特集 —— 非単純液体で高圧構造物性！ ——

高圧下における含水 Mg 珪酸塩融体の
構造変化とその水の役割

Structural Changes in Hydrous Mg-silicate Melts under High Pressure and the Role of Water

山田 明寛*#

Akihiro YAMADA*#

井上 徹

Toru INOUE

In situ high-pressure X-ray diffraction studies on the structure of hydrous Mg-silicate melts have been performed at superliquidus temperatures up to 7 GPa using a newly developed encapsulation method. The results of *in situ* experiments on hydrous silicate melts demonstrate the characteristic structural changes in the silicate network and local structures with pressure. This paper discusses the effect of water on the silicate network and the short-range order of a hydrous silicate melt at high pressures, based on the recent structural studies and previous works on silicate glasses. [hydrous silicate melt, melt structure, high-pressure X-ray diffraction, *in situ* experiment, effect of water]

1. はじめに

沈み込むスラブ（プレート）によって地球内部に水がもたらされ、それによって鉱物の融点は大幅に低下し、含水珪酸塩融体（含水マグマ）が生成される。このようにして生成された含水マグマは、固体物質と比べ遥かに高い流動性、反応性を持つ事から、初期地球の段階よりその進化過程において重要な役割を果たしてきた事が予想される。このような地球内部に存在する含水マグマの物理化学的特性の本質を理解するためには、その基礎となる構造を知る必要がある。また、最近の地震学的観測によってマントル遷移層直上における含水マグマの存在が示唆され[1]、高圧下での物性、構造に関する様々な研究が行われはじめている[2-4]。しかしながら、これまで高温高圧下における含水珪酸塩融体の構造に関する実験はその技術的な困難さのために行われてこなかった。本稿では、近年我々が放射光 X 線その場観察実験によって調べた高圧下における含水 Mg 珪酸塩融体の構造変化について、またそれより考えられる珪酸塩融体中の水の役割について紹介する。

2. 高圧下で生成される珪酸塩融体に及ぼす水の影響（MgO-SiO₂系）

ここで、我々の行った実験について紹介する前に、高圧下で生成される含水 Mg 珪酸塩融体の特徴について述べておきたい。特にここでは、圧力に伴う Mg 珪酸塩融体の化学組成変化について、MgO-SiO₂-H₂O 系の熔融関係[5] を例に紹介したい。この系において生成される融液の組成は、低圧の領域では SiO₂ 成分に富むことが知られていた。ところが、比較的最近の研究により、5 GPa 以上の高圧下で生成される融液は MgO 成分に急激に富む事が明らかにされた[5]。また更に低温で生成する H₂O 流体の組成は、約 3 GPa 付近までは SiO₂ 成分に富むが、それより高圧の領域から突然 MgO 成分に富むようになるという報告もなされている[6]。

上記のような含水系特有の熔融様式について、その構造の観点からの研究もなされている。現在までのところ、水の珪酸塩融体中への溶解メカニズムは、高圧合成により得られた含水珪酸塩ガラスから推定されている。それらによると、含水珪酸塩ガラス中には、分子性の H₂O のみならず、SiOH という含水

〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター
Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 709-8577

*Electronic address: yamada@geology.ucdavis.edu

#Present address: Department of Geology, University of California Davis, One Shields Avenue, Davis, California, 95616, United States

種が存在する事が近赤外スペクトル測定によって明らかにされている[7]。この含水種は先に述べた低圧領域での SiO_2 成分に富む融体の生成に大きく関わっていると考えられ、この含水種の形成機構は Stolper (1982)[8] によって提唱された以下のモデルで説明されている。

このモデルでは、融液中に形成されている珪酸塩ネットワーク構造 (SiOSi) が水で分断され、 SiOH の構造単位を形成する事が示されている。ここで言う珪酸塩ネットワーク構造とは、珪酸塩融体の基本構造単位である SiO_4 四面体が、他の四面体構造と頂点の酸素原子を共有して繋がっている構造を意味する。すなわちこのモデルは、水によって珪酸塩ネットワーク構造が分断され、非重合化が引き起こされることを示している。この水による非重合化の効果は、特に含水珪酸塩融体の粘性低下という現象によく反映されている。

