受賞記念解説 —— 高圧力学会奨励賞 ——

焼結ダイヤモンドアンビルを用いた
川井式装置による高圧発生技術の
開発と下部マントル鉱物学への応用Development of Sintered Diamond Techniques in Kawai-Type Apparatus and
its Applications to Mineralogy of the Lower Mantle

丹下 慶範

Yoshinori TANGE

High-pressure experimental techniques using sintered diamond anvils in Kawai-type multianvil apparatuses have been developed for the last 20 years toward Mbar region to reproduce deep lower mantle conditions. In this article, some tips in the recent technical developments and results of the application studies, phase equilibria and equations of state among the major lower mantle minerals, (Mg,Fe)SiO₃ perovskite and (Mg,Fe)O magnesio-wustite, are reviewed along with a P - V - T equation of state of MgO determined by the scale-free unified analysis. These fundamental properties should contribute to modeling of the composition, dynamics, and evolution of the lower mantle.

[*multianvil apparatus, sintered diamond anvil, phase equilibrium, P-V-T equation of state, lower mantle*]

1. はじめに

6 個の一段目アンビル, 8 個の立方体二段目アンビルの使用によって特徴づけられる川井式マルチアンビル装置は 1970 年代に大阪大学で開発されたもので, その開発過程は伊藤による解説[1]に詳しい。川井式装置の誕生から現在にいたるまで第一人者であり続けている伊藤の解説には, 装置の誕生から進化の過程, 高圧地球科学分野における主要な応用研究の結果, さらに本解説で述べるべき焼結ダイヤモンドアンビルを使用した技術開発と応用までもが記されており, 本解説の出る幕がないと感ぜられるくらい, 川井式装置について網羅されている。また入船による解説[2]では, 1990 年代以降盛んに行われている川井式装置と放射光 X 線を併用した高温高圧その場観察実験の歴史が振り返られており, 焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高圧発生技術にも触れられている。入船による解説中では, 技術開発が

始められてから現在までおよそ 20 年の間に最高到達圧力が伸びてきた様子が印象的に示されており (Fig. 3 in [2]), 伊藤によって解説が書かれた 2004 年から 5 年あまりの間にも, 発生圧力限界が著しく拡大されてきたことがわかる。さらに引き続きその限界は拡大され, 日常的にとはいかないまでも, 今や Mbar 領域の高圧発生すら可能になってきている [3]。

本解説では, まず筆者がこれまで行ってきた焼結ダイヤモンドアンビルを使用した高圧発生技術の開発に触れ, 特に技術開発の過程で気を配った点などを紹介したい。さらにひきつづき, 高温高圧実験技術の応用として行った, 下部マントル鉱物間の元素分配や P - V - T 状態方程式に関する研究の結果を紹介する。

2. 焼結ダイヤモンドアンビル技術の改良

川井式マルチアンビル装置において圧力発生に関連する要素は、プレスや油圧システム自体の安定性から6個の一段目アンビルの位置や先端部における圧力の同期性、二段目アンビルの加工精度や表面荒さ（例えば[4]）、先端部のテーパ角など、あげればきりが無いほど存在する。しかしながら、高圧発生技術開発においては、実験者が気軽に変更・改良できる部分は限られてくる。目指す圧力領域には信頼できる圧力校正点が存在せず、発生圧力を知るためには放射光を用いた圧力測定が必須だからである。したがってわれわれが改良できるのは、おもに実験施設に自前で持ち込む二段目アンビルより内側の部分、二段目アンビルと圧力媒体、そして圧力を封止（シール）するためのガスケットの3つ、すなわち川井セル（例えば[1]）のみである。この3つの要素のうち二段目アンビルにまで変更を加えると設計の自由度が上がってしまい、系統的な実験技術開発を行おうと思うと煩雑さが格段に増してしまう。さらに実験技術が特殊になりすぎ、誰もが簡単にアンビルやその他必要とされるパーツを用意して同様の実験を行うことが難しくなるという問題もある。そのような理由から筆者はこれまでの技術開発過程で、二段目の焼結ダイヤモンドアンビルにはごくまれに行ったテスト実験を除き特別な工夫はせず製造者から提供される既製のものを使用し、圧力媒体とガスケットのみを変更してきた。

