

萌芽的研究報告書

愛媛大学大学院博士後期課程2年 村上 さやか

課題番号:2009B1718

利用ビームライン:BL10XU

実験課題名:地球下部マントル条件下における  $\text{MgSiO}_3$  及び  $\text{CaSiO}_3$  ペロブスカイトの融解実験

英語名:Melting experiments of  $\text{MgSiO}_3$  and  $\text{CaSiO}_3$  perovskites at the Earth's lower mantle conditions

## 研究概要

### 背景

地球核-マントル境界 (CMB)は、ケイ酸塩の岩石からなるマントルと鉄-ニッケル合金の液体からなる外核の物質境界であるとともに、マントル対流の力学的境界である。CMB 上では地震学的研究から多様な不均質構造が観測されており、その地域差も大きい。CMB 上で観測される不均質構造の起源については、沈み込んだスラブがマントル最下部に蓄積されており、それが不均質構造として観測されているとする説 (Garnero and Lay, 2003 など)や、マントル上部にマグマオーシャンが存在していた頃、マントル最下部においても同じく、マントルの融解が起こり、融解・固化のプロセスにおけるマントルの化学的分化により現在観測される不均質構造が形成されたとする説 (Labrosse et al., 2007)などがある。こうしたマントル最下部における融解・固化のプロセスを考えるためには、下部マントル主要構成物質の融解を明らかにする必要がある。また、CMB 直上には、超低速度域 (ULVZ)と呼ばれる急激な地震波速度低下の観測される領域が存在している。ULVZ は CMB 水平方向にパッチ状に分布しており、層の厚さは 5-40 km、P 波で~10%、S 波で~30%の速度低下が見られ、その成因としてはマントルの部分熔融や化学的不均質等が考えられている (e.g. Williams and Garnero, 1996)。CMB の温度については、鉄の融点などから 3700~4200 K (Boehler 2000; Alfè 2002)と予想されており、こうした CMB 温度でマントルや沈み込んだスラブなどマントル最下部に存在すると考えられる物質が熔融するかどうか、又、熔融する場合の部分熔融メルトの成分を知ることは、ULVZ の成因・性質を考える上で重要な手がかりとなる。また、ULVZ の成因が、マントルなどの部分熔融であるとするならば、パッチ状に分布する ULVZ の特性上、ソリダス温度から CMB 温度の制約を与えることが可能である。

これまで、下部マントル主要構成物質の融解実験は、主にレーザー加熱ダイヤモンドアンビル (LH-DAC)を用い行われている。一般的に、LH-DAC を用いた融解実験では、融解判定方法として、i) レーザー出力と温度もしくは輻射強度、レーザーの反射率などの変化の観察、ii) 加熱中の試料の表面組織の観察、iii) 急冷回収試料の組織観察、iv) 加熱中試料の X 線回折パターンの変化の観察等が行われてきた。しかしながら、高圧下におけるレーザー加熱を用いた融解実験では、試料部構成や融解判定方法の違い等により、報告されている融点にばらつきがみられる。

下部マントルに一番多く存在していると考えられている  $\text{MgSiO}_3$  ペロブスカイト (Mg-Pv)については、Knittle and Jeanloz (1989)では~90 GPa まで、Zerr and Boehler (1993)や Shen and Lazor (1995)では~65

GPa までの圧力において、それぞれ異なる融解判定方法を用いた融解実験が行われているが、融解曲線の外挿から予想される CMB 圧力 (136 GPa)での融点は、4000~7000 K と不確定性が大きい。また、同じく下部マントルに多く含まれていると考えられている CaSiO<sub>3</sub> ペロブスカイト (Ca-Pv)については、Shen and Lazor (1995)と Zerr et al. (1997)が融解実験を報告しているが、実験から求めた融解曲線の傾きに大きな違いがあり、CMB 圧力での融点は 4500~6000 K の中にわたっている。さらに過去の研究では、いずれの組成においても 90 GPa 以上の圧力での融解実験は行われていない。このような超高压条件下では比較的低下下に比べて融点も大きく上昇し、さらに高強度のレーザーが必要になる。さらに、試料サイズも小さくなるためより微小領域の加熱技術が必要となるが、技術的困難さから、このような実験を行なうことが不可能であった。また、Zerr & Boehler (1993)の報告によると MgSiO<sub>3</sub> ペロブスカイトの融点は圧力約 60GPa で温度 5000K 以上の超高温になる、このような超高温では安定した加熱を行い制度の高い温度測定を行なうことが困難になり、さらに例えば断熱材やレーザー吸収剤の融解など融解に付随すると考える現象と、融解そのものの現象を区別をすることが非常に難しくなることも、これまで CMB に相当する圧力での融解実験が行なわれてこなかった原因の一つである。このように、下部マントルの融解現象を理解することは重要であるにもかかわらず、現在のところ CMB 条件下における下部マントル主要構成物質の融点すらよくわかっていない。

