珪酸塩鉱物の高温高压下での構造変化

神 崎 正 美*

Structural Changes of Silicate Crystals under High Temperatures and High Pressures

Masami KANZAKI*

Abstract: Recent studies of structural changes of silicate minerals under high temperature and high pressure were reviewed. Recently it was found that several high pressure phases transform to amorphous phase or metastable phase during decompression. Examples are MnTiO_3 perovskite/ LiNbO_3 phase transition and $\text{C2/c} / \text{P2}_1/\text{c}$ transition in MgSiO_3 enstatite. In order to study these unquenchable phases it is essential to use in-situ observation technique. Existing phase diagrams based on quench experiments should be reinvestigated. For better understanding of the earth's mantle, structure and physical properties of mantle minerals must be studied at its stable P-T conditions rather than at ambient condition.

1. はじめに

地球の内部構造を知るためには、モデル鉱物の構造・物性を高温高压下の状態で観察・測定し、地震波速度等の観測データと比較する必要がある。しかし現実にはこれは難しく、常温常圧下に急冷した高压相について測定されるか、または急冷した高压相について常圧・高温下または室温・高压下で測定されている。これらの結果が地球内部状態に外挿されてきたが、そのデータの不確実性のために、例えばマントル組成に関しての議論が長く継続している。このようなことから地球内部条件下(高温・高压下)での鉱物の構造・物性測定が鉱物物理学者により進められている。一方ダイヤモンドアンビル装置の普及により、室温・高压下での各種の鉱物を始めとする化合物のその場観察実験に使用され、圧力誘起非晶質化を始めとする興味深い現象が見つかっている。

ここでは珪酸塩鉱物の高温・高压下での構造変化について、筆者が興味を持った最近のいくつかの話題について紹介したい。

2. 降圧過程における相転移

高压相のいくつかは常圧下に回収できない(急冷できない)ことが以前から知られている。典型的な例は CaSiO_3 ペロブスカイト相である。この相は降圧過程で非晶質化する¹⁾。この場合は高压相が降圧過程での非晶質化するが、これとは逆に低压相が昇圧過程で非晶質化することも知られている。これらはある相がその相の熱力学的に不安定な圧力領域にある時、安定相に温度が低いために転移できず、より活性化エネルギーの低い準安定な非晶質相に転移するためと理解されている。圧力誘起非晶質化については最近の解説を参照されたい²⁾。

最近高压で安定なペロブスカイト相の一部は、降圧の際に LiNbO_3 相に転移していることがわかってきた。高压下において MgGeO_3 と MnTiO_3 にはペロブスカイト相は存在せず、かわりに LiNbO_3 相が安定であると急冷実験からは報告されていた。ところが MnTiO_3 の LiNbO_3 相結晶(双晶)を室温下で加圧すると、ペロブスカイト相単結晶に相転移することが見いだされた³⁾。この結果はおそらく高温・高压下ではペロブスカイト相が安定相であるが、降圧過程で準安定な LiNbO_3 相に転移していると考えられる。 LiNbO_3 相とペロブスカイト相の構造の類似性およびその転移に関しては、古くMegawによって指摘されていた⁴⁾。しかしなぜあるペロブスカイト相は急冷でき、他

1994年8月25日受理

* 東京工業大学工学部機械科学科

Department of Mechanical Sciences, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152.

のものは非晶質化または LiNbO_3 相に転移するのかについての明快な説明はまだない。

降压過程で相転移を起こす鉱物の別の例としてはエンスタタイト(MgSiO_3)の $\text{P}_{21}/c-C2/c$ 転移がある。エンスタタイトについては古くから調べられているが、その相平衡には不明な点が多い。 P_{21}/c エンスタタイトはプロトエンスタタイトを急冷した時に準安定に生じることが知られているが、それが真の安定領域を持つか否かは古くから議論されている⁵⁾。最近の二つの独立なグループによる相平衡実験によれば約8 GPa以上でオルソエンスタタイトから単斜晶エンスタタイトに転移することが報告された⁵⁾⁶⁾。これらの実験は急冷実験であり、急冷された高压相は P_{21}/c エンスタタイトであった。Angelらはこの P_{21}/c エンスタタイト単結晶をダイヤモンドアンビルセルで室温下で加圧し、約7 GPaで $\text{C}2/c$ 構造の単結晶に転移することを見つけた⁷⁾。またこの転移は可逆であった。なお $\text{C}2/c$ 相については松井とPriceにより分子動力学計算によりその構造が安定であることが既に示されていた⁸⁾。この観察からAngelらは $\text{C}2/c$ 相が高压相であり、 P_{21}/c 相は低压低温相であるとした。しかし $\text{C}2/c$ 相が真の安定相であることを証明するためには、さらに高温・高压下で安定であることを示す必要がある。また P_{21}/c 相が低压低温相であるとする天然の輝石や低压側での実験結果と矛盾するため⁵⁾、 P_{21}/c 相は準安定相と考えるべきであろう(この場合オルソエンスタタイトが低压低温側の安定相となる)。今後の高温・高压下でのその場観察が待たれる。