圧力媒体とガスケットの役割はそれぞれ、高圧プレスから一段目アンビル、二段目アンビルへと伝えられた荷重を二段目アンビルの中心に設置された試料へ伝えることと、圧力媒体内の圧力を封止することである。川井式装置では8個の二段目アンビルを使用するため、一見1/4円形のガスケットが12枚存在するように錯覚するが、Bridgman装置などの対向アンビル装置における円形のガスケットが、3枚立体的に交わったものであると認識した方が、その役割や圧力シールのために重要なパラメーターをイメージしやすい。高圧発生時ガスケットはそれぞれ一對のアンビルによって挟まれており、アンビル-ガスケット間の摩擦とガスケット自体の内部摩擦によって、試料中心部の数10万気圧からわれわれがいる1気圧までの圧力差を、10 mm程度の幅でシールする。ガスケット内部の圧力は試料中心からの距離と厚さによってモデル化でき（例えば[5]）、

その積分がシール可能な全圧力を決定すると考えられる。

一般にガスケットの厚さが薄くなるほどガスケット内部でシールできる圧力は高くなるが、実際の実験においてはガスケットが薄くなるとアンビル間距離（anvil gap）を小さくすることができなくなるため、発生圧力が頭打ちになる。また、幅についても同様の矛盾が存在する。ガスケットの幅が広いほど試料中心からガスケット外端までの圧力勾配がなだらかになり安定した高圧発生が可能になるが、アンビルと接するガスケットの断面積が大きくなるため、試料中心部に高い圧力を発生させるためには、より大きな荷重が必要になる。反対にガスケットの幅が狭い場合は、ガスケット内部の圧力勾配が大きくなり、ガスケットがその勾配に耐えられなくなると、ブローアウトが発生する。より高い圧力発生を目指す場合、以上のようなガスケットの特性を踏まえた設計の最適化が重要である。

そこで筆者は技術開発の初期に、焼結ダイヤモンドアンビルを用いた川井式高圧発生技術の実際を知るため、加圧中に圧力媒体やガスケットが変形していく様子（Fig. 1）や加圧にともなう圧力媒体からガスケットにいたるまでの圧力分布変化の定量的な観察を試みた（Fig. 2）。そこからは、圧力媒体の流出によって形成されるガスケットが加圧のごく初期段階で形成されその後幅をあまり変えないこと、そのガスケットの先端部がわずか1 mmたらずの幅で20 GPaもの圧力差をシールしていることがわかった。残念ながらこれらの情報を総合的に解釈して理論的に高圧セルを設計するにはいたらなかったが、Tange *et al.* [6]では上記した焼結ダイヤモンド技術の特性を念頭に、系統的なテストを通じて高圧セルの最適化を図り（Fig. 1 in [6]）、加えたプレス荷重に対する圧力発生効率の向上と最高発生圧力の拡大に成功した（Fig. 5 in [6]）。

3. 下部マントル条件における相平衡実験

焼結ダイヤモンドアンビル技術の応用研究としてまず、下部マントル中深部に相当する圧力下で安定した高温状態を長時間にわたって維持できるという利点を生かした、相平衡実験の結果を紹介したい。固体地球の体積の半分以上を占める下部マントルは、MgO、FeO、SiO₂の三成分でその質量の90%以上を占められている。したがってMgO-FeO-SiO₂系

Fig. 1. An example of radiographs of a high-pressure cell during compression (a) and generated pressures (b), anvil gaps (c), and distances between anvil edge, Au chip and center of the pressure medium (d) as a function of applied press load. Au wire and Au chip were set into the center of Al_2O_3 pressure medium and the boundary between pressure medium and pyrophyllite gasket as pressure and position markers. The schematics of the high-pressure assembly can be seen in Fig. 1b in [6] and this assembly is identical with that used in Run M418 in [6]. Pressures were determined using an equation of state of Au [7]. Anvil gaps were measured from the radiographs. Positions of Au chip indicating the boundary between Al_2O_3 and pyrophyllite were also measured from the radiographs and positions of anvil edges (PoAE) were calculated using anvil gaps (AG) and truncated edge length of anvils (TEL) following a relation, $\text{PoAE} = \text{AG}/\sqrt{2} + \text{TEL}/2$, neglecting elastic deformation of anvils. Front part of the gasket was formed by the material of the pressure medium prepared originally, and this post-formed gasket was formed during the earliest stage of the compression (<0.1 MN).

