焼結ダイヤモンドと地球内部科学

Sintered Diamond and Research of the Earth's Interior

伊藤 英司 久保 敦

Eiji ITO Atsushi KUBO

The maximum attainable pressure in a Kawai-type of high-pressure apparatus (KHA) is limited to about 27 GPa when using tungsten carbide (WC) as the anvil material. Recently a remarkable innovation has been made for the KHA by adopting sintered diamond (SD) as the anvil material. So far pressures up to 50 GPa have been confirmed in SD anvil assemblies without any reduction of the specimen volume. Therefore, phase equilibrium and melting experiments of Earth materials have been extended to conditions deep into the lower mantle. The results will substantially advance our understanding of the structure of the lower mantle and the state of the Earth early in its history.

[*sintered diamond, Kawai-type of high-pressure apparatus, phase equilibria, melting experiment, high-pressure and high-temperature in situ X-ray observations, the lower mantle*]

1. はじめに

半径 6400 km の固体地球は深さ 2890 km を境に上方の岩石質のマントルと下方の鉄を主成分とする核に大別される。マントルは深さ 410 km と 660 km に存在する地震波速度不連続によって上部マントル、遷移層および下部マントルに分けられている。核はほとんど液相から成るが、中心には半径 1200 km の内核と呼ばれる固体の部分が存在する。このような地球内部には圧力 360 GPa, 温度数 1000 K におよぶ超高压高温の世界が表層から中心に向かって広がっている。地球内部に関する知見は主に地震学によってもたらされて来た。この方面の進歩も著しく、地震波速度の 3 次元分布が高分解能で決定されてマントルの中の大規模な物質移動の様子が明らかにされるとともに、地表に現れた地質現象と深部構造との関連まで議論されるようになった。高圧地球科学の役割は地球内部に相当する条件のもとで、構成物質の変化・反応、物性などを決定して地震学的情報を物質科学的に読み取り、構造、状態の解明を行うとともに、地質学的タイムスケールで躍動を続ける地球の姿を明らかにすることである。

高圧地球科学の端緒は Ringwood (1958)[1]によるガードル装置を用いたスピネル型 Fe_2SiO_4 の合成によってもたらされたといえるだろう。以後、我々の

地球内部の認識は高压装置の進歩とともに深まってきた。火山活動と地殻の形成の研究においてピストンシリンダー装置は不可欠の実験手段であり、地表下 410 km と 660 km に存在する地震波速度不連続の解明はそれぞれテトラヘドラルアンビル装置と 6-8 式多数アンビル装置 (Kawai-type high-pressure apparatus, KHA[2])を中心に行われた。また、下部マントルの主要構成物質とされている珪酸塩ペロフスカイトの最初の合成はダイヤモンドアンビルセル (DAC)にレーザー加熱を組み合わせることによってなされた。この様に強い実験手法依存性を持つ高压地球科学において、互いに相補的な特徴を持つ KHA と DAC は 1970 年頃から開発が進められその進歩に大きく貢献してきた。しかし、30 年を経て後者が周辺機器の発達ともあいまって魅力的な情報を提供し続けているのに比べ、最近の前者の貢献はかつての勢いを失った感が否めない。その大きな理由はアンビル材として用いられているタングステンカーバイド(WC)の強度的制約から KHA の最高発生圧力が 27 GPa 程度に限られることである。しかし近年、焼結ダイヤモンド(SD)がアンビルとして使用可能になり、KHA の優れた特徴である静水圧性、大きな試料体積を犠牲にすることなく DAC 並みの圧力発生をねらう可能性が開けた。本稿では著者等の経験を中心に SD による高压高温実験の状況を概説する。

〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827 岡山大学固体地球研究センター

Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, 827 Yamada, Misasa-cho, Tottori 682-0193

eiito@misasa.okayama-u.ac.jp

2. 焼結ダイヤモンドによる圧力発生

SD は細粒のダイヤモンドにコバルトをバインダーとして混合し液相焼結したもので、作製には基本的にはダイヤモンドが安定となる高压高温条件が必要になる。このため SD は当初セラミックス加工用のバイトなど小型の品物に限られていたが、最近では石油ビット掘削用バイトや線引きダイス用素材として直径 25 mm, 長さ 20 mm 程度以上のものまで出現して KHA のアンビルとしても十分なサイズのものが見られるようになった。この他に SiC をバインダーとした SD もある。これは前者より強度は幾分落ちると言われているが、X 線の透過率が高く X 線その場観察実験の“窓”としての有用性が高い。

SD を KHA の立方体アンビルとして用いた最初の実験は高エネルギー加速器研究機構の六方押しプレス MAX80[3]で行われ, Au を圧力標準物質として 41 GPa の発生が確認された[4]。その際使われたアンビルは一辺 4.85 mm, 先端切欠き(TEL)0.5 mm および 1.0 mm というミニチュアサイズであったが SD がアンビル材として優れた性能を持つことを示した。これに続いて, Kondo et al. (1993)[5]は一辺 10 mm, TEL 2.0 mm のアンビル集合体に内熱ヒーターを組み込んだ試料アセンブリーを加圧して 30 GPa, 1800°C の条件を安定に発生させた。この成果は船守等の放射光実験に引き継がれ, MAX90[6]を用いて行われた 30 GPa, 2000 K までの MgSiO_3 ペロフスカイトの状態方程式の決定[7]および 32 GPa, 1500 K までの鉄の相関係と状態方程式の決定[8]は高い評価を得た。

このような背景のもとで我々も数年来, マントル深部の構成と中心核の形成の解明を目的に SD アンビルによる超高压高温発生に取り組んできた。最高発生圧力を決める重要なファクターである SD 立方体のサイズは従来に比べ 2 倍近い荷重がかけられるように 14 mm とした。アンビル集合体の圧縮には油圧駆動の分割球方式[9]を採用した。一般に用いられている DIA 型ガイドブロック方式が形状一定型の圧縮であるのに対して, この方式は集合体の各面が均等な荷重で圧縮される点が特徴である。

圧力検定はまず Bi, ZnS, GaP, Zr の相転移にともなう電気抵抗変化を検知して行った。Fig. 1 は油圧(荷重)に対する Zr の電気抵抗変化である。 ω - β として示された極大点は 33 GPa で生ずる ω 相(六方晶)から β 相(体心立方晶)への転移に対応する[10]。しかし, 現在この Zr 転移点より高压では圧力定点が不確定のままなので, さらに高い圧力の検定には X 線回

Fig. 1. Change in electrical resistance of Zr at pressures in KHA using SD anvils of TEL 1.5 mm. The resistance was measured as voltage at constant current supply.

折によって圧力標準物質の体積を測定してその状態方程式から圧力を決定せねばならない。Fig. 2 は高輝度光科学研究センター(SPring-8)のビームライン BL04B1 に設置された六方押しプレス SPEED1500[11, 12]と放射光を用いて行った圧力検定の結果で, 発生圧力がプレス荷重に対して示されている。圧力標準物質として MgO と Au もしくは Pt の混合物が用いられ, 室温において TEL 2.0 mm では 40 GPa, TEL 1.5 mm では 49 GPa までの圧力発生が確認された。いずれの場合にも回収後の SD アンビルに破壊や変形は認められなかった。したがって Fig. 2 の圧力発生曲線は SD アンビルによって到達できる圧力の上限が 50 GPa よりかなり高いことを示唆する。しかし現実には一段目 WC アンビルの破損が 900 トン程度の荷重で生じており, 最高到達圧力の見極めにはさらに大きなサイズの SD アンビルの使用が必要となる。

Fig. 2. Generated pressure determined by in situ X-ray diffraction at SPring-8 using SD anvils of TEL 1.5 mm (solid curves) and 2.0 mm (dashed curves).

