

博士論文

川井型マルチアンビル装置による焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高温高圧
発生と 60 GPa, 2300 K 領域における鉄に富んだブリッジマナイトの安定性

High pressure and high temperature generation using Kawai-type multianvil apparatus
with sintered diamond anvils and stability of Fe-rich bridgmanite up to 60 GPa and
2300 K

指導教員：地球深部ダイナミクス研究センター 入船徹男 教授

平成 26 年度入学

愛媛大学大学院理工学研究科博士後期課程 先端科学特別コース

有本岳史

平成 28 年 12 月 26 日提出

目次

Abstract

第 1 章 川井型マルチアンビル装置による焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高温高

圧発生

1. はじめに

2. 実験方法

2-1. 出発物質

2-2. SPring-8 におけるその場 X 線回折実験

2-3. Cr-MgO 圧力媒体と TEL1.5 mm を用いた高温高压実験

2-4. Al₂O₃ 圧力媒体と TEL1.5 mm を用いた実験セル開発

2-5. TEL1.0 mm を用いた実験セル開発

2-6. レニウムヒーターを用いた実験セル開発

3. 実験結果及び考察

3-1. Cr-MgO 圧力媒体と TEL1.5 mm を用いた高温高压実験

3-2. Al₂O₃ 圧力媒体と TEL1.5 mm を用いた実験セル開発

3-2-1. 圧力発生実験

3-2-2. 高温発生実験

3-3. TEL1.0 mm を用いた実験セル開発

3-3-1. 予備実験及び圧力発生実験

3-3-2. 高温発生実験

3-4. レニウムヒーターを用いた実験セル開発

4. まとめ

第 2 章 60 GPa, 2300 K 領域における鉄に富んだブリッジマナイトの安定性

1. はじめに

2. 実験手法

2-1. 出発物質

2-1-1. FeSiO_3 フェロシライト

2-1-2. $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_3$ 輝石

2-2. TEL3.0 mm セルを用いた高温高压実験

2-3. TEL1.5 mm セルを用いた高温高压実験

3. 実験結果及び考察

4. まとめ

謝辭

参考文献

表圖一覽

Abstract

Kawai-type multi-anvil apparatus (KMA) is widely used to investigate phase relation, equation of state, and synthesis of mantle minerals under high pressure and high temperature. KMA has the ability in producing high pressures and high temperatures in large sample volumes with relatively small temperature and pressure gradients in the sample chamber. These features of KMA are advantages for experiments with precisely controlled conditions compared to those in laser-heated diamond anvil cell (LHDAC), which is also known as an important device to investigate the Earth's deep interior. Although, recent technological developments enabled pressure generation well exceeding 50 GPa using KMA, temperatures available in this apparatus have been limited to about 1500 K, which are far lower than those along typical geotherms. Therefore, technical developments of high temperature generation in KMA are important for its application to mineralogical studies of the Earth's lower mantle.

Here, I made technological developments for higher temperature generation in KMA using sintered diamond anvils for P-T conditions of the middle to lower mantle, which are described in the Chapter 1 of the present paper. Semi-sintered Al_2O_3 was used as pressure medium whose porosity was optimized for higher pressure generation. The materials and the dimensions of the cell assembly and gaskets were also optimized for

stable high temperature generation. Temperatures up to about 2300 K have been achieved at pressures to ~60 GPa using the newly developed cell assembly for sintered diamond anvils, which are higher than those reported in earlier studies (~1500 K) around this pressure range. Moreover, the very small temperature fluctuations within ~5 K are realized in the present cell, which has enabled precise determinations of phase relations under the middle region of the lower mantle.

MgSiO₃ bridgmanite is the most abundant mineral in the Earth's lower mantle, which can accommodate certain amount of FeSiO₃ under the P-T conditions of the lower mantle. Because of geophysical importance of FeSiO₃-bearing bridgmanite, phase relations of MgO-FeO-SiO₂ system have been investigated using both LHDAC and KMA, but there are some inconsistencies among their studies. Dorfman et al. (2013) made experiments up to 155 GPa and 3000 K using LHDAC, which reported a sharp increase of the solubility of the FeSiO₃ component in bridgmanite at 50-70 GPa. In contrast, Tateno et al. (2007) reported more continuous solubility of FeSiO₃ with pressure using similar techniques of LHDAC. On the other hand, Tange et al. (2009) precisely determined the phase relations in the system MgO-FeO-SiO₂ on the bases of KMA experiments using sintered diamond anvils, but the maximum pressure and temperature in this study were limited to 47 GPa at 1773 K, respectively.