の相平衡関係は、下部マントルの化学組成や温度構造を研究する上で、欠かすことのできない最も基本的な情報のひとつであり、マグネシウムケイ酸塩ペロプスカイトが合成されて以降、詳しく研究されてきた（例えば[8–11]）。 MgO-FeO-SiO_2 三成分系において、下部マントル条件下では $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ マグネシウムケイ酸塩ペロプスカイトと $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ マグネシオウスタイト、 SiO_2 スティショバイトの

三相が安定である。なかでもペロプスカイトとマグネシオウスタイトの二相は、パイロライトをはじめとするカンラン岩組成を考えた場合下部マントルの体積 90% を占める主要相となる。この二相の組み合わせは～24 GPa で起こる“ポストスピネル”転移によって生じ（例えば[10]）、それ以降～125 GPa でペロプスカイトに起きる“ポストペロプスカイト”相転移まで安定に存在し（例えば[12]）、

Fig. 2. Pressure distributions within a pressure medium and gaskets generated during compression at ambient temperatures. A thin Au foil was set into the center of pressure medium and gasket as a pressure marker and pressures were determined using an equation of state of Au [7]. Dimensions of pressure medium and gasket were identical with those used in Run M383 in [6]. Broken lines indicate positions of anvil edges calculated by anvil gaps and truncated edge length of anvils.

その相転移はそれぞれ 660 km, 2600 km の地震波不連続面に対応すると考えられている。存在量の多さと幅広い安定領域に加え、この二相には化学分配という面でも重要な特徴が存在する。ペロプスカイトとマグネシオウスタイトは地球内部の主要な陽イオン, Mg と二価鉄を分配し、その反応は

という単純な式で表すことができる。この反応は下部マントルにおける、唯一の主要元素交換反応であり、さらに主要元素のうち最も重い元素である鉄の分配は、各相の密度や弾性特性に影響を与えるため重要である。

MgO-FeO-SiO₂ 系の相平衡, ペロプスカイト-マグネシオウスタイト間の鉄-マグネシウム分配は、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルやマルチアンビル装置を用いて実験的に研究されてきたが、特にマルチアンビル装置による寄与が大きい。たとえば Katsura and Ito [13] と Frost and Langenhorst [14] は、さまざまな組成をもつカンラン石, (Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄, を出発物質の全岩組成としてペロプスカイト-マグネシオウスタイト間の鉄-マグネシウム分配実験を行い、互いに整合的な結果を得ている。それにより化学反応式 (1) におけるペロプスカイト-マグネシオウスタイト間の鉄-マグネシウム分配係数, $K_D = (X_{\text{Fe}}^{\text{Pv}} X_{\text{Mg}}^{\text{Mw}}) / (X_{\text{Mg}}^{\text{Pv}} X_{\text{Fe}}^{\text{Mw}})$, が全岩の組成に大きく依存し、全岩組成が鉄に富むにしたがって小さくなるのが $0.15 < K_D < 0.4$ の範囲で精密に決定された。また三価の鉄イオンや金属鉄まで含めた鉄-マグネシウム分配には、アルミニウムの存在が大きな影響をおよぼすことが実験的に知られており、Frost and Langenhorst [14] はそのアルミニウムの効果についても精密に決定している。

一方ダイヤモンドアンビルセルでは, Mao *et al.* [11] による先駆的な実験をはじめ、ダイヤモンドアンビルセルが持つ大きな利点の一つである幅広い発生可能圧力を生かした研究が行われてきた。特に近年マグネシオウスタイトに含まれる二価鉄の、高スピン状態 (HS) から低スピン状態 (LS) へのスピン状態転移の存在が明らかにされて以降 (例えば Badro *et al.*, [15]), その影響を調べるための研究が数多く行われている [16–19]。しかしながらダイヤモンドアンビルセルを用いた実験では、マルチアンビル装置による結果が互いに整合的であるのに比べ大きな矛盾が存在し、同じ化学組成を持つカンラン石を出発物質に用いているにもかかわらず、30 GPa から 110 GPa の圧力領域で分配係数は 0.1 から 0.3 の範囲で研究ごとに大きくばらつき、圧力依存性の有無や正負ですら決定できていない (例えば Fig. 10 in [18])。そこでわれわれは、タングステンカーバイドアンビルを使ったマルチアンビルでは実験圧力の制約により調べられず、ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験でも決定することのできなかった、ペロプスカイトとマグネシオウスタイト間の鉄-マグネシウム分配の、圧力依存性を明らかにするための実験を行った [20]。

