特集一 高圧地球科学一

レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルと
地球惑星科学への応用

Laser Heated Diamond Anvil Cell and its Application to Earth and Planetary Science

近藤 忠 八木 健彦 向出 大平*

Tadashi KONDO Takehiko YAGI Taihei MUKAIDE

Recent advances in a laser-heated diamond anvil cell technique were reported in this article. The details of the double-sided laser heating system and the sample assembly were discussed to realize stable heating for a long duration and a reduction of the temperature gradient in the diamond anvil cell. Several experimental techniques for *in situ* X-ray observation were reviewed also. Phase relations of synthetic and natural garnets under lower mantle conditions were investigated using the laser-heated diamond anvil cell combined with synchrotron radiation.

[DAC, laser heating, *in situ* X-ray observation, analytical transmission electron microscopy, phase transition, garnet, Earth's lower mantle]

1. はじめに

地球や惑星を物質科学の立場から研究する者にとって、高温高圧実験は深部に於ける物質の状態を推察するのに不可欠の情報を与えてくれる。日本ではマルチアンビル型高圧装置という非常に優れた装置が大きな成果を上げてきた一方で、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高温・高圧実験が行える研究室は非常に限られているのが現状である。発生できる圧力も、温度もマルチアンビルよりもずっと広範囲なDACが普及しないのはなぜか？少なくとも圧力に対する精度としては、液体や、希ガスを圧力媒体として用いることにより、50 GPa領域でも相対精度で1-2 GPaの実験が可能である。これまで、マルチアンビルに比べて、DACの実験で障壁となっていた大きな問題として以下の2点が考えられる。

- ・ レーザー加熱時の温度勾配や安定性。
- ・ 微量の試料に対する定量分析法。

しかしながら、最近の様々な実験技術の改良や微小部分分析技術の発展は、これらの認識を改める必要があると感じさせ、DACによる実験は、従来マルチアンビルの独壇場であった精密実験の精度に迫りつつある印象が強い。本稿では、最近のレーザー加熱の実験技術の進展を中心に、その深部地球科学への応用、特

にガーネット固溶体に対する実験結果も紹介する。

2. レーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置

2.1 両面レーザー加熱型DAC

ダイヤモンドアンビル中の試料を加熱するには抵抗加熱を用いた外熱式と、レーザー光を用いた加熱法がある。抵抗加熱はDACをダイヤモンドごとヒーターで抱き込んで高温発生を行うので、試料内部の温度勾配が非常に小さくできるのに対して、ダイヤモンドの安定領域の制限で約 1000 K程度までの実験に限られてしまう。一方で、レーザー加熱は数千度に至る高温の発生が可能である。レーザーDACを用いた高温高圧実験の実際やノウハウは遊佐[1]の解説に詳しく述べられている。レーザー加熱では一般にNd:YAGレーザー(波長 1.064 μm)等のシングルモード光(ガウシアン分布を持った 10 W程度のビームが得られる)が使われてきた。しかしながら、この方法では、数十ミクロン程度の高温領域をビームで走査しながら試料全体を加熱するため、試料内部に大きな温度勾配と複雑な温度履歴を残してしまうのが問題点であった(Fig.1(a))。特に試料内の温度勾配はレーザーの照射面内だけでなく、深さ方向にも無視できない変化を持つていることが、回収試料の分析からわかる。最近これに対

〒106-8666 東京都港区六本木 7-22-1 東京大学物性研究所
Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-8666
*〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部
Faculty of Science and Engineering, Chuo University, kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

する1つの解答として、100 μm 領域を一度に加熱できる100 W級の炭酸ガスレーザー(波長 10.6 μm)が導入されるようになった。このレーザーを用いた加熱では、集光径が大きくなると走査しながらの加熱が不要になり、温度履歴の点ではかなり改善される一方で、レーザーのエネルギー密度としては逆に低下してしまう。この結果、試料室内での断熱やレーザーを吸収できる試料容積の問題から高圧下になるほどNd:YAGレーザーに比べて加熱が困難になってくる。そこで、最近使われるようになってきたのが、マルチモード光のNd:YAGレーザーを用いた両面加熱法である[2]。これは、集光径の大きいマルチモード光の強力なレーザーを試料の両側から照射することにより、試料内の温度勾配、特に深さ方向を飛躍的に改善できる方法である(Fig.1 (b))。

Fig. 1. Comparison of the reacted region of the sample in a single-sided (a), and double-sided laser-heating system (b).

