受賞記念解説 —— 高圧力学会学会賞 ——

高圧実験と熱測定による地球内部物質の相転移
および高圧結晶化学に関する研究Phase-Transition Studies on Earth's Materials by High-Pressure Experiments
and Calorimetry, and Crystal-Chemical Studies on High-Pressure Inorganic Compounds

赤荻 正樹

Masaki AKAOGI

In this article, advances on phase-transition studies of mantle minerals in the Earth's interior are reviewed. Precise phase relations of minerals and related inorganic compounds at high pressure have been determined by precise high-pressure experiments and also by thermodynamic calculations based on calorimetric measurements. Crystal-chemical studies on high-pressure analogue compounds for silicates and aluminates have been made to get insight to crystal structures and properties of the minerals stable in the deep Earth's interior. The results substantially advance our understanding of the structure and dynamics of the deep mantle.

[*phase transition, thermodynamics, multianvil, calorimetry, crystal chemistry, mantle mineral, analogue compound, transition zone, lower mantle*]

1. はじめに

1950年代初期に F. Birch[1]は、当時知られていた地球内部構造に関する地震学的研究と構成物質の密度・弾性的性質に関する研究を基に、上部マントルを構成するケイ酸塩鉱物が高温高圧下で相転移を起こし、下部マントルでは高密度構造の鉱物に変化していること、それによってマントルが層構造を形成していることなどを結論した。この論文は大きな説得力を持っていたが、当時の実験技術では、マントル鉱物の高圧相転移を実験室で直接検証することは不可能であった。

A.E. Ringwood は 1950 年代後半から、マントル鉱物の高圧相転移に関する研究を推進してきた。彼はケイ酸塩を主とする地球構成鉱物の相転移を調べるために、相転移を起こす圧力温度を実験室で発生させ、初めてスピネル型 Fe_2SiO_4 を合成した。このようにケイ酸塩の相転移を直接調べる方法が、Birch の仮説を検証するには最も確実である。しかし、Ringwood は同時に、発生できる圧力温度が限

られている場合、ケイ酸塩の代わりにゲルマニウム酸塩を用いるというように、同族や類縁の元素からなる“アナログ物質”を用いて、より低圧で起こる同じ相転移を結晶化学的観点から調べる方法や、低圧でケイ酸塩と類縁化合物の間の固溶関係を調べてそのデータを熱力学的に解析することにより、ケイ酸塩の相転移圧力を予測する方法も積極的に取り上げた。著者が大学院生の時に、当時出版されたばかりの Ringwood の著書[2]を読み、この結晶化学と熱力学を利用する研究手法を知ったことは、その後の著者の研究の方向に少なからぬ影響を与えた。

1950 年代末から Ringwood の研究室では、ケイ酸塩に関連する様々な無機化合物の高圧相転移を高圧実験により探索する研究が活発に行われてきた。一方、1960 年中頃から、秋本 俊一が東大物性研究所でテトラヘドラルプレスを使い、圧力温度を精密に制御した高温高圧実験を開始し、Ringwood のグループと競争しながら、様々なケイ酸塩化合物の高圧相転移、特に Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系のオリビン→スピネル転移の相平衡図を精度よく決定する研究など

を精力的に進めた。著者が大学院生として秋本先生の指導を受け始めた頃は、それらが一段落した時期であった。

物質の高圧力下における相平衡図は、状態方程式と共に、高圧力下での物質の挙動を知るための基本的データである。言うまでもなく、ケイ酸塩などの鉱物の高圧相平衡図は、それを地震学や地質学の研究成果と組み合わせることにより、地球深部の構成物質を明らかにするために用いられ、地球内部のダイナミクスを解明するために有用である。また、鉱物の相平衡図は、地球深部由来の高圧鉱物の生成条件を探るためや、衝撃を受けた隕石中に見つかる高圧鉱物を使って衝撃圧力の推定に用いられ、太陽系初期の小天体の衝突現象を解明する有力な情報になる。このような目的に相平衡図を用いる際、その正確さが要求される。高温高圧実験で高精度に相平衡関係を決定することがまず重要であるが、地球内部の高温高圧下では化学平衡がほぼ成り立つので、熱力学を適用した相平衡関係の計算も活用できる。そのためには、相転移に伴うエンタルピー（熱量）、エントロピー、熱容量（比熱）といった熱力学的諸量を知る必要がある。一成分系の高圧相平衡関係の熱力学計算の方法については、著者の解説[3]に概略が記されている。熱力学計算を適用することにより、高温高圧実験の結果が平衡に近いかを判定できる。さらに、高温高圧実験と熱力学計算を組み合わせることによって、それぞれ単独の場合よりも、精度の高い相平衡関係を決めることができる。本稿では、マントル構成鉱物および類縁無機化合物の高圧相転移に関して、高圧実験と熱測定・熱力学計算の両面から、主に著者とそのグループの研究を歴史的にたどりながら、この分野の進展を紹介したい。

2. 高圧実験技術および熱測定技術の開発

1970年代半ばに著者は、秋本研究室に設置されたばかりの油圧タンク式2段式分割円柱型高圧装置（Fig. 1）を使用し、助手の川田 薫氏と協力して様々な技術開発を行った。この装置は、阪大川井研で開発された分割球アンビル装置の一段目球状アンビルを円柱状にしたものである。圧力媒体とガスケット材の材質を試行錯誤しながら工夫し、それらのサイズを最適化して、超硬合金製2段目アンビルを使って約20 GPa、1200°Cまでの実験を可能にした[4,5]。その後、助手として就職した金沢大学では、

Fig. 1. A double-staged assembly of split-cylinder type outer-cubic anvils and inner-octahedral anvils. The outer diameter of the assembly was 20 cm. A: outer-cubic anvils (hardened steel), B: inner-octahedral anvils (tungsten carbide), C: pressure medium (MgO), D: gasket, E: spacer, F: bakelite pad, G: rubber shell, H: electrode for furnace, I: electrode for thermocouple (Modified from Ref. [5]).