Tange *et al.* [20] では、MgO-FeO-SiO₂ 系の相関係、ペロプスカイトへの鉄の最大固溶量と鉄を最大

固溶したペロプスカイトと共存するマグネシオウスタイトの組成を、22–47 GPa, 1723–2273 K という従来のマルチアンビル装置で再現できる範囲を大きく超えた、幅広い温度圧力範囲で精密に決定した。ペロプスカイトへの鉄の最大固溶量が温度圧力の増加とともにゆるやかに増加し、40 GPa を超える高圧下 2273 K で 30 mol% を超えることが確認された一方で、マグネシオウスタイトの組成には非常に大きな圧力依存性が存在し、20 数 GPa から 35 GPa の圧力範囲で、圧力の増加とともに鉄濃度が 50 mol% から 90 mol% を超えるまで急激に増加することが明らかになった (Figs. 5 and 6a in [20])。その結果として分配係数は 0.20 から 0.05 以下まで実験圧力の増加とともに大きく減少し、~24 GPa におけるマルチアンビル実験結果から大きく離れるため、ペロプスカイトとマグネシオウスタイト間の鉄-マグネシウム分配に大きな圧力依存性が存在すると結論づけられた (Fig. 7 in [20])。しかしながら最近行った実験で、この解釈が誤りである可能性を示す結果が得られた[21]。

筆者らはごく最近、Katsura and Ito [13]や Frost and Langenhorst [14]が~24 GPa で行ったのと同様、異なる組成を持つカンラン石、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)、を出発物質として使用し、分配の組成依存性に着目した実験を 50 GPa, 2100 K で行った。結果は Fig. 3 の通りで、鉄に富む組成 ($(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2\text{SiO}_4$ と $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_2\text{SiO}_4$) で行った実験の結果は、50 GPa という高圧条件にもかかわらず、低圧で行われた実験の結果と全く同じ分配係数を与えた。一方鉄に乏しい試料 ($(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ と $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{SiO}_4$) では、Irifune *et al.* [22] によりパイロライト組成で報告された結果と同様、マグネシオウスタイト中の二価鉄のスピン状態転移によると考えられる、明確な分配係数の減少が認められた。これにより、ペロプスカイト-マグネシオウスタイト (HS) 間の鉄-マグネシウム分配には大きな温度圧力依存性が存在しないこと、マグネシオウスタイトのスピン転移が比較的低い圧力 (< 50 GPa) ですでに起きていることが明らかになった。

4. 下部マントル鉱物の P - V - T 状態方程式

続いて、下部マントル鉱物の P - V - T 状態方程式に関する研究の結果を紹介したい。状態方程式を実験的に精密決定するためには、精密な P - V - T デー

Fig. 3. Fe-Mg partition coefficients between (Mg,Fe) SiO_3 perovskite (Pv) and (Mg,Fe)O magnesio-wustite (Mw), $K_D = (X_{\text{Fe}}^{\text{Pv}} X_{\text{Mg}}^{\text{Mw}}) / (X_{\text{Mg}}^{\text{Pv}} X_{\text{Fe}}^{\text{Mw}})$, as a function of $X_{\text{Fe}}^{\text{Mw}}$ in various olivine compositions determined by electron microprobe analyses of the sample synthesized with multi-anvil apparatus [13,14,20, and this study (TS)], along with expected spin state (HS, high-spin state; LS, low-spin state; MS, mixed-spin state) of ferrous Fe in Mw at 50 GPa. The samples were synthesized at 23–25 GPa and 1900–2173 K using tungsten carbide anvils by [13 (triangles), 14 (diamonds)], and at 22–50 GPa and 1773–2273 K using sintered diamond anvils by [20 (circles), TS (squares)] and pressures in [20] and [TS] are shown around the symbols. Open symbols indicate the results at below 2000 K and filled symbols indicate those at above 2000 K. Results of preliminary thermodynamic analyses for Fe-Mg partition between Pv and Mw with ferrous Fe in the high spin (HS) state are also represented as thin black lines (dashed at 1773 K, solid at 2273 K), where the symmetric regular solution was assumed for Pv and Mw (HS) with constant thermodynamic parameters of W^{Pv} and W^{Mw} (interaction parameters in Pv and Mw solid solution), and ΔG° (free energy change in the reaction (1) at standard states).

