放射光 X 線高圧実験システムの応用 地球物質の輸送物性—地球内部科学の新展開—

加 藤 工* 寺 崎 英 紀** 久 保 友 明***

Transport Properties of Earth Material —New Insights on Science of the Earth's Interior—

Takumi KATO*, Hidenori TERASAKI** and Tomoaki KUBO***

Abstract

Understanding the evolutionary history of the Earth requires studies on the transport properties of constituent materials at high pressures and high temperatures prevailing deep in the Earth's interior. Utilization of intense synchrotron radiation X-rays combined with large-volumes high-pressure apparatus started in the mid 1980's and has brought about new insights on the science of the Earth's interior. Falling sphere viscometry using X-ray radiography enabled us to determine the pressure and temperature dependence of the viscosity of the Fe-FeS melt, which is a candidate for the outer core of the Earth. Studies on phase transition kinetics using in-situ X-ray diffraction revealed the important role of metastable assemblages in the subduction of slabs and consequent material exchanges between upper and lower mantles. Further development of the experimental and analytical technique is expected in the research fields of deformation mechanics and element diffusion for Earth's materials.

Key words : geophysics, high pressure experiment, synchrotron X-ray, viscosity measurement, phase transition kinetics

キーワード : 地球物理学, 高圧実験, 放射光 X 線, 粘性計測, 相転移速度

I. はじめに

地球進化の総合的解説において, 近年特に, 固体地球内部の物質移動と地球表層環境の変遷の密接な関連が明らかにされつつある。この成果は, 地震学的手法による地球内部構造の精密化と地球史全般を網羅する地質学的研究の発展の共同作業

として得られた (例えば, Fukao *et al.*, 1994 など)。従来の地球内部物理学は, 現在の地球内部の物理的特性の観測と室内実験による物性測定との対応を中心課題としてきた。この分野の中で高圧物性実験は, 相転移圧力, P-V-T 状態方程式, 弾性の性質などの基本的情報を与えてきた。これらの莫大に蓄積されたデータの質的向上と実験領

* 筑波大学地球科学系

** 筑波大学地球科学研究科

*** 東北大学理学研究科

* Geoscience Institute, University of Tsukuba

** Graduate School of Earth Science, University of Tsukuba

*** Graduate School of Science, Tohoku University

域の拡大の努力が続けられる一方で、地球進化史解明への貢献を強く意識して研究対象を選択するアプローチが加わった。こうして生まれた地球内部科学において、新たに高圧物性実験の対象となった課題は、地球史時間スケールを持つ物質輸送過程を支配する物性である。実験岩石学の拡張として、地球化学進化、すなわち、地球深部に想定される不均一性の形成史を制約する研究として、トレーサー元素の高圧相鉱物とマグマ間の分配関係が、検討されている (Ohtani *et al.*, 1995)。固体、部分溶融体の流動変形特性は、モデル数値計算に物性科学的根拠を与え、多様な制約の有機的な結合により地球内部ダイナミクスを総合的に実証するために不可欠である。唐戸 (2000) は、この分野の歴史的進展、特に固体レオロジーについて、主に自らの研究成果に基づいて議論している。

一方、高温高圧実験の独自の革命的技術改革として、放射光 X 線高圧実験システムが 1980 年代に導入された。強力な軌道放射光 X 線の利用による高温高圧その場観察実験によって、高圧物性データの飛躍的な質の改善と量的な増大が実現した。今日では、地球科学を含むすべての実験高圧科学において、放射光 X 線利用の計測による検証が不可欠となっている。

本稿は、放射光 X 線高温高圧その場観察実験のこれまでの経緯 (Ⅱ章)、これにより初めて直接測定が可能となった実験地球内部科学の新展開から、地球内部融体の粘性測定 (Ⅲ章)、固体相転移速度測定 (Ⅳ章) の 2 つを取り上げ、得られつつある最先端の研究経過を紹介し、近未来の展望を短く述べる (Ⅴ章)。