Fig.2に両面レーザー加熱装置の構成図を示す。レーザーには LEE LASER社の100 Wタイプを使用している。ビームエクパンダーで数倍に拡大されたマルチモードのレーザー光は、途中のハーフミラーで50 : 50の強度に分けられ、試料の両側に集光される。ビームエクパンダーや最終段の集光レンズの位置を調整することにより、試料面上の焦点径は約 20-100 μm の範囲で可変となる。加熱中、高温になった試料からの輻射光は温度測定用の分光器や、レーザーパワーのフィードバック制御用の感光素子に導かれる。このレーザーでは、Q-SWドライバーを連続光の出力制御に用いることにより、レーザー出力を外部信号によって制

御することが可能であり、長時間にわたる安定した加熱を実現している。また、加熱中の試料の様子はCCDを用いたTVカメラで、両側から同時に観察可能である。

Fig. 2. System configuration of the double-sided laser-heating system.

Fig.3 (a)・(b)には、それぞれシングルモード光・片面加熱(ビーム径約 20 μm)とマルチモード光・両面加熱(ビーム径約100 μm)で加熱した試料(natural garnet)の顕微鏡写真を示す。加熱前の試料は透明であり、加熱によって反応した領域が茶色く変化して、相転移が起こったことが分かる。(a)ではレーザーをスキャンさせながら試料全体を加熱したものである。(b)ではレーザーの照射位置を固定して加熱しており、試料全体に温度勾配によって変化したと思われる茶褐色の反応領域が見れる。(a)で見られる組織は、(b)の大きな同心円上の温度構造が縮小され、重ねられた結果できたものと思われる。即ち、(b)では、10-20 μm の範囲においては、比較的一様な加熱を経験していると考えられる。

2.2 加熱方法の実際

試料のレーザー加熱には様々な方法があるが、加熱時の温度の安定性をどれだけ実現できるかには、以下の要素がある。

- ・レーザー光の出力の安定性。
- ・レーザー光の吸収体(発熱体)の吸収率の安定性。

重要な点はレーザー自身の出力の安定性を向上させても、発熱体のレーザー吸収率が変化すれば温度は安

Fig. 3. Photomicrographs of natural garnet after laser-heating using 12 W single mode Nd:YAG laser (a), and 100 W multi-mode Nd:YAG laser (b). The diameter of the sample is about 150 μ m.

定しないということである。レーザー加熱では試料がレーザーのエネルギーをどれだけ吸収できるかが重要なポイントとなる。試料自身が十分にレーザーのエネルギーを吸収できなければ、別にレーザーの吸収体を必要とする。ここでは、この両面加熱レーザーを用いた加熱法の代表的な例を Fig. 4 に紹介する。

図中(a)・(b)では試料自身がレーザーの吸収帯を持つ(試料中にFe, Mn, Ni などの遷移金属を含んでいる)場合にこの方法が適用できる。(a)は最も単純な方法で、粉末試料を試料室に充填する方法である。この場合、片側からレーザーを照射すると反応部は試料の反対側まで及ばないことが多い。また、レーザー照射側でもダイヤモンドに接している数ミクロンの部分は、常温に近い温度のままになる。反応領域の広さと内部の温度勾配は投入したレーザーのパワーと試料の持つレーザー吸収率で変化するが、一般に大量の出発相が残っ

ていることがX線回折実験から分かっている。(b)は試料回りに圧力媒体を用いる方法で、静水圧性が(a)に比べて圧倒的に改善されるだけでなく、試料が薄いとき、圧媒体が断熱材として機能する結果、比較的厚み方向の温度勾配を押さえることができる方法であり、広く用いられている方法の一つである。しかし、この方法では粉末試料を扱うことが非常に困難であるだけでなく、サンプリングの困難さ、扱える試料量の激減、X線その場観察時の圧媒体からの回折線の重なりなど、実験目的によっては必ずしも万能の方法ではない。

Fig. 4. Examples of sample assembly for various heating methods.