3. 焼結ダイヤモンドによる高圧高温実験

3.1 試料凍結実験

KHA の特色を生かして地球内部物質の相平衡・熔融実験を行うためには数 mg 以上の試料を高温で長時間安定に保持できることが肝要である。当初 WC アンビルによる加熱実験と同様の試料アセンブリー（例えば[13] の Fig. 1 参照）を試みたが温度の上昇に伴い圧媒体の著しい流出が生じて目的を達することが出来なかった。そこでヒーター周りの熱絶縁材を相対的に大型化することを中心改良を重ね、Fig. 3 のアセンブリーを作製した。これによれば 1600°C 程度でも圧力低下は最小限に抑えられ、2000°C 以上まで安定に加熱できる。このアセンブリーを用いて下部マントル条件下で行った実験を概観する。

3.1.1 パイロップ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)のペロフスカイトへの転移

パイロップ(Py)は典型的なガーネット(Gt)であり、その組成はマントル遷移層に多量に (~40 体積%) 存在するメジャーライトの主成分を表す $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の上にある。KHA を用いたこの系についての系統実験[14-16]は、Py が 25~27 GPa で Al_2O_3 を固溶した MgSiO_3 に富むペロフスカイト(Mg-Pv)と MgSiO_3 を固溶した Al_2O_3 に富むコランダム(Cor)に分解すること、さらに Mg-Pv の Al_2O_3 固溶限は圧力とともに増大するものの、Py 組成 $3(\text{MgSiO}_3) \cdot 1(\text{Al}_2\text{O}_3)$ の Mg-Pv の安定化には 30 GPa をかなり超える圧力が必要であることを示した。この結果は Al_2O_3 が下部マントルでは専ら Mg-Pv 相に収容されることを示す。一方、DAC を用いた研究でも Py が 25 GPa 以上で Al_2O_3 を固溶した Mg-Pv と MgSiO_3 を固溶した Cor に分解するとされた[17]。しかしさらに高い圧力では、この集合体が 57 GPa でも安定であるという報告[17]がある一方、55 GPa 以上では Py 組成の菱面体晶系の Mg-Pv が安定化すると主張もなされ[18]混乱をきたしていた。

このような状況のもとで、我々[19]は SD アンビルを用いて Py の高圧相の解明を試みた。合成 Py の粉末を出発物質にして温度 1600°C、圧力 30-37 GPa において幾つかの実験を行い、凍結・回収した試料は X 線回折法で相の同定を行うとともに X 線マイクロアナライザーで分析した。30 GPa での生成物は主に Al_2O_3 を固溶した Mg-Pv と MgSiO_3 を固溶した少量の Cor から成っていた。圧力の上昇に伴って Mg-Pv 中の Al_2O_3 固溶量の増大と Cor 相の減少が進行して、

Fig. 3. Cross section of a specimen assembly designed for high-temperature experiment using SD anvils. (a) pressure medium (ZrO_2), (b) pressure medium ($\text{MgO} + 5 \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$), (c) thermal insulation sleeve (LaCrO_3), (d) thermocouple (W97/Re3-W75/Re25), (e) heater (Re), (f) sample, (g) electrode (Mo).

37 GPa では完全に Cor 相が消失し Py 組成の Mg-Pv が生成した。これらの Mg-Pv は全て斜方晶系($Pbnm$)であった。またこれらの実験生成物には共通して少量の SiO_2 ステイショバイト(St)の晶出が観られ、 Al_2O_3 を固溶した Mg-Pv が不定比化学組成を持つことが示唆される。

3.1.2 下部マントルに沈み込んだ海洋底地殻(MORB)の相構成

Ono et al. (2001)[20]は前節と同様の実験分析手法により、37 GPa (深さ 950 km) までの海洋底地殻(MORB)物質の 1700°C における相構成変化を調べた。その結果、Fig. 4 に示すように、深さ 700-800 km に

Fig. 4. Mineral proportions in MORB composition as a function of depth. The solid circles represent calculated mineral proportions. Phases are Mg-perovskite (Mg-Pv), Ca-perovskite (Ca-Pv), aluminous phase containing Na with the CaFe_2O_4 type structure (Cf), stishovite (St), majorite (Ga), clinopyroxene (Cpx) and coesite (Cs).

