高圧地球科学実験ステーション (BL04B1) の研究から

岡山大学理学部地球科学教室 浦川 啓
 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻 大高 理
 (財) 高輝度光科学研究センター利用促進部門 舟越賢一
 日本原子力研究所関西研究所放射光利用研究部 内海 渉

Satoru URAKAWA, Osamu OHTAKA, Kenichi FUNAKOSHI and Wataru UTSUMI: On the Researches of the High-Pressure Mineral Physics Experimental Station at BL04B1 in SPring-8

Performances of the high pressure in-situ X-ray observation system using a large volume multi anvil press installed at the High-Pressure Mineral Physics Experimental Station at BL04B1 in SPring-8 are introduced. Recent results obtained with this system are reviewed.

1. はじめに

日本初の第3世代放射光施設 SPring-8 が稼動し始めてから2年強が経過した。高圧地球科学実験ステーションは、1997年10月の一般供用開始直後から共同利用実験を開始し、これまでにいくつかの成果をあげてきている。

高圧地球科学実験ステーションの目的は、地球や惑星深部の高温高圧状態を実験室で再現し、その構成物質の構造と物性を研究することにある。この目的のために、マルチアンビル型高圧発生装置とX線回折計を組み合わせた高圧X線回折装置を導入した^{1)・3)}。マルチアンビル型高圧発生装置は大型のプレス機を用いて圧力を発生するもので、よく知られているダイヤモンドアンビル型装置に比べて最高発生圧力は1桁低いが、圧力発生空間が3桁以上大きく、1 mm³以上の試料を用いることができる。また2000℃の高温を安定に発生でき、高温高圧その場X線観察実験に優れた装置である。

我々はこの装置を使って地球科学的に重要ないくつかの研究を行ってきた。本稿では実験ステーションの紹介に続き、これまでの研究例とこの実験ステーションで可能な研究を紹介することにする。なお、他の実験ステーションで試みられている高圧地球科学研究は文献⁴⁾に紹介されている。

2. 高圧地球科学実験ステーション

2.1 ビームライン

高圧地球科学実験ステーションはBL04B1の上流側ハッチに建設されている。このビームラインの光源は偏向

電磁石であり、輸送チャンネルにはモノクロメーター等の光学素子は設置されていない。このため白色光のみが利用可能である。低エネルギー側はアブソーバーや圧力媒体等によって吸収されてしまうので、通常30から200 keVが利用できるエネルギー範囲である。

2.2 高圧X線システム

高圧地球科学実験ステーションに設置されている高圧X線回折装置は、6-8型高圧発生装置とX線回折計を組み合わせた装置で、SPEED-1500 (SPring Eight Energy Dispersive-1500 ton) と呼ばれている。SPring-8で実験をされた方はご存知だと思うが、ユーザが扱う装置としてはSPring-8で最も大きなものではなからうか。図1に実験ハッチ内に設置されたSPEED-1500を示す。

高圧発生部は1500トン一軸プレスに6-8型高圧装置を組み込んだものである。といっても、高圧の専門外の人にはよくわからないであろうから、加圧装置中心部の概念図を図2に示し、若干の解説を加える。上下一軸押しは一段目のアンビルで6方向からの押しに変換され、さらに8個の二段目アンビルによって8方向からの等方的な押しに変換される。6-8型高圧装置の特徴は、材料強度5 GPa程度の超硬合金アンビルで30 GPa近い圧力を発生でき、固体圧縮にもかかわらず静水圧性が高く、かつ、圧力発生空間がマルチアンビル型装置の中で最も大きいことである。また、アンビルを焼結ダイヤモンドに変えた場合はさらに高い圧力を発生することも可能である。超硬合金製のアンビルはX線を遮蔽してしまうため、アンビル間の隙間を通して試料部にX線を導入する。用いる高圧セルの種類にもよるが、最大荷重時には上下方向

のアンビル間の隙間は約0.6 mm程度まで縮まる．6-8型の幾何学的制限からX線回折は水平面に限られる．

高圧発生部は試料をマウントする部分である．言いかえれば試料ホルダーである．粉末回折実験では，試料は回折中心に置かれなければならないが，高圧X線回折装置の場合は加減圧によって試料が移動して回折中心から逃げてしまう．このため，試料ホルダーである高圧装置は，コンピューター制御によるX-Y-Zの3軸駆動機能によって，20 トンを超える巨体を1 μm の精度で動かせるようになっている．