このような高圧装置を設置することが出来なかったが、1990年に学習院大学に移ってから、物性研での経験を活かし、伊藤 英司氏（岡山大）のアドバイスを得て、700 トン一軸圧縮プレス駆動の川井型2段式分割円柱型高圧装置（Fig. 2）を設計製作した。この装置は現在でも研究室の主力装置として使用されており、超硬合金アンビルを用いて、最高約35 GPa、2500°Cまでの高温高圧急冷回収実験に使われている。これら二種類の分割円柱型高圧装置は、マルチアンビル装置の開発の歴史をレビューした論文[6]にも記述されている。

1980年代初めに著者がA. Navrotsky（当時アリゾナ州立大）のポスドクとして研究を始めてから、ケイ酸塩高圧相などの熱力学的研究を進めるようになった。Navrotskyの研究室でカルベ型高温微量計を用いて、高圧鉱物のエンタルピー測定を行った。少量の無機化合物のエンタルピー測定にこの熱量計を用いる場合、1980年代まで主流であった高温溶解熱量測定法（約700°Cの一定温度に保たれたホウ酸鉛などの溶媒に、同じ温度の試料を溶解させ、

Fig. 2. A photograph of a uniaxial double-staged split-cylinder type high-pressure apparatus.

溶解熱を測定する方法)では、試料を数時間高温に保持するため、その温度で不安定な高压鉱物では測定が困難であった。また、測定に総量 300 mg 程度の試料が必要になることも、高压合成試料にとって難しい課題であった。そのため、高温で不安定なステショバイトの測定に、著者らは落下溶解熱量測定法を考案した[7]。このような微量の試料を対象にする高温熱量測定を行える研究室が当時日本にはほとんどなかったが、金沢大学に在籍していた最後の二年間に、Setaram 社製のカルベ型高温微量熱量計を使って、高温溶解熱量測定を行うことを可能にした[8,9]。学習院大学に移ってからは、同じタイプの熱量計を使って、高温溶解熱量測定法を用いると共に、示差落下溶解熱測定法を改良して使用し、2000 年代に入ってから、気泡攪拌法を併用した落下溶解熱測定法を採用している (Fig. 3)。このように様々な熱量測定法の開発により、今日では高温で分解しやすい高压相でも、約 3 mg の試料で一回の測定が行われ、高精度の熱量測定が可能になっている (詳細は[10,11]を参照)。

高温高压実験と完全に独立に相平衡関係を計算するには、エンタルピー以外に、極低温から室温付近までの熱容量の測定に基づく標準エントロピーの決定が必要である。従来は数十 g の試料を必要とする断熱型熱容量測定法しかなく、少量しか合成できない高压鉱物のエントロピーの決定は極めて困難であ

Fig. 3. A twin Calvet-type microcalorimeter (left) and an enlarged view of bottom part of a reaction cell (right). Two reaction cells are inserted into the sample chambers of the calorimeter.

った。しかし最近では、物理特性測定装置 (PPMS 装置) による熱緩和法熱容量測定が実用化されたため、10~20 mg の高压相試料を使って、標準エントロピーの測定が可能になった。著者らも Mg_2SiO_4 ワズレアイト (変型スピネル)、リングウッドイト (スピネル)、 MgSiO_3 アキモトイト (イルメナイト)、ブリッジマナイト (ペロプスカイト) など、重要なケイ酸塩高压相のエントロピー測定を行い、これらのデータを使って高温高压実験とは独立に相平衡関係を計算できるようになった[12,13]。

3. 主要なマントル鉱物の高压相転移

先に述べたように、秋本研究室で研究を始めた 1970 年代初めまでに、マントルの最も主要な鉱物である Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系オリビンの相関係がすでに解明され、マントルの 400 km 不連続面がオリビン-ワズレアイト転移に対応することなどが明らかにされていた。上部マントルが平均としてパイロライト組成であるとする、オリビンに次いで存在量の多い鉱物はパイロキシンとガーネットである。そのため、両方を含む単純系として MgSiO_3 - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系の高压相関係を研究対象に取り上げた。油圧タンク式 2 段階分割円柱型装置の開発を進めながら、この系の 20 GPa までの高压相関係を解明した (Fig. 4) [14]。Ringwood[15]は、この転移が約 10 GPa で急激に起こる“相転移”と考えて、パイロキシン-ガーネット転移と名付けたが、著者の実

験結果は、圧力の上昇に伴いパイロキシンが連続的にガーネットに固溶する固溶体の形成を示しており、このパイロキシン-ガーネット転移がマントル遷移層内の地震波速度・密度の緩やかな増加に寄与することを示唆した。続けて行ったマントル組成を代表

Fig. 4. High-pressure phase relations in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at 1000°C determined by high-pressure high-temperature experiments. Px: pyroxene, Gar: garnet, β : wadsleyite, γ : ringwoodite, St: stishovite, s.s.: solid solution. Reprinted with permission from Ref. [14]. Copyright 1977 Elsevier.