一方、最近の核磁気共鳴 (NMR) を用いた含水珪酸塩ガラスの構造解析によって、 MOH ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$ など) という新たな含水種の存在が報告された[9]。上記の SiOH 含水種が低圧領域における SiO_2 成分に富む融液の生成に対して支配的なメカニズムであるならば、この新たな含水種は高圧下で生成される MgO 成分に富む融液の生成に大きく関わっている可能性がある。高圧下で MgOH 含水種が形成されるメカニズムは次の関係で表わす事ができる。

左辺は先に述べた低圧の領域で生成される含水マグマを意味しており、右辺は Si に付いていた OH が Mg へと移ることによって MgOH の含水種が形成されることを示している。また更にこのモデルは、 MgOH 含水種が出現する事により、珪酸塩のネットワーク構造が再び高圧下で再構築 (重合化) されるという融体の構造変化も示唆している。このような構造の変化が高温高圧の含水珪酸塩融体中で起きているのか、またそれがどの圧力領域で生じるのかを調べる事は、先に述べた MgO 成分に富む融液の生成メカニズムの解明に大きく貢献する。

そこで我々は、含水珪酸塩融体の圧力による構造

変化をその場観察すべく、高温高圧 X 線回折のための技術的開発を行い、その構造変化の直接観察を試みた。

3. 実験手法

3.1 試料構成

本研究では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 SiO_2 の酸化物粉末をそれぞれ $\text{Mg}/\text{Si} = 1.0, 1.5, 2.0$ の比となるように調合したものを用いた。含水量はそれぞれ 15.2, 18.3, 20.4 wt% である。圧力標準物質としては MgO と白金を 10:1 の重量比で混合したものを使用し、圧力は MgO の状態方程式から計算した[10]。高圧セルの発生温度については、あらかじめ同型のセルに熱電対を配置し供給電力-発生温度の関係を求め、実験ではその関係から見積もった値を採用した。また更に、本研究で用いた試料の融点も詳細に調べられているので[5]、その融点も実験温度の決定に用いた。

本実験では、X 線の透過性、揮発性成分の封入、試料との反応性およびカプセルの融点を考え、単結晶ダイヤモンド管 (Sumi-crystal type Ib を 100 方向にカット) と白金蓋を組み合わせた複合容器を試料の封入材として採用した (Fig. 1)。含水珪酸塩融体の高温高圧 X 線回折実験において、この封入法の有用性は最高 15 GPa の圧力領域までで実証されている[11-13]。粉末実験試料は、室温下で 1.5-2.0 GPa の圧力で固めた円柱状ペレットをダイヤモンド管に詰め、上下を白金蓋で封をし、高温高圧セル内に配置した。ダイヤモンド管の内径 (試料外径) は高圧セルのサイズ、実験温度条件によってそれぞれ 0.6-1.2 mm の範囲で使い分けた。

3.2 実験装置および光学系

高温高圧 X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設、PF-AR における AR-NE5C ビームラインの DIA 型プレス MAX80 を使用して行った。アンビル先端サイズは、10, 6, 4 mm と目的の圧力に応じて使い分けた。特に高温発生を求められる先端 4 mm アンビルを用いた実験では、アンビル材を従来の G1F から F (東芝タンガロイ) に変更し、更にボロン製のプレフォームガasket を使用する事で実験におけるアンビル破壊のリスク軽減を試みた[12]。

測定に用いた X 線の光源は白色 X 線で、Ge 半導

Fig. 1. Pictures of the diamond sleeve ((a) top view and (b) side view), and (c) diamond-platinum capsule.

体検出器によるエネルギー分散法によって融体および圧力標準物質の X 線回折パターンを収集した。スリット条件は、入射 0.1×0.2 mm (縦 $\times$ 横), コリメータ 0.1 mm, 受光 0.2×0.3 – 2.0 mm とした。回折 X 線の強度をスリットによって調整するため, 受光横スリットは上記のような設定幅を持たせた。融体の X 線回折パターンの収集は散乱ベクトル Q 領域におけるデータ範囲をできるだけ広く確保するため, 回折角 2θ で 4 – 25° の間における約 10 点の角度で測定を行った ($Q = 4\pi E \sin \theta / 12.398$ [$\text{\AA}^{-1}$], E [keV] は X 線のエネルギー, θ は回折角の半分)。特に本研究では X 線散乱能の低い元素からなる物質が対象であるため, 解析時に融体の回折ピークをはっきりと抽出することが大きな課題であった。この問題を解決するために, 20° 以上の回折パターン ($Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$ の領域に相当) の最大強度が $5,000$ – $7,000$ カウントに達するまで露光時間を長く設定した。これは低角のデータに比べ 2 – 3 倍の積算に相当し, これによって高 Q 領域でのデータの Signal/Noise を大幅に改善している。このような高角度で大幅なデータ積算を行ったにもかかわらず, ダイヤモンドカプセルの高い X 線透過性によって平均的な一連のデータ収集は 2 時間以下で行う事ができた。実際に得られた回折パターンの例を Fig. 2 に示す。低角のデータにカプセル周囲の窒化ホウ素の回折パターンが現れているが, 単結晶ダイヤモンド