Based on the newly developed high pressure and temperature techniques, I studied detailed phase relations in the system MgO-FeO-SiO₂ using KMA with sintered diamond anvils at pressures up to 61 GPa and at a temperature of 2000 K, as described in the Chapter 2 of this paper. Synthetic pyroxene samples with chemical compositions of (Mg_{0.4}Fe_{0.6})SiO₃ and FeSiO₃ were used as the starting materials of the present study. Both quench experiments and in situ X-ray observations were adopted to constrain the phases present and their chemical compositions under the lower mantle P-T conditions. Some additional runs were made at temperature of 2300 K to see the effects of temperature on the phase relations.

Single-phase bridgmanite and an assemblage of wüstite + stishovite were formed in the MgSiO₃-rich and FeSiO₃-rich regions, respectively, under the present pressure and temperature conditions of up to ~60 GPa and a temperature of 2000 K, while the mixed phase region of bridgmanite + wüstite + stishovite encountered in the middle compositional region between the two end-members, which is generally consistent with the phase relations in the earlier studies. I found the solubility of FeSiO₃ in bridgmanite increases almost linearly with increasing pressure from Fe* (Fe/Fe+Mg) = ~0.19 for 27 GPa to 0.38 mole for 60 GPa at 2000 K. The iron content in wüstite also significantly increases from Fe* = 0.68 for 27 GPa to 0.87 for 36 GPa, but the solubility does not

change significantly thereafter, reaching $Fe^* = \sim 0.96$ for 60 GPa.

As for the temperature dependency of phase boundaries, a significant increase in the solubility of the $FeSiO_3$ component in bridgmanite is observed with increasing temperature from 1773 K to 2273 K in the present pressure range. In contrast, no clear temperature dependency was noted for the boundary between bridgmanite + wüstite + stishovite and wüstite + stishovite particularly at pressures above 40 GPa.

Although I was unable to make experiments at pressures higher than about 60 GPa using the present cell assemblage, the results of Dorfman et al. (2013) that suggest the formation of pure Fe-rich bridgmanite at a pressure below 70 GPa are highly unlikely based on an extrapolation of the phase boundaries of the present study toward this pressure range. This result is also consistent with earlier LHDAC experiments by Tateno et al. (2007) and a recent study based on thermodynamic calculations (Dorfman, 2016). The possible formation of $FeSiO_3$ bridgmanite was also suggested by Ismailova et al. (2016) at pressures between 45 and 110 GPa, but our results suggest that pressures at least higher than 70 GPa would be required to form $FeSiO_3$ bridgmanite, which is consistent with the theoretical prediction by Stixrude and Lithgow-Bertelloni (2011).

第1章 川井型マルチアンビル装置による焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高温高圧発生

1. はじめに

マルチアンビル装置は、圧力媒体を多方向から加圧することによって、静水圧に近い圧力を発生することが可能な高圧発生装置である(Kawai and Endo, 1970)。2 段目のアンビルに 8 つの超硬合金もしくは、焼結ダイヤモンドのアンビルを用いる。圧力媒体に MgO、ガスケットにはパイロフィライトが広く用いられている。30 GPa 程度の実験であれば、半導体-金属の相転移を利用した圧力定点法が用いられているが、それ以上の圧力においては、放射光と圧力標準物質の状態方程式を用いた圧力測定が有効である。放射光を用いた実験は、非常に精度よく圧力を決定することが可能である。超硬合金を用いた場合の発生限界圧力は、30 GPa 程度であったが、近年開発された、超硬合金を用いて 48 GPa の発生を報告している(Kunimoto et al., 2016)。Ishii et al. (2016)は、超硬合金のアンビルを用いて、40 GPa を超える圧力を発生した。超硬合金のアンビルを用いた場合においても、圧力領域が拡張されつつある。

さらに高い圧力において実験を行うためにはダイヤモンドアンビルセルが有効である。ダイヤモンドアンビル装置は、2 つのダイヤモンドを対向させて加圧

を行う装置である。静的圧縮装置であり、メガバール領域において実験を行うことが可能であり、現在では1 TPa程度の圧力発生も可能になりつつある。レーザー装置と組み合わせれば、数千 K の高温発生も可能である。ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験では地球中心核に匹敵する圧力を発生させることが可能であるが、温度の不確定性、試料内の温度勾配、サンプル径が非常に小さいということが問題である。一方、マルチアンビル装置を用いた場合、圧力発生はダイヤモンドアンビルセルに劣るが、温度の安定性や比較的大きなサンプル径を確保することが出来るため精密な相関係の決定や化学組成の分析に関して非常に有力な装置であり、地球科学の分野において広く使用されている。