そこで本研究では、高強度レーザーを用いより高温を発生させることを可能にすると共に、レーザー強度と試料温度の関係や加熱中の X 線その場観察を組み合わせることなどにより、これまで不可能であった超高压下での融解決定実験手法を確立し、下部マントルの圧力領域における Mg-Pv の融点を決定することを目的とし、融解実験を行なった。

## 実験・解析方法

高压発生にはシンメトリック型のダイヤモンドアンビルセルを用いた。試料を目的の圧力まで室温下で加圧した後、2 台の SPI 社製のファイバーレーザーにより加熱し、融解実験を行なった。加熱は試料室内の温度勾配を小さくするために両側加熱法により行なった。融解決定はレーザーの強度変化と温度の変化及び、CCD カメラによる試料の観察に加えて、SPring-8 の BL10XU ビームラインにおける高压高温 X 線その場観察により行なった。X 線回折パターン測定には Bruker 社製の X 線 CCD 及び Rigaku 社製のイメージングプレートを用いた。実験にはキュレット径 300 $\mu$ m 及び 350  $\mu$ m のダイヤモンドアンビルを用い、ガスケット材にはレニウムを使用した。出発物質には酸化物から合成した MgSiO<sub>3</sub> エンスタタイトの粉末を用いた。出発物質は常圧炉を用いて合成した後、SEM-EDS を用いて組成及び均質性を確認した。レーザーの吸収体としてレニウムもしくは白金を試料に混合し、圧媒体にはアルミナを用いた。加圧前のガスケットの厚さは 40~50 $\mu$ m、試料室径は~100  $\mu$ m であった。圧力測定はダイヤモンドラマン、及び圧媒体として用いているアルミナの状態方程式により行なった。試料をグレーボディと仮定して放射光のスペクトルを測定することにより温度を決定した。温度決定には 650~800nm のスペクトルを用い、スペクトル測定の露光時間は 0.1 秒から 10 秒とした。温度測定の誤差はおよそ 4000K で $\pm$ 300K ほどと推定される。これまで超高压

下での融解判定が困難であった理由に、レーザー吸収体の融解と試料の融解の判別が困難であった点が上げられる。そこで、本研究では、まったく同じ圧力条件で異なったレーザー吸収体を用い、さらに複数回実験を行なうことで、実験の再現性を検証した。

## 結果及び考察

Mg-Pv の融解実験は、30~70GPa の圧力範囲で合計 11 回行なった。このうち 7 回の実験はレーザー吸収体に Re を用い、3 回の実験はレーザー吸収体に Pt を用いて行なった。残りの 1 回の実験は比較のために出発試料に金蒸着を施し、それをレーザー吸収体として実験を行なった。いずれの実験においても、まず室温下で目的の圧力まで加圧し、その後レーザーで加熱することにより高温実験を行なった。加圧前の出発物質は、エンスタタイト構造もしくはガラス状であるが、目的圧力まで室温下で加圧したところ、全ての実験でアモルファス化し、加熱前の X 線回折パターンを測定すると、レーザー吸収体の Re または Pt の回折線と断熱材に用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の回折線のみが観察された。その後、レーザー加熱を行い、推定される融点より十分に低いと考えられる、2000~3500K において 20~40 分加熱し出発試料から Mg-Pv を合成した。1 例として、図1に P=45 GPa、T=3500 K で合成した Mg-Pv の X 線回折パターンを示す。観察された X 線回折パターンには、レーザー吸収体の Pt、断熱材の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び合成された Mg-Pv の回折線のみが見られ、不純物等が混入していないことが分かる。また、いずれの実験においても、X 線 CCD 及びイメージングプレートにより得られたデータには、きれいな連続的なデバイリングが観察され、細粒の多結晶体の Mg-Pv が合成されていることを確認した。