Ⅱ. 大型プレスによる放射光 X 線高温高圧その場観察実験

1980-1981 年に国内の実験高圧科学の主要メンバーにより、高エネルギー研究所 (現高エネルギー加速器研究機構) 放射光実験施設での X 線高温高圧その場観察実験の計画が立案され、導入する装置の検討が行われた。研究計画として、今日も継続的に行われている、高圧相の構造決定、熱力学的平衡線の決定、動的観察、状態方程式の決定な

どの課題が提案されている。その結果、放射光との組み合わせに適した装置として、(1) 六方押し型マルチアンビル (キュービック) 型装置と (2) ダイヤモンドアンビル装置が採用された。(1) の 500 トンプレスを中心とした実験システムは MAX80 と名付けられ、その後、国内、国外で建設された装置の原点として、最も有名な高圧 X 線装置となり、現在も稼働中である。(2) は、(1) に比較して発生する温度圧力範囲が広いという長所と、それらの均一条件が満たされる領域の回折原子数の不足という短所を併せ持った装置である。X 線計測 (イメージングプレート of の導入)、加熱 (レーザー加熱、外熱式) の改良による問題点の解決により、有効なデータを提出している (八木, 1999)。本稿では、これについては言及せず、筆者らが関わってきた (1) の装置を用いた地球物質に対する研究経緯をさらに詳しく紹介する。

1980 年代の MAX80 は、WC アンビルによるキュービック装置として、約 10 GPa までの圧力領域の実験に使用された。地球科学者による、 Fe_2SiO_4 の α - γ 転移境界の決定 (Yagi *et al.*, 1987)、Fe の α - γ 転移境界の決定 (Akimoto *et al.*, 1987)、 Ni_2SiO_4 の α - γ 転移速度の測定 (Rubie *et al.*, 1990) などの研究例は放射光 X 線その場観察実験の威力を十分に示した成果であり、MAX80 のコピー装置が複数の欧米の放射光施設に導入された事実が、その高い評価を実証している。

1989 年から、アンビル素材としての焼結ダイヤモンド複合体が実用化され、装置性能に 2 つの大きな進展がもたらされた。第一点は、高い圧縮強度により、キュービック装置の圧力発生限界が約 20 GPa まで拡大した (Utsumi *et al.*, 1992)。第二点は、焼結ダイヤモンド複合体の X 線透過性能により、キュービック装置の大きな変更を伴わずにアンビルを通過した回折 X 線計測を行える二段式マルチアンビルが実働し、約 20-30 GPa 領域が検討対象となった (Kato *et al.*, 1992; Irifune *et al.*, 1996)。また、無機材質研究所によって、高エネルギー研究所に 2 つ目のキュービックプレス装置 MAX 90 が設置、主に焼結ダイヤモンドアンビル利用実験に供され、実験時間の確保という点

での環境も大きく改善された。これによって、地球内部科学としての重要な課題であるオリビン (Mg, Fe)₂SiO₄ の α - β 転移 (約 15 GPa : Morishima *et al.*, 1994), ペロプスカイト相転移 (約 22 GPa) の直接的観察, 安定領域内での状態方程式計測が可能となった (Kato *et al.*, 1995; Funamori *et al.*, 1996)。

兵庫県西播磨に建設された第三世代大型放射光施設 SPring-8 において, 大型プレスによる放射光 X 線高温高压その場観察実験も第三世代を迎える (Utsumi *et al.*, 1998)。1500 トンキュービク装置 (SPEED 1500) は, アンビルを透過すること無く回折 X 線の計測を可能とする工夫が施され, 二段式マルチアンビル専用に設計された。プレスの大型化により, WC 素材のアンビルを使って比較的大きな圧力発生空間が確保され, 高温高压条件の安定性と制御が格段に進歩した (Irifune *et al.*, 1998)。これにより, 20 年来期待されていた上部マントルからマントル遷移層全域の条件下で精密な計測ができる装置がようやく準備された (口絵 3 参照)。この環境整備の結果, 国外も含めて飛躍的に多くの地球科学研究者が高圧 X 線実験に参入し, 現在 SPring-8 では共同利用実験採択率は 50% 以下であり, 採択された一課題に対して年間数日程度の実験時間しか配分されない状態である。また, さらに高圧, 地球深部下部マントル条件を目指した, 大型焼結ダイヤモンド複合体アンビルによる装置開発が継続している (伊藤, 2000 本号)。

