令和 2年 2月 18日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成30年 受付番号 201860024 氏 名 大平格

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。 なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: カーネギー研究所 (国名: アメリカ合衆国)

研究課題名(和文)<u>※研究課題名は申請時のものと違わないように記載すること。</u>
地球深部マグマ・水素の挙動の解明へ向けた新型二段式プレス装置による実験的研究

3. 派遣期間:平成 30年 4月 1日 ~ 令和 2年 1月 22日

4. 受入機関名及び部局名

カーネギー研究所 (滞在地) HPCAT, Advanced Photon Source, アルゴンヌ研究所

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可) (研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6.研究発表」以降については様式10-別紙1~4に記入の上、併せて提出すること。

【研究目的とその遂行状況の総括】

研究目的

地球内部におけるマグマ(天然のケイ酸塩メルト)の分布やふるまいは、地球の化学分化・熱進 化の歴史やマントルのダイナミクスを理解する際に欠くことのできない、極めて重要な要素であ る。マグマなどの地球内部の物質の挙動を理解するための方法の一つとして、地球内部の環境を実 験室で再現する高温高圧実験が挙げられる。高温高圧実験では、天然の試料を得ることのできない 地球深部を構成する物質を合成することが可能であり、放射光 X 線を利用した測定技術と組み合 わせることで、それらの構造や物性を直接決定することが可能である。しかしながら、高圧環境に おけるマグマや、その構造的アナログ物質であるケイ酸塩ガラスなどの非晶質物質の構造・物性は、 実験的困難さなどの理由から未だ理解が進んでいない状況である。

本研究では、近年派遣先において新しく開発された二段ステージ式大容量プレス装置と放射光 白色 X 線によるエネルギー分散型 XRD 法を用い、核マントル境界(CMB)までの超高圧環境(約 136 万気圧、136 GPa)において、地球深部マグマの構造的アナログ物質であるガラス試料の構造 測定実験を行う。実験装置に改良を加えつつ、様々な組成のガラスについて測定を行うことで、超 高圧への圧縮過程におけるガラスの構造変化のプロセスと組成の関係を明らかにする。結果から、 深部マグマの高密度化プロセスを解明することを目標とする。

遂行状況

派遣期間は1年10ヶ月と、当初より2ヶ月程度短縮されたが、研究計画の大幅な修正は無かった。派遣中は新型二段ステージ式大容量プレス装置の改良およびそれを利用した実験に専念する ことができた。さらに、様々な分野の研究者に方々に装置の特長や研究成果を報告する機会にも恵 まれたため、将来的な国際共同・分野融合型研究の基礎を構築することができた。

滞在中に得られた研究成果は下記の通りである。

【研究成果】

新型二段ステージ式大容量プレス装置の改良

二段ステージ式大容量プレス装置は、米国のアルゴンヌ研究所内にある放射光施設 Advanced
Photon Source (以下 APS) の 16-BM-B ビームラインで開発された新しい高圧装置である (Kono *et al.*, 2016)。この装置は 100 GPa を超える圧力下でもガラスの構造が測定可能であるため、本研究の
目標達成のために必須の装置であると言える。

通常 100 GPa 以上の超高圧の発生には、小型のダイヤモンドアンビルセル(以下 DAC)という 装置が用いられる。しかし、超高圧条件における DAC の試料サイズは非常に小さい(~1×10⁻⁴ mm³)。 加えて、非晶質物質であるガラスのピークの回折強度は結晶性物質と比べ非常に弱い。したがって、 DAC の試料サイズから解析可能なデータを取得するのは非常に困難である。実際、100 GPa を超 えた構造測定実験は、放射光 XRD を用いた先駆的な研究に限られる (e.g., Prescher *et al.*, 2017)。