すると考えられる天然ペリドタイトの 20 GPa, 1200°C までの高温高压実験においても、圧力と共に連続的にパイロキシン-ガーネット転移が起こることが確かめられた[16]。これらの実験結果は岩石学者を刺激し、南アフリカ産キンバーライトのダイヤモンド中に、パイロキシン成分を固溶したガーネット（メジャライトと呼ばれる）が発見された[17]。この内、パイロキシン成分の固溶量が最大のガーネットは、遷移層に達する深さ 400 km 付近から由来したと推定された。しかし、この MgSiO_3 - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系ではとりわけ反応速度が遅いため、著者の実験では主に出発物質として高压実験で相関係を決めており、その相図が平衡を示しているかという問題が残されていた。ガラスを出発物質に使う時のこの問題は、Ringwood[15]によってすでに指摘されていた。そのため、Navrotsky 研究室のカルペ型高温微量熱量計を使ってこの系のエンタルピー測定を行い、そのデータを使った熱力学計算によって、高压実験による結果[14]が平衡に近い相図であること、温度と共にパイロキシン成分の固溶量が増加し、約 1500°C 以上ではガーネットの連続固溶体になることを示すことができた (Fig. 5) [18]。

1980 年代に入ると、地震学の進歩により、400 km 不連続面の厚さや、400 km 不連続面と 660 km 不連続面の地域による凹凸などが観測されるようになり、1970 年代までに高压実験で決められた Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系オリビンの相関係では、地震学的観測と対比するには精度が不十分であることが分かってきた。そこで、熱力学計算で Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系のオリビン-ワズレイト-リングウッ

Fig. 5. High-pressure phase boundaries in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at 1000, 1300 and 1600°C calculated using calorimetric data. Gar: garnet, β : wadsleyite, γ : ringwoodite, St: stishovite, s.s.: solid solution. Reprinted with permission from Ref. [18]. Copyright 1987 American Geophysical Union.

ダイト転移の相平衡関係を決定するため、端成分と固溶体のエンタルピー測定を順次進めた[19,20]。それらの結果に、高压実験の結果[21]も組み入れて、熱力学計算を行うことにより、この系全体にわたるオリビン-ワズレイト-リングウッドイト転移の高压相平衡関係を様々な温度で決定することができた (Fig. 6) [20]。これによって、400 km 不連続面の厚さと相図の詳細な対比が可能になり、遷移層の組成がパイロライトであるかどうかが議論された。同時に、沈み込むスラブ内で起こるオリビン-ワズレイト-リングウッドイト相転移の平衡条件での深さを求めることが可能になった[20]。スラブ内は周囲のマントルより低温であるため、そこで起こる相転移が平衡条件よりも速度論で支配されている可能性が議論されている。このような場合でも、平衡転移圧力を知っておくことが必要である。パイロキシン-ガーネット転移やオリビン-ワズレイト-リングウッドイト転移に関するこれらの相平衡図と熱力学データは、今日でも遷移層の議論に広く使われている。

Fig. 6. High-pressure phase boundaries of olivine-wadsleyite-ringwoodite transitions in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ at 1473 and 1873 K calculated using calorimetric data. α : olivine, β : wadsleyite, γ : ringwoodite. Reprinted with permission from Ref. [20]. Copyright 1989 American Geophysical Union.

遷移層と下部マントルの境界である 660 km 不連続面がリングウッドイト (スピネル) のブリッジマナイト (ペロブスカイト) とフェロペリクレス (マグネシオустタイト) への分解であるポストスピネル転移によって引き起こされることが、1990 年頃に広く受け入れられるようになった[22]。このポストスピネル転移境界線の P - T 勾配がマントルダイナミクスに大きな影響を及ぼすことがマントル対流のシミュレーションから分かっており、正確な勾配の決定が望まれていた。しかし当時の高压実験では、十分な精度で決定することが困難であった。そこで高压実験とは独立に、熱測定の手法でこの P - T 勾配を決定するため、伊藤 英司 氏と共同で Mg_2SiO_4 のポストスピネル転移のエンタルピー測定を繰り返し行い、複数の論文にまとめ、約 -3 MPa K^{-1} という負の勾配値を得た (Fig. 7) [23,24]。マントル対流シミュレーションによれば、この勾配値は、沈み込むスラブが 660 km 不連続面で抵抗を受けるものの、下部マントルへ沈み込むというダイナミクスを示唆する。その後の高温高压 X 線回折実験[25,26]では、より緩かな負勾配が報告された。最近、梶谷らは、 MgSiO_3 ブリッジマナイトなどの高精度エンタルピー測定に基づいて、標準エントロピー、高温熱容量も取り入れた熱力学計算を行い、高压実験とは完全に独立に、この相境界線が約 -1 MPa K^{-1} の負勾配を持つことを示した[27]。また、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 系のポストスピネル

Fig. 7. Post-spinel transition boundaries calculated using calorimetric data. Sp: spinel-type Mg_2SiO_4 (ringwoodite), Pv: perovskite-type MgSiO_3 (bridgmanite), Per: periclase. Reprinted with permission from Ref. [24]. Copyright 1993 American Geophysical Union.

転移の相平衡図の全体を熱力学的に計算するため、鉄成分を含むブリッジマナイト固溶体の熱測定と、リングウッドイト-フェロペリクレス間の Mg-Fe 分配実験を行った[28,29]。この結果、高压実験[22]で相関係が決められていなかった Fe_2SiO_4 成分に富む側を含めて、全組成範囲でポストスピネル転移の相平衡関係が熱力学的に計算され、さらに Mg_2SiO_4 側の転移境界線の圧力幅が極めて狭いことも確認された[28]。これは 660 km 不連続面の深さ幅が非常に狭いという地震学的観測と調和的である。