III. 地球内部融体の粘性測定

粘性係数は, 融体移動の時間スケールを決定する基本的物性であり, 地球内部のマグマ移動, 流体移動を媒介した元素移動などの輸送過程の検討に必要な情報である。また, 融体中の長周期構造, 元素拡散に関連した物性科学的興味の対象でもある。しかし, その圧力変化, 特に数 GPa を越える圧力では, 手段と測定可能な粘性値の制約からデータは非常に限られていた。

放射光 X 線を高压装置内部に透過させ, 吸収コントラストを可視化し, 試料融体中を落下する金

属球速度のその場観察測定によって粘性係数を決定する落球その場観察法が, Kanzaki *et al.* (1987) によって実用化された。以降, 天然および合成単純系のケイ酸塩や炭酸塩の融体粘性の検討が散発的に行われてきた (Dobson *et al.*, 1996 など)。

SPring-8 の SPEED 1500 においては, 実験開始以来, この方法による融体粘性の決定を中心課題の一つとして採用した。粘性測定の精度向上は, 落下距離の拡大とセル中の均一温度の実現が有効であり, 大容量大型高压装置の利点を活用できる点が, この計画の高い評価につながっている。

Fe-FeS 融体は, 地球外核の主要成分であり, 粘性に対する温度圧力効果の評価は, 中心核形成過程および地磁気発生機構の研究に重大な制約を与える。しかし高压下での直接測定例は, 非常に信憑性の低い状態であった。筆者らのグループは, 960–1650°C, 1.5–6.9 GPa の条件での測定を行った (Terasaki *et al.*, submitted)。当初の実験では, 昇温過程でマーカーである Pt (Au) 球が不規則な落下運動を示した。不規則運動中の試料を凍結回収し顕微鏡観察の結果, 融解カイネティクスの効果による部分溶融状態であることが明らかになった。この問題の解決のため, 金属球を, Fe-FeS 試料上部のケイ酸塩層に埋め込み, 試料の融解に必要な時間を固体ケイ酸中に保持する手法が開発された。融点の異なるケイ酸塩組成の選択により, 落球実験温度の制御も可能となった。得られた粘性係数は, 実験範囲で 10^{-2} PaS 程度の値を持つことが明らかになった。実験温度圧力条件拡大のためには, 約 1 mm の距離の落下時間が数 100 mS であるため, 計測システムを高い実験精度を保証する高速画像データ収集に対応させることが課題である。

IV. 固体相転移速度の測定

地球内部のマントル対流運動の中で, 中央海嶺やホットスポットの火成活動をもたらす高温の上昇流 (プルーム) と, スラブの沈み込みによる低温の下降流が成層構造の物質交換素過程である。上部マントルとマントル遷移層間の境界は, 主成

分鉱物であるオリビンの α - β 転移、マントル遷移層と下部マントル間の境界は、主要ケイ酸塩のペロプスカイト相形成反応に対応する。従って、これらの相転移の物質輸送に対する影響の評価は極めて重要な課題である。特に、沈み込むスラブ内部での相転移は、島弧マグマ活動、低温下の準安定相の存在、超深発地震発生機構など広範な問題に関連している (Sung and Burns, 1976 など)。