比較的低温化で十分に長時間加熱をし、Mg-Pv を合成した後、レーザーの出力を上げさらに高温にすることにより Mg-Pv の融解実験を行なった。1 例として図 2 に Re をレーザー吸収体として、約 27GPa において実験を行なったときのレーザー出力と試料温度の関係を示す。レーザー出力を 0.5–1.0 W/1 min のスピードで上げたところ、およそ 12W まではレーザーの出力にほぼ比例して試料の温度が上昇した。さらにレーザーの出力を上げたが、温度は約 3200K で一定となり、その後 13W まで出力を上げたところ、不連続に温度が上昇した。図 3 は温度 3200K で一定になった時と、その後温度が急激に上昇したときの試料からの輻射光の様子を示す。また、図 4 にその前後での X 線回折パターンを示す。急激な温度変化の起こる前、3200K では Mg-Pv のシャープな回折線が 10 本以上観察される。一方、急激な温度上昇の後、4500K で測定した X 線回折パターンでは、これらの Mg-Pv の回折線の強度が極端に減少し、また明確に Mg-Pv と分かる回折線は数本のみとなった。このことより、急激な温度変化の後では、ほとんどの試料が融解していることが分かる。また、図2に示したレーザー出力と試料温度の関係は次のように理解することが出来る。12W までは試料は固体であり、そのため入力したレーザーの強度に比例して温度が上昇する。温度は 3200K まで一様に上昇しているため、融点は 3200K 以上であることが分かる。これは X 線回折線で Mg-Pv の回折線が明確に観察されることも調和的である。その後、12W 以上レーザーの出力を上げても、試料の温度が変化しなくなるが、これはレーザーのエネルギーが潜熱として消費されているためと考えることが出来る。したがって、温度一定となった時の 3200K がこの圧力での融点と考えられる。さらにレーザー

の出力を上げ、試料が完全に融解すると、また再びレーザーの出力と共に温度が上昇する。この時、固体の時と液体の時、試料のレーザー吸収率、熱伝導度、表面形状などが変わるため、固体のときと異なる温度上昇率を示す。これが、13W での急激な温度変化に相当する。実際、この急激な温度上昇後の X 線回折パターンでは Mg-Pv のピークはほとんど観察される、試料が融解していると考えられる。この融解に伴う、レーザー出力と温度の変化は、Shen & Lazor (1995)で報告されている現象と調和的である。

図 5 に今回観察された融解温度と過去の融解実験における結果を比較した図を示す。本実験結果は、Shen & Lazor (1995)及び、Zerr & Bohler (1993)の実験結果と非常に調和的である。一方で、Heintz & Jeanloz (1987)及び Knittle & Jeanloz (1989)による結果は本実験よりも 1000K 以上も低温である。本実験ではレーザー出力と試料温度の関係や、試料の形状観察だけではなく、X 線回折測定によっても試料の融解を確認している。本実験に比べて Heintz & Jeanloz (1987)及び Knittle & Jeanloz (1989)らの結果が極端に低い融解温度を示している原因として、レーザー吸収体や断熱材が試料と共有系を作り反応することによって融点を著しく下げていることが考えられる。一方、本実験においても、試料とレーザー吸収体に用いた Re が反応融解して融点を下げているかどうかを検証する必要がある。そこで、レーザー吸収体による影響を見積もるために、2 種類のレーザー吸収体を用いた実験を比較することを試みた。

比較のためにレーザー吸収体に Pt を用いた実験と Re を用いた実験を行なった。実験圧力は約 47GPa である。27GPa の実験と同様に、X 線回折測定と、レーザー出力と温度の関係を見ながら実験を行なったところ、いずれの実験においても約 4000K まではレーザーの出力の増加に比例して温度も上昇したのに対し、約 4000K においてレーザー出力を上げても温度の上昇が見られなくなった。その後、さらにレーザーの出力を上げると 27GPa と同様に温度の急激な上昇が見られた。また X 線回折測定により 4000K の前後で試料が固相から液相に変化していることがわかった。実験結果を図5にプロットすると、測定誤差の範囲内でレーザー吸収体に Re を用いた実験も Pt を用いた実験も一致することが分かる。従って、本実験では試料とレーザー吸収体の反応融解により融点降下が起こっていないことがわかる。また、本実験結果は 27GPa での実験と同様に、Shen & Lazor (1995)及び、Zerr & Bohler (1993)の実験結果と非常に調和的である。