においてメジャーライト(Gt)が Mg-Pv, CaSiO_3 を主成分とするペロフスカイト(Ca-Pv)および Al_2O_3 に富んだ CaFe_2O_4 型構造の相(Cf)に分解すること, そしてこれらに St を加えた組み合わせは深さ 950 km まで変わらないことが明らかになった。Fig. 5 には Fig. 4 に示された構成物質の深さによる密度変化が 300-2300 K の温度について深さ 1100 km まで表され地震学的密度モデル[21, 22]と対比されている。

最近の地震学は少なくとも沈み込み帯の近傍では, 深さ 900-1080 km に数%程度の地震波速度の不連続的増大[23, 24], また 1400-1600 km の深さには傾斜した薄い低速度層の存在[25]を報告している。これらは mid-mantle anomalies などと呼ばれペリドタイトマントルについて今まで知られている相転移による説明は困難である。しかし Fig. 5 から, 沈み込んだ MORB は深さ 800-1200 km では“平均”マントルよりも幾分高密度であり, より大きな地震波速度を持つと予想される。また, 1500-2000 km の深さで MORB は周辺のマントルに対して低密度層(おそらく低速度層)に転じ, そこからは沈み込みが妨げられることが示唆される。このように地震学的 mid-mantle anomalies の要因は下部マントルに沈み込んだ MORB 物質に帰される可能性がある。ここで示された下部マントルでの MORB の挙動は“沈み込みそしてプリューム活動による上昇”といったマントルリサイクリングの観点からも重要である。

3.1.3 ペリドタイトの溶融実験

最近の惑星形成論によると地球はその集積末期あるいは直後に大規模な融解を経験し, 深さ 1000 km 以上にも及ぶマグマの海(マグマオーシャン)で覆われたとされている。このようなマグマオーシャンの冷却・固結の過程ではリキダス相(固相線と液相線の間の温度で液と共存する固相)の沈降(上昇)分離にともなうマントルの上下方向に化学的な分層が生ずると考えられるので, 地球の構成ならびに進化に対してマグマオーシャンはきわめて大きな役割を果たしたと考えられる。

マグマオーシャンの中での分化の検証は不揮発性(Al, Ca, Ti, 希土類元素など)もしくは難揮発性(Mg, Si など)の親石元素について, 固相分別にともなう残液中のこれらの存在度を上部マントルのそれと比較することにより行われている。このためにはマントル物質のリキダス相の特定と固相・液相間の元素分配が必須の情報となる。KHA を用いて天然ペリドタイトやこれを単純化した系について溶融実験が活

Fig. 5. Comparison of calculated isothermal densities in MORB, with average mantle densities based on seismic observations, PREM[21] and AK[22].

発に行われ, その圧力は下部マントル最上部に相当する 25 GPa に及んでいる[26-28]が, 現在までのところマグマオーシャンでのマントル分化を直接支持する結論は得られていない。しかし, 推定されているマグマオーシャンの深さが 1000 km 以上(圧力 40 GPa 以上)であることからより高圧力の下での溶融実験が必要とされる。