タ測定が必須である。そのためには、まずなによりも安定した高温高圧発生が欠かせない。この点に関して焼結ダイヤモンド-マルチアンビル技術は、50 GPa を超えるような高圧下でも $\pm 1^\circ\text{C}$ 程度のゆらぎで数時間にわたり高温状態を維持する事ができるため (例えば Figs. 6 and 7 in [6]), 理想的な技

術だといえる。再現性や安定性の高さが売りのマルチアンビル装置では、高温高圧発生技術さえ確立すれば、高輝度放射光を使用した X 線回折測定を組み合わせることで、回折 X 線の通路を確保するなど一定の工夫は必要だが、精密測定自体は比較的容易に行うことができる。しかしながら、いくら精密な P - V - T 測定を行ったとしても、その測定結果の絶対値が正確であるという保証はない。体積については検出器や測定システムを精密に較正することにより確からしい値を得ることができるが、正確な圧力、温度の値を知ることは決して簡単ではない（例えば[23]）。そのうち圧力に関しては、放射光を用いたその場観察実験技術の普及とともに、特に問題が顕在化してきた。

放射光を用いた高圧その場 X 線回折測定では、標準物質の P - V - T 状態方程式を圧力スケールとして利用する。ごく最近の学会誌でも圧力スケールに関する問題が特集され（第 20 巻 第 3 号『超高压スケール研究の最前線』）、圧力スケールに存在するさまざまな問題が解説されている。具体的な問題点の例については筆者らによる解説[24]に詳しいが、基準とすべき一次データと何らかの圧力スケールに依存する二次データの混合が、問題を複雑にしてきた大きな原因だった。この問題を打破するために、筆者らは圧力スケールに全く依存しない実験データのみを使用した「スケールフリー統合解析」を行い、精密かつ正確な状態方程式を MgO 、金、白金について決定した[24-26]。

もともと筆者は先に述べた焼結ダイヤモンド技術の開発と並行し、 MgSiO_3 組成を持つペロプスカイトの P - V - T 測定を行っていた。 MgSiO_3 は下部マントルに存在するペロプスカイトの端成分であり、パイロライト的な全岩組成を考えるなら、下部マントル全体の実に 80 vol% を占める成分である。したがって、もちろんそれだけですべてを解明できるわけではないが、観測される地震波速度構造を綿密に分析し、下部マントルの鉱物構成や化学組成を議論するためには、 MgSiO_3 ペロプスカイトの P - V - T 状態方程式は、間違いなく欠かすことのできない重要な情報である。しかしながらいくら精密な実験や測定を行うことができて、肝心の圧力値が決定できないのでは話にならない。実際に、学会やセミナーなどで「いくら精密な測定をしても、圧力スケールを変えたら結果が変わるのだから、その結果にあまり意味はない」という趣旨のコメントをもら

ったことが何度かあった。となると、せっかく開発した焼結ダイヤモンド技術や精密に測定した P - V - T データを、最大限に活用することはできなくなってしまう。この問題を克服するために取り組んだのが、 MgO 状態方程式のスケールフリー統合解析であった[25]。 MgO を圧力標準物質として選んだ理由はいくつかあるが、重要なことは、 MgO (B1 相) が地表（一気圧）から地球中心（365 GPa）までをカバーする幅広い安定領域を持ち、なおかつ下部マントル第二の相であるマグネシオウスタイトの端成分であるということである。筆者らは、この新しい圧力スケールと焼結ダイヤモンド-マルチアンビル装置による精密な実験データ、補足的に行ったレーザー加熱ダイヤモンドセルによる超高压データにもとづき、 MgSiO_3 ペロプスカイトの P - V - T データを、下部マントル全域の温度圧力にわたり、精密に測定した[27]。下部マントル主要二相の端成分である MgSiO_3 ペロプスカイトと MgO の整合的な状態方程式が正確に決定されたことにより、今後より精密な下部マントルの鉱物学的モデリングが可能になると思われる。その第一歩として行ったモデル計算の結果を Fig. 4 に示す。ここではある地温勾配[28]における MgSiO_3 ペロプスカイトと MgO で構成されるモデル岩石の体積弾性率を、全岩組成と圧力の関数として計算し、地震学による地球内部モデル[29]と比較している。単純化した二成分二相系におけるモデル計算であるため、この結果から直接下部マントルのペロプスカイト-マグネシオウスタイト量比を決定することはできないが、この結果は下部マントルの組成や温度を制約するための重要なリファレンスになるだろう。

