超高压高温実験に関する最近の知見

秋 本 俊 一*

Recent Advances in High-Pressure and High-Temperature Experiments : Applications in Earth Sciences

Syun-iti AKIMOTO

I. はじめに

宇宙技術の進歩によって、月面岩石の採集や、火星・金星表面の観察が可能な時代になっても、人類が地球に穿った穴の深さはたかだか10kmである。半径6,370kmの地球の内部はその容積の99%が人類にとって未踏の領域である。未踏ではあっても、現代の固体地球科学は、超高压高温下の物性実験を仲介にして、地球深部構成物質に関してかなり精細な知見を得ている。ここでは、地球のマントルと核を対象に最近の知見を紹介したい。

第1図に地球内部の圧力を深さの関数として示した。図からマントルを対象にした室内実験には1万気圧（ほぼ1Gpa=10kbar）から100万気圧の圧力領域を実現できる装置が必要であり、地球核と同等の圧力領域の実験には少くとも100万気圧を発生できる装置が必要ながことが理解されよう。超高压発生の手段は、(a)機械的圧縮による静的手法と、(b)高速飛翔体の衝突や爆発現象による衝撃波の利用に大別されるが、圧力温度の精密な制御には機械的圧縮が適しており、地学指向の超高压実験室では静的手法が一般的である。

機械的圧縮によって超高压を発生させる際には、被加圧体を硬い材料で圧縮することになる。被加圧体

第1図 地球内部の圧力と実験室で得られる圧力との対比

* 東京大学物性研究所 Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

を閉じこめる高压容器の材質は、圧縮強度が高く、また高压下でも変形しない硬い材料であることが望ましい。ダイヤモンドはこの目的に最適の材料であり、実際静的手法で100万気圧以上の圧力を実現しているのは、第2図に原理を示したダイヤモンド・アンビルと称する単純な装置である。筆者の研究室ではダイヤモンド・アンビル装置を用いて室温で最高圧力160万気圧に到達している。ダイヤモンドは可視光、X線に透明であるため、ダイヤモンド・アンビル装置を使用して、超高压下の光吸収実験や顕微鏡下の直接観察、

X線回折実験が可能であり、今や超高压下の物性実験には不可欠の道具となっている。ただし、(a)加圧できる試料の量が μg と極微量であること、(b)高温で使用した際、試料部の温度分布や温度測定に難点のあること等、地球科学的な応用には限界があることも否定できない。

試料空間をできるだけ大きく、また発生圧力をできるだけ高くというのが、超高压研究者の理想である。しかし、これを両立させるのは實際上困難であり、前述のダイヤモンド・アンビル装置は、試料空間を極端に小さくして、圧力値の向上をねらった極限の装置といえよう。一方、上記2つの要請をほどほどに満足している装置が多面体アンビル装置であり、特に高い圧力を発生させたい場合には、その多段化が試みられている。第3図に、現在筆者の研究室で使用している斜面駆動式キュービク・アンビル装置を示す。この装置はもともと東芝総研と石川島播磨重工の共同開発で完成したものであるが、(i)すぐれた操作性、(ii)圧力発生再現性の良好さ、(iii)高精度の温度制御、圧力制御に特徴があり、わが国が世界

第2図 ダイヤモンド・アンビルの原理図

第3図 (a) 斜面駆動式キュービク・アンビル装置の中心部 3つのアンビルが見える。

第3図 (b) キュービック・オクタヘドラル・アンビル装置
一段のキュービック・アンビル装置には(a)の装置が利用できる。

以下には、これらの最先端技術を駆使して地球深部に関してどんな知見が最近得られているかを明らかにしたい。

II. マントル遷移層の実態

地球のマントルを伝わる地震波の速さは深さとともに増加するが、地下400kmから800kmにかけて増加の割合が著しく増加することが知られている。地震波P波の深さ分布のモデルを第4図に示した。図には深さ400km付近、670km付近に階段状の速度増が見られ、また500km付近にも小さな不連続が見られる。この地震波の速さの急増域は、上部マントルが下部マントルに遷移する領域として遷移層の名称と呼ばれ、古くは、1930年代からその成因が論じられてきた。1950年代末以来、マントルを構成する主要珪酸