放射光 X 線その場観察実験は、この課題について相転移速度の直接的連続的計測を行う唯一の方法である。また、標準物質の状態方程式に基づく実験圧力の決定により、相転移境界近傍の精密な圧力制御が可能である。Rubie *et al.* (1990) は、MAX80 を使ってアナログ物質である Ni_2SiO_4 の α - γ 転移速度の計測を行った。有用な測定結果を得るためには、実際の地球物質に対する計測と実験条件における相転移機構が、地球内部での条件と同一であることを証明する必要がある。オリビンの α - β 相転移は、試料凍結回収法による単結晶・多結晶の転移過程に対する電子顕微鏡観察から、粒界からの核形成・成長モデルが有効であることが示された (Guyot *et al.*, 1991; Brearley *et al.*, 1992; Fujino and Irifune, 1992; Kubo *et al.*, 1998a, b)。従って、細粒多結晶を用いる X 線その場観察で測定される相転移速度は、 β 相の成長速度を反映する。一段式焼結ダイヤモンドの MAX80 によって、決定した成長速度は 875–900 °C の温度で、過剰圧 0.5–2.5 GPa の条件で 10^{-9} から 10^{-10} m/S の値であることがわかった (Kubo *et al.*, 1998b)。この値から低温側への外挿により、スラブ中の温度が 600–700 °C 以下で静水圧条件が実現すれば、準安定 α 相が 400 km をはるかに越えて、600 km 以上の深さまで達する可能性が示唆される。さらに、粒界に生じる β 相に対する応力集中が転移を阻害する効果を与えるため (Kubo *et al.*, 1998a)、低温の厚いスラブ中では、準安定オリビン相がマントル遷移層および下部マントル境界で特異な役割を果たすことが考えられる。

下部マントルの主要鉱物のペロプスカイト相は、 MgSiO_3 を主成分として、Fe, Al, Ca など多様

な元素を取り込む複雑な固溶体である。従って、ペロプスカイト相生成反応速度の検討には、ポストスピネル転移、ガーネット-ペロプスカイト転移などの鉱物単位での基本的相転移機構とより広い領域の元素拡散過程を総合的に研究する必要がある。ポストスピネル転移は、スピネルからペロプスカイト相とペリクレスの二相への分解反応であり、転移に伴う細粒化とそのマントルダイナミクスに対する意義が示唆されている (Ito and Sato, 1991)。ガーネット-ペロプスカイト転移の研究は、より高い 30 GPa 以上の圧力条件を必要とするため、技術開発を含めたこれからの課題である。ペロプスカイト相の拡散については、Si の同位体拡散係数の決定 (Yamazaki *et al.*, 2000) が唯一の研究例である。

Mg_2SiO_4 のポストスピネル転移に対する放射光 X 線その場観察実験は、二段式焼結ダイヤモンドマルチアンビルの MAX 90, SPEED 1500 で行われた (Kubo *et al.*, 2000)。スピネルを出発物質とする 850–1200 °C, 21–28 GPa の実験で、10% の転移進行に必要な時間の温度依存性および相転移の成長速度が得られた。それによるとスラブ中の低温下で相転移が起こるには、成長は速いが核生成が遅いために、過剰圧が 1 GPa 以上必要であることが明らかになった。また、転移の初期段階において、中間生成物として MgSiO_3 イルメナイトとペリクレス、スティショバイトとペリクレスの組み合わせの集合体が観察された。これらの中間生成物の生成は、実験条件下での各高压相鉱物の核形成速度を反映する。急冷凍結回収試料中には、これら中間生成物および安定鉱物組み合わせであるペロプスカイトとペリクレス集合体は、出発物質であるスピネルとトポタキシーを持ったユウティクトイド組織が観察された。実際のスラブ内では、これら中間生成物の複雑な核形成過程がポストスピネル転移速度に重要な影響を与えていると考えられるため、転移に伴う応力分布の変化を含めて、現在、解析を進めている。

V. 結 言

実験地球内部科学は、高压下における地球物質

の静的性質（結晶構造，相転移圧力，状態方程式）から，輸送過程に関わる動的性質（粘性，相転移速度）へ対象を拡大した。放射光 X 線その場観察実験は，これらの解明に有効，不可欠な研究手段である。本稿で述べた融体粘性測定，相転移速度測定に加えて，X 線イメージングによる固体，部分溶融体の変形，元素拡散などの輸送物性の測定への応用が可能であり，装置開発を含めた計画が進行中である。