メジャライトガーネットが遷移層で形成され、さらに深部で起こるポストガーネット転移に関しても、高压実験と熱測定の両面からその相平衡関係を明らかにした。1990 年代末に、メジャライトガーネットの主成分系である MgSiO_3 - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系を再び取り上げ、1600°C と 1000°C の 28 GPa までの相関係を高压実験で決定すると共に、熱測定に基づく相境界線の計算を行い、高压実験の結果が平衡に近いことを確認した[30,31]。その結果、ポストガーネット転移が 23–27 GPa の広い圧力範囲で起こり、下部マントル最上部の地震波速度がやや急に増加する深さ領域にそれが対応すること、平均的マントルより低温であるスラブ内では、アキモトアイトがブリッジマナイトに先立って安定になることが示された。パイロライト組成では 20 GPa 付近で Ca に富むペロプスカイトがメジャライトガーネットから離溶するという実験結果を考慮に入れ、上に述べてきたオリビン、パイロキシン、ガーネットの相転移の結果を基に、平均的なマントル組成での鉱物組合せの圧力（深さ）による変化を描いたものが Fig. 8 である。これはマントルの平均的な温度分布に沿った鉱物組合せの変化である。

4. アルミニウム含有鉱物、シリカ鉱物などの高压相転移と結晶化学

海洋地殻を構成する玄武岩は、スラブの沈み込みによりマントル深部まで到達すると考えられている。またスラブの沈み込みに伴って、大陸地殻の一部や海洋底堆積物もマントル深部に運ばれると思われる。これらの岩石は、平均的マントル組成であるパイロライトよりもケイ素、アルミニウム、カルシウム、アルカリ金属などを多く含むため、マントル内の不均質成分として地球科学的に重要な意味を持っている。これらの岩石では、パイロライトでは出現しな

Fig. 8. Mineral proportions in pyrolitic mantle as a function of depth (or pressure) along the normal mantle geotherm. Ol: olivine, Wd: wadsleyite, Rw: ringwoodite, Px: Ca-poor and Ca-rich pyroxenes, Gt: pyrope-rich garnet, Mj: majoritic garnet, Mw: magnesio-wustite (ferroperricite), Mg-pv: MgSiO_3 -rich perovskite (bridgmanite), Ca-pv: CaSiO_3 -rich perovskite.

いアルミニウムに富む相やスティショバイトなどが高压力下で安定になる。このことは、玄武岩や大陸地殻物質に関する高压相関係の研究[32,33]ですでに示されていた。著者らは高压実験と熱測定を組み合わせ、個々のアルミニウム含有鉱物、シリカ鉱物などについて、信頼できる相関係を決定してきた。ホランダイト型[34,35]やカルシウムフェライト型[36,37]のアルミニウム含有高压相を研究する間に、 MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 系[37]や MgAl_2O_4 - NaAlSiO_4 系[38]では、“六方晶系アルミニウム含有相”（または NAL 相）と呼ばれる新規構造を持つ相が広い安定領域を占めることを見出し、相関係を決めると共に、その結晶構造を決定した[39]。例として、 MgAl_2O_4 - NaAlSiO_4 系の相関係を Fig. 9 に示す[38]。この六方晶系アルミニウム含有相は、下部マントルまで沈み込んだ玄武岩質地殻が相転移する高压相の一つであると、今日では広く認識されている。Fig. 10 に示すように、二種類の異なるイオン半径を持つ陽イオンを収容できるカルシウムフェライト型 AB_2O_4 化合物と比べて、一般式 $\text{A}_2\text{CB}_6\text{O}_{12}$ で表される六方晶系アルミニウム含有相は三種類のサイズの陽イオンを収容できる。特に、Na, K などのアルカリ金属を含むことができ、ホランダイト相と並んで、地球史で重要な放射性元素である ^{40}K の下部マントルに

Fig. 9. High-pressure phase relations in the system $\text{NaAlSiO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ at 1600°C . Reprinted with permission from Ref. [38]. Copyright 2009 Elsevier. Cf: calcium-ferrite phase, Hp: hexagonal aluminous phase, Jd: jadeite, α : $\alpha\text{-NaAlO}_2$, Sp: MgAl_2O_4 spinel, Cor: corundum, Per: pericase.

Fig. 10. Crystal structures of calcium-ferrite type AB_2O_4 (a) and of hexagonal aluminous phase $\text{A}_2\text{CB}_6\text{O}_{12}$ (b). The structures were drawn with VESTA [69]. In the upper figure, A: orange spheres, B: blue balls, O: small red balls. In the lower figure, A: orange spheres, B: blue balls, C: large white-blue balls (half occupancy), O: small red balls. See Refs. [36,39].

におけるホスト相になりうる[40,41]。

SiO_2 , TiO_2 などの基本的な単純酸化物の精密な相平衡図を作成することにも、著者らは力を入れた。 SiO_2 はケイ酸塩からなる岩石の最も豊富な成分であり、圧力の増加に伴って、石英—コーサイト—スティショバイト— CaCl_2 型相—ザイフェルタイト (αPbO_2 型) へと相転移を起こす。これらの転移の内、石英—コーサイト転移境界線とコーサイト—スティショバイト転移境界線は、高温における圧力較正に広く用いられると共に、天然鉱物として産するコーサイトやスティショバイトの生成圧力の推定に用いられてきた。著者らは、これらの相境界線を精密に決める目的で、エンタルピー測定及び高温での熱容量測定を行った[42]。それらのデータを用いた熱力学計算によるコーサイト—スティショバイト転移の相境界線は、高温高压 X 線回折実験によって決められた約 1000°C 以上の相境界線[43]とほぼ一致し、転移速度が小さいため高压実験により決めることが困難な約 1000°C 以下の平衡相境界線を決定することができた。最近コーサイトとスティショバイトの標準エントロピーを測定し、その結果を組み込んで計算した相境界線は、高温高压 X 線回折実験による相境界線よりわずかに大きな P - T 勾配を示した[44]。ルチル型 TiO_2 は主要な岩石中に少量含まれる鉱物として存在し、その αPbO_2 型高压相は超高压変成岩中に見つかっている。 TiO_2 のルチル型— αPbO_2 型転移は、 SiO_2 のアナログ物質の相転移とみなすこともできる。著者らはこの転移境界線を高温高压 X 線回折実験で決定した[45] (詳細は[3]を参照)。 αPbO_2 型 TiO_2 は約 15 GPa でバデリアイト (ZrO_2) 型 TiO_2 に転移する。ドイツの Ries クレーターから、 αPbO_2 型 TiO_2 とバデリアイト型 TiO_2 が天然鉱物として発見されており、これらは隕石が衝突した時の衝撃波による圧力で形成されたと考えられている。この内、バデリアイト型 TiO_2 には、国際鉱物学連合の承認の下に、新鉱物としてアカオギアイト (akaogiite) の鉱物名が付けられている[46]。