これら二つの下部マントル鉱物の状態方程式、特に MgO の状態方程式に関し特筆すべきは、背後に存在する仮定がとても明確であり、なおかつ否定的な実験データが存在しない、という点である。その理由は単純で、圧力スケールに依存しない信頼できる実験データは、すでにすべて解析に組み込まれているからだ。今後この状態方程式を改良するためには、現在われわれが手にすることのできない実験データが必要である。われわれが決定した下部マントル鉱物の二つの状態方程式は、少なくとも地球核-マントル境界程度までの圧力であれば、現状で十分な精密さ、正確さを備えている。さきの圧力スケール特集号の巻頭で伊藤は、ポストペロプスカイト相転移境界と地震学の観測結果を組み合わせる地

Fig. 4. An example of comparisons in adiabatic bulk modulus (K_S) among modeled rocks composed of MgSiO_3 perovskite (Pv) and MgO with a seismic model [29]. The K_S was calculated along a geotherm [28] using mutually consistent P - V - T equations of state of Pv and MgO [25,27] based on the third-order Birch-Murnaghan equation with the Voigt-Reuss-Hill average for mixing phases. The K_S of considered compositions is represented as a function of pressure and molar ratio in the mixture of Pv and Mw as blue lines, and small numbers around the blue lines show the ratio, corresponding to 100 for Pv and 0 for MgO . At 23 GPa (660 km depth), K_S in the PREM can be satisfied by a composition of $\text{Pv}_{65}\text{MgO}_{35}$, which is consistent with that of a pyrolite [32]. However with increasing pressure, K_S in the PREM attractively deviates from the $\text{Pv}_{65}\text{MgO}_{35}$ to Pv-poor side up to $\text{Pv}_{25}\text{MgO}_{75}$ at 125 GPa (2600 km depth). This nonlinear behavior is observed in cases using another form of the equation (Vinet) or comparing with another seismic model [33].

地球物理学的制約に関して、圧力スケールを宝の山を切り開くハンマーであると述べている。これについて、われわれの決定した MgO スケールは、そのハンマーたり得ると主張したい。われわれの解説[24], Fig. 4b で明らかなように、 MgO の Hugoniot (具体的には衝撃圧力と衝撃エネルギー) を信じるならば、ポストペロブスカイト境界はわれわれの計算結果からは動きようがない。この圧力領域までで今後高圧実験分野に必要とされるのは、もはや圧力スケールそのものの追求ではなく、高温高圧実験にお

ける温度測定の見誤差や、実験そのものの再現性、カイネティックな影響の精査であろう。特に熱電対を用いた温度測定における熱起電力の圧力依存性に関する問題は、正確な測定を目指すのであれば決して避けて通ることができない大きな問題だ。熱起電力の圧力依存性を無視した場合、温度測定の正確さはまったく保証されなくなる。いくら正確な圧力スケールが存在しそれを正しく使ったとしても、正確な温度を測っていなければ最終的に得られる測定結果の正確さを評価することはできない。このことを忘れてはいけない。圧力スケール問題が収束しつつある現在、次はこの温度計問題に本気で取り組むべきだろう。

今回われわれが決定した MgSiO_3 ペロブスカイトや MgO の状態方程式は、圧力スケールとしての利用だけでなく、Fig. 4 で示したように地球物理学的モデリングにも重要な役割を果たす。 P - V - T 状態方程式によって、圧力 P はもちろんのこと、等温の体積弾性率 K_T に断熱の体積弾性率 K_S 、それらの圧力微分や温度微分、熱膨張率や定積・定圧比熱といった熱力学パラメーターはすべて、 V と T の関数として与えられるからだ。しかしながらここには、地球物理学的モデリングを行うために必要とされるパラメーターのうち、剛性率 G が欠けている。これは、どれだけ正確に状態方程式を決定したとしても、実際の観測量である地震波速度 V_P 、 V_S の両方ともを、直接計算することはできないということを意味している。超音波法や Brillouin 散乱測定など、高圧力下で K_S 、 G を直接測定する方法はあるものの(例えば[30,31])、それぞれが弱点を持っている。マルチアンビル装置を用いた超音波法では発生発力に大きな制約があり、ダイヤモンドアンビルを用いた Brillouin 散乱測定では、ダイヤモンドの V_S ピークのために、 MgSiO_3 ペロブスカイトや MgO など下部マントル鉱物では、高圧下で V_S しか測定できない。そのため高圧 Brillouin 散乱測定では K_S を決定することはできないが、体積 V の関数として G を測定することは現状の実験技術で可能だ。したがって、われわれが決定した P - V - T 状態方程式を利用しさえすれば、相補的かつ互いに独立である K_S と G を統合し、下部マントル最下部条件まで整合的な P - V - T - K_S - G 状態方程式を完成させることができるだろう。これは、決定すべきパラメーターを増やしたより精密なモデリングを行うために、欠かすことのできない情報である。

