S 弾性波速度、および体積を、温度 2000K、圧力 25 万気圧までの範囲で同時精密測定することにより、高温(2000K まで)、高压(25 万気圧まで)領域についての、高精度な絶対圧力スケールを導出する。

(2) レーザー加熱及び外熱式ダイヤモンドアンビルセル、及び大容量マルチアンビル高压装置と焼結ダイヤモンドアンビルセルを用いた、放射光高温高压 X 線回折により、MgO, NaCl, Ar, Au, Pt についての、高温高压下における体積を、温度 3000K、圧力 150 万気圧の範囲で精密測定し、これら 5 種の圧力標準物質間の相対圧力スケールを高精度で求め

る。

(3) 火薬衝撃銃、二段式軽ガス銃に組み合わせた最新の流しカメラシステムを用いて MgO 単結晶、多結晶のユゴニオを 100 GPa 以上まで計測し、得られた結果に基づいて、高精度な衝撃圧縮データによる圧力スケールを導出する。

(4) MgO, NaCl, Ar, Au, Pt について、本研究により求められた精密な、温度-圧力-体積実験データ、圧力スケールに依存しない、衝撃圧縮データ、第一原理及び分子動力学計算結果を、既存の体積と体積弾性率の温度圧力依存データ、弾性定数データを組み合わせ、それらを総合的に比較検討することにより、上記 5 結晶について、温度 3000K、圧力 150GPa の範囲における、高精度な圧力スケールを構築する。

## 4. 研究成果

(1) SPring-8における、焼結ダイヤモンドアンビルセル又は超硬アンビルセルを用いた放射光高温高压 X 線解析により、Pt と NaCl-B2 相について、高温高压下における精密な T-P-V データを求めることに成功するとともに、既存の衝撃圧縮データ、熱膨張データ等と組み合わせた解析により、上記 2 相について、温度 3000 K、圧力 300 GPa までの信頼できる圧力スケールを導出した。

白金の実験において、圧力発生には 1 辺 14mm の焼結ダイヤモンドを使用し、X 線解析は白色光と Ge-SSD を用いたエネルギー分散法で行なった。MgO と白金を 10 : 1 (wt%) に混合したものを試料として用いた。温度計測は W97Re3-W75Re25 熱電対により、また圧力測定は MgO の状態方程式 (Matsui et al. 2000) に基づいて行なった。試料の静水圧性を高めるため、試料をいったん充分高温に熱したもののみを解析データとして使用した。その結果、温度 800~1600 K、圧力 21~42 GPa の範囲における高精度な Pt の T-P-V データを得ることができた。

加えて、金についても、白金と同様、金と MgO の粉末混合物を試料として、放射光高温高压 X 線解析により、高温高压下における金と MgO の体積の同時精密測定を行った。3 種の等温条件 300, 700, 1100K において、最大圧力 75 万気圧までの X 線回折データを求め、これらのデータに基づいて、金、白金、MgO についての相対圧力スケールを求めた。

NaCl-B1 相については、以下に述べるような分子動力学計算機シミュレーションを行った。すなわち、結晶のポテンシャルエネルギーを、クーロン項、ファンデアワールス引き項、反発項から成る二体間相互作用と、Cl イオンについての breathing shell モデルの和で表した。構造、物性への量子補正は Matsui (1989) により行なった。エネルギーパ

ラメータは、NaCl-B1相についての熱弾性データ、及びピストンシリンダー装置による室温～773Kの範囲の静水圧縮データ、加えてNaCl-B2相についての室温における静水圧縮データの全てを精度良く再現するとの条件を用いて経験的に求めた。得られたポテンシャルモデルを用いて、高信頼度な圧力スケール