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 20.4 wt% at 6.9 GPa, 1,550°C.

ドを試料容器として使用する事でカプセル由来の結晶ピークは完全に除去する事ができた。この利点は液体の構造解析のみならず, 特に長周期の構造を調べる為に低角度のデータが重要な固体の構造解析にも威力を発揮する事が期待できる。

3.3 構造解析

エネルギー分散法による液体の構造解析の基本的な手法は Nishikawa & Iijima (1984)[14] によって構築されている。散乱強度の規格化には, Funakoshi (1997)[15] によって開発された解析プログラムを用いた。最終的に, 得られた散乱強度曲線から非弾性散乱成分を取り除く事によって干渉性散乱強度を算出し, 以下の干渉関数 $Qi(Q)$ を導いた。

$$Qi(Q) = \frac{I_{coh}(Q) - \sum_i f_i(Q)^2}{\{\sum_i f_i(Q)\}^2} Q = [S(Q) - 1] Q$$

ここで, $f_i(Q)$ は i 原子の原子散乱因子を示している。最終的に本研究で得られた Q 値の最大値はおおよそ $14 \text{ \AA}^{-1}$ とした。

動径分布関数は Kaplow *et al.* (1968)[16] によ

って提案された次式のフーリエ変換によって得られる(還元動径分布関数)。これにより実空間における各原子の位置関係に関する 2 次元の情報を得た。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \sum_m K_m^2 \int_0^{Q_{max}} Qi(Q) \sin(Qr) dQ \\ = 4\pi r \left(\sum_m K_m \right)^2 (\rho(r) - \rho_0)$$

式中の r は実空間の距離, K_m は m 原子の散乱有効電子数, $\rho(r)$ は液体中の粒子分布を距離 r の関数で表したもの, ρ_0 は平均数密度をそれぞれ示している。本実験で得られるデータの精度を MgSiO_3 ガラスの反復測定から見積もった結果, 本手法によって得られる結果に含まれる誤差は $\pm 1\%$ 以内である事がわかった。

Fig. 3. Variations of interference functions, $Qi(Q)$ of the melts for (a) $\text{MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 15.2 wt%, (b) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 18.3 wt%, and (c) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 20.4 wt%. The arrows in the figures indicate the positions of FSDP.

4. 実験結果

4.1 干渉関数

Fig. 3 に本研究で得られた各含水 Mg 珪酸塩融体の干渉関数中の振動は MgO 成分の少ない融体ほどはっきりとした振動を持っている事がわかる。また、図中矢印で示されたピークは *First Sharp Diffraction Peak* (以下, *FSDP*) と言われ、構造中にネットワーク構造を持つ液体、ガラスにのみに現れるピークである。特に珪酸塩融体、ガラスでは SiO_4 四面体の基本構造単位どうしが頂点の酸素原子を共有して繋がっているネットワーク構造に由来するピークと考えられている。また、*FSDP* よりわずかに高 Q 側に第2ピークが圧力増加とともに出現する事が確認された。

Fig. 4. Pressure dependence of the position of *FSDP*. The data for dry MgSiO_3 melt are after [19] and [20].

Fig. 5. Variations of reduced radial distribution functions, $G(r)$ of the melts for (a) $\text{MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 15.2 wt%, (b) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 18.3 wt%, and (c) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 20.4 wt%.