X線回折計は，入射スリットと神津精機製の水平一軸ゴニオメーターおよびHuber製の垂直一軸ゴニオメーターからなる．偏向電磁石からの放射光は，入射スリット

で所定のサイズまで絞り込まれる．実験における典型的な入射X線サイズは50 μm $\times$ 100 μm 程度である．前述のように超合金アンビルを用いた6-8型の2段押し高圧装置では水平ゴニオメーターを用いる．水平ゴニオメーターの稼動範囲は+15°から−5°となっている．一方，垂直一軸ゴニオメーターは，焼結ダイヤモンドをアンビル材料として用いた場合に，アンビル内を透過して回折したX線プロファイルを得ようとする目的で設置されたものであるが，その実用性についてはこれからの課題となっている．標準の検出器としてキャンベラ製のゲルマニウム半導体検出器が装備されており，4 kチャンネルのマルチチャンネルアナライザーを介してデータ収集される．

2.3 高温高圧セル

6-8型高圧装置の圧力発生空間は8面体である．標準の8面体圧力媒体は半焼結体のマグネシアからなる．圧力媒体内部に加熱用のヒーターを組み込み，さらにその中に試料カプセルと測定試料および圧力標準物質が挿入される．図3に高温高圧セルの1例を示す⁵⁾ このセルでは試料の上下にヒーターが配置され，X線は試料とMgO圧力媒体だけを通るようになっている．セル構成は実験目的や実験条件あるいは各研究者のポリシー等によっても変わる．温度は試料部に挿入した熱電対によって測定される．圧力は圧力標準物質の格子定数から状態方程式に基づき決定される．圧力標準物質としては圧縮率が大きく，かつ状態方程式が精度よく求まっているNaClが一般的に用いられるが，高温では25 GPa付近で相転移を起こして構造がCsCl型に変化するため，それ以上の圧力で用いることはできない．25 GPa以上の高圧実験の場合AuとMgOが標準物質として用いられることが多い．

圧力媒体のサイズは発生圧力による．10 GPa以下の圧力なら1 cm^3 以上の圧力発生空間を用いることが可能であるが，20 GPa以上の圧力になるとその体積は0.1 cm^3 程度になってしまう．しかしそれでも粉末回折実験としては十分な量の試料を用いることができる．

図1 高圧X線回折装置 SPEED-1500. (High pressure X-ray system SPEED-1500.)

図2 6-8型2段加圧方式とX線回折系の概念図. (Schematics of double stage compression system and X-ray beam path.)

図3 高温高压セル構成の1例. (An example of high pressure-temperature cell assembly.)

表1 高压地球科学実験ステーションにおける研究. (Researches at the high-pressure mineral physics experimental station.)

X線回折実験	格子定数測定	状態方程式
	回折パターン	レオロジー (非静水压実験)
	時分割測定	高压相転移の同定
	強度測定	相平衡境界の決定
	X線撮像落球法	相転移のカイネティクス
ラジオグラフィ		液体の構造
		液体の粘性・密度

3. SPEED-1500 を用いた研究

SPEED-1500 を用いて行われている研究を手法により区別すると, X線回折とX線ラジオグラフィになる. 表1に現在研究が進められている項目をまとめた.

3.1 X線回折実験

マルチアンビル装置を用いた高压X線回折実験では, 通常, 粉末試料が用いられる. 単結晶試料を用いても液体の圧媒体を使うなどの工夫をしないと加圧によって破壊されてしまうし (それでも有効な圧力領域に限りがある), 回折したX線を見込むスペースが極めて限られるため, マルチアンビル装置で単結晶を用いた回折実験を行うのは特殊な場合をのぞき困難である. 現在のところ, SPEED-1500で行われているX線回折を用いた研究はすべて粉末法である. 白色光を用いたエネルギー分散法による粉末回折実験に限られるにもかかわらず, さまざまなアイデアの研究が進められている.