Fig. 4の(c)・(d)では、試料にレーザー光のエネルギーを吸収させるのではなく、金属箔(Pt, Re等)を使ってレーザーを吸収させ、伝導による加熱を行う方法である。これらの方法では試料の相転移に伴うレーザーの吸収率の変化が回避できる。(c)は最も簡単な例で、試料中にダイヤモンドと接しないように金属箔を1枚入れて加熱を行う。この方法では発熱体である箔と、ヒートシンクとなるダイヤモンドとの間に温度勾配が出来るが、長時間に渡る安定した加熱と、試料の光学的観察が可能である。これに対して(d)では、より様な加熱を実現できるように2枚の箔に試料を挟んで加熱する方法である。この場合、サンプリングはやや複

雑になるが、試料部ではマルチアンビルで用いられるシートヒーターと同じ加熱環境を実現できる。短所としては、試料の光学的観察はできないことや、試料室内の試料の相対量が減少するので、X線その場観察には適していないことなどである。以上、紹介した加熱法は、実験目的に応じて使い分け、また改良が必要である。

3. 微小部分分析技術の進展

3.1 高温高压下に於けるX線その場観察実験

地球科学でも重要な鉱物であるCaを主成分とするある種の珪酸塩や鉄系の試料では、一般に高压相を常温常圧に回収することが不可能である。そのため、これらの鉱物の相関係や物性の測定には高压下でのその場観察が不可欠である。MAX80・MAX90などのマルチアンビル型X線その場観察装置が、高温高压下でのその場観察装置として様々な成果を上げてきたことは周知の事実であろう。一方で、ダイヤモンドアンビルを用いた高温高压下のその場観察実験は、国内では外熱式によるものが幾つか行われただけで、先に述べた外熱式高温発生装置の制限のため1000℃を越える領域での実験は行われていない。しかし珪酸塩の多くは十分な反応をさせるのに1000℃を越える温度を必要とするので、レーザーによる加熱が望ましい。海外でもレーザー加熱と放射光を用いたDACの実験が成果を上げてきている[3,4,5]。そこで我々の研究室では、前節で紹介した両面レーザー加熱DACとほぼ同じ性能を持った装置をつくばの放射光実験施設(PF)にある、BL-13B2のハッチに立ち上げを行っている。レバー型のDACではX線の光学系の制限から片面加熱となるが、両面からの加熱を行いながらのその場観察も、開口角を大きく取れるように設計した専用セルを用いることによって可能である。また本装置では2次元検出器であるイメージングプレート(IP)を用いることによって、角度分散法による高解像度のパターンを得ると共に、2次元図形の情報を相の同定に積極的に利用している。X線その場観察用の試料構成はマルチアンビルと同様に、幾つかの特別な配慮が必要となる。圧力の精度が必要な実験ではアルコール混合液・希ガス等の圧力媒体の使用が望ましい。この場合、試料の容積が圧倒的に減少してしまうため、試料の回折線の相対強度が下がってしまうことや、圧力媒体からの強い回折線、もしくはスポットが試料の回折線と重なってしまうことが多く、注意を要する。希ガスでも特にArは珪酸塩の主要

Fig. 5. High-pressure and high-temperature *in situ* X-ray observation system constructed in Photon Factory, Tsukuba.

な回折に重なり、微妙な相の同定の障害となることがある。一方でHe, Ne等は回折線強度が低い代わりに、高温での実験時にダイヤモンドアンビルが粉碎する事が度々あり、加熱時の圧力媒体としては使用を控えている。圧媒体を用いずに粉末を直接ガasket中で圧縮すると、ストレスのために回折線の半値幅が広がることはよく知られている。しかしこの方法で試料に圧力をかけた後、加熱を行って試料を反応させると共に、内部のストレスを緩和させてX線照射を行うのが、珪酸塩の高压下での解析に適したX線回折図形を得る方法としては、経験上、S/N・分解能共に優れている。この場合、加熱前後で試料の見かけ上の圧力が大きく変化するので、実験時にはこのことを考慮に入れる必要がある。また、レーザー加熱を行いながら長時間X線照射を行う場合、以下のような問題が生じることも明らかとなっている。