文 献

- Akimoto, S., Suzuki, T., Yagi, T. and Shimomura, O. (1987): Phase diagram of iron determined by high-pressure/temperature X-ray diffraction using synchrotron radiation. *In* Manghnani, M.H. and Syono, Y. eds: *High pressure research in mineral physics*. TERRAPUB, Tokyo, 149-154.
- Brearley, A.J., Rubie, D.C. and Ito, E. (1992): Mechanism of the transformations between the α , β , and γ polymorphs of Mg_2SiO_4 at 15 GPa. *Phys. Chem. Minerals*, **18**, 343-358.
- Dobson, D.P., Jones, A.P., Rabe, R., Sekine, T., Kurita, K., Taniguchi, T., Kondo, T., Kato, T., Shimomura, O. and Urakawa, S. (1996): In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **143**, 207-215.
- Fujino, K. and Irifune, T. (1992): TEM studies on the olivine to modified spinel transformation in Mg_2SiO_4 . *In* Syono, Y. and Manghnani, M.H. eds.: *High pressure research in mineral physics: Application to earth and planetary sciences*. TERRAPUB, Tokyo, 237-244.
- Fukao, Y., Maruyama, S., Obayashi, M. and Inoue, H. (1994): Geologic implications of the whole mantle P-wave tomography. *J. Geol. Soc. Japan*, **100**, 4-23.
- Funamori, N., Yagi, T., Utsumi, W., Kondo, T., Uchida, T., Funamori, M. (1996): Thermoelastic properties of MgSiO_3 perovskite determined by in situ X-ray observations up to 30 GPa and 2000K. *J. Geophys. Res.*, **101**, 8257-8269.
- Guyot, F., Gwamnesia, G.D. and Liebermann, R.C. (1991): An olivine to beta phase transformation mechanism in Mg_2SiO_4 . *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 89-92.
- Irifune, T., Kuroda, K., Funamori, N., Uchida, T., Yagi, T., Inoue, T. and Miyajima, N. (1996): Amorphization of serpentine at high pressure and high temperature. *Science*, **272**, 1468-1470.
- Irifune, T., Nishiyama, N., Kuroda, K., Inoue, T., Isshiki, M., Utsumi, W., Funakoshi, K., Urakawa, S., Uchida, T., Katsura, T. and Ohtaka, O. (1998): The postspinel phase boundary in Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray diffraction. *Science*, **279**, 1698-1700.
- 伊藤英司 (2000): 焼結ダイヤモンドと下部マントル科学. 地学雑誌, **109**, 859-867.
- Ito, E. and Sato, H. (1991): Aseismicity in the lower mantle by superplasticity of the descending slab. *Nature*, **351**, 140-141.
- Kanzaki, M., Kurita, K., Fujii, T., Kato, T., Simomura, O. and Akimoto, S. (1987): A new technique to measure the viscosity of silicate melts at high pressure. *In* Manghnani, M.H. and Syono, Y. eds: *High pressure research in mineral physics*. TERRAPUB, Tokyo, 195-200.
- 唐戸俊一郎 (2000): レオロジーと地球科学. 東京大学出版会, 251p.
- Kato, T., Ohtani, E., Kamaya, N., Shimomura, O. and Kikegawa, T. (1992): Double-stage multi-anvil system with a sintered diamond anvil for X-ray diffraction experiment at high pressures and temperatures. *In* Syono, Y. and Manghnani, M.H. eds.: *High pressure research in mineral physics: Application to earth and planetary sciences*. TERRAPUB, Tokyo, 33-36.
- Kato, T., Ohtani, E., Morishima, H., Yamazaki, D., Suzuki, A., Suto, M., Kubo, T., Kikegawa, T. and Shimomura, O. (1995): In situ X ray observation of high pressure phase transitions of MgSiO_3 and thermal expansion of MgSiO_3 perovskite at 25 GPa by double-stage multianvil system. *J. Geophys. Res.*, **100**, 20475-20481.
- Kubo, T., Ohtani, E., Kato, T., Shinmei, T. and Fujino, K. (1998a): Experimental investigation of the α - β transformation of San Carlos olivine single crystal. *Phys. Chem. Minerals*, **26**, 1-6.
- Kubo, T., Ohtani, E., Kato, T., Morishima, H., Yamazaki, D., Suzuki, A., Mibe, K., Kikegawa, T. and Shimomura, O. (1998b): An in situ X ray diffraction study of the α - β transformation kinetics of Mg_2SiO_4 . *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 695-698.
- Kubo, T., Ohtani, E., Kato, T., Urakawa, S., Suzuki, A., Kanbe, Y., Funakoshi, K., Utsumi, W. and Fujino, K. (2000): Formation of metastable assemblages and mechanisms of the grain-size reduction in the postspinel transformation of Mg_2SiO_4 . *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 807-810.
- Morishima, H., Kato, T., Suto, M., Ohtani, E.,

