GRC News Letter 2023.6.30 No.66

EHIME UNIVERSITY
GRC
GEODYNAMICS RESEARCH CENTER

国立大学法人　愛媛大学
地球深部ダイナミクス研究センター
〒790-8577　松山市文京町2-5
TEL：089-927-8197（代表）
FAX：089-927-8167
http://www.grc.ehime-u.ac.jp/

目　次

◆ センター長挨拶
◆ センター構成
◆ NEWS＆EVENTS:
　河野准教授がJpGU西田賞を受賞
　初期地球における大酸化イベントを提案
　JpGU 2023 にGRCブース出展
　フロンティアセミナー
◆ ジオダイナミクスセミナー
◆ 新人紹介
◆ 国際会議・海外出張報告
◆ 最新の研究紹介
◆ センター機器紹介
□ 先進超高圧科学研究拠点（PRIUS）

センター長あいさつ

入船　徹男

ここ数年、第一線を退いて暇だと思われているのか、国内外の色々な審査委員を依頼されることが多くなってきました。この6月も、アメリカ地球物理学連合（AGU）の若手賞選考のため、ほとんどの週末がなかったものになりました。昨年に続き審査委員を引き受けましたが、地球惑星科学の全分野から世界中のトップクラスの若手研究者がノミネートされ、40件あまりのパッケージ、計500ページくらいに目を通さねばなりません。

私の専門の固体地球科学分野からの候補者は少なく、8割くらいは表層環境・海洋・大気・超高層・惑星科学など、いわゆる“upper”領域の候補者で、わからない専門用語も多く推薦書やサポートレターを読むだけで一苦労です。著名な大御所が対象ではないだけに、顔も研究内容も知らない人がほとんどで、いきおい google scholar の citation なども参考にせざるを得ないことになります。

驚いたことに、候補者の多くが発表論文数50編以上で total citation も2,000を超えており、中には10,000を超える人も散見されます。一次選考に残る人の多くは citation 4,000以上が普通で、地球惑星科学という比較的コミュニティーが小さい分野において、学位取得後10年以内の若手ながら、そのレベルの高さに驚きます。しかもNature系やScience系などの高IF雑誌に、主著者で数編出している人がほとんどです。

ただ、このような多くの候補者は、気候変動・環境・バイオ・惑星探査関連など流行の分野で、若手が集まりやすい分野の研究者が多い印象です。リモートセンシングやDXがらみなど、はやりの手法の応用により、一般受けする研究を目指している人も少なからず見受けられ、スマートではあるが泥臭さが少ない印象もあります。その中から研究の深さやオリジナリティの高さを見出すのは、分野外の審査委員にとって至難の業です。

興味深いのは、ほとんどの候補者や推薦者・サポーターが、“DEI”（Diversity, Equity, Inclusion）について言及している点です。審査の基準としてDiversityを考慮することにはなっていますが、日本ではあまり耳にしないDEIが、海外（少なくとも米国）では研究者評価の重要な基準の一つになりつつあるようです。

更に興味深いのは、候補者の国籍（出身）です。AGUは、米国に置かれた学会とはいえ、今や世界の130か国に会員がいる巨大な国際組織となっています。世界各国からトップクラスの若手が推薦されていますが、昨年も今年も候補者の約2割、10名前後が中国人と思われる候補者でした。しかもいずれもレベルが高く、1次選考をクリアする人も少なくありません。

それに比べて日本人の候補者は昨年がゼロ、今年は１名と寂しい限りでした。確かに我が国の現状では、周囲を見回しても上記の中で対等にやりあえる若手はほとんど思い浮かびません。今や我が国の研究力は、中国に完全に追い越された感がありますが、若手がこれではその格差は今後も広がる一方だと思われます。

この傾向は、国立大学の法人化以降、一層顕著になっている気がします。「大学ファンド」による「国際卓越大学」の選別や、「地域中核大学」における「特色ある研究」の推進が、本当に我が国の研究力強化に資するのか。シニア研究者としてもよく考えるとともに、責任を自覚する必要があると感じる次第です。

センターの構成

（R5.6.1現在）

❖ 実験系地球科学部門

入舩徹男（特別栄誉教授）
西原　遊（教　授）
河野義生（准教授）
境　　毅（准教授）
大内智博（准教授）
Steeve Gréaux（講　師）
井上紗綾子（助　教）
桑原秀治（助　教）
福山　鴻（学振特別研究員）
小澤佳祐（学振特別研究員）（R6.4.1～）

❖ 数値系地球科学部門

土屋卓久（教　授）
亀山真典（教　授）
土屋　旬（准教授）
出倉春彦（講　師）
Shengxuan Huang（学振外国人特別研究員）

❖ 超高圧科学部門

内藤俊雄　（教授：理工学研究科兼任）
松下正史　（教授：理工学研究科兼任）
山本　貴　（准教授：理工学研究科兼任）

❖ 教育研究高度化支援室（連携部門）

山田　朗（リサーチアドミニストレーター）
新名　亨（ラボマネージャー）
目島由紀子（技術専門職員）
白石千容（研究補助員）

❖ 客員部門

客員教授　Yanbin Wang（シカゴ大学GSECARS代表・主任研究員）
客員教授　Ian Jackson（オーストラリア国立大学地球科学研究所名誉教授）
客員教授　Baosheng Li（ストニーブルック大学鉱物物性研究施設特任教授）
客員教授　鍵　裕之（東京大学大学院理学系研究科教授）
客員教授　八木健彦（東京大学名誉教授）
客員教授　舟越賢一（CROSS中性子科学センター研究開発部次長）
客員教授　平井寿子（元愛媛大教授・前立正大教授）
客員教授　井上　徹（広島大学大学院先進理工系科学研究科教授）
客員教授　大藤弘明（東北大学大学院理学研究科教授）
客員教授　西山宣正（住友電気工業（株）アドバンストマテリアル研究所グループ長）
客員教授　Jannick Inglin（リール大学材料変換研究ユニット・CNRS UMR8207研究部長）（R5.4.1～）
客員准教授　西　真之（大阪大学大学院理学研究科准教授）
客員准教授　丹下慶範（住友電気工業（株）アドバンストマテリアル研究所主席）