3.1.1 状態方程式

SPring-8の高压実験の特徴は光源の輝度が高いことと検出器の検出効率が高いことである. BL04B1の白色光のもうひとつの特長として, 使用できるエネルギー範囲が広いことが挙げられる. 30 keV以下の低エネルギー側は, 試料や圧力媒体等による吸収が大きいので多くの場合使えないが, 高エネルギー側は200 keV程度まで使用可能である. 例えば2θを5度に固定した場合では, d値で0.95から4.7 Åまでが見込めることになる. これだけの範囲が一度に見込めると, 通常の珪酸塩や酸化物の主な反射をカバーできる. このためSPEED-1500ではこれまでに比べより高精度で格子定数を決めることができる.

状態方程式 (P - V - T 関係) を高压X線回折実験から求めるとき, 最も注意しなければならないことは応力の問題である. これには, 巨視的応力 (macroscopic stress) と並びに 微視的応力 (microscopic stress) と呼ばれる2種類がある. 先に高压装置の説明の項で, 6-8型の高压装置は8面押しのため固体圧縮にもかかわらず静水圧性が高いことを述べたが, 固体圧力媒体を用いる限り完全静水圧を得ることは不可能であり, 偏差応力が必ず存在する. この差応力の存在は, 各回折線ピークに理想値からのずれを生じさせ, 正確な格子定数の決定に大きな誤差を与える. これが, 巨視的応力の問題である. 一方固体粉末試料を加圧すると, 各粒子同士がぶつかり合ったところに, ローカルなストレスが生じ, その大きさや分布は, 試料の硬さ, 粒子の形状・大きさなどによって非常に複雑なものになる. この微視的応力は回折線の半値幅の増大をもたらすし, しばしば非対称なプロファイルを与えるため, これも格子定数の決定に大きな問題となる. アルコール等の液体圧力媒体を用いれば, これらのストレスの問題は避けることができるが, 10 GPa以上の高压や数100℃以上の高温領域では適用できない. したがって, 実際の固体圧縮実験においては, 試料をいったん高温でアニールすることによってこれらのストレスをできるだけ少なくするという方法が取られている. すなわち, 状態方程式を決める実験では, まず室温で加圧した後に高温でアニールしてから温度を下げ, 任意の温度圧力にて格子定数を求めるという手順を踏むことになる. ここでもうひとつ問題になるのがアニール温度である. 高温であればあるほど望ましいわけだが, 我々が取り扱っている珪酸塩や酸化物はイオン結合性が強く, 非常に粒成長しやすいという特性を持つ. 本実験装置では, 0次元検出器である半導体検出器を用いたエネルギー分散法での測定に限られているため, 試料が粒成長すると回折プロファイルが乱れて解析が困難になる. またNaClを圧力標準として用いる場合は, NaClの粒成長がボトルネックとなる. このため, アニール温度は試料の粒成長と勘案して決めることとなる. 20 GPa領域の場合, およそ800

図4 ZrO₂ 高压相の体積の温度圧力依存性. 図中の数字は温度 (°C). (Unit cell volume change of ZrO₂-high pressure phase.)

から 1000 °C でアニールすることで正確な格子定数が決定されるようである. 図4に PbCl₂ 型構造を持つ ZrO₂ 高压相の体積の圧力依存性を示す.⁹⁾ このようにして求めた P-V-T 関係は Birch-Murnaghan の状態方程式などによって解析され, 等温体積弾性率やその圧力微分や温度微分などの物性値を与える.

3.1.2 レオロジー

状態方程式の項で固体圧縮では試料に応力がかかることが避けられないことを述べたが, この試料にかかる応力を積極的に利用することで地球深部のマンツルのレオロジー研究に有用な実験ができる. 1つの例に高压下での変形実験がある. これは試料の上下方向と円周方向に圧縮率が大きく異なる物質を配置した高压セルを用いて, 高温高压下で試料に一軸押しまたは一軸引きの差応力を与えることで行う. X線その場観察により, 試料全体にかかる巨視的応力は各回折線の d 値の理想値からのずれによって, 各粒子にかかる微視的応力は回折線の半値幅によってそれぞれ見積もる. 高温高压状態で変形させた試料は急冷凍結した後に減圧して回収し, 電顕で転位組織などの観察を行い, 高温高压下で見積もられた応力と対応させることでそのレオロジー特性を調べることができる.