第4図 マントルにおける地震波(P波)の速さの深さに対する分布

に誇れる超高压発生装置である。物性研究所では、3種類の形状の焼結タングステン・カーバイド製アンビルをそなえて、 50cm^3 から 2cm^3 の容積の立方体試料容器に7~80kbarの圧力を発生している。さらに高い圧力領域(100~300kbar)の実験は、第3図のキュービック・アンビル系を初段加圧機構とし、立方体の試料部に正八面体の試料容器を圧縮する第2段の加圧機構を組みこむことによって実現される(第3図b参照)。この機構はもともと大阪大学基礎工学部で開発されたものであるが、比較的大容積の試料に $1,000^\circ\text{C}$ をこえる高温で100kbar以上の超高压力を発生させる機構としてもっともすぐれたものである。現在、物性研究所では、容積 0.24cm^3 の正八面体(一稜の長さ8mm)に最高140kbar程度までの超高压力を発生している。正八面体の稜の長さを半分にするれば300kbar近い超高压力の発生が可能である。

塩鉱物を対象にしておこなわれてきた超高压高温相平衡実験は、最近にいたって、ようやくこの問題に決着をつけたかに見える。

ダイヤモンドの原岩であるキンバレー岩中の捕獲岩の研究から、上部マントル岩石の構成鉱物は量の多い順にカンラン石($\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$; 輝石, ($\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ 斜方輝石と($\text{Ca, Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 系単斜輝石; ザクロ石($\text{Mg,Fe,Ca})_3(\text{Al,Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ と考えられている。以下述べるように、これらの鉱物の超高压下の挙動から遷移層の実態をうかがうことができる。

カンラン石の高压相

第5図には、筆者の研究室で数年がかりでつくられた Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 二成分系の高温高压相平衡図を示す(図には実験点を省略して相の境界を示す境界曲線だけが示されている)。図示された境界線は 800°C 、 $1,000^\circ\text{C}$ 、 $1,200^\circ\text{C}$ における相平衡図の等温断面である。高温における圧力決定精度にまだ多少の不確定性があるため、図では130kbar以上の圧力値を多少高く見積りすぎているくらいがあるが、マンツルのカラン石〔組成は $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ 〕が高压下で β 相、スピネル相(γ 相と略記)の順に相転移することは明瞭である。ここに出現した β 相の構造は変型スピネル構造と呼ばれ、 γ 相と類縁の構造である。 β 、 γ 相の密度はカンラン石相(α 相)にくらべて、それぞれ約8%、10%大きく、また、カンラン石→スピネル転移にともなう地震波の速さは10数パーセント増加することも知られている。第5図はさらに、マンツルのカラン石の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が $1,400^\circ\text{C}$ 程度の温度では400km付近の深さでおこなうことを示しており、第4図の400km付近の地震波速度の急増は $\alpha \rightarrow \beta$ 転移として矛盾なく説明できる。さらに細かい議論を展開すれば、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移を第4図の550km付近の小不連続の原因として考えることも許されるであろう。

カンラン石が高压下で転移してでき

たスピネル相も圧力に関して決して最終的に安定な相ではない。近年、カーネギー研究所 Geophysical Laboratory や岡山大学温泉研究所でおこなわれた実験によれば、 $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ スピネルは220~260kbar領域で $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ ペロフスカイトと岩塩構造の $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ に分解することが知られている。ペロフスカイトの生成が第4図の深さ670kmの地震波速度の急増に深く関わっていることは明らかである。