❖ 事務

研究支援課・研究拠点第2チーム
相澤麻衣　（チームリーダー）
八丈野真子（サブリーダー）
宮本菜津子（事務補佐員）
八城めぐみ（研究補助員）
濱田愛子　（事務補佐員）

NEWS＆EVENTS

❖ 河野准教授が JpGU 西田賞を受賞

左）高橋幸弘 JpGU 代表理事（会長）、右）河野准教授

日本地球惑星科学連合（JpGU）は我が国の地球・惑星科学関連分野の 51 学会が参画し、1 万人を越える会員を擁する地球惑星科学分野の連合学会です。JpGU では「新しい発想によって優れた業績を挙げ、国際的に高い評価を得ている」45 歳未満の研究者に対して、地球惑星科学振興西田賞（西田賞）

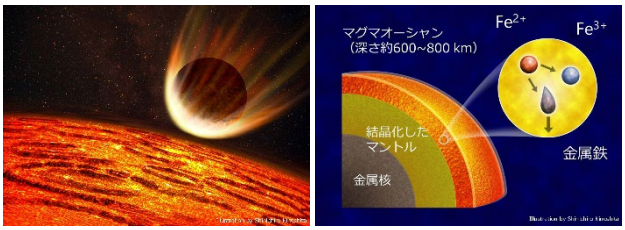
を 2 年に一度選考・授与しています。このたび、GRC の河野義生准教授が第 5 回目の受賞者に選出決定され、2023 年 5 月 21 日（日）～26 日（金）に幕張メッセで開催された日本地球惑星科学連合大会において表彰式が行われました。

河野准教授の受賞理由は「先端高圧放射光 X 線実験の開発によるマグマの構造・物性の研究」で、超高圧実験と放射光 X 線実験を組み合わせた新たな技術開発に基づく、100 万気圧領域に至る超高圧下でのケイ酸塩ガラスの構造変化や、弾性波速度などの物性変化を明らかにした実験的研究が高く評価されたものです。これらの研究成果は Nature Communications 誌や、Proceedings of the National Academy of Sciences 誌などのハイインパクトジャーナルを含む多くの論文に掲載されています。

なお、GRC からの同賞の受賞者は、第 2 回の土屋卓久教授（2017 年度）、第 4 回の土屋旬准教授（2021 年度）に続く 3 人目となります。

【参考 HP】
日本地球惑星科学連合（JpGU）2023 西田賞受賞者：https://www.jpgu.org/meeting_j2023/ceremony.php#nishidaprize
日本地球惑星科学連合（JpGU）2023: https://www.jpgu.org/meeting_j2023/

❖ 初期地球における大酸化イベントを提案



GRCの桑原秀治助教と入舩徹男教授、海洋研究開発機構（JAMSTEC）高知コア研究所の中田亮一主任研究員、JAMSTECの門屋辰太郎Young Research Fellow、岡山大学惑星物質研究所の芳野極教授の研究チームは、巨大天体衝突によって生じる深いマグマオーシャン中で生成する3価鉄の量を決める実験に成功しました。その結果、下部マントル圧力条件下では理論予測よりもはるかに効率よく2価鉄の電荷不均化反応によって3価鉄と金属鉄が生成することを明らかにしました。

本研究の結果は、地質記録から示唆されている、40億年前より以前（冥王代）の非常に酸化的な上部マントルを定量的に説明することができます。また、当時の火山ガス組成が二酸化炭素や二酸化硫黄主体であり、原始生命にとってきわめて過酷な表層環境が形成されたことが示唆されました。今後、地質記録により、提案したマントル大酸化の詳細な検証が期待されます。

本研究成果は、英国の科学雑誌「Nature Geoscience」に2023年5月5日付で掲載され、同誌のNews & Views 欄でも紹介されました。

【論文】
Hideharu Kuwahara, Ryoichi Nakada, Shintaro Kadoya, Takashi Yoshino & Tetsuo Irifune, Hadean mantle oxidation inferred from melting of peridotite under lower-mantle conditions, Nature Geoscience, doi.org/10.1038/s41561-023-01169-4, 2023.

記者説明会での桑原助教（左）と入舩センター長（右）

【参考HP】
Nature Geoscience：https://www.nature.com/ngeo/
Nature Geoscience “News & Views”： https://www.nature.com/articles/s41561-023-01178-3

❖ JpGU 2023 に GRC ブース出展

GRC では昨年度より、JpGU 会場での展示ブースへの出展を再開しましたが、今年度の JpGU では GRC・PRIUS の紹介や VR を利用した GRC ラボツアー及び鉱物組成を覗くことができる仮想体験、また実験材料等・合成物の展示も行ないました。5 月上旬に新型コロナウィルス感染症が 5 類感染症へ移行したこともあり、初日から多くの方に来場いただきました。特に VR での仮想体験は、来場者だけでなく今後の参考にと他の出展者にも興味を持っていただき、大変好評でした。

また、毎年恒例の JpGU クイズラリーにも参加し、昨年度と同様にヒメダイヤ製リング&センター長著絵本「地球の中に、潜っていくと」（サイン付）

を 3 セット賞品として提供しました。
今回、コロナ５類移行となったとはいえ、まだまだ人と接触するには不安があったため、感染対策対策として、マスク着用、定期的な手指や展示物の消毒、また、今回初めて導入した VR に関してはヘッドセットに取替用の保護マスクを使用毎に交換、リモコンなどの消毒等もこまめに行ない、感染対策に努めました。

❖ フロンティアセミナー

第 83 回
“The role of the solar wind as an origin of volatiles on terrestrial planets: An experimental study”
Dr. Shun-Ichiro Karato (Professor, Yale University)
日時：2023 年 5 月 29 日（月）16:30～18：00

ジオダイナミクスセミナー

❖ 今後の予定（詳細はHPをご参照下さい）

７月

7/7 “Experimental constraints on the distribution of Fe^{2+} and Fe^{3+} in the crystallizing Earth's magma ocean”
Hideharu Kuwahara (Assistant Professor, GRC)

7/14 “Catalytic properties of iron oxides in the aquatic environment”
Sayako Inoue (Assistant Professor, GRC)