超硬合金のアンビルを用いた場合よりも、焼結ダイヤモンドのアンビルを用いることによってより高い圧力を発生することが可能である。しかし、焼結ダイヤモンドアンビルを用いた実験は、非常に困難である。その理由として、焼結ダイヤモンドアンビルが非常に高価であるためである。焼結ダイヤは、非常に硬いアンビルであるが、加圧を行う際の鉛直方向と水平方向に大きな差分が生じてしまうと割れてしまうため、精密加圧が可能なマルチアンビル装置が必要である。そして、焼結ダイヤモンドの実験セルは、非常に小さいため実験セルの作成が可能な専用の装置が必要になる。また、再現性良く実験を行うためにセル構成の技術が要求され、技術的に一般化には至っていない。海外におい

て、焼結ダイヤモンドを用いた実験はほとんど行われていない。

焼結ダイヤモンドアンビルを用いた圧力発生実験は、現在まで行われ発生可能な圧力は更新されてきた。圧力発生の結果は、Ohtani et al. (1989)、Kondo et al. (1993)、Funamori et al. (1996)、Irifune et al. (2002)、Ito et al. (2005)、Yamazaki et al. (2006)等を参照されたい。2000年代初頭では、焼結ダイヤモンドアンビルを用いて 40 GPa 程度が発生限界であった。それ以降では、40 GPa を超える圧力の発生が達成され始め、最高発生圧力は急速に更新されていった。

川井型マルチアンビル装置と焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高圧発生実験において、100 GPa 領域の圧力発生が現在では可能となっている(e.g. Ito et al., 2014; Yamazaki et al., 2014)。Yamazaki et al. (2014)は、テーパー付き TEL1.0 mm の焼結ダイヤモンドアンビルを使用して高圧発生実験を行い、室温において最大 109 GPa を発生した。しかし、発生した温度は、60 GPa 付近において 1200 K、それ以上の圧力においては 900 K にとどまっている。Ito et al. (2010)は、焼結ダイヤモンドアンビルを用いて、実験を用いて実験を行い MgGeO_3 の相転移を観察した。最大 64 GPa において 1700 K を発生した。焼結ダイヤモンドアンビルを用いた実験は、圧力発生においては多数の実験が行われているが、高温発生実験は、非常に報告が限られている。

焼結ダイヤモンドアンビルを用いた相平衡実験の報告は、非常に限られてい

る。Irfune et al. (2010)は、焼結ダイヤモンドアンビルを用いてパイロライトの相関係を地球の地温勾配に沿って決定した。高温高压発生は、47 GPa、2073 K まで行われた。Tange et al. (2009)は、 $\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ 系の相関係を、2273 K において決定したが、圧力は 43 GPa にとどまった。近年、Liu et al. (2016)において、 $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の相関係を温度 2000 K において 52 GPa まで研究した。2000 K 程度の温度を発生しつつ高压を発生することは、非常に難しく 50 GPa 以上の圧力において相平衡実験は非常に限られている。その原因として、実験手法が確立されていないため、技術開発が早急に必要である。

温度発生実験に関しては、ボロンドープダイヤモンドヒーターを用いて 3000 K を超える高温発生が報告された (Shatskiy et al., 2009)。Yoneda et al. (2014)は、ボロンドープダイヤモンドヒーターを用いて高温高压発生実験を行った。アンビル材に焼結ダイヤモンドを用いて 50 GPa において約 2800 K を発生した。ボロンドープダイヤモンドヒーターは、高温発生に適したヒーターであると考えられるが、これ以上の圧力において使用されていない。またボロンドープダイヤモンドヒーターは、高温高压で合成する必要があり、一般化には至っていない。

Tange et al. (2008)は、圧力媒体にアルミナの半焼結体を用いて圧力発生試験を行った。Cr-MgO 圧力媒体を用いた場合よりも、高い圧力発生を報告した。焼結

ダイヤモンドアンビルとアルミナの半焼結体を組み合わせ、荷重 8 MN において室温で 65 GPa を発生した。また、新しく開発された Tomei アンビルとアルミナ半焼結体の圧力媒体を組み合わせることによって、荷重 7 MN において室温で 80 GPa を発生した。高温発生実験も行い、60 GPa において 1500 K を発生した。しかし、この圧力下においてマントル地温勾配に対応する温度の発生には成功していない。理由として、アルミナは Cr-MgO よりも断熱性が悪いため、高温発生は難しいと考えられる。アルミナの半焼結体は Tange et al. (2008) で用いられて以降、使用された研究報告はない。また、圧力媒体の空隙率やガスケットの厚さや奥行き及び焼成温度は、圧力発生効率に大きく影響するため重要であるため、最適化する必要がある。焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高温発生技術を開発することにより、他の下部マントルに存在する鉱物の相平衡実験に応用が可能である。