上述の変形実験とは別に, 内部歪の加熱による緩和過程を時間分割測定することで高温高压下での塑性特性を直接観察する試みもなされている. この方法は,^{7), 8)} まず室温高压状態で十分に内部歪を与えた試料を目的の温度に加熱する. この際, プレスの荷重を一定に保持するこ

図5 珪酸塩ガーネットの加圧による微視的歪の増加 (左図) と一定荷重において過熱した際の微視的歪の減少 (右図).⁹⁾ 珪酸塩ガーネットの組成はパイロープ 50 %, メジャーライト 50 %. (Microscopic strain in Py50 % /Mj50 % -garnet as a function of load pressure, followed by heating at constant load.)

とで試料全体の歪量を一定に保つ. 加熱により応力緩和が起こるが, その減少する弾性歪量を回折線の半値幅から見積もる. 回折線の時間分割測定により弾性歪の時間変化が求められると, 高温高压状態での塑性特性が議論できる. ただし回折線のブロードニングは結晶子サイズの微細化でも生じるのでその影響について注意を払う必要がある. 図5に, 珪酸塩ガーネットを試料にして, 加熱による弾性歪減少の時間変化を測定した結果を示す.⁹⁾ 試料の歪量は (400), (420), (332), (642) の4本の回折線の半値幅から見積もっている. まず, 室温で 19 GPa まで加圧したが, 約 10 GPa 以上では歪量がほぼ一定となり, 試料が降伏点に達していることを示している (図5の左図). 次に図5の右図に示す各温度で一定時間保持し, 歪の緩和過程を観察している. ある温度まで加熱すると最初は急激に歪が緩和されるが, その後緩和速度は非常に遅くなる. また 750 °C まで加熱しても弾性歪が残っていることがわかる. レオロジーに関する研究を Spring-8 で行うことの利点は, マンツル深部の温度圧力条件において数%以下の結晶内歪を精度よく見積もる測定が可能な点にある.

3.1.3 高压相鉱物の同定

高压下で出現する相の中には, 減圧過程で低压相に逆転移してしまい, 常温常圧下に回収できないものがある. これは変位型の構造相転移や半導体-金属転移などの電子状態変化を伴う相転移を起こす物質によく見られる. また, 低压相への逆転移は起こさなくても, 減圧中にわずかに歪んだ構造に変化したり, 別の準安定相に転移してしまう物質もある. このような常温常圧下へのクエンチが不可能な高压相の構造を決めるためには, 高压下での X線その場観察が必要となる.

状態方程式の項で述べた BL04B1 の特長は, 高压相の同定においても大きな利点となる. 構造を決定するため

図6 20 GPa, 1400 °Cで測定したZrO₂の高温高压相の回折図形。(XRD pattern of ZrO₂ high pressure form recorded at 20 GPa and 1400 °C.)

には多くの反射を必要とするわけだが、使用できるエネルギー範囲が広いことは、それだけ多くの反射を同時に計測できることになる。2θを数度変えて測定を行えば、さらに多くの回折線を観測できることになる。測定に十分な時間をかければ、解析に適したきれいな回折プロファイルを得ることができる。図6に20 GPa, 1400 °Cで測定したZrO₂の高温高压相の回折図形を示す。¹⁰⁾ この圧力温度条件での合成実験では、1気圧下で安定な相が回収されることから、この領域にクエンチできない高压相が存在することが予想されていた。この回折図形は斜方晶系で指数づけされ、その結晶構造はより低温高压下で出現するコチュナイト (PbCl₂) 型ZrO₂と類似することが明らかとなった。

SPEED-1500は、30 GPa以上の圧力と2000 °Cの温度を安定に発生できることに加え、ダイヤモンドアンビル型装置に比べ3桁以上大きな圧力発生空間を持つことから、試料環境に工夫を凝らす余裕がある。適当な試料カプセルを用いることで水や軽元素を含んだ多成分系での複雑な反応の観察や、バッファを組み込むことで酸素分圧などの雰囲気制御も可能である。そこで今後、未知の高压相の発見や、高压合成したつものの試料が実は減圧に伴い出現した準安定相であり高温高压下で真に安定な構造が別に存在することなど、地球深部の理解につながる新たな知見が得られるものと期待できる。

図7 Mg₂SiO₄スピネル相とMgSiO₃ペロブスカイト+MgOペリクレス混合相の相境界。⁵⁾ Sp: Mg₂SiO₄スピネル, Pv: MgSiO₃ペロブスカイト, Pc: ペリクレス。(Phase boundary between Mg₂SiO₄ spinel and MgSiO₃ perovskite + MgO periclase.)