- (1) 試料の粒成長による回折線の強度変化。
 - (2) DACの熱膨張による圧力・X線照射位置の変化。
 - (3) 試料部の温度勾配による組成や雰囲気の変化。
- 我々は、(1)に対しては2次元検出器を用い、(2)に対してはDACに水冷の冷却機構を設けることによって対処しているが、(3)に対しては決定的な対応策が見つからない。このためMgSiO₃-FeSiO₃系の試料の加熱を20 GPa未満で行って、金属鉄が析出する場合もあった。特に鉄を含む試料では要注意であり、マルチアンビルと同様に、試料室内の雰囲気を十分考慮した実験と解析が必要になってくる。現在のPFのX線強度では、30 μmのコリメーターを用いた場合、1パターンの露出に最低20分程必要となるので、これらの問題が顕著となっているようである。いずれにせよ、今後、下部マントルに相当する条件での高压相の観察に際しては、このレーザー加熱DACを用いたX線その場観察の重要度は、更に高くなると思われる。

3.2 分析電顕

DACの実験で大きな問題となっていたのが、回収試料の分析である。DACで加熱された試料の粒径はサブミクロンになっていることが多く、ミクロン級の結晶がSEM等で観察されることは少ない。多成分系の試料を扱う場合、反応相が単相でない場合には組成分析が必要となる。これに対する有効な手段として近年、分析電顕を用いた回収試料の組成分析が注目を浴びている[6]。日本でも北大のグループなどによって、DACの試料に対する定量分析法の技術が改善されている[7,8]。この方法では、数十nmの結晶粒の組成分析や組織観察が可能となるだけでなく、電子線回折パターンによってX線回折パターンからは読みとりが困難な相の存在や構造を調べることができる。但し、X線等のバルクの情報が無い場合は、電顕観察で確認された相が果たして主要相なのか、加熱境界の準安定相を見ているのか、汚染物質を見ているのかを判断するのに注意を要する。しかしながら分析電顕とレーザー加熱DACを組み合わせた実験は、正にマルチアンビルでの高圧実験と回収試料のEPMAによる分析に対応しており、今後、下部マントル以深での実験が進行するにつれて、ますます強力な手段となるであろう。

4. ガーネットの高圧下に於ける相関係

4.1 ポストガーネット相

ガーネット ($A_3^{+2}B_2^{+3}Si_3O_{12}$) は上部マントルの主要構成鉱物のひとつであり、オリビンやパイロキシンと異なり、3価のサイトを持っているため、地球深部に於ける多価イオンの挙動を知る上で重要である。また、ガーネットは沈み込むスラブ中に豊富なため、マントル境界域でのダイナミクスを考える上でも重要な鉱物である。オリビンやパイロキシンが地球内部の660 km付近の深さで、共にペロブスカイト構造に分解、もしくは転移するという相関係が比較的良好に理解されてきたのに対して、ガーネットの高圧相に関する理解がそれほど進んでいなかったのは、高圧相への転移境界がマルチアンビルで実験可能な圧力範囲の上限付近にあるからである。そこで我々は、レーザー加熱DACを用い、合成及び天然のガーネットの高温高圧実験を行っており、ガーネット固溶体の高圧下に於ける相関係の概要を理解しようとしている。DACを用いたこれまでのポストガーネット相に対する実験では、様々な高圧分解相が報告されており、それぞれの相に対する安定領域だけでなく、出現相の組成依存もまだよく知られ

ていない。そこで本研究では、出発試料として合成 ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, ($Mg_{0.8}, Fe_{0.2}$) $_3Al_2Si_3O_{12}$) 及び天然のガーネット (($Mg_{0.70}, Fe_{0.17}, Ca_{0.13}$) $_3Al_2Si_3O_{12}$) を用いた。この中でYAGレーザーの波長の吸収帯を持たない $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ だけは、レーザーの吸収剤として数%の白金黒を混合した。その他のガーネットでは直接試料にレーザーを吸収させた。実験圧力は加熱後の圧力で約 20–70 GPaである。生成相の同定には、粉末X線回折法を用いた。但し、高圧下でのX線照射が可能なことと、高分解能の回折図形を要求するため、本実験では粉末にした出発試料を直接ガスケット中の試料室に充填してレーザーによる加熱を行い、PFで加熱後の試料の減圧過程をX線回折実験によって調べた。また、回収試料のSEM観察も行った。以下、それぞれの試料に対する実験結果を見ていこう。

4.2 パイロープ ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)