7/21 “Effect of hydrogen on rheology of hcp-Fe”
Yu Nishihara (Professor, GRC)

7/28 “A challenge to observe the process of faulting in rocks at high pressures”
Tomohiro Ohuchi (Associate Professor, GRC)

❖ 過去の講演

第589回 “Storage of missing nitrogen in the deep Earth: From the mantle to the core”
Shengxuan Huang (JSPS Post-doctoral fellow, GRC) 2023.6.2

第 590 回 “Numerical experiments on thermal convection in the mantles of super-Earths with various sizes: Roles of adiabatic compression and spherical geometry”
Masanori Kameyama (Professor, GRC) 2023.6.9

第591回 “Nitrogen solubilities in the lower-mantle minerals and revaluation of nitrogen storage capacity in the lower mantle”
Ko Fukuyama (JSPS Post-doctoral fellow, GRC) 2023.6.16

第592回 “Trace element partitioning between bridgmanite and silicate melt up to CMB pressure and the origin of the Hf-Nd mantle array”
Keisuke Ozawa (JSPS Post-doctoral fellow, GRC) 2023.6.23

第593回 “High pressure generation over 4 megabar Ⅲ”
Takeshi Sakai (Associate Professor, GRC) 2023.6.30

新人紹介

小澤　佳祐
（学振特別研究員）

今年の 4 月から JSPS 特別研究員として着任致しました小澤佳祐と申します。私は東京大学大学院理学系研究科で指導教員の廣瀬敬教授の下、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LH-DAC)を用いた高温高圧実験による初期地球内部での元素分配挙動の研究を行ってきました。その中で、高圧実験(特にダイヤモンドアンビルセルを使用するようなマントル深部に相当する圧力条件での実験)において、元素の分配挙動に影響を与える要因が「圧力」、「温度」、「化学組成」と多いことに対して、実験のコストのために取得できるデータが限られてしまっていることが元素の分配挙動の本質的な理解を妨げていると感じておりました。そこで修士課程の後半から、同専攻の X 線吸収分光測

定(XAFS 法)の専門家である高橋嘉夫教授に測定手法・解析の基礎をご教授いただき、XAFS 測定を用いた高圧試料中の元素の化学状態・局所構造解析の研究を行いました。元素の化学状態・局所構造と分配挙動を照らし合わせることで、高圧下における元素分配挙動をより正しく解釈できるようになると考えております。この手法を用いて、液体ケイ酸塩のアナログ物質である玄武岩ガラス中の元素の化学状態・局所構造の圧力変化の研究を行い、今年の 3 月に本内容で博士学位を取得しました。

同時に、高圧下におけるブリッジマナイト-液体ケイ酸塩間の希土類元素を含む微量元素の分配実験も行ってきました。希土類元素は難揮発性・親石性であることから、Sm-Nd 系など希土類元素からなる崩壊系列は、地殻-マントル分化のトレーサーとして利用されています。その一方で、地球深部には同位体異常を示す「隠れたリザバー」が存在しており、地表で観測される岩石に含まれる同位体比に影響を与えている可能性があります。このような「隠れたリザバー」の影響を定量的に議論するために、下部マントル圧力条件で安定な鉱物(ブリッジマナイト、デイブマオアイト等)と液体ケイ酸塩の間の微量元素の分配実験が行われていましたが、下部マントル最上部の圧力条件までしか調べられていませんでした。一方で、下部マントル圧力条件であっても液体ケイ酸塩の構造は圧力とともに変化し、微量元素の分配挙動に影響を与えると考えられます。そこで、下部マントル最深部の圧力条件まで微量元素の固液分配実験を行い、「隠れたリザバー」が与える影響をより定量的に議論することを目指していました。

今後の方針としては、これまでに習得した LH-DAC による高温高圧実験技術およびサブミクロン X 線ビームを用いた高圧試料の化学状態測定を組み合わせた研究を行っていく所存です。地球深部ダイナミクス研究センターが地球深部の物質・現象を対象とする研究者に恵まれていることを活かして、自分の研究を発展させたいと考えております。今後ともどうぞよろしくお願いいたします。

海外出張報告

❖ ESRF滞在記

2023 年 3 月 29 日から 4 月 10 日の約 2 週間、ESRF（欧州放射光施設、European Synchrotron Radiation Facility）に出張しました。今回の滞在では、広島大学の石松直樹先生と ESRF の Angelika Rosa 博士との共同研究として、2 段式ダイヤモンドアンビルセル(ds-DAC)を用いた高圧下での X 線回折および吸収分光実験を ID27 と ID24 で行いました。用意したセルは 2 つで、1 つめはクリプトン（Kr)、2 つめはオスミウム（Os）をそれぞれ試料として用いました。特に前者は自分の ds-DAC 実験としては初のガス試料の充填でした。

ID27 (3/31-4/2)：ビームラインの責任者である Mohamed Mezouar さんにいろいろと教えて頂きながら実験を開始しました。ESRF のアップグレードで ID27 はリングから約 100m 離れた建屋に移動し、オペレーションを行う部屋はいわゆる冷凍機の作動音などが全く聞こえない静穏な環境でした。今回は X 線ビームサイズ 600 nm を利用しましたが、最小では 300 nm まで絞ることが可能とのことです。光学系は大きな大理石のブロック (3 トン！) に載っており、同じく大理石の土台の上を、圧縮空気によってわずかに浮かせて移動させるというスタイルで、わずかなゴミも問題になるためハッチ内は土足禁止です。加えて検出器前のダイレクトビームストッパーやフォトダイオードの出し入れもガス圧でプシュップシュッと行っているのは印象的でした。一方ステージは神津、コリメータはシンテック製と、日本製品もちらほら活躍していました。

Kr の実験は、残念ながら発生圧力自体は比較的低い結果にとどまりましたが、ガス試料特有の課題もいくつか見えましたので今後に活かせればと思います。Os に関しては 350 GPa 近くまでよい効率で圧力発生が実現され、このまま 400 GPa まで！と期待したのですが、圧力低下(～165 GPa)が起こり、吸収マッピングでも 2 段目アンビルにひびが入っている様子が確認されました。ただ 1 段目・2 段目ともにヒメダイヤの実験では実はまだここから粘りをみせる第 2 ラウンドがあり得る (Sakai et al. 2020)ことを経験上知っていますので実験は継続されました。