3.1.4 相平衡状態の研究

既知相の回折パターンの同定には、2, 3分程度の測定時間で十分である。相平衡関係を調べる場合には、まず着目する2相を準安定な状態で共存させ、相境界付近のある温度・圧力条件において、どちらの相が卓越するかを回折パターンの変化から観察し、その温度・圧力条件での安定相を決定する。この実験では反応のカイネティクスを考慮する必要があるが、珪酸塩の場合、通常800から1000 °C以上の温度で実験することによりこのカイネティクスの問題を避けている。この方法によって、SPring-8ではMg₂SiO₄スピネル相とMgSiO₃ペロブスカイト+MgOペリクレス混合相の相境界を決定した。⁵⁾ これは20 GPaを超える圧力における初めての相境界精密決定のその場観察実験であった。図7にこの実験で決定した相境界を示す。図に示した点はすべてが測定点である。これだけ多くの測定がわずか2回の実験でなされていること、さらにこの実験がリング電流20 mAという供用開始直後の放射光輝度が弱いときに行われたことは特筆に値する。

マルチアンビル装置を用いた高温高压実験では、高压セルに組み込まれる内部ヒーターの大きさならびに形状に制限があるため、試料中に温度勾配が生じることが避けられない。熱電対によって測温している温度とX線観察している試料部分の温度に無視できない差が生じている可能性がある。リング電流が100 mAまで増加し放射光輝度が高くなった現在では、入射X線のビーム径を絞ることで試料部分の中で熱電対近傍の微小領域からのみのX線回折パターンを得ることが可能となっており、実験における温度精度が向上している。

3.1.5 相転移のカイネティクス

マントル深部へのプレートの沈み込みなどマントル内部における物質移動には、相転移や化学反応のカイネテ

図8 Mg_2SiO_4 スピネル相の分解反応の時間変化.¹¹⁾ sp : Mg_2SiO_4 スピネル, pv : MgSiO_3 ペロブスカイト, pc : ペリクレス, il : MgSiO_3 イルメナイト, st : スティショバイト. (Changes of XRD patterns of Mg_2SiO_4 during the postspinel transformation.)

イクスが深くかかわっている. 10 GPa を越える領域での圧力誘起相転移現象のカイネティクスの研究は, 放射光を利用した転移速度の測定と TEM を利用した転移機構の解明により近年大きく進んでいる. SPring-8 では SPEED-1500 を利用した X 線回折実験から, 20 GPa を超える圧力領域での珪酸塩の相転移速度の測定が行われている. ポストスピネル相転移のカイネティクス実験を例にあげる.¹¹⁾ この実験では多結晶スピネル試料を高圧混合相が安定な温度・圧力条件で保持し, 時分割測定を行い, X 線回折強度の変化から高圧混合相の成長速度が求められた. 図8は Mg_2SiO_4 スピネル相から MgSiO_3 ペロブスカイト + MgO ペリクレス混合相への分解反応を時間分割で測定した X 線回折パターンである. この測定はリング電流 20 mA で行われ, 約 1 分間隔で解析可能なパターンが得られている. スピネル相からスティショバイト + ペリクレス または イルメナイト + ペリクレス への準安定な分解相転移と, 最終的なペロブスカイト + ペリクレス混合相への転移が観察されている.