二段ステージ式大容量プレス装置は、DAC と比較して 100 倍以上大きいサンプルに超高圧を与 えることが可能であるため、100 GPa を超える圧力下においてもガラスの構造を精度良く測定する ことができる。滞在先の 16-BM-B ビームラインでは、二段ステージ式大容量プレス装置とエネル ギー分散型 XRD 法を組合せた構造測定(二体分布関数測定)から、Ge に配位する酸素の数(Ge-O 配位数; Coordination number、以後 CN)が平均で6を超える GeO₂ ガラスの構造を実験的に初め て報告した(Kono *et al.*, 2016)。しかしながら、100 GPa を超える圧力発生の成功率は十分に高い とは言えず、改良の余地があった。装置の改良は、本研究の遂行に加え、将来的に様々な分野の研 究者に二段ステージ式大容量プレス装置の利用を推進していく上でも重要であった。

本研究では、まず100 GPa 以上の圧力発生をルーチンで行えるようにするため、二段ステージ型 大容量プレス装置の改良に取り組んだ。まず初めに、一段目アンビルのアライメント調整機構を導 入した。一段目アンビル(タングステンカーバイト製)は、二段目アンビル(単結晶ダイヤモンド 製)を含むセル装置全体を加圧する。この際、上下2つの一段目アンビルの中心が僅かでもずれて いた場合、加圧するセル全体が傾いてしまい、最終的に二段目のダイヤモンドアンビルが低圧の条 件で破損してしまう。そこで、下段の一段目アンビルのホルダーに4つの調整用ネジを組み込み、 上下のアンビルの中心を揃えることができるように改良を行った。次に、加圧時のセル内部のアラ イメントを確認できるようにするため、ラジオグラフィーによる観察システムを導入した。サンプ ルを挟み込む二つのダイヤモンドアンビルの中心が揃っていない場合、目標圧力に達する前にダ イヤモンドが破損する可能性が高くなる。ラジオグラフィーを利用することで、加圧中に *in-situ* で ダイヤモンドのアライメントの変化を確認することが可能となった(図 1)。アライメントに問題 が生じた際には、直ちに加圧を止めることで、クラック等のダメージを受けていない状態でダイヤ モンドアンビルを回収することができ、セルの再準備および再実験に臨むことができる。



図 1. (a) 14 GPa の圧力下で X 線ラジオグラフィー法により撮影した高圧セル装置内部の様子. (b) (a)の画像について、二段目ア ンビル(ダイヤモンドアンビル)の境界線を白点線で示した画像.

このような装置の改良を通して、100 GPa を上回る超高圧力条件での非晶質物質の構造測定実験 を複数回成功させることができた。今後 16-BM-B で改良された二段ステージ式大容量プレス装置 を利用して行われる研究の一部については、引き続き共同研究者として関与していく予定である。 なお、二段ステージ式プレス装置を含めた 16-BM-B の実験技術に関しては、下記の学会で発表予 定である。

<u>Hrubiak</u>, R., Shen, G., Kenney-Benson, C., Park, C., Shu, Y., **Ohira, I.**, & Kono, Y. New developments in large volume static compression with in situ synchrotron x-ray diffraction at High Pressure Collaborative Access Team (HPCAT) at the Advanced Photon Source. *APS March Meeting 2020* **C71.00349**. Denver, Colorado, United States, Mar. 2–6, 2020.