5. マントル岩石の高压相転移

著者は大学院博士課程でマントル組成を代表する岩石の高压相平衡実験[16]を行ったが、その後は構成鉱物の単純な組成の系について研究を進めてきた。しかし、マントルがより複雑な組成を持つ多成分多

相系であることは、学部学生の時に様々な岩石を観た経験からよく知っていた。そのため、マントルの主要構成鉱物だけでなく、アルミニウム含有相など少量鉱物の高圧相関係が明確に決められた後、パイロライトや玄武岩、大陸地殻組成の岩石を使った詳細な高圧相平衡実験を進めることにした[47-49]。これは、個々の鉱物の高圧相関係が解明された後であれば、複雑な組成の岩石を用いても、高圧実験で得られる試料の鉱物組合せの解析が容易であろうと考えたためである。これらの研究では、回収試料のX線回折データと組成分析により各鉱物相を同定・分析すると共に、鉱物量比を決定した。また、一つの金属カプセルに開けた2~4つの穴のそれぞれに異なる試料を入れ、それらを一つの圧力セルで同時に高温高圧実験を行う“マルチサンプルセル法”を採用した。それによって、例えば、 Mg_2SiO_4 とパイロライトでは、ポストスピネル転移境界線の勾配に有意な差があることを示すことができた[47]。このマルチサンプルセル法で効率的かつ精密にパイロライトの相関係を調べた結果、その相関係は第3節で述べた単純系から見積もられた鉱物組合せ (Fig. 8) とほぼ合うが、温度上昇に伴ってリングウッドイトがメジャライトとマグネシオウスタイトへ変化し、 2200°C 以上ではリングウッドイトが消失することが明らかになった[47,49]。これらの相関係から計算された密度により、高温のマントルブルーム (上昇流) が下部マントルから遷移層へ抵抗なく上昇することが示唆された。 23 GPa を越える圧力領域での大陸地殻物質の高温高圧実験では、ホランダイト相、カルシウムフェライト相、スティショバイト、カルシウムペロプスカイトの組合せが下部マントル最上部で安定であることを初めて明確に示し、 1400°C 以下の温度であれば、大陸地殻物質が 660 km 不連続面を越えて下部マントルに沈み込み得ることを示した[48]。

6. スピネル型およびペロプスカイト型化合物の高圧相転移と結晶化学

スピネル型 AB_2O_4 化合物は様々な磁気的性質を持つ多様な物質が知られており、ペロプスカイト型 ABO_3 化合物は強誘電性、圧電性、超伝導性などの多彩な物性を持つ物質が探索・合成されていて、それらの研究は物質科学、材料科学で一つの大きな分野を占めている。また、マントルに豊富にある元素

の同族元素や同価数を持つ元素からなる無機化合物は“アナログ物質”として、従来からその高圧相転移が研究されてきた。ケイ酸塩とゲルマニウム酸塩の相転移を比較すると分かるように、陰イオンが共通である場合、大きい陽イオンの化合物の方が小さい陽イオンの化合物よりも、より低圧で同じ構造に転移する傾向が明白に見られる。無機化学では、元素を系統的に変えることにより規則性を見出し、また特定の元素による特異性を見つけることが重要である。このような複数の観点から、種々の金属酸化物、フッ化物などの高圧相転移と高圧相の構造、物性を明らかにすることを目指して研究を進めてきた。

スピネル型酸化物 AB_2O_4 は、高圧力下で前述のカルシウムフェライト (CaFe_2O_4) 型、それと類似構造のカルシウムタイタネイト (CaTi_2O_4) 型、カルシウムマンガネイト (CaMn_2O_4) 型に転移すると、従来から予想されていた[2]。しかしながら、スピネル構造の名称の基になったスピネル MgAl_2O_4 は、 2000°C 以下では約 15 GPa で MgO と Al_2O_3 に分解した後、約 27 GPa でカルシウムフェライト型 MgAl_2O_4 になるが、 2000°C 以上では新規構造の $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 相と Al_2O_3 に分解し、さらに高圧力下で未知相へ転移することが、著者らの実験で明らかになった[50,51]。構造解析の結果、この $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 相の構造 (Fig. 11) が鉱物 ludwigite (組成は $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$) の構造と密接に関係しているため、著者らは“変型 ludwigite 型構造”と名付けた[51]。変型 ludwigite 型構造の相はスピネル型 FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の高圧分解相としても見出され[52,53]、スピネル型 Fe_3O_4 も変型 ludwigite 型と類似構造を持つ Fe_4O_5 とコランダ

Fig. 11. Crystal structure of modified-ludwigite type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$. The structure was drawn with VESTA [69]. A: orange spheres, B: blue balls, O: small red balls. See the reference Ref. [51].