パイロープ ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) に関しては、DACによる実験とマルチアンビルによる実験が一致している結果として、ポストガーネット相として単一のペロブスカイト相が出現する前にアルミナスペロブスカイト相とコランダム構造相が共存する領域が存在していることと[9, 10, 11]、イルメナイト構造の安定領域が存在することである[12, 13, 14]。圧力とともにコランダム相はペロブスカイト相に固溶していき、37 GPaでパイロープ組成の単一相になることが報告されている[11]。但し、この関係は温度に関しても強い相関を持っており、筆者らの片面加熱による実験[10]では、50 GPa以上でもペロブスカイトの単一相は確認できなかったのに対して、最近行った両面加熱レーザーを用いた更に高温側の実験では、30 GPa未満でも、ほぼ斜方晶ペロブスカイトの単一相が出現することが分かった (Fig. 6)。回収試料のX線パターンには、微量のスティショバイトが見られることがあるが、部分的な溶融による結果出現した可能性があり、現時点では安定相である可能性は低い。Fig. 7 に我々の回収試料の組成分析を行った結果を、他で報告されている高圧相と共に示す。 $MgAl_2O_4$ [15], Al_2SiO_5 [16]などの組成を持つ高圧相はこれまでの実験では確認されていないが、 $MgAl_2SiO_6$ 組成の鉱物はこれに近い物がコランダム相として同定されている。また、これまでパイロープで見られた高圧相は全て常温常圧に回収可能である。

4.3 パイロープ-アルマンディン系

アルマンディン ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$) 単成分例は、20 GPa程度で酸化物混合相に分解してしまうので、パイロープ-アルマンディン系ではパイロープ単成分と異なる

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. An orthorhombic perovskite phase (*) was identified. Pt: platinum, S: stishovite.

Fig. 7. Chemical compositions of various grains in the heated area. Sample was quenched from 33 GPa after laser heating (modified from Kondo and Yagi [10]). Solid circles represent the chemical compositions of possible high-pressure phases in this system. See Ref. [14-17].

ことが予想される。また、Alの存在下ではMg-ペロプスカイトに対するFeの固容量が劇的に増加する[18]ことや、Feのかかなりの部分が3価の状態が存在していることが示唆されており[19]大変興味深い。我々の $(\text{Mg}_{0.8}, \text{Fe}_{0.2})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ を用いたこれまでのX線回折実験によると、27 GPa以上で反応生成相は主として斜方晶ペロプスカイト相+スティショバイトであった。26 GPa以下の圧力における加熱実験ではガーネットのみが同定されており、コランダム相は26-28 GPaの圧力でわずかに確認されただけである。これはFeの存在によりMg-ペロプスカイトに対するAlの固容量が増加した、即ち、Feの存在によって、アルミナスペロプスカイトの安定領域がパイロップ単成分側に比べて低压側に広がったと解釈できる。しかし、もし高压側にペロプスカイトとスティショバイト以外の相が存在しないとすると、ペロプスカイトはノンストイキオメトリックである可能性[20]も出てくる。一方、回収試料のSEM観察を行うと、いくつかの試料に金属鉄が析出している、もしくは鉄が濃集している部分があることが分かった。この現象は特に一点で長時間の加熱をした場合に顕著となる。析出した鉄成分が全てFeOであれば、話は分かりやすい。Alの存在によりペロプスカイトに対するFeの固容量が増加したとしても、出発相が固溶限界以上のアルマンディン成分を含んでいるならば、FeOの析出が起こることが予想されるからである。しかし、金属鉄が果たして安定相として析出しているのだろうか？ Feが金属として析出するか、酸化物として析出するかはペロプスカイト中のFeの酸化数を考慮することにより、現時点ではどちらも可能性がある。金属相が安定であるとする、ペロプスカイト中のFeは相当量が、3価のイオンとして存在していると仮定することにより、ストイキオメトリックなペロプスカイトとしての説明も可能である[21]。X線回折パターン中では、他の相の回折線と重なるため、Feや、FeO等の存在をはっきり認めることは出来ていないが、SEM観察の結果では、比較的低温での加熱を行った試料に対しても鉄濃集部が認められるので、Fe(O)が安定相として出現している可能性は高い。但し、先に述べたようにレーザー加熱を経験した試料には試料の一部に還元的な状態が実現する場合があるため、本来、酸化物であったFeが金属化した可能性も残っており、金属相の出現の真相は更なる検討が必要である。