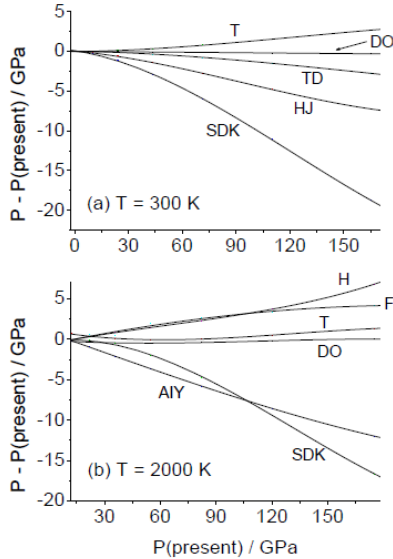


図1 今回求められた金圧力スケールと従来のスケールとの比較、T(Tsuchiya, 2003), DO(Dorogokupets and Oganov, 2007), TD(Takemura and Dewaele, 2008), HJ(Heinz and Jeanloz, 1984), SDK(Shim et al., 2002), H(Hirose et al., 2008), F(Fei et al., 2007)

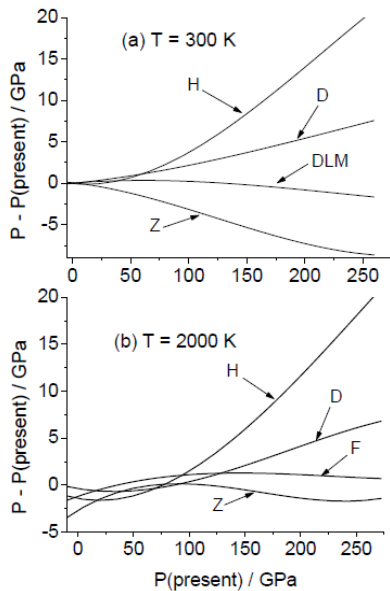


図2 今回求められた白金圧力スケールと従来のスケールとの比較、H(Holmes et al., 1989), D(Dorogokupets and Oganov, 2007), DLM(Dewaele et al., 2004), F(Fei et al., 2007), Z(Zha et al., 2008)

ルを導出することに成功した。

今回求められた、金、白金圧力スケールと従来のスケールとの差をそれぞれ、温度300及び2000 Kについて、図1及び2に示した。

(2) ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用した高压実験により、(a) 既存の圧力スケール同士の整合性のチェック、および(b) MgOスケールを基準とした統一スケールの構築を行った。まず(a)について、既存の圧力スケールはおよそ50GPaまでは、少なくとも室温では大きな不一致は認められない。しかしながら、100GPaを超える超高压下では、たとえ室温であっても、圧力スケールの違いによって10%を超える圧力の差が認められる。そのような圧力スケールの違いを補正するには、圧力マーカとしてよく用いられる物質の体積を高压下で同時測定したデータが必要である。そこで本研究では、MgO、Au、Pt、Ar、およびNaClのうち複数の物質の体積の同時測定を、最大で198GPaまでの超高压/室温下で行った。同時測定によって得られた体積は、Sata et al. (2010 JGR) にて、詳細に報告されている。また、それぞれの物質につきいくつもの状態方程式が提案されているが、その中でも互いにほぼ整合的な状態方程式 (圧力スケール) を示すことができた。次に(b)について、高温下における圧力スケールの整合性についてはまだまだ大きな問題がある。そこで本研究では、上記(b)のような複数の圧力マーカの体積の同時測定を、レーザー加熱式のDACを用いて、高压高温下でも行った。数多くの圧力スケールのうち、もっともよく研究され、かつ信頼度も比較的高いと考えられるMgOの圧力スケールと高压高温下で整合的な他のスケールを構築するため、本研究ではMgOとAuの同時測定を行った。Auはレーザー加熱の際のレーザー吸収剤になるばかりでなく、試料との化学反応性もきわめて低いため、高温実験の圧力マーカとして特に利用価値が高い。結果はHirose et al. (2008 PEPI) で詳細に報告したように、高压高温下でMgOスケールと整合的なAuスケールを提案することができた。既存のAuスケールは数多く存在したが、それらが予言する熱圧力には大きな差があった。高压高温実験で決定される相境界の傾き (クラペイロン勾配) は、実験で用いられる圧力スケールが予言する熱圧力の大きさにきわめて強く依存する。今回の結果は、地球内部のダイナミクスに大きな影響がある、クラペイロン勾配の精密決定にとって、非常に重要な成果と言える。