ID24-DCM（4/4-4/7）：こちらでは責任者の Olivier Mathon さんや Kirill Lomachenko さんにお世話になりました。ハッチ内は床一面が大理石でした。Culet を中心とした数 um の微小範囲で、モノクロのクイックスキャンにより Os の L3 吸収端付近の XAFS 測定を行いました。10～11.6 keV 程度の範囲のエネルギースキャンデータを試料位置 1 点当たり数分で取得することができます。現時点では ID24 では XRD の検出器がまだ立ち上がっていなかったので EXAFS 振動から格子定数を

決定して圧力値をみることになりますが、ID27 でもお世話になった Gaston Garbarino さんのご厚意で予定になかった ID15B でも何度か XRD パターンを撮らせていただくことができ、双方の結果を比較しながら実験を進めることができました。XRD の結果と EXAFS 振動から推定した試料圧力では、ビームサイズの違いやわずかな測定位置の違いなどに起因していくらかの差異がありますが、位置によっては 300 GPa 近い圧力まで“復活”することができました。このセルはさらに押し込んでも面白いかも？ということで ESRF にこのまま“長期滞在”して、ID27 でのソーラースリットのテストなども含め、チャンスがあれば測定をすることになっています。

今回は Angelika さんの計らいで内部関係者のビームタイムを使用させていただくことができ、正規の一般ユーザービームタイムではなかったのですが、ID27 と ID24-DCM（＋ID15B）を使わせていただくという贅沢な滞在になりました。また Raffaella Torchio さんの案内で ID24-ED の見学もさせていただきました。出発前の準備段階にあっては、広大石松研の Zhan Xinhui さんにも FIB 加工を手伝っていただきました。Kr ガス充填にあたっては NIMS 中野智志さんにお世話になっております。関係各位の皆様に感謝申し上げます。滞在中は実験の他にも Angelika さん、Mohamed さんの御自宅での食事に招待いただいたほか、レストランでのフランス料理、チーズ屋、スイーツ、教会等々グルノーブルの街中も案内して頂きました。滞在の一年ほど前に Angelika さんと石松さんのプロジェクトに実験参加を誘われたことをきっかけに、今回石松さんとご一緒させて頂けたおかげで、単にビームタイムで実験をして帰るだけではなく ESRF の皆さんの歓待から欧州特有の文化も感じられて、非常に充実した体験ができました。どうもありがとうございました。(境 毅)

❖ フランス出張報告

2023 年 2 月 28 日から 3 月 9 日までフランスに滞在しました。10 日間で 3 都市を回る忙しない旅程でしたが、共同研究者の方々と対面で議論することができ、意義のある滞在となりました。

最初に訪問した共同研究者はフランスとスイスの国境近くにある Mulhouse にあるオートアルザス大学 IS2M 研究所の Liva Dzene 助教でした。Dzene 助教の所属する研究グループは粘土鉱物の低温での合成実験により、機能性材料の開発を行っています。筆者は彼らが合成した粘土の透過電子顕微鏡法(TEM)による構造解析を行なってきましたが、今回の訪問で初めて合成実験の設備を見学することができました。粘土鉱物の TEM による構造解析の難易度はその化学組成と関係があると考えられているのですが、それについて有意義な議論を行うことができました。日中に議論を行なった後には、お隣のスイスのバーゼルでちょうど開催されいたファスナハト（カーニバル）へ連れて行って頂き 3 日間にも関わらず非常に充実した滞在となりました。

Mulhouse の次はポアティエ大学 IC2MP 研究所を訪れました。この研究所は地球科学的な視点と化学的な視点から粘土鉱物に関する研究を行なっています。Fabien Baron 助教を訪問し、雰囲気を制御した環境下における鉄成分に富む鉱物の低温合成方法について教えていただき、今後の共同研究についての議論を行うことができました。が！ポアティエ大学滞在がフランス全土のストライキと重なってしまい、残念ながら当初の予定より早く切り上げて次の目的地へ出発することになってしまいました。合成方法を学べたことは大きな成果でした、近いうちに再訪し、実験も行うことができたらと思います。

最後の目的地はリール大学です。Franck Bourdelle 教授を訪れ、鉄成分に富んだ緑泥石の解析方法について、特に鉄の酸化状態の定量分析方法についての意見交換を行いました。また、Bourdelle 教授が採取した珍しい緑泥石の混合層鉱物の生成機構について議論を行うとともに、結晶構造解析を共同して行うことになりました。リールに到着した次の日からストライキが始まり、フランス国内の鉄道は完全に止まりまってしまいましたが、リールの街中を走る地下鉄は無人運転なので動く、ということでホテルから大学への移動には大きな影響はありませんでした。予定にはなかったのですが、リール大学の電子顕微鏡施設を訪ねて最先端の透過電子顕微鏡を見学することもできました。電顕の専門家の方々と議論することができて大変勉強になりました。帰国する日になっても、相変わらず電車は動いておりませんでしたが、パリの空港まで Bourdelle 教授に車で送っていただき予定通り帰国することができました。

ストライキがあり滞在後半は慌ただしかったですが、共同研究者の方々のおかげで影響を受けることなく過ごすことができました。今回訪問した研究者の方々との交流は私が大学院生だった頃から続くもので、特に、

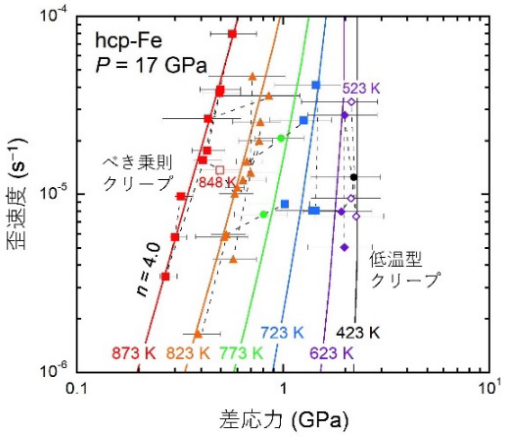
Dzene 氏と Baron 氏とは私が D1 の時にポアティエ大学に短期滞在した際に同大学の大学院生であった頃からのご縁です。いつか一緒に研究をしようと言い続けて、やっとお互いに自由に共同研究できるようになったことは感慨深いです。今回の滞在で、また新たな人との出会いと共同研究のきっかけを得られたこと、色々と興味深い試料を色々分けていただいたことも大きな成果でした。コロナ禍でオンラインでの交流が盛んになり、その便利さも実感しておりますが、学会などへ出かけていき色々な人と知り合うことは大切だと再確認しました。最後に、今回の海外渡航の機会を与えていただきご支援いただきました HIRAKU-Global プログラムに深く御礼申し上げます。(井上紗綾子)