もう一つの可能性でもある断熱剤との反応を調べるために、断熱材を  $\text{SiO}_2$  に変えた実験も行なった。レーザー吸収体には Pt を用いて、約 30GPa において加熱実験を行なった。上記と同様の実験を行なったところ、27GPa での実験に比べて約 1000K 低い温度で融解が観察された。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を断熱材に用いた場合、Mg-Pv と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は連続固溶体を作るため、反応が大きく進まない範囲においては融点の降下はほとんど無視できる。一方 Mg-Pv と  $\text{SiO}_2$  は共有系を作るため、一部でも共存していると、大きな融点降下を引き起こす。このように試料と共有系を作るような物質と反応すると、融点が大きく下がるのが分かり、Heintz & Jeanloz (1987)及び Knittle & Jeanloz (1989)らが極端に低い融点温度を報告した原因として、こういった試料と試料室構成物質の反応が考えられる。

以上のように、試料内部の観察、レーザー出力と試料温度の変化と、X 線回折測定を組み合わせることにより、より信頼性の高い融解判定法を確立した。また、試料構成を変えて複数回の実験を行なうことにより、

反応などの影響を除外できることが分かった。これまで、最下部マントルに相当する融解実験が行なえなかった原因として、レーザー強度と集光度の問題を挙げたが、本研究では光学系の集光度や断熱材及びレーザー吸収体の配置を工夫することにより、加熱効率を大幅にあげ、レーザーの最大出力の約1割である20Wの強度で47GPa、4000Kまでの融解実験を行なった。圧力の上昇と共に融解温度も上昇すると考えられるが、レーザーの出力としてはさらに180W上昇させることが可能であり、CMB圧力での融解実験も十分可能であると考えられる。

## 参考文献

- Alfe, D., G. D. Price, and M. J. Gillan (2002) Iron under Earth's core conditions: Liquid-state thermodynamics and high-pressure melting curve from ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, **65**, 165118.
- Boehler, R (2000), High-pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials, *Reviews of Geophysics*, **38**, 221-245.
- Garnero, E. J. and T. Lay (2003) D" shear velocity heterogeneity, anisotropy and discontinuity structure beneath the Caribbean and Central America. *Phys. of the Earth and Planet. Int.*, **140**, 219-242.
- Heinz, D. L., and R. Jeanloz (1987), Measurement of the melting curve of  $Mg_{0.9}Fe_{0.1}SiO_3$  at lower mantle conditions and its geophysical implications, *J. Geophys. Res.*, **92**, 11437-11444.
- Ito, E., and T. Katsura (1992), Melting of ferromagnesian silicates under the lower mantle conditions, *High-Pressure Research: Application to Earth and Planet. Sci.*, 315-332.
- Knittle, E., and R. Jeanloz (1989), Melting curve of  $(Mg,Fe)SiO_3$  perovskite to 96 GPa: Evidence for a structural transition in lower mantle melts, *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 421-424.
- Labrosse, S., J. W. Hernlund, and N. Coltice (2007) A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle, *Nature*, **450**, 866-869.
- Lay, T., Q. Williams, and E. J. Garnero (1998), The core-mantle boundary layer and deep Earth dynamics, *Nature*, 392, 461-468.
- Shen, G., and P. Lazor (1995), Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle pressures, *J. Geophys. Res.*, **100**, 17699-17713.
- Stixrude, L., and B. Karki (2005), Structure and freezing of  $MgSiO_3$  liquid in Earth's lower mantle, *Science*, **310**, 297-299.
- Williams, Q., E. J., Garnero, (1996), Seismic evidence for partial melt at the base of earth's mantle, *Science*, **273**, 1528-1530.
- Zerr, A., and R. Boehler (1993), Melting of  $(Mg,Fe)SiO_3$ -perovskite to 625 kilobars: indication of a high melting temperature in the lower mantle, *Science*, **262**, 553-555.