Fig. 6(a), (b), (c)は SD アンビルを用いて行ったペリドタイトの溶融実験生成物の固相・液相境界付近の反射電子像で, 実験圧力はそれぞれ 29, 31, 33 GPa, 温度はいずれも約 2600°C で保持時間は 2-3 分である。出発物質のペリドタイト粉末は Fig. 3 に示す小さな円筒状 Re ヒーターの中に直接詰め込まれたため, 試料の長さ方向には 1-2°C/μm 程度の大きな温度勾配が存在したとみられる。試料は全てこの方向に切断・研磨され, Fig. 6 のいずれも上方が高温, 下方が低温である。融解は試料の中心部で生じかつ温度勾配による“溶解(高温)・析出(低温)作用”によって液相はほとんど高温部に移動している。Fig. 6(a)から, 29 GPa では Mg-Pv の液との共存が認められるものの, 第一リキダス相は角の取れた形をした (Mg,Fe)O フェロペリクレイス(Fp)である。そして, 31 GPa では両者ともにリキダスにあるものと判定されるが, 33 GPa では第 1 リキダス相は Fp から Mg-Pv に替わり, 幾分低温の領域では Fp と Ca-Pv が晶出している。こうしてマントル遷移層底部に相当する 600 km 程度までの深さのマグマオーシャンでは Gt が主要な分別結晶であるが, 深さとともに Fp の役割が増大し, 下部マントル最上部に相当する深さでは Fp さらには Mg-Pv の分別が進行する。そして, 900 km より深くなると高密度の Mg-Pv と Ca-

Fig. 6. Back-scattered electron images of the quenched samples of melting experiments on peridotite. (a) 29 GPa, (b) 31 GPa, (c) 33 GPa. Abbreviations: Liq, Liquid phase; Fp, Ferropericlasite; Pv, Perovskite.

Pv が選択的に分別して、大きなスケールで SiO₂ 成分の深部への濃集が期待される。しかし分別がどの程度効果的に進行するかの評価には深さと熔融関係の他にも液相の密度と粘性、リキダス相の粒成長速度など検討すべき因子が残されている。一方、ここ

に示した結果によれば大規模なマントルプリュームの上昇などにもなうマグマティズムは 900 km より深い領域ではペリドタイトよりも SiO₂ 成分に欠乏した“超”超塩基的な初生マグマを生成することになる。

3.2 SD アンビルを用いた高温高压その場観察 X 線回折実験

地球内部科学において、標準物質に依拠した圧力計測、凍結不可能な物質の解析、状態方程式の決定等が可能な高温高压 X 線その場観察は極めて重要な手法となっている。この方面の研究は DAC を用いて 100 GPa 以上まで活発に展開されているが、静水圧性、温度計測、高温下での圧力決定に優位性をもつ KHA による実験も活発に進められている。すでに触れた様に SD アンビルを用いた実験は Funamori et al. [7, 8] によって高エネ研において先鞭がつけられ、カバーされる圧力は 30 GPa 以上に達した。近年、以下に述べるように我々も SPring-8 において高温高压 X 線回折実験を行ってきた。

3.2.1 立方晶 SnO₂ の体積弾性率と熱膨張係数の決定

SnO₂ は地球のマントルを構成する主要成分 SiO₂ の類似化合物であり、圧力の増加に伴ってルチル型から CaCl₂ 型、α-PbO₂ 型、さらに変形 CaF₂ 型（立方晶、*Pa*3̄）へと相転移することが知られている [29-35]。しかし、高温高压下における SnO₂ の状態について系統的なその場観察実験はなされていなかった。そこで SnO₂ の相転移と SnO₂ 立方晶相の熱弾性的性質を、29 GPa, 1400 K までの条件で調べた [36]。

圧力媒体内部の試料アセンブリーは基本的には Fig. 3 と同じであるが、X 線の“通路”には MgO を配置した。ルチル型 SnO₂, Au（圧力標準物質）および MgO（粒成長抑制剤）の混合粉末は円筒状 Re ヒーターに充填され、X 線はこれに垂直に入射する。

ルチル型から α-PbO₂ 型さらに変形 CaF₂ 型への転移がそれぞれ、1100 K, 14.1 GPa と 1300 K, 18.7 GPa で観察され、これまでに報告された相境界線 [32, 35] では圧力が 2-3 GPa 過剰に見積もられていたことが明らかになった。しかし SnO₂ の高压相転移反応速度が極めて小さいため、詳細な相平衡関係の決定には至らなかった。立方晶相の室温高压下での圧力-体積データを Birch-Murnaghan の状態方程式にフィットして、体積弾性率 $K_0 = 252 \pm 28$ GPa とその圧力微分 $K'_0 = 3.5 \pm 2.2$ 及び常温常圧下での体積 $V_0 = 130.6 \pm 3.0$ Å³ が得られた。さらに、300-1400 K における圧力-