ム型 Fe_2O_3 に分解する[54]。これらの化合物はいずれも、分解後にさらに高圧力下でカルシウムフェライト型（またはカルシウムタイタネイト型）に転移する。これらの結果を総合すると、スピネル型 AB_2O_4 化合物の高圧相転移では、「スピネル型 $\text{AB}_2\text{O}_4 \rightarrow$ 変型 ludwigite 型 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ + コランダム型 $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow$ カルシウムフェライト型 AB_2O_4 」を基本とする相転移の様式が一般的であると考えられる。Fig. 10, 11 に示すように、カルシウムフェライト型、変型 ludwigite 型構造は、カルシウムタイタネイト型、ホランダイト型構造などと同様に、ある軸方向へ延びる稜共有・頂点共有で連結された 8 面体鎖の組合せが構造の骨格を成し、8 面体鎖に囲まれたトンネル状の空間内にある 6~8 配位位置に、比較的大きな陽イオンが入る。このような異方性の高い構造が高圧力下で安定になることは、興味深い点である。材料科学分野で、カルシウムフェライト型などの構造を持つ化合物は、イオン伝導性などに関心を持たれている。

2004 年には、 MgSiO_3 ブリッジマナイト（ペロブスカイト）がポストペロブスカイト相に 125 GPa 付近で転移することが発見された[55,56]。これによって、Fig. 8 に示すマントル最深部の D'' 層の形成にこのポストペロブスカイト相が深く関わっていることが認識され、地球科学者の大きな関心を集めた。しかし、 MgSiO_3 のこの転移は圧力が極めて高く、さらに MgSiO_3 ポストペロブスカイト相が常圧に回収できないため、著者らはアナログ物質の考え方を使得、より低圧条件で安定であり常圧に回収可能な ABX_3 ポストペロブスカイト相を幅広く探索し、ペロブスカイト→ポストペロブスカイト転移に関する一般的性質を見出すことを計画した。また、 ABX_3 ポストペロブスカイト相は低次元構造を持つため、興味ある物性を示すと予想され、物性科学者の関心も集めていた。そのため、新規 ABX_3 ポストペロブスカイト相が高圧合成された場合、その構造と安定領域を決定すると共に、物性を明らかにすることも試みた。現在までに、約 14 種類の ABX_3 化合物が高圧力下でペロブスカイト型からポストペロブスカイト型へ転移を起こすことが知られている。この内、 CaRuO_3 , CaRhO_3 , NaNiF_3 , NaCoF_3 のポストペロブスカイト型への転移は、著者らのグループによって見出されたものであり[57-60]、これらの他に CaIrO_3 , NaZnF_3 についても、ポストペロブスカイト相の安定領域を決定した[61,62]。その

結果、地球科学的、結晶化学的な観点からは、 ABX_3 化合物のペロブスカイト→ポストペロブスカイト転移は、1) 体積変化が -1~-2%、2) 相境界線の勾配は $10 \sim 17 \text{ MPa K}^{-1}$ 、3) ペロブスカイト相の 8 面体のティルト角が約 $24 \sim 27^\circ$ でポストペロブスカイト相への転移を起こす、4) 共有結合性の強い B-X 結合を持つ ABX_3 化合物がポストペロブスカイト相に転移しやすい、などの傾向を持つことが明らかになった[62]。これらの規則性は、D'' 層における MgSiO_3 に富むペロブスカイト相のポストペロブスカイト相への転移でも成り立つと考えられ、マントル最深部の構造とダイナミクスを理解するためにも応用できる。ポストペロブスカイト型酸化物、フッ化物の高圧合成と結晶化学については、本誌に解説[63]がある。また新規に発見されたポストペロブスカイト型 CaRuO_3 などは、物質科学的に興味ある研究対象になっている[64,65]。

7. おわりに

高温高圧下の相平衡関係を決めるため、今日では高温高圧実験の他に、第一原理計算などの理論計算や、高温高圧実験結果の解析と熱力学データを組み合わせた理論的なモデリング手法も使われている[66]。それらの方法では、各高圧相のエンタルピー、エントロピー、熱容量などの物性を理論的に計算する。そのような理論計算の結果を検討するためには、実測値との比較が必要であり、著者らの行ったエンタルピー、エントロピー、熱容量などの測定データがしばしば使われている[67,68]。

高圧相平衡図は状態方程式などと共に、高圧力下の物質の基礎的データとして重要であり、正確さが求められる。著者らはまず高温高圧実験で相図を決定し、さらに高圧相の熱測定を行って、熱力学計算で平衡性を検証し、高温高圧実験と熱力学計算の結果を組み合わせることによって、より精度の高い相平衡図を決めるという時間のかかる方法を取ってきた。1990 年代以降の放射光高圧 X 線実験が主流の時代に、それとは異なる方法で継続的に研究を行ってきた。それは、高圧実験と熱測定・熱力学計算を組み合わせることによって、著者らのような小さなグループでも独自性を持って研究を進めることができるのではないかと、常に考えて来たからでもある。この小文が高圧科学分野の研究者にとって何らかのお役に立てば幸いである。

謝 辞

著者が高圧地球科学の研究や高圧相の熱力学・結晶化学の研究を今まで進めてくるにあたって、以下にお名前を挙げる方々を中心に、非常に多くの方々のご指導、ご協力を得ましたことに深く感謝いたします。また、研究を共に進めてきた助教（助手）、多数の学生・院生の皆さんに感謝いたします。