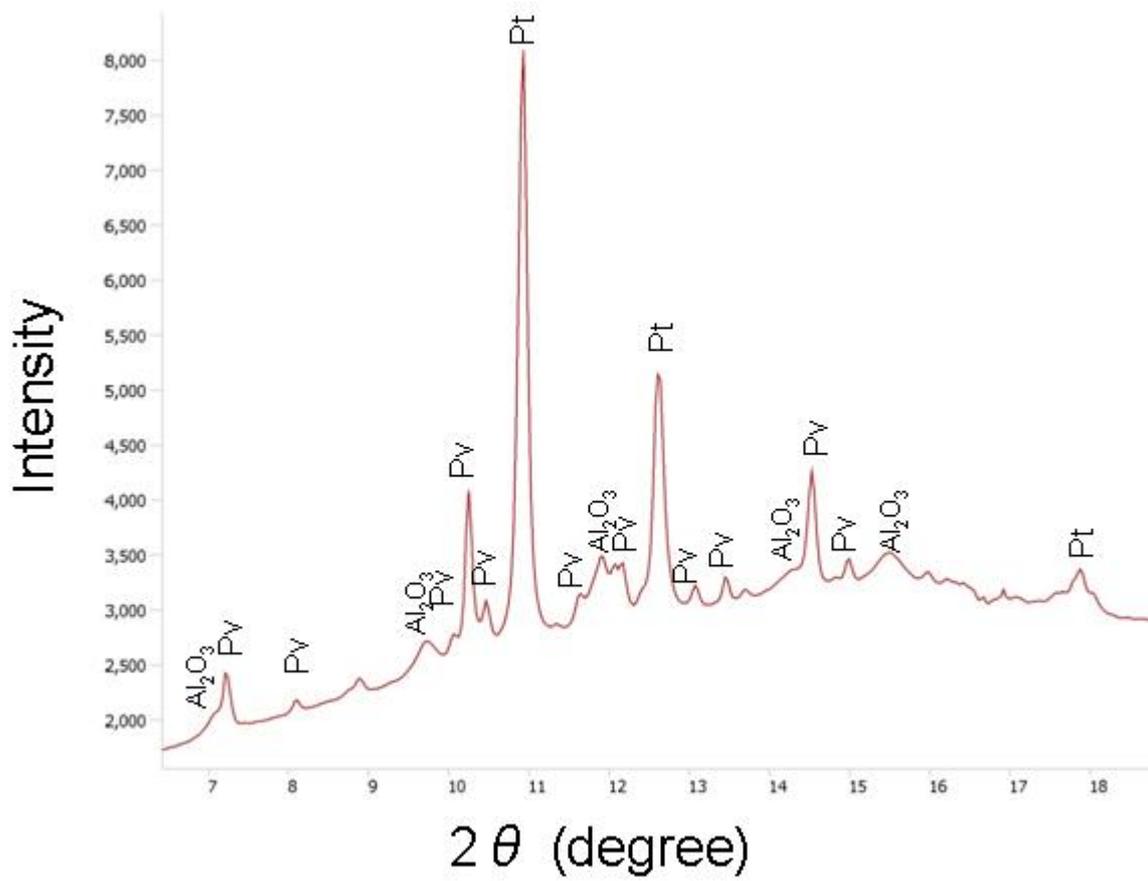


図1 P=45 GPa、T=3500 K において合成された Mg-Pv のX線回折パターン。X 線の波長は $\lambda=0.41344$  Åである。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は断熱材、Pt はレーザー吸収体、Pv は合成された Mg-Pv の回折線を表す。