Fig. 4 に $FSDP$ 位置の圧力に対する変化をプロットしたものを示す。今回調べた全ての組成においてよく似た挙動を示す事がわかった。まず、およそ 3 GPa までの低圧領域では $FSDP$ は急激に高 Q 側にシフトしている。ところが、それよりも高圧で約 5 GPa までの範囲ではほとんど高 Q 側へシフトしないか、逆に低 Q 方向へ移るといった単調ではない圧力応答が観測された。また、この挙動は Mg_2SiO_4 組成において最も顕著に現れている。 $FSDP$ のピーク位置は $\text{\AA}^{-1}$ の次元を持つので、実空間の距離で考えると上記の 3-5 GPa で観測された現象は、圧力に対して長距離化が起こっている事を意味している。

4.2 還元動径分布関数

Fig. 5 に還元動径分布関数を示す。図中のピークはそれぞれ Si-O, Mg-O, O-O, Si-(O-)Si, Si-(O-)Mg および Mg-(O-)Mg の原子対に対応している[17]。約 1.2 $\text{\AA}$ 以下の領域に現れている小さなピークは、有限の Q 範囲でフーリエ変換を行ったために現れる、ゴーストピークと呼ばれるピークである。Si-O 原子対由来のピーク強度は Mg_2SiO_4 組成のものを除き概ね圧力に対して増加傾向にあるが、 Mg_2SiO_4 組成では逆に減少傾向にある。また、O-O のピークは圧力に対して非常に大きくブロードニングを起こしている。更に、低圧の領域（約 3 GPa まで）での圧縮で、 Mg_2SiO_4 以外の組成の融体において、Si-Si, Si-Mg, Mg-Mg に由来する 3.1-3.2 $\text{\AA}$ 付近のピークのブロードニングが見られた。

Fig. 6 に Si-O, Mg-O 結合距離の圧力変化を示す。Si-O 結合距離は、全ての組成において圧力に対して増加傾向にある事がわかった。一方、組成による結合距離の圧力依存性は MgO 成分に富む融体ほど大きかった。特に、3-5 GPa の範囲で Mg_2SiO_4 融体中における Si-O 結合距離の大きな増加が見られた。Mg-O 結合距離に関しては、全組成において約 2-3 GPa の圧力領域まで減少するがそれより高圧の領域では増加に転じることがわかった。

5. 議論

5.1 含水 Mg 珪酸塩融体の圧縮機構

先に述べたように、 $FSDP$ はネットワーク形成ガラスおよび液体特有のピークである。例えば、 SiO_2 に代表されるような AX_2 型非晶質物質がそれに相

当し、 $FSDP$ （ピーク位置 Q_{FSDP} [$\text{\AA}^{-1}$]) を持つ非晶質物質は、 $2\pi/Q_{FSDP}$ [$\text{\AA}$] の周期をもった秩序構造を有していると解釈されている。特に、珪酸塩ガラス、融体においてみられるものは SiO_4 四面体の 3 次元的繋がり（珪酸塩ネットワーク構造）に由来するものと考えられている（例えば、 SiO_2 ガラス[18]）。無水珪酸塩融体の結果と比べると、本研究で見られた $FSDP$ は全体として、ピークブロードニングおよび強度の低下が見られる（ $MgSiO_3$ 融体[19, 20]； Mg_2SiO_4 ガラス[21]）。この水の添加によるピークブロードニング、強度の減少は以前の含水珪酸塩ガラスの X 線回折実験でも観測されている[22]。これは水によって珪酸塩ネットワーク構造が分断（非重合化）され、含水珪酸塩ガラス中の SiO_4 四面体どうしの 3 次元的繋がりからなる秩序構造が減少すること起因している。更に本研究では、低圧領域での圧縮によってそれぞれの融体の干渉関数中に $FSDP$ のわずかに高 Q 側に第 2 ピーク（以下、*principal peak*[23]）が出現している。このピークの圧縮による出現は、その他の珪酸塩ガラス、融体の X 線回折においても観測されている（ SiO_2 ガラス[24, 18]； $MgSiO_3$ 融体[20]）。このピークは、最近の研究によっ

Fig. 6. Pressure dependence of the (a) Si-O and (b) Mg-O bond length of the melts in the systems Mg_2SiO_4 - H_2O , Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ - H_2O , $MgSiO_3$ - H_2O and dry $MgSiO_3$. The data for dry $MgSiO_3$ melt are after [19] and [20].