その場観察によるカイネティクスの研究では, 転移初期のカイネティックデータ (核生成の待ち時間の情報) の収集に大変興味を持たれる. このためにはデータを短時間で効率よく収集する必要がある. SPEED-1500 を用い

た研究の場合, 解析可能なデータを収集するのに要する時間は, リング電流が 100 mA となった現在では約 10 秒である. カイネティクスの実験では温度・圧力条件は一定に保たれるべきである. 一方, 相転移が進むと試料の体積が変化し, 圧力も変化する. 固体圧縮では圧力を精密にコントロールすることは困難であり, 実際には圧力が若干変化した状態での測定となっている. しかし, SPring-8 の高輝度光は測定に必要な試料の量を少なくすることができるため, この問題の影響を小さくすることが可能である.

3.1.6 液体の構造解析

エネルギー分散法を用いた X 線回折実験による高圧液体の構造研究は BL04B1 全体の研究テーマである. BL04B1 の下流側ハッチでは, 0.2 GPa までの条件で主に超臨界流体に関する研究が進められている. 一方, 上流側の高圧地球科学実験ステーションを用いた研究では 20 GPa まで高圧における液体の構造を対象としている.

エネルギー分散法を用いた液体の回折実験の場合, 異なる回折角で得た回折プロファイルをつなぎ合わせて, ひとつの回折強度プロファイルを作る作業を行う. SPring-8 では回折角は 15° と制限されているが, 150 keV までデータを使うと散乱ベクトル $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$ までの範囲をカバーできることになる. しかし, 実際は高角度でかつ高エネルギー側のデータは, X 線散乱能が小さいこと, 入射 X 線強度が弱いことがあって使用できない. したがって $Q = 15 \text{ \AA}^{-1}$ くらいがカバーできる範囲となる. データ収集時間は液体の散乱能が低いと必然的に長くなってしまふ. 試料の吸収にも依存するが, Fe-FeS 系の融体の場合では, 各角度におけるデータ収集時間の平均は 1000 秒ほどである. 回折角を 8 点設置すると, 全データを収集するのに要する時間は約 2 時間となる. このように, 高温で反応性の高い融体を長時間保持しなければならないことは, この実験の問題点のひとつである.

20 GPa 領域までの液体 Te の構造研究の例をあげる.¹²⁾ この実験は Te の融解曲線より約 50 K 高温で行われ, 40 から 150 keV のエネルギー範囲で, 回折角 $2\theta = 3 \sim 15^\circ$ の間で回折パターンを測定した. こうして測定された回折パターンから回折強度分布を求めるわけだが, 入射 X 線のエネルギー分布が正確にはわかっていないという問題がある. このため, データ解析では舟越によって開発されたモンテカルロ法¹³⁾を用いたシミュレーションなどによって入射 X 線プロファイルと回折強度を同時に求めている. このようにして求められた液体 Te の構造因子 $S(Q)$ を図9に示す.

3.2 ラジオグラフィ

X 線ラジオグラフィ法では高圧セルを透過してきた X 線を 2 次元検出器で検出し, X 線強度分布が吸収係数と密度に依存する事を利用して, 高圧セル内のイメージを

図9 液体Teの高压下での構造因子 $S(Q)$. (Variations of $S(Q)$ of liquid Te under pressure.)

捉える。検出器として時間分解能のあるX線CCDカメラを使用すると、高压セル内部の物質移動や反応の時間変化を記録することが可能となる。回折実験と同様にラジオグラフィ実験でも、X線に不透明なアンビルの幾何学的配置から見込める範囲が限られてくる。可視範囲は圧力発生空間のサイズに比例し、発生圧力に依存する。しかし、20 GPa領域でも縦0.6 mm×横5 mmの領域を観察することができる。

このように、X線ラジオグラフィは2次元イメージではあるが高压セル内を視覚化することができ、X線回折実験と併用することによりより多くの情報を得ることが可能となる。

3.2.1 液体の粘性測定

最後に、X線ラジオグラフィ法を応用した液体の粘性測定を紹介する。液体の粘性率測定法のひとつに落球粘度測定法がある。これは、密度がわかっている球体が液体中を落下する速度を測定し、ストークス則から粘度を見積もる方法である。落球法による高压での液体の粘性測定実験は、これまで試料回収法や電気抵抗測定を応用したその場観察法などにより行われてきた。この実験

図10 アルバイト中を落下していく白金球の連続写真.
(Visual real-time images of Pt sphere sinking in albitite melt at 1600 °C and 3.3 GPa.)