ランタンクロマイトヒーターは、マルチアンビル装置を用いて実験を行う場合、一般的に使われるヒーター材である。焼結ダイヤモンドアンビルを用いた実験にも使われ、50 GPa 程度の圧力においても、2000 K 程度の高温発生が可能なヒーターである。しかし、加熱途中急激にヒーターの抵抗が不安定になる場合がある。その原因としてランタンクロマイトは、使用する箇所によって粒形が不均質であることが原因であると考えられる。焼結ダイヤモンドアンビル用

のセルは、ヒーターのサイズが非常に小さいため、その影響が比較的大容量の実験セルに比べて顕著に出てしまう。ランタンクロマイトも高温高压において相転移 (e.g. Hashimoto et al. 1998)し、その相転移の影響も考えられる。

レニウムはマルチアンビル装置において使われる金属ヒーターであり、その中でも高い融点及び、比抵抗が利点である。使用する金属箔によって若干の厚さは使用する箇所によって異なるが、同様の金属箔から切り出せば、温度の再現性が高い。Kubo et al. (2003)は、焼結ダイヤモンドアンビルとレニウムヒーターを用いて高温高压発生実験を行った。焼結ダイヤモンドをアンビル材に使用し、44 GPa において 2100 K を発生した。Ito et al. (2004)は、焼結ダイヤモンドアンビルとレニウムヒーターを用いてペリドタイトとコンドライトの融解実験を行った。実験圧力と温度は、30 GPa、2773 K である。このような、温度条件では W-Re の熱電対は温度を測定することが出来ないため、電力と温度の関係を外挿することによって温度を決定している。溶融実験のため加熱保持時間は 3 分程度であるが、高温発生が可能なヒーターである。このように、レニウムヒーターは、高温高压下においても安定であり、高温発生が可能なヒーター材であるといえる。しかし、30 GPa 付近において高温発生には成功しているがそれ以上の圧力条件下においては、レニウムヒーターを用いた報告はない。焼結ダイヤモンドアンビルと組み合わせることによって非常に高い圧力においての高温

発生が期待される。本研究では、60 GPa 付近までマルチアンビル装置と焼結ダイヤモンドアンビルを用いて、高温高圧発生が可能な実験セルを開発した。圧力媒体には、半焼結体のアルミナを使用した。ヒーターは、ランタンクロマイト及びレニウムである。

2. 実験手法

2-1. 出発物質

出発物質による圧力発生効率を試験するために、予め合成したブリッジマナイト、スティショバイト、ウスタイトの焼結体を使用した。こちら試料は、 $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_3$ 輝石を合成する際に使用した試料と同一である。あらかじめ金粉末を試料に混合し、ORANGE-3000 トンプレスを用いて 25 GPa、2000 K で 30 分加熱し、合成した。回収試料を FE-SEM-EDS を用いて分析を行い、ブリッジマナイト、スティショバイト、ウスタイトであることを確かめた (図 1-1)。試料の粒形は $1\mu\text{m}$ 程度であり、焼結度もよく加工も可能であった。合成試料をアイソメットで高さ 0.4 mm 切断し、MDX-504 を用いて直径 0.4 mm の円柱に加工し、出発物質として使用した。加工した焼結体をグラファイトカプセルに封入した。実験前の X 線回折プロファイルを図 1-2 に示す。M2074、M2079 において焼結体の出発物質を使用した。

2-2. SPring-8 におけるその場 X 線回折実験

放射光実験は、SPring-8 の BL04B1 設置の川井型マルチアンビル装置 SPEED-Mk.II (Katsura et al., 2004)を用いて実験を行った(図 1-3)。愛媛大学設置の MADONNAII と同様のマルチアンビル装置である(図 1-4)。高温高圧下における

実験セルの観察には、高分解能 CCD カメラを使用した。X 回折プロファイルはゲルマニウム半導体検出器 (SSD)を用いてデータを収集した。SSD の角度は 6 度に固定し、エネルギーとチャンネルの関係は、Au、Cu、Mo、Ag、Ta、Pb、Pt の $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ を用いて決定した。または、 ^{57}Co 、 ^{55}Fe 、 ^{133}Ba の放射線源を用いてエネルギーとチャンネルの関係を決定した(図 1-5、図 1-6)。入射スリットの縦方向は 0.1 mm、横方向は 0.05 mm のサイズから X 線回折プロファイルを収集した。受光スリットの縦方向は 2 mm、横方向は 0.2 mm とした。加熱には交流電源装置を使用した。X 線回折プロファイルは、圧力測定の場合 600 秒程度かけて測定した。加熱保持中は最低でも 600 秒程度露光して X 線回折プロファイルの測定を行った。その場 X 線回折実験の実験手法を図 1-7 に示す。圧力は、Tsuchiya (2003)で報告されている金の状態方程式を用いて決定を行った。EXPGUI ソフトウェア及び Le Bail 法 (Toby 2001; Le Bail et al., 1988)を用いて、金の格子定数を決定した。相同定を行う際、PDindexer を使用した。