超高圧下におけるアルミノケイ酸塩ガラスの構造変化

地球内部には、火山活動に伴い放出される浅部のマグマの他に、地球内部の各境界層に沈積する 高密度マグマが存在すると考えられている。例えば、深さ 2,900 km の CMB 直上には、マグマ由来 と考えられる地震波超低速度域が観測されている(e.g., Williams & Garnero, 1996)。この観測結果 は、マグマが周囲の固体マントルよりも高い密度を持ち、CMB 上に沈積することを意味している。 しかし、実際にマグマがこの領域で重力的安定性を持って存在しうるのか否かは未だ不明である。 我々の過去の研究では、DAC とブリルアン散乱分光法を用いて、200 GPa の条件まで Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの横波速度を測定し、SiO₂+3.9 mol% Al₂O₃ ガラスでは 130 GPa、SiO₂ + 20.5 mol% Al₂O₃ ガラスでは 116 GPa で横波速度の急増を観察した(Ohira *et al.*, 2016)。この速度の急増は、Al-O CN や Si-O CN が平均で6を超える高配位構造の出現に対応すると考えられる。また、同じ手法を 用いた先行研究では、速度の急増は SiO₂ ガラスでは約 140 GPa、MgSiO₃ ガラスでは約 133 GPa で 観察されていた(Murakami & Bass, 2010, 2011)。Al を含むガラスで速度の急増がより低圧で観察さ れたということは、Al が CN > 6 となる圧力条件を下げる効果を持つということを示唆している。 しかし、これらの研究で提案された超高圧構造変化は音速の変化挙動から間接的に予測したもの であり、構造を直接測定する実験によって、この構造変化が真に生じるのかを検証する必要がある。

本研究では、二段ステージ式大容量プレス装置を用いて、ブリルアン散乱分光測定で示唆された 横波速度の急増が超高圧構造変化に対応するのかという点を検証した。実験には 60 mol% Al₂O₃-40mol% SiO₂ ガラスを用いた。このガラスに関して、131GPa までの条件で構造因子 *S*(*Q*)を取得し、 二体分布関数 *g*(*r*)を決定することができた(図 2)。Al-O と Si-O の平均結合距離に対応する *g*(*r*)の 第一ピーク(以後,*r*1 ピーク)に着目すると、約 110 GPa までは *r*1 が線形に減少する様子が観察さ れた(図 3)。ケイ酸塩ガラスが 6 配位の Al-O、Si-O 構造を保ちながら圧縮される場合、*r*1 は線 形に減少していくと考えられ、実際に 110 GPa 以下のデータはそのような線形減少を示した(図 3)。一方で 110–121 GPa では *r*1 の線形減少が止まり、一定の値に留まる様子が観察された(図 3)。 この *r*1 の停滞は、このガラスが最下部マントルに相当する 110–121 GPa の圧力条件で CN の増加 を伴う超高密度構造変化を経験し、その結果として圧縮に伴う Al-O もしくは Si-O 距離の減少が 阻害されたことを示唆している。

最近発表された Al を含むケイ酸塩ガラス(CaAl₂Si₂O₈ ガラス)の構造に関する理論研究では、 110 GPa から 155 GPa の間で Al-O CN が 6 から 6 以上へと変化し、Al-O の結合距離もこの圧力条 件では減少しないことを報告している(Ghosh & Karki, 2018)。この理論研究の結果を踏まえると、 本研究の 60 mol% Al₂O₃-40 mol% SiO₂ ガラスで観察された 110 GPa を境とする r1 ピークのふるま いの変化については、このガラスが約 110 GPa で Al-O CN が平均で 6 以上となるような構造へ変 化したと解釈される。本実験から、CMB 直上の地震波超低速度域に存在するマグマの重力的安定 性に対し、Al-O CN の増加が寄与している可能性を示す重要な成果を得ることができた。この 60 mol% Al₂O₃-40mol% SiO₂ ガラスの超高圧構造変化に関する研究は、派遣期間中に Geochemical Perspectives Letters 誌に受理・掲載された(業績[1])。



図 2.16 GPa, 86 GPa, 131 GPa における 60 mol% Al₂O₃-40mol% SiO₂ ガラスの(a)構造因子 S(Q)と(b)二体分布関数 g(r).(業績[1])



図 3. 60 mol% Al₂O₃-40mol% SiO₂ ガラスにおける圧力と g(r)の第 1 ピーク(r1)の位置の関係. 灰色の実線は Al-O 配位数が 6 で 保たれている場合の dr₁/dP (Ghosh & Karki, 2018) を示す. (業績[1])