体積データから立方晶相の 25 GPa における平均熱膨張係数は $\alpha = 1.7 \pm 0.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ と計算された。

3.2.2 鉄 β 相の探査

鉄は地球の核の主成分であり、その高温高压相関係は核の構成・状態の議論に必須の情報である。近年、DAC によるその場観察実験から 35 GPa, 1500 K を超える条件で β 相と呼ばれる新しい高压相が存在し、 ϵ (hcp)相と γ (fcc)相もしくは液相の間に安定領域を持つと主張されて来た[37-41]。しかし、その構造については dhcp 構造[38, 39]と斜方晶系(*Pbcm*)[40, 41]という二つの異なる提案がなされている。また 84 GPa まで β 相は見出されなかったとする報告[42]もある。このような混迷状態を打開すべく β 相の安定性と構造の解明を目指して鉄の X 線その場観察実験を行った[43]。

鉄試料の“高純度”の回折プロファイルを得るために試料アセンブリーに工夫を施した。X 線は正八面体圧力媒体の相対する辺の中点を結ぶ直線に沿って同軸上に配置された円筒状 Re ヒーター内に導入され、ヒーターの中心に置かれた試料 (Fe と MgO の混合粉末) または試料の周囲に配置された MgO スリーブ (圧力標準物質) に個別に当てられる。X 線の吸収を最小限に抑えるためヒーター内部の残りの空間にはダイヤモンドの微粉末を充填した。

4 回にわたる実験で 14-44 GPa, 300-2100 K の領域を探索したが、 ϵ 相と γ 相以外の鉄の高压相は観測されなかった。両相の間の転移は一定のプレス荷重のもとでの昇温および降温にともなう各相の回折線強度の増減から決定した。例えば 662 トンにおいて昇温過程では 38.4 GPa, 1450 K で $\epsilon \rightarrow \gamma$ 転移が観測され、逆に降温過程では 37.1 GPa, 1350 K で $\gamma \rightarrow \epsilon$ 転移が観測された。さらに 803 トンで昇温中 β 相の安定領域とされる 41.9 GPa, 1750 K に至ったところで $\epsilon \rightarrow \gamma$ 転移が開始し 44 GPa, 2100 K においても $\epsilon \rightarrow \gamma$ 転移の進行が認められた。得られた全ての回折プロファイルを詳細に調べたが dhcp 相もしくは *Pbcm* 相のいずれについてもその存在を示す回折線は全く観られなかった。こうして 44 GPa までの圧力で ϵ 相 (低温相) が γ 相 (高温相) へ直接転移することが確かめられ、 β 相の熱力学的安定相としての存在は否定された。

4. 将来に向けて

SD をアンビル材として用いることによって、高温試料凍結実験においても X 線その場観察実験におい

ても従来下部マントル最上部の深さ 750 km までに限られていた KHA の能力は少なくとも深さ 1200 km 程度まで拡大されるところとなった。WC 部材のもとで発生圧力が長期間頭打ちの状態にあったことを考えると、“KHA も新しい世紀を迎えることになった”と言っても過言ではあるまい。それでは KHA に SD を採用することによってどこまでの圧力発生が可能だろうか。等方性材料の塑性変形開始の条件は、最大せん断応力説 (von Mises の説) もしくは最大せん断歪エネルギー説によれば

$$(\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 + (\sigma_1 - \sigma_2)^2 = 2\sigma_e^2 \quad (1)$$