輝石、ザクロ石の高压相

上部マンツル構成鉱物として、カンラン石に次いで重要な鉱物は輝石とザクロ石である。輝石とザクロ石とは化学組成も結晶構造も一見まったく別種の鉱物であり、その間には類縁関係はないかに見える。しかし、地殻の岩石中にアルミナス・エンスタタイトの存在が知られていることが示すように、自然界では $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}$ の置換反応が MgSiO_3 輝石と $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ザクロ石の間におけると考えられる $[\text{MgSiO}_3]$ を4分子とって、 $\text{Mg}_3(\text{MgSi})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ と書けば、輝石とザクロ石の化学組成が類縁関係にあることは

第5図 Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系のカンラン石-変型スピネル-スピネル転移に対する状態図、 800°C 、 1000°C 、 1200°C の等温断面の合成図

第6図 $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系の高圧高温状態図
1000°C, 1200°Cの等温断面の合成図

増加することを示している。逆にこの関係を使用して、地球深部由来岩石（ザクロ石かんらん岩あるいはエクロジャイト）中のザクロ石の化学組成を精密にきめれば、その岩石の生成した深さを決定することも可能になる。実際、ダイヤモンドの原岩であるキンバレー岩中に含まれるザクロ石の化学組成をX線マイクロ・アナライザを使用して精密に決定したところ、Siの原子数が有意に3より大きくなると報告されており（東北大学・理・岩鉱教室 青木謙一郎私信）、第6図の地質温度計としての有効性は証明されている。

輝石やザクロ石の超高压下の挙動を議論する際に、第6図はあまりにも単純化された系であり、実際には Fe^{2+} や Ca^{2+} の影響も考慮しなければならない。実験の結果によれば、 Fe^{2+} の固溶は転移圧を下げ、 Ca^{2+} の固溶は転移圧を上昇させる。したがって、第6図は単純な系ではあっても、地球深部を議論する際にかなり良い近似となる。第6図に示された圧力よりもさらに高い圧力領域では、輝石成分を吸収して生成した複雑な化学組成のザクロ石構造固溶体は、順次イルメナイト構造、ペロフスカイト構造に転移することが定性的に確立されている。深さ670kmの地震波速度不連続にこのペロフスカイト構造固溶体の生成が関与していることは間違いのないであろう。珪酸塩ペロフスカイトは、さきに $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ カンラン石の超高压相としても生成することを示したので、実際の地球深部下部マントルに存在するペロフスカイト

明瞭であろう。アルミナス・エンスタタイトの存在は輝石に少量のパイロープ・ザクロ石が固溶したとして解釈されるが、マントル深部に対応する超高压力領域ではこの固溶関係はどうなるであろうか。

第6図に輝石-ザクロ石系の相平衡図の代表として MgSiO_3 - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系の超高压下の挙動を示した。図から得られる情報でもっとも重要なことは (i) アルミナス・エンスタタイトに代表される輝石中へのザクロ石の固溶量は圧力の上昇とともに減少すること、(ii) これと対照的に超高压高温下ではザクロ石中に輝石成分が固溶して複雑な化学組成のザクロ石固溶体が生成すること、である。図の縦軸の圧力値を深さに換算すると、地球内部で輝石が消失する深さはほぼ500~600kmになり、これは第4図の地震波速度の最小不連続とも対応している。

第6図はまた、ザクロ石中への輝石の固溶量の増加は、60kbar以上で著しくなることを示している。圧力60kbarは深さでは百数十kmに対応するので、第6図の関係は、地球深部由来のザクロ石中のSiの原子数が、 $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ の置換反応によって、化学量論的な原子数3よりわずかながら

の化学組成はきわめて複雑なものとなることが予測される。

以上は上部マントル構成鉱物の高压相転移実験にもとづいたマントル遷移層に存在可能な高压相鉱物のモデルであるが、近年これらの高压鉱物の弾性定数が直接あるいは間接に決定されるようになり、第4図の地震波速度の深さ分布と対比する際に、各高压鉱物の量比まで議論できるようになってきた。その結果、マントルを上部マントルから下部マントルまで一様な化学組成と考えるにはかなりの困難が生じ、深さ400km, 670kmの不連続は相境界であると同時に、化学組成の境界でもあると考えた方が都合が良いとの説が有力になりつつある。具体的には、マントル遷移層の地震波速度を定量的に説明するには、従来のパイロライト・マントル・モデル（カンラン石57重量%, 斜方輝石17%, ザクロ石14%, 単斜輝石12%）よりもピクライトのエクログジャイト（単斜輝石44%, ザクロ石37%, カンラン石16%, 斜方輝石3%）モデルの方が都合が良いとの指摘がある。