最新の研究紹介

❖ 六方最密構造(hcp)の鉄のレオロジー

地球中心に位置する固体金属の内核には、南北方向に伝播するP波が赤道方向に伝播するものに対し約3%も高速となる大きな地震波異方性が存在することがわかっています。この内核の異方性の成因には、さまざまなメカニズムが提唱されていますが、現在までに一致した見解が得られていません。内核の年齢（内核冷却速度の逆数に相当）と内核粘性率の値によって内核で支配的となる力学的なメカニズムが異なるとされていますが、内核年齢と粘性率はよく制約されていません。このため、異方的内核成長、熱対流をはじめとするいくつものメカニズムが現在の内核ダイナミクスの支配的メカニズムである可能性を持っています。内核の粘性率は内核を構成する六方最密構造(hcp) 鉄の流動変形の力学的性質（レオロジー）によって決まっていると考えられるため、hcp鉄の高温高圧でのレオロジーの理解が必要です。しかし、この物質のレオロジーについての従来の研究は600 K以下の低温に限られており、内核で卓越する変形機構を明らかにするものではありませんでした。本研究では、内核異方性形成メカニズムに制約を与えることを目的として、内核で卓越する変形機構が出現する可能性が高い高温での高圧変形実験を行い、hcp鉄のレオロジーを決定しました。

実験は高エネルギー加速器研究機構、PF-AR、NE7Aに設置されているD111型変形装置 とSPring-8、BL04B1に設置されているD-DIA装置SPEED-MkⅡ-Dを用いて行いました。出発物質として直径0.55 mm、高さ0.5-0.6 mmに成型したbcc鉄焼結多結晶体を用いて、hcp鉄が安定となる高温高圧下で変形実験を行ないました。変形の条件は温度423-923 K、圧力16.3-22.6 GPa、一軸圧縮歪速度1.5×10^{-6}-8.8 ×10^{-5} s^{-1}です。実験中の試料が受けている差応力は約60 keVの放射光単色X線を用いた二次元X線回折により測定し、歪はX線ラジオグラフィーにより決定しました。

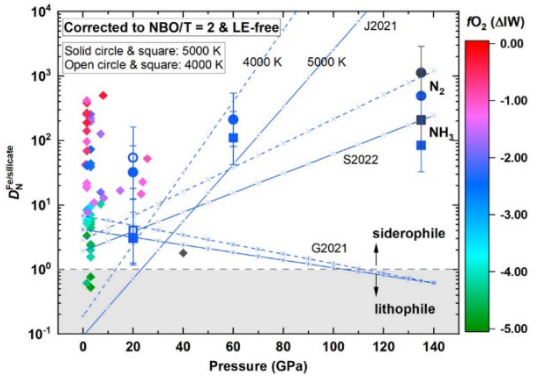


それぞれが複数の変形ステップからなる11回の実験を行い、合計37の変形条件での定常流動応力を決定しました。結果を圧力17 GPaに規格化したものを図に示します（横軸: 差応力、縦軸: 歪速度)。結果をもとに総合的に判断すると、約800 K以上の高温とそれ以下の低温では、それぞれ異なる変形機構が卓越していることが示唆されます。まず、高温機構は応力指数（n）が4.0 ± 0.3、活性化エンタルピーが圧力17 GPaでは260 ± 20 kJ/molであり、格子拡散が律速するべき乗則転位クリープであると考えられます。いっぽう、低温機構は転位芯拡散が律速する低温型転位クリープであると考えられ、また約700 K以下では顕著なべき乗則の崩壊を伴っています。地球内核は融解温度直下の高温状態にあります。内核条件で高温機構のべき乗則転位クリープが支配的であると仮定し、融点規格化に基づいた見積もりを行うと、内核条件でのhcp鉄の粘性率は約10^{19} Pa s以上の高い値を持つことが示唆されます。この粘性率の値から、内核の支配的ダイナミクスは「異方的内核成長」(液体の外核からの固体の析出が内核表面の赤道方向で優先的に起こることに起因する変形）または「内核併進運動」(外核に対し内核が移動し内核表面の片側では融解が反対側では析出が生じ続ける状態）である可能性が示唆されます。（西原遊）

❖ Nitrogen metal/silicate partitioning and implications for Earth's missing nitrogen problem

Nitrogen (N) is one of the most significant volatiles in our planet, an essential element for life, and the primary component of the atmosphere. Our bulk silicate Earth (BSE) is depleted by an order of magnitude in N compared with other volatiles, such as carbon (C), water and noble gases, which is considered as the missing N problem of the BSE. This missing N problem is also

manifested by the super-chondritic C/N ratio of the BSE. Several hypotheses have been proposed to account for this anomalous depletion. Different models proposed to explain the N deficit of the BSE are caused primarily by the difference in the measured partition coefficients of N between Fe and silicate melts (denoted by D_N) at high pressure-temperature conditions. To clarify the partitioning behavior of N at conditions relevant to the core-mantle differentiation, we performed ab initio molecular dynamics combined with the thermodynamic integration method to calculate D_N to 135 GPa and 5000 K.