を高压装置の中で行い、X線ラジオグラフィの手法を用いて落下する球を観察し、より正確に粘性率を決めようというわけである。X線ラジオグラフィを用いた落球法は10数年前に神崎らによって開発され、PFのMAX80を用いた実験が行なわれた¹⁴⁾。しかし、光源と高压装置の非力さとX線カメラの分解能の低さから、はかばかしい成果を収めることはできなかった。

これまでのところ、SPRING-8のBL04B1では、SPEED-1500を用いることにより約10 GPa・2000 °Cまでの条件での粘性測定が可能となっている。検出器には浜松ホトニクス製の高速X線CCDカメラを用い、ビデオキャプチャードを使ってAVIファイル形式でPCに記録する方式をとっている。データの記録密度は30フレーム/秒である。図10にアルバイト (NaAlSi₃O₈) メルト中を落下していく白金球の様子を示す。BL04B1の光源が白色のため、球にはX線吸収の大きい白金や金などの重元素を用いて、その影を観察する。試料サイズは直径1.5 mm、長さ2 mmほどで、マーカー球の直径は100 μmほどの物を用いている。X線吸収係数以外の球の条件としては、試料より高融点であることと試料と反応しないことがあげられる。低粘性を測るには球の直径が小さいこと、また液体との密度差が小さいことが重要であるが、なかなか理想的な物質は見つからない。これまでのところ、10⁻³ Pa sの低粘性まで測定が可能となっている。

また、この方法は複数の密度の異なる球を併用することにより、高温高压下における液体の密度測定に応用できることも重要である。

4. 将来の可能性

BL04B1におけるマルチアンビル型高压装置を利用した高压研究の今後の発展としてどのようなものが考えられるであろうか？ 地球科学的な応用に限って話を進めたい。

ひとつはX線回折実験と物性測定実験を組み合わせる方向であろう。例えば、高压下における音速測定と格子定数測定を同時に行う試みがある。¹⁵⁾ 音速測定用の単結晶試料と格子定数測定用の粉末試料を液圧セルの中に封入して、高压下で測定するのである。音速から弾性率を求めるための試料長の情報は粉末X線回折実験から得られるため、高压下での正確な弾性率決定が可能となる。この方法の応用として今最も期待されているのは絶対圧力スケールの確立である。

もうひとつの方向は単色光による角度分散回折実験であろう。高压X線回折実験では試料と圧媒体によるX線の吸収の問題と回折角が15°までと制限されていることから、50 keV以上の高エネルギー単色光が必要とされる。単色光導入の最大の利点は回折線の強度測定であろう。強度測定が可能になると、リートベルト法を使った構造精密化などの結晶化学的な研究が可能となる。これによって、マントル深部における鉱物中のイオンの席選択の問題などの、鉱物学的に極めて重要な研究が可能となる。BL04B1ビームラインにはモノクロメーターが現在設置されていないが、将来計画としてその導入を検討すべき時期であると思われる。

5. おわりに

これまで説明してきたように、SPring-8における高压地球科学の研究の進展は主にSPEED-1500という新しい高压X線システムによる。しかし、地球深部の条件を再現できる高性能の高压装置を用いたその場観察を実現できたのは、第3世代放射光SPring-8の強力な光源のおかげである。SPring-8と超高压実験の出会いが、高压地球科学分野の研究に新しい境地を切り開いたと言えよう。