III. 地球核—水素固溶の可能性—

地球核は固体の内核と流体の外核から成り、そのいずれもが主としてFeから構成されているというのが定説である。第7図には地震波の伝播速度の解析から得られる地球核の密度に関する情報を、Fe融体の衝撃波加圧実験の結果と対比して示した。図からマントルと外核の境界では、地球核の密度は純Fe融体より9.2%小さく、外核—内核の境界で8.5%小さいことがわかる。外核の密度が純Feより小さいことの原因は、従来、Fe中に軽い元素、たとえばO, S, Siなどが溶けているためであるとするのが有力であった。以下の議論は、水素こそFeの密度を減らすのに最適の元素であり、しかも地球創成時の状況を考慮すると必然的に地球核には水素が固溶するとの新説である。

水素はもっとも軽い元素であり、しかも宇宙にもっとも豊富に存在する元素であるため、これまでもFe中への水素の固溶を考えた研究者があったが、高温高压下のFe-H系について信頼できる実験が欠落していたため、あまり積極的な支持は得られていなかった。実際、鉄中に水素は殆んど溶けないというのが常識であり、室温で1気圧のH₂ガス中で固溶度、 $\alpha = [\text{H}]/[\text{Fe}]$ は 1×10^{-5} 程度と報告されている。

第7図 地球外核の密度、“観測値”として示した曲線は地震波の速度を解析して得られた一つのモデル

しかし、ごく最近、高温高压下では鉄中に多量の水素が固溶することが実験的に確認された。すなわち、ソ連の科学アカデミー固体物理研究所のグループは水素圧67kbar, 250°Cで ϵ Fe (六方最密構造) に水素が濃度 $[H]/[Fe]=0.80$ まで溶けることを見出し、また、物性研究所では高温高压下のX線回折実験により30kbar, 700°Cで α Fe (体心立方構造) に濃度0.13の水素が固溶することを見出した。この大量固溶はFe-H固溶体と平衡する液体水素の化学ポテンシャルが高压下で急激に高くなるとして理論的にも説明可能である。

Fe中に水素が固溶すると、水素は侵入元素としてFe格子の間に入り、格子を膨張させ、密度を減少させる。いま、Feの水素化物FeH_xの密度を $\rho(x)$ 、純Feの密度を $\rho(0)$ と書けば、 $\rho(x)/\rho(0)$ の値は

$$\rho(x)/\rho(0) = (1+x\Delta V_H/\Omega_0)^{-1} \quad (1)$$

で近似することができる。ここで、 x は水素濃度、 ΔV_H は水素一原子が固溶したことによる体積増加、 Ω_0 は純Feの原子体積である。 ΔV_H に $3.0\text{\AA}^3/\text{atom}$ 、 Ω_0 に $11.7\text{\AA}^3$ の実測値をいれれば、FeH_xの密度について $\rho(x)/\rho(0)=1/(1+0.25x)$ なる式が得られる。さらに地球核に相当する超高压下で問題になる密度に対する圧縮の効果まで考慮すると、マントル-外核境界近傍でFeH_xの存在によって誘起される密度減少は $\Delta\rho/\rho=0.19x(1+0.19x)$ と書くことができる。この式から、もし外核の密度不足がすべて鉄中へ水素の固溶によってまかなわれるとすると、その濃度はFeH_{0.52}ともとめることができる。

現実の地球で核中に水素を固溶させるには、Feと高压水素の反応より、FeとH₂Oとの反応の方が重要であり、核中の水素の起原は地球の始源物質中の含水珪酸塩鉱物(具体的には蛇紋石など)のH₂Oを求めるのが自然であろう。ここでは、地球の始源物質としてエンスタタイト・コンドライト¹⁾を想定し、実際にFe-エンスタタイト(MgSiO₃)-H₂O系で高温高压下でFeの水素化物が生成することを実証した実験結果を述べよう。