てネットワーク構造の間に存在する隙間（自由体積）が潰されていくことによって生じることが示唆されており[25]、融体がより密な構造をとっていることを反映している。この *principal peak* は、圧力の増加に伴って強度が増加し、それと同時に *FSDP* に大きなブロードニングが生じ、著しく強度が減少すると予想されていた[25]。実際にこの現象は、15 GPa の含水 Mg 珪酸塩融体の X 線回折によっても観測され、珪酸塩ネットワーク構造の崩壊とそれに伴う Si の高配位数化の証拠であると解釈されている[13]。

Fig. 6 の Si-O 結合距離の圧力変化では、各含水 Mg 珪酸塩融体の Si-O 結合距離は概ね圧力に対して増加の傾向が見られた。同様の観測は MgSiO_3 融体でも見られており (Fig. 6)、このような現象は圧力に対する SiO_4 四面体の 4 配位から 6 配位への遷移的な配位数変化による可能性がある[20]。実際、Mg 珪酸塩鉱物の高圧多形である SiO_6 八面体構造をもつ Mg-perovskite 中の平均的な Si-O 結合距離は約 1.79 Å と、四面体構造をもつ低圧相のそれ (約 1.60 Å) より長い距離を持つ。液体の圧縮機構は少なくとも珪酸塩融体の場合、固体のそれとは大きく異なり、珪酸塩融体中の SiO_4 四面体の基本構造単位は圧力とともに徐々に 5 配位状態から 6 配位状態へと構造変化していくと考えられている (例えば、[26, 27])。事実、最近の NMR の研究によって固相では見られない 5 配位状態の Si^{4+} が高密度 MgSiO_3 ガラス中から見つけられている[28]。この事は融体、ガラスの圧縮による構造変化が結晶相のそれとは大きく異なり、中間的な構造単位が存在するという事を示している。また、各組成による Si-O 距離の圧力変化を見てみると、MgO 成分に富む融体ほど圧力に対する増加幅が大きい。これは、珪酸塩ネットワーク構造の隙間に存在している MgO_n ($n = 4, 5, 6$) 多面体によって SiO_4 四面体構造が歪まされているためと考えられる。特に Mg_2SiO_5 融体では圧力に対して還元動径分布関数中の Si-O ピークの強度低下が顕著に見られている (Fig. 5 (c))。

Fig. 6 の Mg-O 結合距離の圧力変化では、Mg-O 結合距離は全組成に関して、およそ 2-3 GPa 付近まで常圧のデータ[19]に比べると減小している。これは、圧力によって MgO 多面体が単純に収縮されている事に対応していると考えられる。一方、そこから少なくとも約 4 GPa の圧力まで一旦結合距離は増加傾向に転じている。このような挙動は MgSiO_3 ガ

ラスの圧縮挙動にもみられており[29]、 MgO_n 多面体の平均配位数の増加と考えられる。これまでの研究によって常圧の Mg_2SiO_5 ガラスの構造解析では、 MgO_n 多面体の配位状態は 4-6 と非常に広い分布をもつ事がわかっている (XRD[17, 21]; NMR[30, 31])。しかしながら、 MgO_n 多面体構造については、その配位状態について様々な議論が行われており、決定的な結論にはまだ至っていない。また、 MgO_n 構造単位に関する構造解析は技術的に困難な点も多く、この点もこの問題に厳密な解を与えることに大きな障害となっている。

5.2 高圧下における珪酸塩融体中の水の振る舞い

ここで、これまで紹介してきた含水 Mg 珪酸塩融体の圧力に対する構造変化を基に、高圧下での珪酸塩融体の構造に及ぼす H_2O の影響について議論したい。先にも述べたように、本研究で見られる *FSDP* は珪酸塩ネットワーク構造の周期構造に由来するものであると考えられる。Fig. 4 に示すように、含水 Mg 珪酸塩融体の *FSDP* は急激な高 Q 側へのシフト ($< \sim 3$ GPa)、逆に低 Q 側へのシフト (3-5 GPa) という複雑な挙動を示した。この複雑な珪酸塩ネットワークの構造変化は、融体中の水によって引き起こされている可能性が高い。なぜなら、もし珪酸塩のネットワーク構造が単純に圧力によって収縮、短距離化するだけであるならば、無水 MgSiO_3 融体のように *FSDP* は圧力に対して単調に高 Q へとシフトしていくはずだからである[20]。