上述の 60 mol% Al₂O₃-40mol% SiO₂ ガラスに加え、CaAl₂O₄ ガラス及び玄武岩組成ガラスについ てもそれぞれ 89 GPa、121 GPa までの条件で構造測定に成功している。前者の CaAl₂O₄ ガラスは Si を含まない、つまり Al-O と結合距離が非常に近い Si-O 結合の影響を一切受けないため、二体分 布関数 g(r)の第一ピークから Al-O の結合距離を直接決定できるという利点がある。後者の海洋玄 武岩組成ガラスは、天然の複雑な組成をそのまま再現しているため、地球科学の議論において非常 に重要な知見をもたらす。これらの二組成のガラスの構造データは現在解析中であり、今後国際学 術誌へ投稿する予定である。

高圧力下における非晶質 TiO2の構造変化プロセス

非晶質二酸化物(AO₂)に関する研究は、様々な理学および工学の分野で重要である。特にSiO₂ ガラスは、マグマの最も単純なアナログ物質とみなせるため、地球科学においても重要となる。先 述のテーマでは、CNが6を超える圧力条件に着目したが、SiO₂ガラスの場合、約200 GPaでSi-OCNが7を超えるという報告がある(Murakami *et al.*, 2019)。しかしながら、200 GPa 以上の極限 の超圧力条件において、圧縮に伴う CN の増加挙動を実験的に観察することは非常に困難である。 TiO₂はSiO₂の低圧アナログ物質であり、非晶質TiO₂はSiO₂ガラスが極限の超高圧条件で経験す る構造変化を比較的低圧で示す。したがって、非晶質TiO₂の構造測定実験を行うことで、極限の 超高圧環境におけるSiO₂ガラスの構造変化に対して新たな洞察を得られる可能性がある。

本研究では、二段ステージ式大容量プレス装置を用い、86 GPa までの圧力条件で非晶質 TiO₂の 構造測定を行った。実験データから計算された Ti-O CN は、16 GPa で 7.2±0.3 の値を示し、70 GPa で 8.8±0.3 に達するまでほぼ直線的に増加した。70 GPa を超えると CN の値は停滞し、最終的に 86 GPa で 8.9±0.3 の値が得られた。一方で、Ti と O のイオン半径比(y) は 16 GPa から 86 GPa ま での間で 0.614 から 0.732 へと線型に増加した。70-86 GPa では CN の値が停滞しているのにも関 わらず、y は連続的に増加している。これは異なるy 値を持つ二つの 9 配位多面体(コチュナイト 型および Fe₂P 型)間の変化に対応していると考えられる。

本研究を含めこれまでに報告された非晶質 AO₂ (A = Si, Ge, Ti) について CN-y をプロットする と、同一のトレンドを持つことがわかった。したがって、非晶質 TiO₂ において CN が 9 で停滞す るという結果から、SiO₂ガラスと GeO₂ガラスを極限の超高圧条件への圧縮した場合も、CN の値 は 6 から 9 の間では線型に増加するが、9 に達するとそこで停滞することが予測される。

この成果はこの研究成果は、派遣期間中に The Journal of Physical Chemistry Letters に受理・掲載 された(業績[2])。私は共同研究者として、実験データの解釈と議論・論文の執筆に貢献した。 GeO2 ガラスの超高圧構造変化の再検討

高圧における GeO₂ ガラスの構造に関しては、ここ数年でいくつかの報告がなされてきたが、研 究手法によって異なる結果が報告されている。二段ステージ式大容量プレス装置が初めて利用さ れた XRD 法による構造測定では、40-60 GPa の間で Ge-O CN が 6 から 7 へ急増するという結果が 得られている (Kono *et al.*, 2016)。一方で、XES 測定では、20-100 GPa までの条件で CN は 6 で一 定であるという、相反する結果が報告された (Spiekermann *et al.*, 2019)。MD シミュレーションに よる研究は、約 40 GPa で CN が 6 に達した後、CN は緩やかに上昇していくが、90 GPa における CN は約 6.5 に留まり、少なくとも 150 GPa までの条件では 7 には到達しないという結果を報告し ている (Du & Tse, 2017)。これらのうち、二段ステージ式大容量プレス装置を用いた XRD 法によ る構造測定に関しては、上記の報告以降に (1) 白色 X 線用の集光ミラーの導入、(2)クリーンアッ プピンホールの導入 というサンプル以外の物質からの散乱を低減する改良が加えられた。