5. おわりに

ここまで焼結ダイヤモンドアンビルを用いたマルチアンビル装置による高温高压実験を軸として、実験技術の改良開発とその応用実験の結果を簡単に紹介してきた。具体的には、静的圧縮実験技術という面では超高压発生技術の開発と正確な圧力測定のためのスケール開発、地球深部科学への応用としては下部マントル主要二相の端成分の状態方程式の決定とその二相間の元素分配を紹介した。これらはどれもがとてもオーソドックスなものであり、「30 年前からみんなやってきた、もうすでにわかっていることを精密化しているだけだ」と言われてしまえばぐうの音も出ない。しかしながら、精密さや正確さは実験的研究において最も重要なものだし、精密に突き詰めてこそ見えてくるものもあるはずだ。

Fig. 1 と Fig. 2 では、川井セルの変形や内部での圧力分布の変化を紹介した。筆者は実験家として実験装置の内部がどうなっているのかを観察し、技術開発のヒントとするにとどまったが、計算機を用いたシミュレーションに秀でた人であれば、第一原理計算による物性情報と有限要素法によるマクロな変形を組み合わせ、目的圧力から逆算的に高压セルを設計できるだろう。そのような場合に、今回紹介した観察結果が何らかの助けになれば幸いだ。さらに Fig. 3 では精密に決定したペロプスカイト-マグネシオウスタイト (HS) 間の鉄-マグネシウム分配の結果を紹介した。マグネシオウスタイト (HS) は一気圧でも安定な連続固溶体であり、その特性もよく知られている。それを足がかりとすれば、ペロプスカイト固溶体の特性を精密に決定し、続いてマグネシオウスタイト (LS) の固溶体特性にも切り込めるはずだ。Fig. 4 で紹介したようなモデリングも、正確な物性情報に基づいていなければ価値は半減してしまう。われわれが行っているモデリング結果の妥当性は、スケールフリー統合解析による MgO の状態方程式によって担保されているため、従来のものよりも高いと思われる。Fig. 4 では結果の一例のみを紹介したが、Vinet 方程式を用いた結果や他の地震学次元モデル[33]との比較でも、単一の全岩組成では下部マントルの体積弾性率をすべての深さで再現することはできないという、同様の結果が得る。MgO-SiO₂ 系で行ったこのモデリングをより現実的なものにするためには、まず FeO を加える必要がある。その際、先に紹介した鉄-マグネシウム

分配に関する情報は欠かせない。さらに下部マントルの全岩組成、温度までも決定するためには、第三の相である CaSiO₃ ペロプスカイトの、今回決定した二相と整合的な P - V - T 状態方程式、さらには三相すべての剛性率を含めた状態方程式が必須である。本稿で紹介した内容やさらにその先に見えそうなものなどが、読んでいただいた方や高压地球科学分野にとって、将来少しでもお役に立てたら幸いです。