約 3 GPa 以下の領域における *FSDP* の急激な高 Q 側へのシフト、つまり秩序構造の急激な短距離化は珪酸塩のネットワーク構造の分断、非重合化に対応する現象であると解釈する事ができる。この圧力領域までの主要な珪酸塩融体への水の溶解機構は、本稿第 2 章の (1) 式の関係で表わされる。また、水の珪酸塩融体中への溶解度は圧力とともに増大するので (例えば、[32])、この領域では主要な含水種として SiOH を形成し、ネットワーク構造を分断しながら溶け込んでいると考えられる。また、本研究に用いた試料の含水量から考えて、 H_2O 分子も珪酸塩融体中の主要な水の形態として存在していると考えられる (例えば、[33])。

一方、更に高圧、3-5 GPa の圧力領域において *FSDP* は逆に低 Q 側へのシフトを示した (Fig. 4)。上で述べた解釈を適用すると、この領域で珪酸塩ネットワークの周期構造が長距離化していることになる。

これは 3 GPa より低圧の領域とは逆に、珪酸塩ネットワークの重合化に起因するものと考えられる。含水珪酸塩融体の重合化の機構は、最近の NMR の研究によって提案され[9, 34], 模式的に本稿第 2 章の (2) 式の関係を用いて説明する事が出来る。今回観測された 3 GPa 以上での珪酸塩ネットワーク構造の長距離化は、主要な水の溶解メカニズムが左辺から右辺へ圧力に伴って移っている事を示唆している。この珪酸塩ネットワークの重合化には MgO 成分が重要な役割を果たしており、実際 MgO 成分に最も富む Mg_2SiO_4 融体において最も明瞭にこのネットワーク構造の長距離化が見られている (Fig. 4)。更に、このモデルは含水高圧下で生成される MgO 成分に富む融液の生成にも大きく関わるものであると考えられる。この現象は H_2O 流体中に約 3 GPa から突然 MgO 成分が溶け込み始める事実と一致しているように見える[6]。

6. まとめと今後の展開

本研究では、珪酸塩ネットワークの構造に着目し、その圧力変化を追う事によって最近の研究によって示唆された新たな水の溶解メカニズムの存在を示唆することができた。この高圧下での水の珪酸塩融体への溶解メカニズムは、これまでよく知られていなかった高圧含水条件下で生成される MgO 成分に富む融液の生成機構の解明に大きく進展をもたらすものと期待される。今後はこの圧力下での珪酸塩融体と水の溶解について、様々な分析手法を用いた多方面からの相補的な研究を行う必要がある。

最近、J-PARC 内に 1 MW クラスのパルス中性子源を持つ中性子実験施設の建設がなされ、2008 年 5 月 30 日に最初の中性子ビームが出された。この施設では、現在世界最強強度を誇る英国のパルス中性子施設 (ISIS) より一桁程度強いビーム強度が期待できる。この施設に超高圧発生装置を導入し、高温高圧下での中性子回折実験を可能にすれば、今回のような非晶質系及び含水系物質の構造解析実験が飛躍的に進むと考えられる。現在、超高圧地球科学研究者を中心として構成された組織で、この J-PARC 内に専用ビームラインの獲得のための準備が進められており、我々もこれに関わってきている[35, 36]。このプロジェクトの実現を期待したい。

謝 辞

本特集号出版にあたり、貴重な執筆の機会を与えてくださった日本原子力研究開発機構、服部高典氏および、本論文に対し査読者として貴重なご意見を賜りました岡山大学神崎正美教授に深く御礼申し上げます。また、本研究を進めるに際し、岡山大学浦川啓准教授、東京大学船守展正准教授、JASRI 舟越賢一氏、物構研亀卦川卓美氏には非常に多くの叱咤、激励、ご助力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。本実験は高エネルギー加速器研究機構による承認に基づき、共同利用研究課題 (proposal No. 2004G047, 2006G037) として行われたものです。また、本研究は日本学術振興会特別研究員研究奨励金の補助のもと進められました。