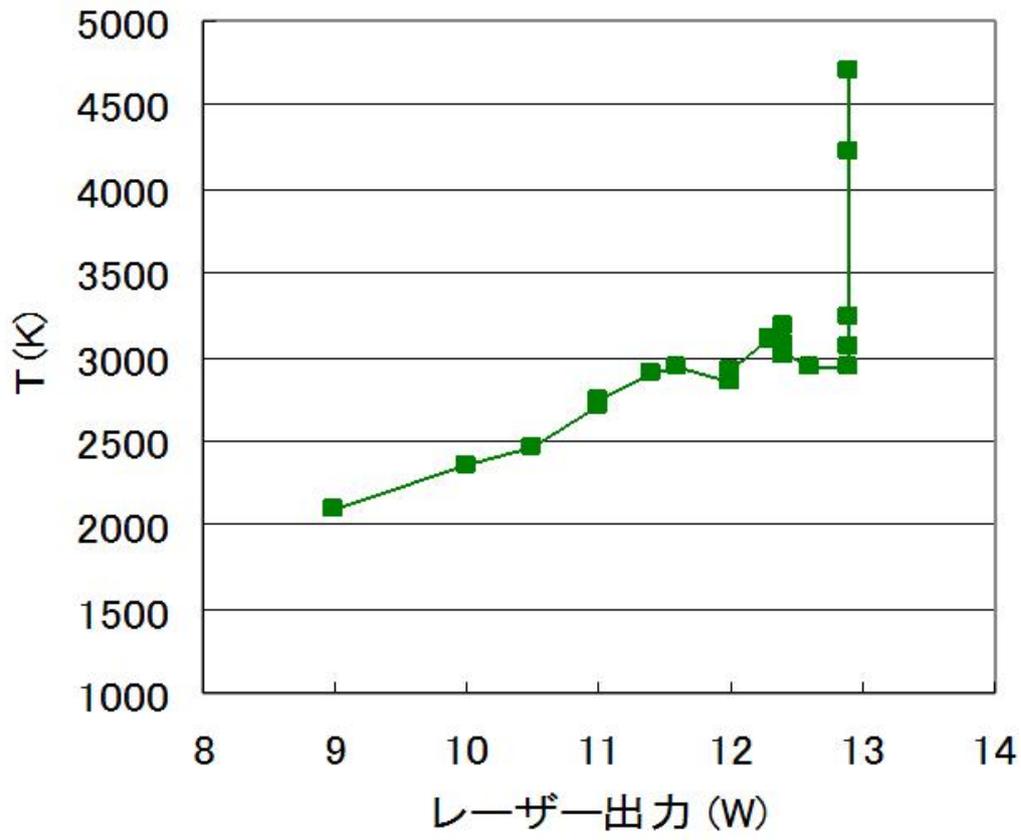


図 2 レーザー出力と温度の変化。圧力は 32.8 GPa。

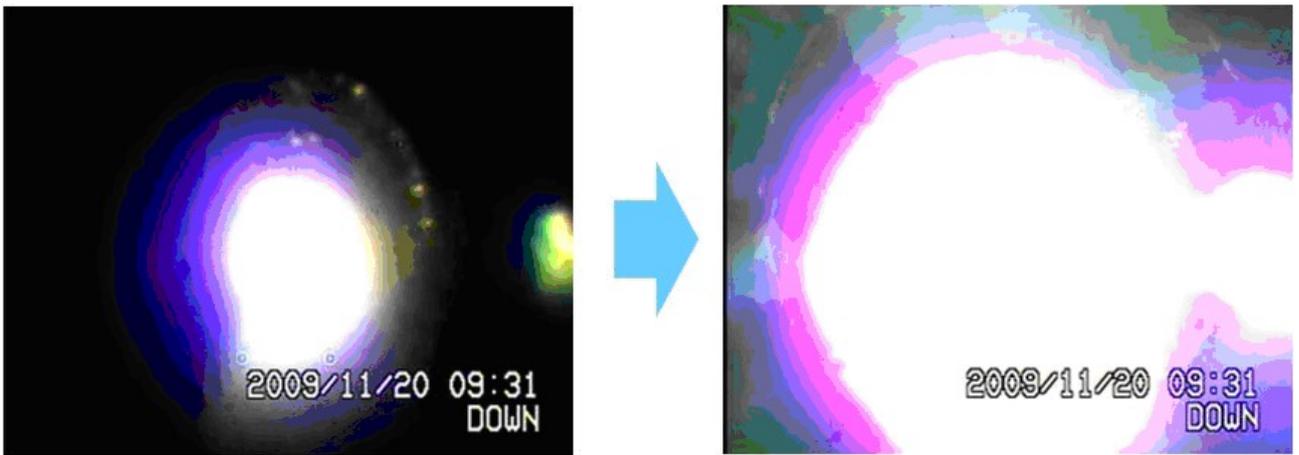


図 3 輻射強度の変化。

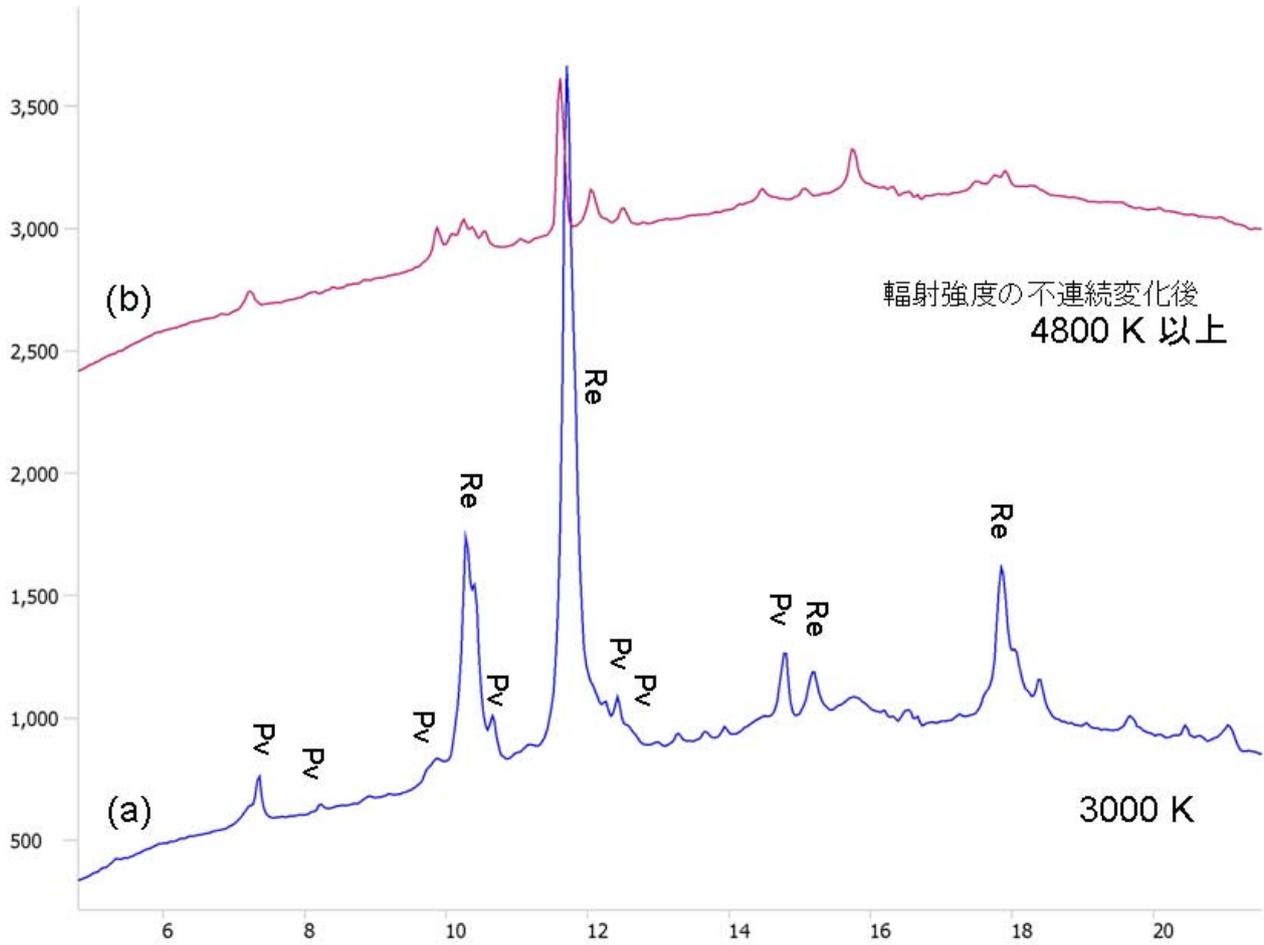


図4 約 68 GPa における X 線回折パターンの変化。(a) 3000K。(b) 4800 K 以上。X 線の波長は  $\lambda=0.41344 \text{ \AA}$  である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は断熱材、Re はレーザー吸収体、Pv は合成された Mg-Pv の回折線を表す。