Our calculations predict D_N to be 3 (for NH_3 speciation)～32 (for N_2 speciation) at 20 GPa, 109～209 at 60 GPa and 84～491 at 135 GPa (Figure). And D_N increases to 4～54 as temperature decreases from 5000 K to 4000 K at 20 GPa. The calculated D_N values at 20 GPa are in good agreement with previous studies. These results show opposite effects of pressure and temperature on D_N. In particular, they suggest a nonlinear effect of pressure on metal/silicate partitioning of N. Specifically, N becomes much more siderophile from 20 GPa to 60 GPa. And the effect of pressure is less significant from 60 GPa to 135 GPa. We also evaluate the effect of the core composition on N partitioning. When 10 at% Fe is substituted by Sulfur(S), D_N reduces from 491 to 213, indicating that the presence of S in the metallic melt decreases the siderophility of N. The incorporation of 10 at% Silicon(Si) into the metallic melt leads to a reduction of D_N to 188. In contrast, Oxygen(O) has an opposite effect on D_N in comparison with S and Si, where D_N increases to 611. Overall, N is strongly siderophile at these conditions even though several weight percent light elements are present in the metallic melt.

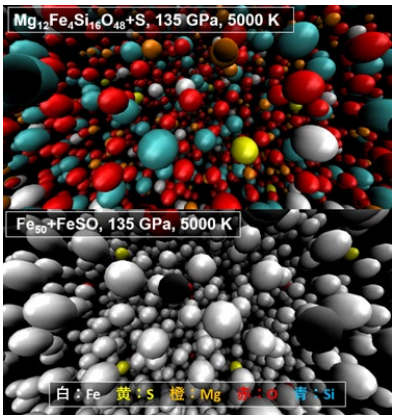
The structural and electronic analysis is performed to reveal the mechanism of N partitioning. There is a significant N-N bond in the silicate melt for N_2 speciation, and a N-H bond in the silicate melt for NH_3 speciation. However, with increasing pressure, the coordination number (CoN) of N by N decreases from 0.87 to 0.49～0.42, whereas the CoN of N by Si increases from 0.37 at 20 GPa to 1.13 at 60 GPa and to 2.07 at 135 GPa. These results indicate that about half of molecular N dissociates and bonds with Si. Similarly, in NH_3-bearing silicate melt, the CoN of N by Si increases with pressure. These results imply that N behaves as anion in the silicate melt and interacts more with the silicate framework upon compression, which is nearly independent of redox states. The nonlinear effect of pressure on D_N is related to the structural changes of the silicate melt under high pressure. Such pressure-induced structural densification is likely to promote the dissociation of molecular N in the silicate melt, and control the partitioning behavior of N under high pressure.

Using our predicted partition coefficients, we model the distribution of N during deep core-mantle differentiation. The geochemical modeling results demonstrate that more than 70% N is stored in the metallic core after core-mantle separation and less than 10% N resides in the mantle. These imply that the Earth's core is likely the largest reservoir of N, and the mantle can be depleted in N due to deep core-mantle differentiation. Our modeling further shows that at shallow magma ocean conditions, where D_N is smaller than D_C, the C/N ratio of the BSE decreases during core-mantle differentiation. Whereas at deep magma ocean conditions, this value increases because N becomes more siderophile than C at very high pressure. Therefore, fractionation between N and C at deep magma ocean can increase the C/N ratio to the value of the current BSE. (Shengxuan Huang, PD, JSPS, GRC)

❖ 第一原理計算による核マントル間硫黄分配予測

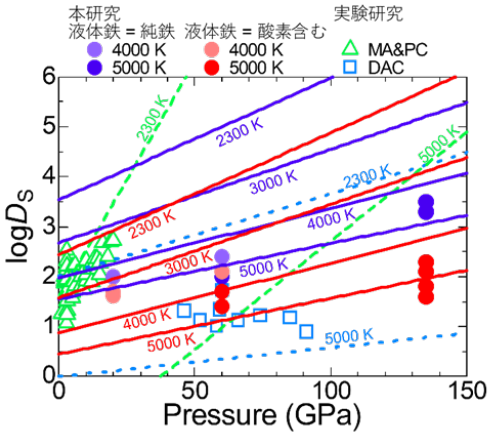
地球核は純鉄に比べて 5-10%密度が低いことが知られています。この原因は一般に水素、炭素、酸素、ケイ素、硫黄などの鉄と比べて軽い元素が含まれることに起因していると考えられています (Birch, J. Geophys. Res. 57, 1952)。この中でも硫黄は、マントル中において宇宙存在度と比

べて極端に枯渇していることや、常温常圧において高い親鉄性を持つことから、その密度の低さを説明する可能性の高い元素の一つです。しかし、実際に軽元素が核へと溶け込んだと考えられる地球深部環境における温度圧力条件での硫黄の親鉄性を調査した研究は、実験手法によって大きく異なる結果を報告しています。例えばマルチアンビルやピストンシリンダー（MA&PC）を用いた硫黄の金属―ケイ酸塩間の分配実験 （Rose-Weston et al., Geochim. Cosmochim. Acta 73, 2009 他）では～25 GPa まで強い親鉄性が報告されたのに対し、最近のダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いた分配実験 （Suer et al., Earth Planet. Sci. Lett. 469, 2017）では 45-90 GPa において比較的弱い親鉄性が報告されました。このことから前者では硫黄は地球核の主要軽元素に成り得るのに対し、後者では硫黄は地球核の主要軽元素と成り得ないという主張がそれぞれなされています。つまり高温高圧下における硫黄の分配実験の結果にはこういった大きな論争が存在しているためにその親鉄性は依然として不明瞭であり、理論的な検証が望まれる状況にあります。



本研究では第一原理熱力学積分分子動力学法に基づく自由エネルギーシミュレーション（Taniuchi and Tsuchiya, J. Phys.: Cond. Matt. 30, 2018; Xiong et al., J. Geophys. Res. 123, 2018; Xiong et al., Geophys. Res. Lett. 48, 2021）を実施し、超高温超高圧を含む温度圧力条件（20-135 GPa, 4000-5000 K）における液体鉄―溶融ケイ酸塩間の硫黄分配挙動の予測を行いました。この手法は本来計算困難な液体のエントロピーの計算をせずに自由エネルギーが計算可能な手法です。そして自由エネルギー計算を行うことにより元素分配反応の安定性が計算可能となります。この研究から硫黄の地球深部においての分配挙動を調べその親鉄性を確かめることから、地球核の主要な軽元素が硫黄である可能性を探りました。それと共に前述の実験手法の違いによる結果の対立の原因究明を試みました。