第1表にその結果をまとめて示した。表には、Fe+エンスタタイト(MgSiO₃)をH₂Oなしの条件で高温高压処理した場合には、何の変化もおこらないことを示している。一方、Fe+エンスタタイト(MgSiO₃)の系にH₂Oが加わると、約50kbar, 1,200°Cという条件でカンラン石が輝石に加えて実験生成物に認められるようになったことを示している。また、このカンラン石にはFe²⁺が固溶していることが確認されたことも重要な情報である。実験生成物中のカンラン石の存在は、高温高压下で以下の反応がおこったことを示唆している。

すなわち、反応生成物に(Mg, Fe)₂SiO₄カンラン石の確認は、(2)式の反応が“Wet”条件でおこったことを意味する。第1表の反応生成物にFeHxがみとめられずにFeしか認められないのは、水素の拡散が早いので、高温高压下ではFeHxであっても圧力を除去するとただちに水素が逸散し、Feにもどってしまうと考えれば充分説明可能である。

ここで考えられた反応で生成したFeHxは実際の地球では密度が大きいため重力で沈降し原始地球の中心に集積して核をつくることになる。そして上部にカンラン石と輝石からなるマントルを残すことにな

第1表 Fe-MgSiO₃-H₂O系の高温高压実験の結果

出発物質	温度	圧力	時間	生成物
5 Fe + 3 En	1100°C	51 kbar	60 min	Fe + En
5 Fe + 3 En + Water	1000°C	51 kbar	60 min	Ol + Fe + Px
5 Fe + 2.14En + 0.86 (Br + SA)	1100°C	52 kbar	60 min	Ol + Fe + Px

En: エンスタタイト (MgSiO₃ 輝石), Br: ブルーサイト (Mg(OH)₂), SA: 珪酸 (SiO₂・xH₂O),

Ol: 鉄を含んだカンラン石, Px: 鉄を含んだ輝石

る。Fe, エンスタタイト, H_2O の反応が地球の集積過程で実現するための条件があまりきびしいものではないことにも注目する必要がある。Fe の水素化物の核をつくるのに、現在の核の圧力条件（すなわち 100 万気圧領域）は必ずしも必要でないことに注意されたい。原始地球でエンスタタイト・コンドライト的な始源物質が集積する過程で、表面から百数十 km 以深の条件で、第 1 表に示したモデル反応が進行し、核とマントルの分離がはじまると考えてよいであろう。FeHx の地球核をつくるためには、始源物質に H_2O が 1~2% 存在することが必要であり、また、その H_2O が集積の過程で地球外に逸散しないことが必要である。現在の地球には広大な海が存在していることを考えれば、核とマントルの分離がおこった時期に H_2O が存在していたと考えてもおかしくないであろう。 H_2O の存在が認められるならば、必然的に地球核には水素が固溶するというのが、ここに述べた筋書きの重要な結論である。

注

- 1) エンスタタイト・コンドライトは極めて還元的な状態を示し、従来、 H_2O の存在は疑問視されていたが、最近、中国に落下した隕石から大量の含水珪酸塩が検出されたとの報告がある。

文 献

秋本俊一 (1978) : 超高压高温実験と地球深部物質. 岩波講座“地球科学” 2 巻, 岩波書店, p. 157-243.

—— (1982) : 実験室の中の地球. “地球の物理”, 現代の地球観, 第 6 章, 丸善, p. 139-169.

深井 有 (1984) : 地球創成における鉄—水反応の役割. 科学, 54, 36-42.

SUZUKI, T., AKIMOTO, S. and FUKAI, Y. (1984) : The System Iron-Enstatite-Water at High Pressures and Temperatures — Formation of Iron Hydride and Some Geophysical Implications. *Phys. Earth Planet. Interiors*, (in press).