秋本 俊一、伊藤 英司、八木 健彦、A. Navrotsky、青木 謙一郎、P.F. McMillan、N.L. Ross、川田 薫、藤野 清志、堀内 弘之、松井 義人、庄野 安彦、松本 崧生、飯山 敏道、久米 昭一、松井 正典、山中 高光、大谷 栄治、入船 徹男、高橋 栄一、桂 智男、鈴木 敏弘、R.C. Liebermann、D.J. Weidner、J.F. Stebbins、A. El Goresy、井上 徹、遊佐 斉、梶谷 浩、久保 敦、白子 雄一、石井 貴之、川路 均、阿竹 徹、三浦 裕行、稲熊 宜之、山浦 一成、と多くの方々。

学会賞へ推薦して下さいの方々と選考委員会に厚くお礼申し上げます。また、丁寧に原稿を読んでコメントを下された匿名の査読者に感謝いたします。

参考文献

- [1] F. Birch: J. Geophys. Res., **57**, 227 (1952).
- [2] A.E. Ringwood: *Composition and Petrology of the Earth's Mantle* (McGraw-Hill, New York, 1975).
- [3] 赤荻正樹: 高圧力の科学と技術, **15**, 112 (2005).
- [4] K. Kawada: Ph. D thesis, Univ. of Tokyo (1977).
- [5] M. Akaogi: Ph. D thesis, Univ. of Tokyo (1978).
- [6] R.C. Liebermann: High Pressure Res., **31**, 493 (2011).
- [7] M. Akaogi, A. Navrotsky: Phys. Earth Planet. Inter., **36**, 124 (1984).
- [8] M. Akaogi, H. Yusa, E. Ito, T. Yagi, K. Suito, J.T. Iiyama: Phys. Chem. Min., **17**, 17 (1990).
- [9] H. Yusa, M. Akaogi, E. Ito: J. Geophys. Res., **98**, 6453 (1993).
- [10] M. Akaogi: in *Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis*, ed. M. Sorai, (Wiley, London, 2004), p. 95.
- [11] 赤荻正樹: 第5版実験化学講座, 第6巻「温度・熱, 圧力」(日本化学会編, 丸善, 東京, 2005) p. 244.
- [12] M. Akaogi, H. Takayama, H. Kojitani, H. Kawaji, T. Atake: Phys. Chem. Min., **34**, 169 (2007).
- [13] M. Akaogi, H. Kojitani, T. Morita, H. Kawaji, T. Atake: Phys. Chem. Min., **35**, 287 (2008).
- [14] M. Akaogi, S. Akimoto: Phys. Earth Planet. Inter., **15**, 90 (1977).
- [15] A.E. Ringwood: Earth Planet. Sci. Lett., **2**, 255 (1967).
- [16] M. Akaogi, S. Akimoto: Phys. Earth Planet. Inter., **19**, 31 (1979).
- [17] R.O. Moore, J.J. Gurney: Nature, **318**, 553 (1985).
- [18] M. Akaogi, A. Navrotsky, T. Yagi, S. Akimoto: in *High Pressure Research in Mineral Physics*, Eds., M.H. Manghnani, Y. Syono (Am. Geophys. Union, Washington, D.C., 1987), p. 251.
- [19] M. Akaogi, N.L. Ross, P. McMillan, A. Navrotsky: Am. Mineral., **69**, 499 (1984).
- [20] M. Akaogi, E. Ito, A. Navrotsky: J. Geophys. Res., **94**, 15671 (1989).
- [21] T. Katsura, E. Ito: J. Geophys. Res., **94**, 15663 (1989).
- [22] E. Ito, E. Takahashi: J. Geophys. Res., **94**, 10637 (1989).
- [23] E. Ito, M. Akaogi, L. Topor, A. Navrotsky: Science, **249**, 1275 (1990).
- [24] M. Akaogi, E. Ito: Geophys. Res. Lett., **20**, 1839 (1993).
- [25] T. Katsura, H. Yamada, T. Shinmei, A. Kubo, S. Ono, M. Kanzaki, A. Yoneda, M.J. Walter, E. Ito, S. Urakawa, K. Funakoshi, W. Utsumi: Phys. Earth Planet. Inter., **136**, 11 (2003).
- [26] Y. Fei, J. Van Orman, J. Li, W. van Westrenen, C. Sanloup, W. Minarik, K. Hirose, T. Komabayashi, M. Walter, K. Funakoshi: J. Geophys. Res., **109** (2004). DOI: 10.1029/2003JB002562.
- [27] H. Kojitani, T. Inoue, M. Akaogi: J. Geophys. Res., **121**, 729 (2016).
- [28] M. Akaogi, H. Kojitani, K. Matsuzaka, T. Suzuki, E. Ito: in *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*, Eds., M.H. Manghnani, T. Yagi (Am. Geophys. Union, Washington, D.C., 1998) p. 373.
- [29] K. Matsuzaka, M. Akaogi, T. Suzuki, T. Suda: Phys. Chem. Min., **27**, 310 (2000).
- [30] A. Kubo, M. Akaogi: Phys. Earth Planet. Inter., **121**, 85 (2000).
- [31] M. Akaogi, A. Tanaka, E. Ito: Phys. Earth Planet. Inter., **132**, 303 (2002).
- [32] T. Irifune, A.E. Ringwood: Earth Planet. Sci. Lett., **117**, 101 (1993).
- [33] T. Irifune, A.E. Ringwood, W.O. Hibberson: Earth Planet. Sci. Lett., **126**, 351 (1994).