本研究は硫黄が 20-135 GPa, 4000-5000 K において 30-3000 倍多く（分配係数 $\log D_S$ = 1.5-3.5）鉄液体へと分配されることを示しました（グラフ参照）。この結果を過去の研究と比較すると硫黄は MA&PC が示すような強いものか、もしくはそれ以上に強い親鉄性を持つと言えます。またこのことから本研究の結果は DAC の結果とは異なり、硫黄は過去、地球核に多量に分配されたと推測されることから、地球核の主要な軽元素が硫黄である可能性を支持するものとなっています。加えて本結果を基に最小二乗法による硫黄分配のモデリングを行いました（グラフ中実線）。これによると硫黄の親鉄性の圧力依存性は DAC が示しているような比較的小さいものであり、温度依存性は MA&PC と DAC の中間的なものであるという結果を示しました。



本研究は鉄液体中の酸素量の増加に伴い硫黄の親鉄性は減少し、硫黄の親鉄性の鉄液体中酸素量依存性が負であることを示しました（これは実験研究の結果と同様です）。そして、鉄液体中の酸素量を増加させた場合の硫黄分配のモデリング（赤実線）による予測は DAC のモデリング（青点線）による予測と比較的近いものとなります。また常圧では鉄液体への酸素の溶解度はほとんどありませんが高圧においてその溶解度が上昇することが知られており（Wood, et al., Nature 441, 2006）、実際に比較的高圧において行われた DAC 実験では鉄液体への酸素の溶解が認められます。以上のことから DAC 実験が報告した硫黄の弱い親鉄性は高圧における鉄液体への酸素の溶解が原因の一つであることが考えられます。（伊藤 慧, 大学院理工学研究科博士後期課程 1 年）

センター機器紹介

❖ 電解放出型電子線プローブマイクロアナライザ

今年の 3 月に電解放出型電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）（JEOL JXA-iHP200F）が新たに導入されました。GRC ではこれまで、実験回収試料の元素分析は走査型電子顕微鏡（SEM）（JEOL JSM-6510LV もしくは JSM-IT500HR）に付属したエネルギー

分散型X線分光器（EDS）を用いて行われてきました。今回導入されたEPMAは5つの波長分散型X線分光器（WDS）を備えており、炭素や窒素といった軽元素分析に適した分光結晶（LDE2、LDE1H）とマグネシウム、シリコン、鉄といった鉱物構成元素分析に適した分光結晶（TAP、PETJ、LIF）を備えており、各元素について数十～数百ppm程度までの定量分析を行うことが可能です。

WDSはEDSに比べてエネルギー分解能が一桁程度高いため、EDS では不利な多元素分析に威力を発揮します。またスペクトルのS/N比も高く、EDSに比べて2桁程度高い検出限界を持ちます。これまでは多元素（たとえば１０元素程度）から成る試料や数千ppm以下の微量元素をEDSで測定する際は対象元素のピークが常に隣接した主要元素ピークに埋もれてしまうため、非常に困難であったのですが、新たに導入したEPMAによってこうした問題点が解決されます。加えて、EPMAの面分析では各元素の質量濃度マッピングを取ることも可能であり、鉱物試料の2次元の元素拡散の様子などについてより詳しく知ることができます。

このように、これまでのSEM-EDSに比べて多くの利点を持つEPMAですが、EDSのように全元素一斉分析ができない点や検出器が試料表面から離れていることでどうしても照射電流量を大きくする必要があるため、未知試料の分析や構造が壊れやすい物質を分析する際には注意を払う必要があります。また、WDS はブラッグの回折条件を利用した分光器であり、元素毎によって回折される特性X 線の角度が異なるため、分光結晶や検出器を各元素によって移動させる必要があります。そのため、EDS に比べると非常に時間がかかるという難点もあります。EDS と WDS それぞれの長所を生かしつつ、今後はEDSでは難しかった天然試料等の多元素分析や微量元素分析に EPMA が威力を発揮することが期待されます（桑原秀治）。

共同利用・共同研究拠点（PRIUS）

❖ PRIUS利用者の声

私はGRCが所有する『X線その場観察弾性波速度測定装置』及び『変形機構付きガイドブロック』を、PRIUS制度を使って毎年利用しています。また一方で、SPring-8・BL04B1のビームライン担当者として、これらの装置の保守とユーザー利用支援も担っています。そこで、これまでの本稿の執筆者と異なり、半分利用者・半分管理者のような立場からこれらの装置の利用状況を述べたいと思います。

BL04B1 には 2 台の 1500 トン級の大型プレス（SPEED-1500 ＆ SPEED-Mk.Ⅱ）が導入されており、SPring-8の高フラックスX線を利用した、高温高圧環境下のその場測定実験が可能です。特に高圧高温下での弾性率測定や変形その場観察実験は、大学等の実験装置では実施できない実験で、SPring-8に導入された、これらのPRIUSの共同利用実験装置は放射光X線実験との相性がよく、現在では BL04B1 の高圧実験に無くてはならない装置となっています。

『X 線その場観察弾性波速度測定装置』は任意波形発生装置、バイアスゲート付きポストアンプ、広帯域デュプレクサー、デジタルオシロスコープで構成されています。私も深く開発に関わった装置で、電磁波ノイズが大きい SPring-8 においても、高精度で微弱な超音波エコーを測定できるように設計されています。現在では国内外の大学等に同様のシステムが導入され、高圧下における弾性波速度測定装置の標準的なシステムとなりつつあります。ただ、私個人的には改善すべき点がまだまだ沢山あり、折を見て高度化させていきたいと考えています。

『変形機構付きガイドブロック』は SPEED-Mk.Ⅱプレス及び単色 X 線を利用するユーザーの100%が利用する装置であり、変形実験には不可欠な装置です。D-DIA 型高圧装置としては、おそらく世界最高の圧力発生が可能であり、特に下部マントル領域の高圧実験では数々の研究成果を上げています。とは言え、やや複雑な機構のため、導入当初は油漏れやセンサーの不具合が頻発しており、現在のように安定的に運用できるまでは、ノウハウの蓄積が欠かせませんでした。BL04B1ではこうしたノウハウを一歩一歩積み重ね、D-DIA 型装置における高周波変形実験の実現、更に近年のD111 型変形機構付きガイドブロックの導入など、PRIUS の共同利用実験装置の発展的活用にも取り組んでいます。これからもGRCが保有する素晴らしい機器を活用し、先端的な研究ができるよう共に歩んでいきたいと思っています。(肥後祐司:(公財）高輝度光科学研究センター　主幹研究員)