(3) 川井型マルチアンビル高压発生装置を用いた超音波測定と、放射光X線その場観察を組み合わせるにより、微小試料の高压下における弾性波速度測定を可能にした (Higo et al., J. Synchrotron Rad., 2009)。このシステムを用いて、圧力標準物質として

広く用いられている NaCl 多結晶の弾性波速度精密測定を 0~12GPa の圧力範囲でおこない、絶対圧力スケールの算出を試みた。この結果、本研究で算出された絶対圧力スケールは、従来から広く用いられている Decker (1971) の圧力スケールと比較してほとんど差異は認められなかった。一方で 23GPa を超える超高压下での弾性波速度測定技術も進められ、27GPa、1200℃ の高温高压下での弾性波速度精密測定に成功している。これらの技術は、高温高压下における精密な絶対圧力スケールの構築にきわめて有効であるといえる。

(4) MgO は高融点で化学安定性、電気絶縁性が良好であるので高温高压下の圧力媒体や圧力校正物質として用いられる。従って、この物質のユゴニオは高压実験にとって極めて重要である。MgO のユゴニオはフラッシュギャップ法による単結晶と傾斜鏡法による単結晶、VISAR による多結晶の報告があるが、この物質は強度が大きいため試料、測定方法に問題がある。本研究では、これらの問題を解決するために、火薬衝撃銃、二段式軽ガス銃に組み合わせた最新の流しカメラシステムを用いて MgO 単結晶、多結晶のユゴニオを 100 GPa 以上まで計測した。MgO 単結晶は光学技研(純度 99.98%) と Dalian Keri Optoelectro. Tech., Co., Ltd. (純度 99.95%) 製のものを使用した。

図 3 に、光学技研製試料のユゴニオ弾性限界応力を駆動圧力に対して示した。ユゴニオ弾性限界には著しい異方性があり、 $\langle 100 \rangle$  方向では 0.7~7 GPa で、駆動圧力とともに減衰し、 $\langle 110 \rangle$  方向では 10~15 GPa で、駆動圧力とともに増加する結果となった。これは、一軸圧縮におけるせん断応力が最大となる方向が  $\langle 110 \rangle$  軸であり、MgO のすべり面と一致するために、 $\langle 100 \rangle$  方向の圧縮では強度が著しく低下するためと考えられる。塑性域のユ

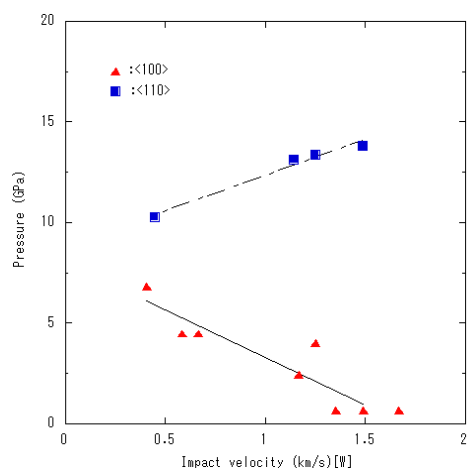


図 3 ユゴニオ弾性限界応力と駆動圧力の関係

ゴニオは  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  方向で差がみられるが、単結晶  $\langle 100 \rangle$  方向の結果は Ahrens のデータと矛盾せず、ロスアラモスデータと比較すると衝撃波速度-粒子速度の関係において、粒子速度が約 2 km/s まではわずかに大きい。Dalian Keri Optoelectro. Tech., Co., Ltd. 製の試料を用いたさらに高い圧力領域のユゴニオデータでは結晶方向の差が小さくなっていく結果が得られた。今後、測定試料による違いを明らかにして、状態方程式を議論する。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

(1) M. Matsui, K. Komatsu, E. Ikeda, A. Sano-Furukawa, H. Gotou, and T. Yagi, The crystal structure of  $\delta$ -Al(OH)<sub>3</sub>: Neutron diffraction measurements and ab initio calculations, *Am. Mineral.*, 査読有, 96, 2011, 854.