参考文献

- [1] T.A. Song, D.V. Helmberger, S.P. Grand: *Nature*, **427**, 530 (2004).
- [2] K.N. Matsukage, Z. Jing, S. Karato: *Nature*, **438**, 488 (2005).
- [3] T. Sakamaki, A. Suzuki, E. Ohtani: *Nature*, **439**, 192 (2006).
- [4] M. Mainak, L. Stixrude, B. Karki: *Nature*, **452**, 983 (2008).
- [5] T. Inoue: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85**, 237 (1994).
- [6] T. Kawamoto, K.N. Matsukage, K. Mibe, M. Issiki, K. Nishimura, N. Ishimatsu, S. Ono: *Am. Mineral.*, **89**, 1433 (2004).
- [7] E. Stolper: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **81**, 1 (1982).
- [8] E.M. Stolper: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 2609 (1982).
- [9] X. Xue, M. Kanzaki: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **68**, 5027 (2004).
- [10] J.C. Jamieson, S.V. Shinogeikin, M.H. Manghnani: *High-Pressure Research in Geophysics*, eds. Y. Syono, M.H. Manghnani (CAPJ, Tokyo, 1982), pp. 27-48.
- [11] A. Yamada, T. Inoue, S. Urakawa, K. Funakoshi, N. Funamori, T. Kikegawa, H. Ohfuji, T. Irifune: *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L10303 (2007).
- [12] 井上徹, 山田明寛, 吉見勇: 放射光高圧研究における実験技術の新展開, KEK Proceedings 2007-7, p. 5 (2007).
- [13] A. Yamada, T. Irifune, H. Sumiya, Y. Higo, T. Inoue, K. Funakoshi: *High Press. Res.* **28**, 255 (2008).
- [14] N. Nishikawa, T. Iijima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1750 (1984).
- [15] K. Funakoshi: Ph.D. Thesis, Tokyo Inst. Technol. Tokyo, Japan (1997).
- [16] R. Kaplow, S.L. Strong, B.L. Averbach: *Phys. Rev.*, **138**, A1336 (1965).

- [17] M.C. Wilding, C.J. Benmore, J.A. Tangeman, S. Sampath: Chem. Geol., **213**, 281 (2004).
- [18] Y. Inamura, Y. Katayama, W. Utsumi, K. Funakoshi: Phys. Rev. Lett., **93**, 015501 (2004).
- [19] Y. Waseda, J.M. Toguri: *Dynamic Process of Material Transport and Transformation in the Earth's Interior*, ed. F. Marumo, (Terra Sci., Tokyo, 1990), pp. 37-51.
- [20] N. Funamori, S. Yamamoto, T. Yagi, T. Kikegawa: J. Geophys. Res., **109**, B03203 (2004).
- [21] S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C.-K. Loong, M. Grimsditch, J.K.R. Weber, J.A. Tangeman, T.S. Key: Science, **303**, 1649 (2004).
- [22] N. Zotov, Y. Yanev, M. Epelbaum, L. Konstantinov: J. Non-Cryst. Solids, **142**, 234 (1992).
- [23] P.S. Salmon, R.A. Martin, P.E. Mason, G.J. Cuello: Nature, **435**, 75 (2005).
- [24] C. Meade, R.J. Hemley, H.K. Mao: Phys. Rev. Lett., **69**, 1387 (1992).
- [25] P.S. Salmon, A.C. Bernes, R.A. Martin, G.J. Cuello: Phys. Rev. Lett., **96**, 235502 (2006).
- [26] J.D. Kubicki, A.C. Lasaga: Phys. Chem. Minerals, **17**, 661 (1991).
- [27] L. Stixrude, B. Karki: Science, **14**, 297 (2005).
- [28] S.J. Gaudio, S. Sen, C.E. Leshner: Geochim. Cosmochim. Acta., **72**, 1222 (2008).
- [29] A. Yamada, C.E. Leshner, S.J. Gaudio, T. Inoue, K. Funakoshi: Geochim. Cosmochim. Acta., **72**, A1049 (2008).
- [30] K. Shimoda, Y. Tobu, M. Hatakeyama, T. Nemoto, K. Saito: Am. Mineral., **92**, 695 (2007).
- [31] S. Sen, J. Tangeman: Am. Mineral., **93**, 946 (2008).
- [32] G.C. Kennedy, G.J. Wasserburgh, H.C. Heard, R.C. Newton: Amer. J. Sci., **260**, 501 (1962).
- [33] N. Zotov, H. Keppler: Am. Mineral., **83**, 823 (1998).
- [34] X. Xue, M. Kanzaki: Am. Mineral., **91**, 1922 (2006).
- [35] 鍵裕之: 日本結晶学会誌, **50**, 35 (2008).
- [36] 永井隆哉, 井上徹, 八木健彦: 日本結晶学会誌, **50**, 109 (2008).

[2008年6月7日受理]

© 2008 日本高圧力学会