で表される。ここで、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ は主応力、 σ_e は材料の一軸破壊限界応力である。従って、高圧力発生のためには(1)式左辺の最小化を図ること、すなわち圧力媒体及びガasketの材質、サイズ等を工夫して部材における応力集中を避けることが肝要となる。一方、(1)式右辺の最大化、すなわち圧縮強度のより高い材料を用いることはそのまま高压発生につながる。WC や SD など硬質材料の圧縮強度の測定は難しいが、硬度たとえばヌープ (Knoop) 硬度はその有効な尺度である。WC, SD, 単結晶ダイヤモンド (SCD) のヌープ硬度は、それぞれ 2400, 5000, 9000 kg/mm² とされている[44]。Fig. 7 に WC, SCD による最高発生圧力をヌープ硬度に対して対数プロットした。直線関係を仮定すると SD による最高発生圧力は概ね 120 GPa と見込まれる。

Fig. 7. The log-log plot of the maximum attainable pressure using WC and SCD anvils vs. Knoop hardness of anvil materials. The linear relationship indicates that generation of 120 GPa is possible by using SD anvils.

SD による実験はまだ開発的色彩が強く地球科学への貢献は限られた状況にあるが、将来にわたって地球内部科学の発展に大きな役割を果たすことは間違いない。実際、SD アンビルを使用する研究者は急速に増えつつあり、高エネ研では SD アンビルに対応したプレス装置 MAX-III が 2000 年 1 月に稼動を開始し [45]、また SPring-8 でも SD アンビル専用プレス SPEED-Mk II が 2002 年 3 月から稼動開始の予定である。SD 使用の最大の問題点は WC の場合に比べて消耗速度は小さいが補給経費が 1 桁以上高いことである。しかし、最近 SD 製造過程の革新と加工技術の進歩が顕在化しつつあり、品質の向上と低廉化を大いに期待したい。

謝 辞

当センターにおいて SD アンビル実験に尽力いただいた小野重明（現固体地球統合フロンティア研究システム）、桂智男、岡智香子、清水ゆかりの各氏ならびに SPring-8 での放射光実験で指導いただいた舟越賢一氏（高輝度光科学研究センター）と内海渉氏（日本原子力研究所）に感謝する。