(2) Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohishi, Pressure-induced structural evolution of pyrite-type SiO<sub>2</sub>, *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有, 2011, DOI: 10.1007/s00269-011-0431-6

(3) 松井正典, 高温における MgO, Au, 及び Pt 圧力スケール, 高压力の科学と技術, 査読有, 20, 2010, 202

(4) A. Yokoyama, M. Matsui, Y. Higo, Y. Kono, T. Irifune, and K. Funakoshi, Elastic wave velocities of silica glass at high temperatures and high pressures, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 107, 2010, 123530.

(5) N. Sata, K. Hirose, G. Shen, Y. Nakajima, Y. Ohishi, and N. Hirao, Compression of FeSi, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>0.95</sub>O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth's core, *Journal of Geophysical Research*, 査読有, 115, 2010, B09204.

(6) M. Matsui, High temperature and high pressure equation of state of gold, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, 215, 2010, 012197.

(7) K. Funakoshi, Y. Higo, and Y. Nishihara, High-pressure two-dimensional angle-dispersive x-ray diffraction

measurement system using a Kawai-type multianvil press at SPring-8, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 215, 2010, 012027.

(8) S. Tateno, R. Sinmyo, K. Hirose, H. Nishioka, The advanced ion-milling method for preparation of thin film using ion slicer: Application to a sample recovered from diamond-anvil cell, Review of Scientific Instruments, 査読有, 80, 2009, 013901

(9) M. Matsui, Temperature-pressure-volume equation of state of the B1 phase of sodium chloride, Phys. Earth Planet. Inter., 査読有, 174, 2009, 93.

(10) M. Matsui, E. Ito, T. Katsura, D. Yamazaki, T. Yoshino, A. Yokoyama, and K. Funakoshi, The temperature-pressure-volume equation of state of platinum, J. Appl. Phys., 査読有, 105, 2009, 013505.

(11) M. Murakami, Y. Ohishi, N. Hirao, and K. Hirose, Elasticity of MgO to 130 GPa: Implications for lower mantle mineralogy, Earth Planet. Sci. Lett., 査読有, 277, 2009, 123-129.

(12) Y. Higo, Y. Kono, T. Inoue, T. Irifune and K. Funakoshi, A system for measuring elastic wave velocity under high pressure and high temperature using a combination of ultrasonic measurement and the multi-anvil apparatus at SPring-8, J. Synchrotron Rad., 査読有, 16, 2009, 762-768.

(13) T. Mashimo, Y. Zhang, M. Uchino, and A. Nakamura, High-time-resolution streak photographic system equipped with propellant guns for Hugoniot measurement of solids, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 48, 2009, 096506.

(14) Y. Ueda, M. Matsui, A. Yokoyama, Y. Tange, and K. Funakoshi, Temperature-pressure-volume equation of state of the B2 phase of sodium chloride, J. Appl. Phys., 査読有, 103, 2008, 113513.

(15) K. Hirose, N. Sata, T. Komabayashi, and Y. Ohishi, Simultaneous volume measurements of Au and MgO to 140 GPa and thermal equation of state of Au based on the MgO pressure scale, Phys. Earth Planet.

Inter., 査読有, 167, 2008, 149-154.

他は省略

[学会発表] (計 件)

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

○取得状況 (計 件)

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松井 正典 (MATSUI MASANORI)

兵庫県立大学・大学院生命理学研究科  
・教授

研究者番号: 90125097

### (2) 研究分担者

廣瀬 敬 (HIROSE KEI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 50270921

肥後 祐司 (HIGO YUJI)

高輝度光科学研究センター・利用研究  
促進部門・研究員  
研究者番号: 10423435  
(H20からH22の期間)

舟越 賢一 (FUNAKOSHI KEN-ICHI)

高輝度光科学研究センター・利用研究  
促進部門・副主幹研究員  
研究者番号: 30344394

真下 茂 (MASHIMO TSUTOMU)

熊本大学・衝撃・極限環境研究センター  
・教授  
研究者番号: 90128314

佐多 永吉 (SATA NAGAYOSHI)

海洋研究開発機構・地球内部変動研究  
センター・技術研究副主任  
研究者番号: 60371720  
(H19からH21まで)

入船 徹男 (IRIFUNE TETSUO)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究  
センター・教授  
研究者番号: 80193704  
(H19のみ)

### (3) 連携研究者