更に、面白い実験事実がある。それは、この実験で生成した斜方晶ペロプスカイト相は常温常圧に戻すと、

コランダム相が共存している場合を除き、 LiNbO_3 相に転移するということである。転移は1 GPa未満で起こり、ほとんど常圧付近まで斜方晶ペロプスカイトが安定であることも確認されている。この転移が起こる条件はペロプスカイト中のAl固容量が25 mol% (初期含有量)を越えた場合であるとする[22]、出発組成から SiO_2 , Fe(O) 成分が差し引かれたことにより、Alに飽和したペロプスカイトが生成したと考えることが出来る。これはパイロプ単成分での実験では観察されておらず、アルマンディン成分が入ったことによる効果と言える。従って、アルマンディン成分を含むガーネットの実験において、その場観察ではなく回収試料の分析を中心とした実験では注意を要する。

4.4 天然ガーネット

本研究で扱っている天然ガーネットは、グロシュラー($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)成分を13 mol%程含んでいるため、前述のパイロプ-アルマンディン系に対するCaの効果を検討することが出来る。実験の結果、ポストガーネットの基本的な相関係は、パイロプ-アルマンディン系で見られた高压相に CaSiO_3 を主とする立方晶ペロプスカイト相が加わったものとなった。この立方晶ペロプスカイト相は常圧下でガラス化すると、斜方晶ペロプスカイト相も先に述べたパイロプ-アルマンディン系同様、常圧で LiNbO_3 構造に転移するので、高压下でのX線その場観察が必須となる。また、斜方晶ペロプスカイトや出発相など複数の相の回折線が重なるので、X線回折図形から全ての相を読み取るには、放射光の利用が望ましい。 CaSiO_3 相は70 GPaを越える圧力下でのレーザー加熱後も独立相として存在しており、Mg-Fe-Al系ペロプスカイトに対する固溶度の低さを表すと共に、1700 kmの深さでも依然としてCaは独立相として存在している可能性を示している。また、30 GPa未満の比較的低温の実験では、パイロプの場合に見られたコランダム相とは異なるアルミナス相が確認されており、解析が進行中である。これまでの実験結果では、このアルミナス相が35 GPa程度までの圧力下で比較的低い温度での加熱を行った場合のみ確認されている。従って、800 km以深の下部マントルで十分高温になった条件では独立したアルミナス相は存在しないと考えるも良さそうであるが[23]、同じ深さでもスラブ内のような比較的低温の条件では、これらの分解相が一旦吐き出されている可能性がある。

5. 最後に

筆者がDACの実験に着手した当時は、物性研や無機材研でしか行えなかったレーザー加熱であるが、現在では他にもいくつかの地球科学系の研究室でレーザー加熱を用いた実験が可能となりつつある。また、レーザー加熱DACと放射光を組み合わせた、その場観察実験も進行している。今後、より深部条件での安定した実験や、ガス惑星、外惑星を念頭に置いた実験の必要性が増大していく地球惑星科学の分野にとって、レーザー加熱DACの重要性はますます高くなっていくと思われる。また、ダイヤモンドアンビルはレーザー加熱だけに限らず、様々な測定装置との組み合わせが可能のため、実験家としてのアイデアを実現しやすい装置である。ここに記した情報が、これからメガバル領域での高压実験を目指す方々にとって、何らかの役に立てば幸いである。

謝辞

本研究を遂行するに当たって、東大物性研究所八木研究室の学生の方々に初め、慶応大学の船守展正助手、北海道大学の藤野清志教授、宮島延吉博士、物質構造科学研究所の亀井川卓美助手、日本原子力研究所の下村理部長、無機材質研究所の竹村謙一主任研究官、遊佐育研究員の各氏に助力及び研究上の有意義な助言を頂いた。ここに深く感謝の意を記したい。また、本研究は文部省特別推進研究及び放射光実験施設S型課題の一環として行われた。

参考文献

- [1] 遊佐育: 高压力の科学と技術, **3**, 49-56(1998), "レーザーによる高温発生技術".
- [2] G. Shen, H. K. Mao, R. J. Hemley: Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials, eds. Akaishi et al., 149-152 (1996), "Laser-heated diamond anvil cell technique: Double-sided heating with multi mode Nd:YAG laser".
- [3] S.K. Saxena, L.S. Dubrovinsky, P. Haggkvist, Y. Cerenius, G. Shen, H. K. Mao: Science, **269**, 1703-1704 (1995), "Synchrotron X-ray study of iron at high pressure and temperature".
- [4] C. S. Yoo, J. Akella, A. J. Campbell, H. K. Mao, R. J. Hemley: Science, **270**, 1473-1475 (1995), "Phase diagram of iron by in situ X-ray diffraction: implications for Earth's core".
- [5] G. Fiquet, D. Andrault, J. P. Itie, P. Gillet, P. Richet: Phys. Earth Planet. Inter., **95**, 1-17(1996), "X-ray diffraction of periclase in a laser-heated diamond-anvil cell".
- [6] M. Madon, P. M. Bell, H. K. Mao, J. P. Poirier: Geophys.