❖　PRIUS 利用者の声

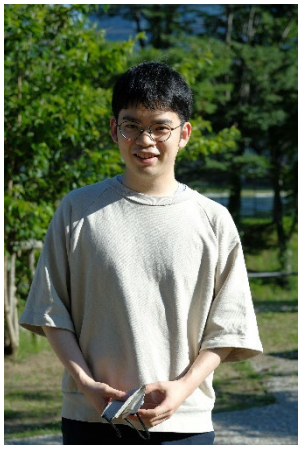
ナノ多結晶ダイヤモンドのレーザー衝撃圧縮

米国スタンフォード大にてポスドクをしております、片桐と申します。昨年、ローレンス・リバモア国立研究所にて、レーザー核融合の“点火”に成功したというニュースが注目されました。この点火とは、核融合反応により生成されたエネルギー量がその反応を起こすために投入されたエネルギー量を上回ったという意味でして、大きなマイルストーンとなる成果であったようです。このレーザー核融合の燃料カプセルに使われる材料の筆頭候補には、化学気相成長(CVD)法によって作られたナノ多結晶ダイヤモンドが挙げられます。このダイヤモンドカプセルの中に入れた液体燃料を、カプセルごと高強度レーザーで圧縮することで核融合反応を発生させます。この技術の課題の一つは、球殻状に成形されたナノダイヤモンドカプセルおよびその中で球状に保持された液体燃料を等方的に圧縮することです。従って、ナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮特性を詳細に解明することは、この等方的圧縮の達成、ひいては高効率な核融合反応の実現につながると期待されます。

我々は、PRIUS との共同研究によりご提供いただいた、高温高圧(HPHT)法で生成されたナノ多結晶ダイヤモンドが、CVD 法により生成されたナノ多結晶ダイヤモンドと比較して粒径が小さく、そして配向性がより低い点に注目しました。これら二種類のナノ多結晶ダイヤモンドをハイパワーレーザーで衝撃圧縮し、その高速な変形を X 線自由電子レーザーによる X 線回折計測により時間分解計測してみたところ、CVD 製と比較して HPHT 製はより等方的な圧縮が達成されることが明らかになりました。また、HPHT 製ナノ多結晶ダイヤモンドに 300 GPa を超える衝撃応力を加えた際には、ナノグレインが 1 ns 以下のタイムスケールで高速に回転する様子が観察されました。本研究が明らかにした、初期試料の粒径と配向性の違いが衝撃圧縮による歪みと応力の一様性に影響を与えるという結果は、衝撃圧縮下のナノ多結晶材料の降伏プロセスの理解、そしてレーザー核融合におけるモデリングに重要な知見を与えると期待されます(本研究で達成された圧縮状態は、レーザー核融合で達成されるよりも有意に低い温度と圧力であることを記しておきます)。入舩先生ならびに新名先生には本研究の遂行に際し大変お世話になりました、この場をお借りしてお礼申し上げます。

(片桐健登：Postdoctoral Scholar, Materials Science and Engineering, Stanford University)

❖　PRIUS 利用者の声



地球表層と深部を繋ぐ炭素の大規模循環の理解は、地球の進化を解明する上でも重要です。この循環において表層から深部への炭素の輸送は、沈み込み帯に沿った炭素物質の輸送によって駆動されます。私は沈み込み帯沿いに深部へ輸送される炭酸塩鉱物のマグネサイトと CH_4 を主とする還元的な C-H-O 流体が共存した際の相互作用の解明を目指してきまし。マグネサイトは無水系では下部マントル底部相当の温度圧力条件においても安定であることが知られていますが、還元的な C-H-O 流体共存下では上部マントルでも分解し、実験条件に応じてグラファイトやダイヤモンドを生成することが私の実験により明らかになりました。これらは、還元的な C-H-O 流体が共存した場合の炭酸塩は比較的浅部で分解し、より深部への炭素の輸送はダイヤモンドが担う可能性を示唆する重要な結果であると言えます。PRIUS では、透過型電子顕微鏡(TEM)による高圧実験回収試料の微細組織観察と収束イオンビーム装置(FIB)を用いた TEM 観察用の薄膜作成を中心にお世話になっております。還元的な C-H-O 流体共存下におけるマグネサイトの分解プロセスは当初想像していたよりも複雑で、全容解明に時間を要していますが、TEM による超高倍率での組織観察と電子線回折により、最近ようやく理解が深まってきたと実感しています。現在はこの微細組織観察に加えて炭素の安定同位体をトレーサーに用いた実験を行うことで、2 つのアプローチによって分解プロセスの全容を解明し、ダイヤモンド形成の議論に繋げることを目指しています。

私は 2020 年の夏まで GRC に在籍しており、このテーマに取り組み始めた当初から、GRC のマルチアンビル高圧発生装置と微小試料分析装置群を活用して研究を進めてきましたが、指導教員である大藤先生の異動に伴い、東北大へと籍を移しました。移籍した当初は研究環境の大きな変化に戸惑うことも多く、中々思うように研究が進まなかった時期もありました。その過程で、GRC の研究環境がいかに充実したものであったかを改めて強く実感するようになりました。PRIUS を通して GRC

が誇る装置群を自由に利用させていただけることは、研究を円滑に進行させるための大きな原動力になっております。日頃運営に携わっていらっしゃるPRIUS運営スタッフの皆様にはこの場をお借りして感謝申し上げます。引き続きTEMやFIBといった微小試料分析装置群の利用でお世話になる予定ですので、今後ともどうぞよろしくお願いいたします。(川村英彰：東北大学大学院理学研究科3年)

編集後記：コロナが終息したわけでもないのに、「コロナ明け」によりどっと出張も増えてきました。大学周辺のマスク装着率も5割を切りつつあります。(T.I & Y.M.)。