参考文献

- [1] A.E. Ringwood: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 303 (1958).
- [2] 八木健彦: 高圧力の科学と技術, **11**, 171 (2001).
- [3] O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, H. Kawamura, N. Hamaya, O. Fukunaga, K. Aoki, S. Akimoto: in *Solid State Physics Under Pressure: Recent Advance with Anvil Devices*, ed. S. Minomura (KTK/Reidel, Tokyo/Dortrecht, 1985), pp. 351-356.
- [4] E. Ohtani, N. Kagawa, O. Shimomura, M. Togaya, K. Suito, A. Onodera, H. Sawamoto, A. Yoneda, S. Tanaka, W. Utsumi, E. Ito, A. Matsumuro, T. Kikegawa: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 922 (1989).
- [5] T. Kondo, H. Sawamoto, A. Yoneda, M. Kato, A. Matsumuro, T. Yagi: *High Temp. -High Press.*, **25**, 105 (1993).
- [6] O. Shimomura, W. Utsumi, T. Taniguchi, T. Kikegawa, T. Nagashima: in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, eds. Y. Syono, M.H. Manghnani (AGU, Washington, DC, 1992), pp. 3-11.
- [7] N. Funamori, T. Yagi, W. Utsumi, T. Kondo, T. Uchida, M. Funamori: *J. Geophys. Res.*, **101**, 8257 (1996).
- [8] N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida: *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 953 (1996).
- [9] N. Kawai, S. Endo: *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 1178 (1970).
- [10] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 3211 (1991).
- [11] W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, M. Yamakata, K. Tsuji, H. Konishi, O. Shimomura: *Rev. High Press. Sci. Technol.*, **7**, 1484 (1998).
- [12] 舟越賢一, 内海渉: 鉱物学雑誌, **27**, 5 (1998).
- [13] E. Ito, E. Takahashi: *J. Geophys. Res.*, **94**, 10637 (1989).
- [14] T. Irifune, T. Koizumi, J.-i. Ando: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **96**, 147 (1996).
- [15] A. Kubo, M. Akaogi: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **121**, 85 (2000).
- [16] K. Hirose, Y. Fei, S. Ono, T. Yagi, K.-i. Funakoshi: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 567 (2001).
- [17] T. Kondo, T. Yagi: in *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*, eds. M.H. Manghnani, T. Yagi (AGU, Washington, DC, 1998), pp. 419-427.
- [18] S.E. Kesson, J.D. Fitz Gerald, J.M.G. Shelley, R.L. Withers: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **134**, 187 (1995).
- [19] E. Ito, A. Kubo, T. Katsura, M. Akaogi, T. Fujita: *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 821 (1998).
- [20] S. Ono, E. Ito, T. Katsura: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **190**, 57 (2001).
- [21] A.M. Dziewonski, D.L. Anderson: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **25**, 297 (1981).
- [22] B.L.N. Kennett, E.R. Engdahl, R. Buland: *Geophys. J. Int.*, **122**, 108 (1995).
- [23] H. Kawakatsu, F. Niu: *Nature*, **371**, 301 (1994).
- [24] F. Niu, H. Kawakatsu: *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 429 (1997).
- [25] S. Kaneshima, G. Helffrich: *Science*, **283**, 1888 (1999).
- [26] E. Ito, E. Takahashi: *Nature*, **328**, 514 (1987).
- [27] J. Zhang, C. Hertzberg: *J. Geophys. Res.*, **99**, 17729 (1994).
- [28] E.A. McFarlane, M.J. Drake, D.C. Rubie: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5161 (1994).
- [29] L.-G. Liu: *Phys. Earth. Planet. Inter.*, **9**, 338 (1974).
- [30] K. Suito, N. Kawai, Y. Masuda: *Mater. Res. Bull.*, **10**, 677 (1975).
- [31] L.-g. Liu: *Science*, **199**, 422 (1978).
- [32] L.-g. Liu, W.A. Bassett: in *Elements, Oxides, Silicates* (Oxford University Press, New York, 1986), pp. 113.
- [33] S. Endo, S. Nitawaki, T. Shige, Y. Akahama, T. Kikegawa, O. Shimomura: *High Pressure Res.*, **4**, 408 (1990).
- [34] J. Haines, J.M. Leger, O. Schulte: *Science*, **271**, 629 (1996).
- [35] J. Haines, J.M. Leger: *Phys. Rev. B*, **55**, 11144 (1997).
- [36] S. Ono, E. Ito, T. Katsura, A. Yoneda, M.J. Walter, S. Urakawa, W. Utsumi, K. Funakoshi: *Phys. Chem.*

- Minerals, **27**, 618 (2000).
- [37] S.K. Saxena, G. Shen, P. Lazor: Science, **260**, 1312 (1993).
- [38] S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, P. Häggkvist, Y. Cerenius, G. Shen, H.K. Mao: Science, **269**, 1703 (1995).
- [39] S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky: Am. Mineralogist, **85**, 372 (2000).
- [40] D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, D. Häusermann: Science, **278**, 831 (1997).
- [41] D. Andrault, G. Fiquet, T. Charpin, T. le Bihan: Am. Mineralogist, **85**, 364 (2000).
- [42] G. Shen, H.-k. Mao, R.J. Hemley, T.S. Duffy, M.L. Rivers: Geophys. Res. Lett., **25**, 373 (1998).
- [43] A. Kubo, E. Ito, T. Katsura, T. Shinmei, H. Yamada, O. Nishikawa, M. Song, K. Funakoshi: Eos. Trans. AGU, **82**, Fall Meet. Suppl., Abst. V51A-0975 (2001).
- [44] C.-M. Sung, M. Sung: Mater. Chem. Phys., **43**, 1 (1996).
- [45] 船守展正, 八木健彦, 西山宣正, 原田辰彦, 亀卦川卓美, 佐藤公則, 加藤工, 久保友明, 當間基正, 尾崎仁, 大澤昭夫: 第 41 回高圧討論会講演要旨集, 3B02, p.222 (2000).

[2002 年 2 月 15 日受理]