- Res. Lett., **7**, 629-632 (1980), "Transmission electron diffraction and microscopy of synthetic high pressure MgSiO_3 phase with perovskite structure".
- [7] 宮島延吉, 藤野清志, 船守展正, 近藤忠, 八木健彦: 高圧力の科学と技術, **6**, 230-235 (1997), "分析電顕によるガーネット-ペロブスカイト相変態の研究".
- [8] K. Fujino, N. Miyajima, T. Yagi, T. Kondo, N. Funamori, Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature, eds., M. H. Manghnani and T. Yagi, Am. Geophys. Union, 409-417 (1998), "Analytical Electron Microscopy of the Garnet-Perovskite Transformation in a Laser-Heated Diamond Anvil Cell."
- [9] T. Irifune, T. Koizumi, J. Ando : Phys. Earth Planet. Interi., **95**, 147-157 (1996) "An experimental study of the garnet-perovskite transformation in the system MgSiO_3 - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ".
- [10] T. Kondo, T. Yagi, Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature, eds., M.H. Manghnani and T. Yagi, Am. Geophys. Union, 419-4127 (1998), "Phase Transition of Pyrope Garnet Under Lower Mantle Conditions".
- [11] E. Ito, A. Kubo, T. Katsura, M. Akaogi, T. Fujita : Geophys. Res. Lett., **25**, 821-824 (1998), "High-pressure transformation of Pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) in a sintered diamond cubic anvil assembly".
- [12] L. G. Liu: Science, **195**, 990-991 (1977), "First occurrence of the garnet-ilmenite transition in silicates".
- [13] M. Kanzaki : Phys. Earth Planet. Interi., **49**, 168-175 (1987), "Ultrahigh-pressure phase relations in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ".
- [14] Z. A. Serghiou, A. Chopelas, R. Boehler: Phys. Chem. Minerals, **25**, 193-196 (1998), "The transition of pyrope to perovskite".
- [15] T. Irifune, K. Fujino, E. Ohtani, Nature, **349**, 409-411 (1991), "A new high-pressure form of MgAl_2O_4 ".
- [16] I. Ahmed-Zaid, M. Madon: Nature, **353**, 426-428 (1991), "A high-pressure form of Al_2SiO_5 as a possible host of aluminum in the lower mantle".
- [17] I. Ahmed-Zaid, M. Madon : Earth Planet. Sci. Lett., **129**, 233-245 (1995), "Electron microscopy of high pressure phases synthesized from natural garnets in a diamond anvil cell: Implications for the mineralogy of the lower mantle".
- [18] B. J. Wood, D. C. Rubie: Science, **273**, 1522-1524 (1996), "The Effect of Alumina on Phase Transformations at the 660-Kilometer Discontinuity from Fe-Mg Partitioning Experiments".
- [19] C. A. McCammon : Nature, **387**, 694-696 (1997), "Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle".
- [20] S. E. Kesson, J.D. FitzGerald, M.G. Shelley, R. L. Withers : Earth Planet. Sci. Lett., **134**, 187-201 (1995), "Phase relations, structure and crystal chemistry of some aluminous silicate perovskites".
- [21] N. Miyajima, K. Fujino, N. Funamori, T. Kondo, T. Yagi, "Garnet-perovskite transformation under the Earth's lower mantle conditions: An analytical transmission electron microscopy study", submitted to Phys. Earth Planet. Interi.
- [22] N. Funamori, T. Yagi, N. Miyajima, K. Fujino : Science, **275**, 513-515 (1997), "Transformation in garnet : from orthorhombic perovskite to LiNbO_3 phase on release of pressure".
- [23] T. Irifune: Nature, **370**, 131-133 (1994), "Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle".

[1998年10月8日 受理]