- [34] A. Yagi, T. Suzuki, M. Akaogi: Phys. Chem. Min., **21**, 12 (1994).
- [35] M. Akaogi, N. Kamii, A. Kishi, H. Kojitani, Phys. Chem. Minerals, **31**, 85 (2004).
- [36] H. Kojitani, R. Hisatomi, M. Akaogi: Am. Mineral., **92**, 1112 (2007).
- [37] M. Akaogi, Y. Hamada, T. Suzuki, M. Kobayashi, M. Okada: Phys. Earth Planet. Inter., **115**, 67 (1999).
- [38] A. Ono, M. Akaogi, H. Kojitani, K. Yamashita, M. Kobayashi: Phys. Earth Planet. Inter., **174**, 39 (2009).
- [39] H. Miura, Y. Hamada, T. Suzuki, M. Akaogi, N. Miyajima and K. Fujino: Am. Mineral., **85**, 1799 (2000).
- [40] N. Miyajima, K. Fujino, N. Funamori, T. Kondo, T. Yagi: Phys. Earth Planet. Inter., **116**, 117 (1999).
- [41] H. Kojitani, T. Iwabuchi, M. Kobayashi, H. Miura, M. Akaogi: Am. Mineral., **96**, 1248 (2011).
- [42] M. Akaogi, H. Yusa, K. Shiraishi, T. Suzuki: J. Geophys. Res., **100**, 22337 (1995).
- [43] J. Zhang, B. Li, W. Utsumi, R.C. Liebermann: Phys. Chem. Min., **23**, 1 (1996).
- [44] M. Akaogi, M. Oohata, H. Kojitani, H. Kawaji: Am. Mineral., **96**, 1325 (2011).
- [45] M. Akaogi, K. Kusaba, J. Susaki, T. Yagi, M. Matsui, T. Kikegawa, H. Yusa, E. Ito: in *High Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, Eds., Y. Syono, M. H. Manghnani (Am. Geophys. Union, Washington, D.C., 1992) p. 447.
- [46] A. El Goresy, L. Dubrovinsky, P. Gillet, G. Graup, M. Chen: Am. Mineral., **95**, 892 (2010).
- [47] T. Ishii, H. Kojitani, M. Akaogi: Earth Planet. Sci. Lett., **309**, 185 (2011).
- [48] T. Ishii, H. Kojitani, M. Akaogi: Earth Planet. Sci. Lett., **357–358**, 31 (2012).
- [49] T. Ishii, H. Kojitani, M. Akaogi: to be submitted., Earth Planet. Sci. Lett.
- [50] H. Kojitani, A. Enomoto, S. Tsukamoto, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa: J. Phys. Conf. Ser., **215**, 2010, doi:10.1088/1742-6596/215/1/012098.
- [51] A. Enomoto, H. Kojitani, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa: J. Solid State Chem., **182**, 389 (2009).
- [52] T. Ishii, H. Kojitani, S. Tsukamoto, K. Fujino, D. Mori, Y. Inaguma, N. Tsujino, T. Yoshino, D. Yamazaki, Y. Higo, K. Funakoshi, M. Akaogi: Am. Mineral., **99**, 1788 (2014).
- [53] T. Ishii, H. Kojitani, K. Fujino, H. Yusa, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, M. Akaogi: Am. Mineral., **100**, 59 (2015).
- [54] A.B. Woodland, D.J. Frost, D.M. Trots, K. Klimm, M. Mezouar: Am. Min., **97**, 1808 (2012).
- [55] M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi: Science, **304**, 855 (2004).
- [56] A.R. Oganov, S. Ono: Nature, **430**, 445 (2004).
- [57] H. Kojitani, Y. Shirako, M. Akaogi: Phys. Earth Planet. Inter., **165**, 127 (2007).
- [58] Y. Shirako, H. Kojitani, M. Akaogi, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi: Phys. Chem. Min., **36**, 455 (2009).
- [59] Y. Shirako, Y.G. Shi, A. Aimi, D. Mori, H. Kojitani, K. Yamaura, Y. Inaguma, M. Akaogi: J. Solid State Chem., **191**, 167 (2012).
- [60] H. Yusa, Y. Shirako, M. Akaogi, H. Kojitani, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Kikegawa: Inorg. Chem., **51**, 6559 (2012).
- [61] H. Kojitani, A. Furukawa, M. Akaogi, Am. Mineral., **92**, 229 (2007).
- [62] M. Akaogi, Y. Shirako, H. Kojitani, T. Nagakari, H. Yusa, K. Yamaura: Phys. Earth Planet. Inter., **228**, 160 (2014).
- [63] 梶谷浩, 白子雄一, 遊佐斉, 赤荻正樹: 高圧力の科学と技術, **24**, 204 (2014).
- [64] Y. Shirako, H. Satsukawa, X.X. Wang, J.J. Li, Y.F. Guo, M. Arai, K. Yamaura, M. Yoshida, H. Kojitani, T. Katsumata, Y. Inaguma, K. Hiraki, T. Takahashi, M. Akaogi: Phys. Rev. B, **83**, 174411–1 (2011).
- [65] K. Yamaura, Y. Shirako, H. Kojitani, M. Arai, D.P. Young, M. Akaogi, M. Nakashima, T. Katsumata, Y. Inaguma, E. Takayama-Muromachi: J. Am., Chem. Soc., **131**, 2722 (2009).
- [66] R.M. Wentzcovitch, L. Stixrude, eds.: *Theoretical and Computational Methods in Mineral Physics: Geophysical Applications* (Min. Soc. Am., Geochem. Soc., 2010).
- [67] Y.G. Yu, Z. Wu, R.M. Wentzcovitch: Earth Planet. Sci. Lett., **273**, 115 (2008).
- [68] E.R. Hernandez, J. Brodholt, D. Alfe: Phys. Earth Planet. Inter., **240**, 1 (2015).
- [69] K. Momma, F. Izumi: J. Appl. Cryst., **41**, 653 (2008).

[2016年3月18日受付, 2016年4月25日受理]
© 2016 日本高圧力学会