以上紹介した降压過程で相転移を起こす高压相の存在は、その場観察の重要性を最も端的に示す。これまでの高压相の構造・物性研究の手順は、高温・高压下で高压相結晶を合成し、常圧下に回収した試料を調べていた。当然この方法は非晶質化する相には適用できない。実際非晶質化する CaSiO_3 ペロブスカイトの構造および物性についてはほとんど研究されていない。高温・高压下で高压相を合成し、急冷することなしにその場で構造や物性を測定する技術の開発が必要である。上に述べた LiNbO_3 /ペロブスカイトやエンスタタイトの相転移では、転移が単結晶から単結晶で生じ、転移の痕跡をほとんど残さないため、急冷実験では相転移の存在を知ることは困難である。これらは氷山の一角であるかもしれない。既存の相平衡図は主に急冷実験に基づいているため、高温・高压下その場観察実験でそれらを再検討をする必要がある。実際上に述べた転移は全てダイヤモンドアンビルセルを使用し、準安定相の加圧・減圧過程でのその場観察により見つけられた。

また急冷法自体にも工夫が必要であると思われる。通常降压過程は室温下で行われるが、これを例えば液体窒素温度で行えばどうかであろうか。非晶質化や準安定相への相転移も熱活性化プロセスであろうから、温度の低下により転移をある程度抑え、高压相を常圧に回収出来る可能性がある。また高压相から非晶質化した物質をよく調べてみると、部分的に高压相が残っていることもある。神崎らは CaSiO_3 ペロブスカイト相を常圧に急冷したものを粉末X線回折法と ^{29}Si NMR分光法で調べた⁹⁾。従来常圧下ではペロブスカイト相は完全に非晶質化していると報告されてきたが、彼らは非晶質相の中に僅かにペロブスカイト相が残っていることを見つけた。

3. MgSiO_3 ペロブスカイト相

このペロブスカイト相は下部マン틀の主要構成鉱物と考えられている。幸運なことにこの相は急冷できるため、構造解析や物性測定が精力的に行われてきた。このペロブスカイト相における構造変化に関連した最近の話題として熱膨張率測定と構造相転移の問題があり、以下に紹介する。

3.1 熱膨張率測定

地震波から推定された下部マン틀密度とペロブスカイト相の下部マン틀条件での密度を比較し、下部マン틀の組成が上部マン틀と同じか違うかを議論するためには、ペロブスカイト相の圧縮率と熱膨張率データが必要であった。80年代後半までには圧縮率は分かっていたものの、熱膨張率データはなく、その測定が待たれていた。Knittleら¹⁰⁾は、常圧下で熱膨張率を測定し、 $4 \times 10^{-5}/\text{K}$ の値を得た。この値を使用して下部マン틀が主にペロブスカイト相からなると議論した。彼女らの生データをみると、低温側(<600K)から高温側(>600K)で熱膨張率が急激に増加する。その後常圧下での別グループによる再測定(<400K)や高压下での測定がなされたが、いずれもKnittleらの結果より低い熱膨張率($1-2 \times 10^{-5}/\text{K}$)を与えている。常圧下でこのペロブスカイト相を加熱していくと、非晶質化することが知られている。したがってその相の安定条件から遠く離れた条件での熱膨張率等の物性は、その安定領域のものと大きく異なる可能性がある。Knittleらの高温側の熱膨張率が非常に大きいのはこの理由であろう。当然下部マン틀条件での測定が望まれたが、最近船守と八木は下部マン틀最上部条件での熱膨張率測定を行った¹¹⁾。残念なことに温度測定に問題があり、熱膨張率の正確な値を得ることは出来なかったが、次の節で述べるペロブスカイトの晶系についての重要な観察結果を得た。

3.2 構造相転移

一般にペロブスカイト相(例えば BaTiO_3)は様々な構造相転移を示すために、 MgSiO_3 ペロブスカイト相も下部マントル条件下では、より対称性の高い構造に転移する可能性が指摘されてきた。急冷されたペロブスカイト相結晶の構造を透過電子顕微鏡で調べたWangらは、このペロブスカイトに見られる双晶の存在から合成条件では対称性が高かったと議論した¹²⁾。相転移が生じるとすると、これまでの相転移がないペロブスカイトに基づく下部マントルモデルは修正されなければならない。またペロブスカイトのレオロジーも転移付近で変化することも予想された¹³⁾。そこで下部マントル条件下でのその場観察が進められている。先に述べた船守と八木による実験では、相転移は少なくとも下部マントル最上部条件下では認められていない¹¹⁾。しかしWangらによる転移を否定するには至っていない。今後より高温・高圧条件の実験が行われる必要がある。

4. 秩序・無秩序転移

マントル遷移帯以深ではSiも6配位席に入るために、Mg, Si, Al等の6配位席での無秩序化が生じ得る。例えば MgSiO_3 メジャライト相では、6配位席のMgとSiの席分布がある程度無秩序化していることが、急冷試料の単結晶X線構造解析¹⁴⁾や ^{29}Si NMR分光法により報告されている¹⁵⁾。また急冷した結晶(正方晶)には双晶が見られるが、HatchとGhose¹⁶⁾はこの双晶の存在から、合成時にはMgとSiが完全に無秩序化していて立方晶系であったものが、温度急冷時にMgとSiが急速に秩序化し正方晶系に対称性が下がったと示唆した。現在のところメジャライトのその場観察は行われておらず、マントル条件で正方晶であるのか立方晶であるのか分かっていない。現実にはマントルに存在すると考えられるメジャライトは20 mol%程度のパイロープ成分を含むため、立方晶系が安定化する。