そこで、バックグラウンドの影響を抑えた最新の光学系を用いて GeO₂ ガラスの構造の再測定を 行い、GeO₂ ガラスの超高圧構造変化の再検討を行った。実験は、20-90 GPa の範囲で行い、約 7 GPa の圧力間隔で構造測定に成功した。各実験圧力において Ge-O CN を求めたところ、35 GPa で CN が 6 に到達し、それより高圧では低圧よりも緩やかに CN が増加した。最終的に 90 GPa にお いて CN は 6.5 となった。この結果は先述の三つの先行研究のうち、MD シミュレーションの結果 と調和的であった。

本テーマに関する解析は終了しており、近日中に国際学術誌へ投稿予定である。

その他の研究成果:含水鉱物 δ-(Al,Fe)OOHの圧縮挙動と Fe のスピン状態の測定

本研究は派遣前に行った研究であり、二段ステージ式大容量プレス装置は利用していない。しか し一部の実験は APS の他のビームライン (3-ID-B) で行われた。3-ID-B ビームラインサイエンテ ィストを含め一部の共同研究者はアメリカの研究機関に所属しているため、データの解析等に関 して、派遣期間中に APS にて直接議論する機会を設けることができた。議論の後、このテーマの 成果をまとめた論文を American Mineralogist 誌に投稿し、派遣中に受理・掲載された (業績[3])。

【業績】

- [1] <u>Ohira, I.</u>, Kono, Y., Shibazaki, Y., Kenny-Benson, C., Masuno, A. & Shen, G. *Geochem. Persp. Let.* 10, 41–45 (2019).
- [2] <u>Shu, Y.</u>, Kono, Y., **Ohira, I.**, Li, Q., Hrubiak, R., Park, C., Kenney-Benson, C., Wang, Y. & Shen, G. J. Phys. Chem. Lett. **11**, 374–379 (2019).
- [3] <u>Ohira, I.</u>, Jackson, J. M., Solomatova, N. V., Sturhahn, W., Finkelstein, G. J., Kamada, S., Kawazoe, T., Maeda, F., Hirao, N., Nakano, S., Toellner, T. S., Suzuki, A. & Ohtani, E. *Am. Mineral.* 104, 1273–1284 (2019).

【引用文献】

Du, X. & Tse, J. S. J. Phys. Chem. B 121, 10726–10732 (2017).

- Ghosh, D. B. & Karki, B. B. Phys. Chem. Mineral. 45, 575–587 (2018).
- Kono, Y., Kenney-Benson, C., Ikuta, D., Shibazaki, Y., Wang, Y. & Shen, G. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 113, 3436–3441 (2016).
- Murakami, M. & Bass, J. D. Phys. Rev. Lett. 104, 025504 (2010).
- Murakami, M. & Bass, J. D. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 17286-17289 (2011).
- Murakami, M. et al. Phys. Rev. B 99, 045153 (2019).
- Ohira, I., Murakami, M., Kohara, S., Ohara, K. & Ohtani, E. Prog. Earth Planet. Sci. 3, 18 (2016).
- Prescher, C., Prakapenka, V. B., Stefanski, J., Jahn, S., Skinner, L. B. & Wang, Y. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 114, 10041–10046 (2017).
- Spiekermann, G. et al. Phys. Rev. X 9, 011025 (2019).
- Williams, Q. & Garnero, E. J. Science 273, 1528–1530 (1996).