謝 辞

このたび奨励賞という身に余る賞をいただきましたこと、心から感謝いたします。これまでご指導いただいた諸先生方、先輩方、お世話になった皆さまに、深く謝意を表します。本稿で紹介した研究には、SPRING-8 の BL04B1, BL10XU ビームラインを使用しました。放射光実験を行うにあたりお世話になった皆さまに感謝いたします。さらに本稿執筆の機会を与えていただき大変お世話になった編集長ならびに編集委員の皆さまに、深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 伊藤英司：高圧力の科学と技術，**14**, 158 (2004).
- [2] 入船徹男：高圧力の科学と技術，**19**, 62 (2009).
- [3] 山崎大輔，伊藤英司，芳野極，下宿彰，肥後祐司，舟越賢一：第 51 回高压討論会講演要旨集，**3P40**, p. 305 (2010).
- [4] 後藤弘匡，八木健彦，西山宣正：高圧力の科学と技術，**12**, 236 (2002).
- [5] M.I. Eremets: in *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, Oxford, 1996), Chap. 1.3, pp. 18–30.
- [6] Y. Tange, T. Irifune, K. Funakoshi: *High Press. Res.*, **28**, 245 (2008).
- [7] O.L. Anderson, D.G. Isaak, S. Yamamoto: *J. Appl. Phys.*, **65**, 1534 (1989).
- [8] T. Yagi, P.M. Bell, H.K. Mao: *Carnegie Inst. Washington Year Book*, **78**, 614 (1979).
- [9] E. Ito, E. Takahashi, Y. Matsui: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 238 (1984).
- [10] E. Ito, E. Takahashi: *J. Geophys. Res.*, **94**, 10637 (1989).
- [11] H.-K. Mao, G. Shen, R.J. Hemley: *Science*, **278**, 2098 (1997).
- [12] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N.

- Sata, Y. Ohishi: Science, **304**, 855 (2004).
- [13] T. Katsura, E. Ito: Geophys. Res. Lett., **23**, 2005 (1996).
- [14] D.J. Frost, F. Langenhorst: Earth Planet. Sci. Lett., **199**, 227 (2002).
- [15] J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot, J.-P. Rueff, V.V. Struzhkin, G. Vanko, G. Monaco: Science, **300**, 789 (2003).
- [16] Y. Kobayashi, T. Kondo, E. Ohtani, N. Hirao, N. Miyajima, T. Yagi, T. Nagase, T. Kikegawa: Geophys. Res. Lett., **32**, L19301, (2005).
- [17] A.-L. Auzende, J. Badro, F.J. Ryerson, P.K. Weber, S.J. Fallon, A. Addad, J. Siebert, G. Fiquet: Earth Planet. Sci. Lett., **269**, 164 (2008).
- [18] R. Sinmyo, K. Hirose, D. Nishio-Hamane, Y. Seto, K. Fujino, N. Sata, Y. Ohishi: J. Geophys. Res., **113**, B11204 (2008).
- [19] T. Sakai, E. Ohtani, H. Terasaki, N. Sawada, Y. Kobayashi, M. Miyahara, M. Nishijima, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Kikegawa: Am. Mineral., **94**, 921 (2009).
- [20] Y. Tange, E. Takahashi, Y. Nishihara, K. Funakoshi, N. Sata: J. Geophys. Res., **114**, B02214 (2009).
- [21] Y. Tange, Y. Kimura, T. Irifune: J. Geophys. Res., (in prep).
- [22] T. Irifune, T. Shinmei, C.A. McCammon, N. Miyajima, D.C. Rubie, D.J. Frost: Science, **327**, 193 (2010).
- [23] 船守展正: 高圧力の科学と技術, **12**, 153 (2002).
- [24] 丹下慶範, 土屋卓久: 高圧力の科学と技術, **20**, 210 (2010).
- [25] Y. Tange, Y. Nishihara, T. Tsuchiya: J. Geophys. Res., **114**, B03208 (2009).
- [26] M. Yokoo, N. Kawai, K.G. Nakamura, K. Kondo, Y. Tange, T. Tsuchiya: Phys. Rev. B, **80**, 104114 (2009).
- [27] 丹下慶範, 桑山靖弘, 入船徹男, 舟越賢一, 大石泰生: 第 51 回高圧討論会講演要旨集, 3B03, p. 221 (2010).
- [28] J.M. Brown, T.J. Shankland: Geophys. J. R. Astr. Soc., **66**, 579 (1981).
- [29] A.M. Dziewonski, D.L. Anderson: Phys. Earth Planet. Inter., **25**, 297 (1981).
- [30] 河野義生: 高圧力の科学と技術, **20**, 262 (2010).
- [31] 村上元彦: 高圧力の科学と技術, **20**, 252 (2010).
- [32] A.E. Ringwood: *Origin of the Earth and Moon* (Springer-Verlag, New York, 1979).
- [33] B.L.N. Kennett, E.R. Engdahl, R. Buland: Geophys. J. Int., **122**, 108 (1995).
- [2011 年 5 月 16 日受付, 2011 年 7 月 26 日受理]
© 2011 日本高圧力学会