これらの無秩序化は配置エントロピーを増加させ、そのためマントル鉱物の熱力学的性質に大きく影響する。しかしメジャライトが急冷試料について比較的調べられているだけで、他のマントル鉱物についてはほとんど手が着けられていないのが現状である。もしHatchとGhoseが示唆したように急冷中にMgとSiの秩序化が生じ得るとすると、当然高温・高圧下での席分布のその場観察が必要である。しかし現状では最も進んでいるその場X線回折実験でも、熱膨張率や圧縮率を求めるのがやっとなであり、構造解析による席分布を求めることは難しい。

5. おわりに

ダイヤモンドアンビル高圧セル装置の利用により、高圧・室温下でのX線回折法¹⁷⁾や振動分光法によるその場観察が行われ、結晶やガラスの構造変化が調べられ、各種の相転移や圧力誘起非晶質化のような新奇な現象が見つけられた。また放射光とマルチアンビル装置の組み合わせにより、下部マントル最上部でのX線回折実験が可能になり、圧縮率や熱膨張率等の地球物理上重要なデータが測定できるようになった¹¹⁾。しかし高温・高圧下その場での結晶構造解析や席分布などの観察はまだ困難であり、今後の進展が期待される。

文 献

- 1) Liu, L.-G. and Ringwood, A. E. (1975) : Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO_3 . *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 209-211.
- 2) 山中高光 (1994) : 圧力誘起非晶質相転移の地球科学的意義. *鉱物学雑誌*, **23**, 59-68.
- 3) Ross, N. L., Ko, J. and Prewitt, C. T. (1989) : A new phase transition in MnTiO_3 : LiNbO_3 -perovskite structure. *Phys. Chem. Min.*, **16**, 621-629.
- 4) Megaw, H. D. (1968) : A note on the structure of lithium niobate, LiNbO_3 . *Acta Cryst.*, **A24**, 583-588.
- 5) Kanzaki, M. (1991) : Ortho/clinoenstatite transition. *Phys. Chem. Min.*, **17**, 726-730.
- 6) Pacalo, R. E. G. and Gasparik, T. (1990) : Reversals of the orthoenstatite-clinoenstatite transition at high pressures and high temperatures. *J. Geophys. Res.*, **95**, 15853-15858.
- 7) Angel, R. J., Chopelas, A. and Ross, N. L. (1992) : Stability of high-density clinoenstatite at upper mantle pressures. *Nature*, **358**, 322-324.
- 8) Matsui, M. and Price, G. D. (1992) : Computer simulation of the MgSiO_3 polymorphs. *Phys. Chem. Min.*, **18**, 365-372.
- 9) Kanzaki, M., Stebbins, J. F. and Xue, X. (1991) : Characterization of quenched high pressure phases in the system CaSiO_3 by XRD and ^{29}Si NMR. *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 463-466.
- 10) Knittle, E., Jeanloz, R. and Smith, G. L. (1986) : Thermal expansion of silicate perovskite and stratification of the earth's mantle. *Nature*, **319**, 214-216.
- 11) Funamori, N. and Yagi, T. (1993) : High pressure and high temperature in situ X-ray observation of MgSiO_3 perovskite under lower mantle conditions. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 387-390.
- 12) Wang, Y. B., Weidner, D. J., Liebermann, R. C., Liu, X., Ko, J., Vaughan, M. T., Zhao, Y., Yeganeh-Haeri, A. and Pacalo, R. E. G. (1991) : Phase transition and thermal expansion of MgSiO_3 perovskite. *Science*, **251**, 410-413.

- 13) 唐戸俊一郎 (1992) : 鉱物の物理と地球内部の動的過程.
鉱物学雑誌, **20**, 217-224.
- 14) Angel, R. J., Finger, L. W., Hazen, R. M., Kanzaki, M.,
Weidner, D. J., Liebermann, R. C. and Veblen, D. R.
(1989): Structure and twinning of single-crystal MgSiO_3
garnet synthesized at 17 GPa and 1800°C. *Am. Min.*, **74**,
509-512.
- 15) Phillips, B. L., Howell, D. A., Kirkpatrick, R. J. and
Gasparik, T. (1992) : Investigation of cation order in
 MgSiO_3 -rich garnet using ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spec-
troscopy, *Am. Min.*, **77**, 704-712.
- 16) Hatch, D. M. and Ghose, S. (1989): Symmetry analysis of
the phase transition and twinning in MgSiO_3 garnet: im-
plications to mantle mineralogy. *Am. Min.*, **74**, 1221-
1224.
- 11) 工藤康弘 (1992) : ダイヤモンドアンビル高压セルを用い
た高温高压 X 線回折実験. 鉱物学雑誌, **21**, 257-261.