謝 辞

本稿を作成するにあたり、安東淳一氏、井上徹氏、入船徹男氏、久保友明氏、辻和彦氏、船守展正氏にはデータを提供して頂き、鈴木昭夫氏には議論を頂いた。また、福井宏之氏には図を作成して頂いた。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) 舟越賢一, 内海 渉: 鉱物学雑誌 **27**, 5-10 (1998).
- 2) W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, M. Yamakata, K. Tsuji, H. Konishi, and O. Shimomura: *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 1484-1486 (1998).
- 3) 内海 渉, 舟越賢一, 浦川 啓, 入船徹男, 田村剛三郎, 乾 雅祝, 辻 和彦, 下村 理: 放射光 **12**, 17-23 (1999).
- 4) 浦川 啓: 高压力の科学と技術 **9**, 71-76 (1999).
- 5) T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda, T. Inoue, M. Isshiki, W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, T. Uchida, T. Katsura, and O. Ohtaka: *Science* **279**, 1698-1700 (1998).
- 6) 大高 理, 福井宏之, 舟越賢一, 内海 渉, 入船徹男, 黒田幸治, 亀卦川卓美: 第40回高压討論会講演要旨集 p286 (1999).
- 7) D. J. Weidner, Y. Wang, G. Chen, J. Ando, and M. T. Vaughan: *Geophysical Monograph 101, Properties of earth and planetary materials at high pressure and temperature* p.473-482 American Geophysical Union (1998).
- 8) 安東淳一: 鉱物学雑誌 **27**, 45-56 (1998).
- 9) J. Ando and J. Chen: SPring-8 Research Frontiers 1997/1998, 14-15 (1999).
- 10) O. Ohtaka, H. Fukui, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, and T. Irifune: Abstracts XVIIIth IUCr Congress, p460 (1999).
- 11) T. Kubo, E. Ohtani, T. Kato, S. Urakawa, A. Suzuki, Y. Kanbe, K. Funakoshi, W. Utsumi, and K. Fujino: *Geophys. Res. Let.* in press.
- 12) 船守展正, 辻 和彦, 大谷基中, 細川長範, 守 哲司, 浦川 啓, 舟越賢一, 内海 渉, 亀卦川卓美: 第40回高压討論会講演要旨集 p98 (1999).
- 13) K. Funakoshi and K. Kawamura: submitted to *Acta Cryst. A*.
- 14) M. Kanzaki, K. Kurita, T. Fujii, T. Kato, O. Shimomura, and S. Akimoto: *High Pressure Research in Mineral Physics*, p195-200 TERRAPUB/AGU (1987).
- 15) R. C. Liebermann, G. Chen, B. Li, G. D. Gwanmesia, J. Chen, M. T. Vaughan, and D. J. Weidner: *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 75-78 (1998).

プロフィール

浦川 啓 Satoru URAKAWA
岡山大学理学部地球科学教室
Department of Earth Sciences, Okayama University
〒700-8530 岡山市津島中3-1-1
1-1-3 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan
Tel. 086-251-7885, Fax. 086-251-7895
e-mail: afeg0320@cc.okayama-u.ac.jp
最終学歴: 1989年名古屋大学大学院理学研究科
博士課程
専門分野: 固体地球科学
現在の研究テーマ: 鉄合金メルトの構造と物性

大高 理 Osamu OHTAKA

大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻
Department of Earth and Space Science, Osaka
University

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1
1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka 560-0043, Japan
Tel. 06-6850-5797, Fax. 06-6850-5480

e-mail: ohtaka@ess.sci.osaka-u.ac.jp

最終学歴：1989年大阪大学大学院基礎工学研究
科博士課程

専門分野：高压物性

現在の研究テーマ：AX2 型化合物の高压相転移

趣味：園芸、葡萄酒と料理

舟越賢一 Kenichi FUNAKOSHI

(財) 高輝度光科学研究センター利用促進部門
Japan Synchrotron Radiation Research Institute

〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5198,
Japan

Tel. 0791-58-1843, Fax. 0791-58-2752

e-mail: funakosi@spring8.or.jp

最終学歴：1996年東京工業大学理学部地球惑星
科学科博士過程

専門分野：高温高压メルトの構造物性

現在の研究テーマ：高压下の珪酸塩メルトの粘性
測定

趣味：スキー、ドライブ、ハイキング

内海 渉 Wataru UTSUMI

日本原子力研究所関西研究所放射光利用研究部
Japan Atomic Energy Research Institute

〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Mikazuki, Sayo, Hyogo 679-5198,
Japan

Tel. 0791-58-1843, Fax. 0791-58-2740

e-mail: utsumi@spring8.or.jp

最終学歴：1985年大阪大学大学院基礎工学研究
科修士課程

専門分野：高压材料科学

現在の研究テーマ：放射光によるダイヤモンド合
成プロセスの高压下その場観察

趣味：桂米朝、谷川浩司、パパロッティ