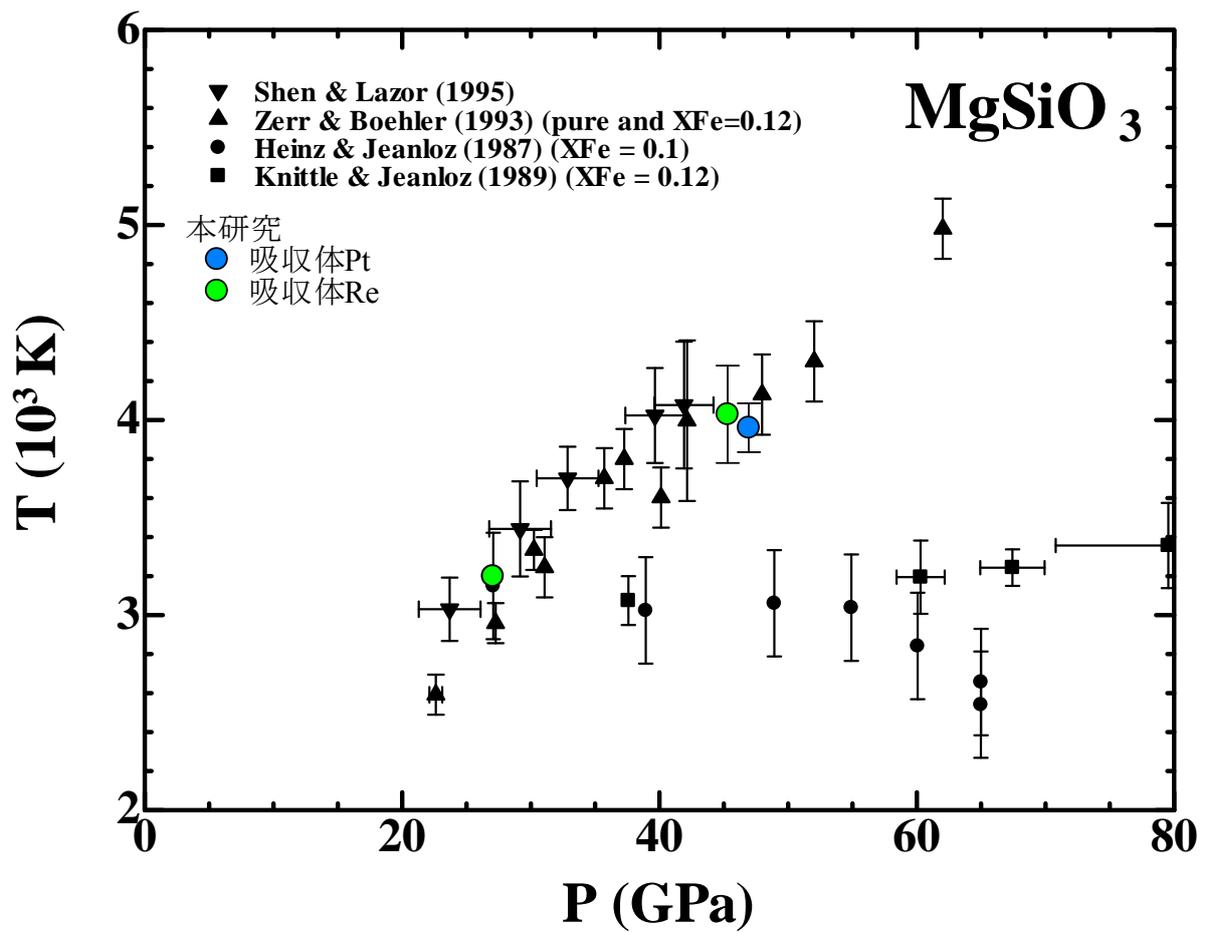


図5 本実験により決定した Mg-Pv の融解温度。比較のために過去の実験による結果もプロットした。青はレーザー吸収体に Pt を用い、緑はレーザー吸収体に Re を用いた実験の結果である。