- Urakawa, S., Utsumi, W., Shimomura, O. and Kikegawa, T. (1994): The phase boundary between α - and β - Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray observation. *Science*, **265**, 1202-1203.
- Ohtani, E., Yurimoto, H., Segawa, T. and Kato, T. (1995): Element partitioning between MgSiO_3 perovskite, magma, and molten iron: Constraints for the earliest processes of the Earth-Moon system. In Yukutake, T. ed.: *The earth's central part: Its structure and dynamics*. TERRAPUB, Tokyo, 287-300.
- Rubie, D.C., Tsuchida, T., Yagi, T., Utsumi, W., Kikegawa, T., Shimomura, O. and Brearley, A.J. (1990): An in situ X ray diffraction study of the kinetics of Ni_2SiO_2 olivine-spinel transformation. *J. Geophys. Res.*, **95**, 15829-15844.
- Sung, C.M. and Burns, R.G. (1976): Kinetics of high pressure phase transformations: Implications to the evolution of olivine-spinel transition in the downgoing lithosphere and its consequences on the dynamics of the mantle. *Tectonophysics*, **31**, 1-32.
- Terasaki, H., Kato, T., Urakawa, S., Funakoshi, K., Suzuki, A., Okada, T., Maeda, M., Sato, J., Kubo, T. and Kasai, S. (2000): The effect of temperature, pressure, and sulfur content on viscosity of the Fe-FeS melt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, submitted.
- 八木健彦 (1999): 超高压高温下の粉末 X 線構造解析. 日本結晶学会誌, **41**, 3-10.
- Yagi, T., Shimomura, O., Yamaoka, S., Takemura, K. and Akimoto, S. (1987): In situ observation of the olivine-spinel phase transformation in Fe_2SiO_4 using synchrotron radiation. *J. Geophys. Res.*, **92**, 6207-6213.
- Yamazaki, D., Kato, T., Yurimoto, H., Ohtani, E. and Toriumi, M. (2000): Silicon self-diffusion in MgSiO_3 perovskite at 25 GPa. *Phys. Earth Planet. Interi.*, **119**, 299-309.
- Utsumi, W., Yagi, T., Leinenweber, K., Shimomura, O. and Taniguchi, T. (1992): High pressure and high temperature generation using sintered diamond anvils. In Syono, Y. and Manghnani, M.H. eds: *High pressure research in mineral physics: Application to earth and planetary sciences*. TERRAPUB, Tokyo, 37-42.
- Utsumi, W., Funakoshi, K., Urakawa, S., Yamakata, M., Tsuji, K., Konishi, H. and Shimomura, O. (1998): SPring-8 beamlines for high pressure science with multi-anvil apparatus. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 1484-1486.

(2000 年 8 月 18 日受付, 2000 年 10 月 16 日受理)