加圧前に 1 気圧、室温における試料及び金の X 線回折プロファイルを収集した(e.g. 図 1-2)。SSD の角度は 6 度に固定し、金の格子定数を用いて、SSD の角度を決定した。加圧は、0.5 MN ごとに圧力を測定しながら加圧を行った。0.5 MN までは 80 分、1.0 MN までは 50 分、1 MN 以降は 1M/80 分の速度で加圧を行った。目的の圧力に到達すると、200°C おきに圧力を測定しながら加熱を行った。

2000 K まで加熱を行い可能であれば最大 3 時間保持した。加熱中にヒーターが不安定になれば、3 時間保持は行わずに急冷した。加熱中も X 線回折プロファイルの収集を行い、保持時間が終了すると急冷した。急冷後においても室温においても X 線回折プロファイルを測定した。急冷後、10 時間程度かけて減圧を行った。回収試料を SEM-EDS による組成分析を行う必要があり、加圧・減圧時間が十分でない場合ブローアウトの原因になるため、長時間の減圧時間が必要である。ブローアウトが起こらず、アンビルギャップが確保されていれば、減圧後に 1 気圧における試料の X 線回折プロファイルを収集した。

2-3. Cr-MgO 圧力媒体と TEL1.5 mm を用いた高温高压実験

Cr-MgO を圧力媒体に使用した高温高压実験は、Tange et al. (2009)で報告された高温高压セルを参考に作成した(図 1-8、図 1-9)。圧力媒体には、Cr を添加した MgO を使用した。ヒーターには 0.4 mm の X 線パスを付けた外径 1.2 mm、内径 0.6 mm の LaCrO₃ ランタンクロマイトを使用した。カプセルには直径 0.6 mm、内径 0.4 mm のグラファイトを使用し、カプセルの高さは 0.6 mm である。熱電対は 0.1 mm の W₉₇Re₃-W₇₅Re₂₅ の熱電対を使用し、起電力から温度を決定した。ヒーター内のスペーサーとして直径 0.6 mm の MgO ディスクを使用した。ガスケットには、天然のピロフィライトを使用し、ガスケットの厚さは 1.8 mm、

奥行きは 1.2 mm とした。パイロフィライトは予め 700°C で 30 分加熱した。

TEL1.5 mm の焼結ダイヤモンドをアンビル材として使用した。焼結ダイヤモンドアンビルの一辺は 14 mm である。用いたアンビルの種類は住友の C グレード、C2 グレードの焼結ダイヤモンドアンビルを用いた。C グレードの Co 添加量は 8% であり、C2 グレードの Co 添加量は 7.5% である。絶縁のためにセルは厚さ 200 μ m の天然マイカで囲った。焼結ダイヤモンドアンビル間の絶縁のためにバルフロンテープを用いた。実験に使用するパーツは全て予め 1000°C で加熱し、水の除去を行った。M1741 では、高硬度アルミナをピストン材として使用した(図 1-10)。実験結果を表 1 にまとめた。

2-4. Al₂O₃ 圧力媒体と TEL1.5 mm を用いた実験セル開発

本研究において開発した高温高压実験セルを図 1-11 に示す。圧力媒体には、つくばセラミックワークスで合成したアルミナの半焼結体を使用した。半焼結体アルミナの純度は、99.99% である。Al₂O₃ は 85 GPa 程度まで相転移しないので、圧力媒体として理想的である (Tsuchiya et al., 2005)。実験に使用したアルミナの合成温度は 1000、1100°C であり、空隙率は 35% 程度である。このアルミナの半焼結体は、Tange et al. (2008) で使用されたアルミナとほぼ同様のものである。圧力媒体に使用したアルミナの SEM 分析の結果を図 1-12 に示す。1200°C で焼

成したアルミナの加工も試みたが、非常に硬く MDX による加工が不可能であった。

ヒーターには、0.4 mm の X 線パスを付けた外径 1.2 mm、内径 0.6 mm の Ca を添加した LaCrO_3 ランタンクロマイトを使用した。ヒーター内の X 線パスは、グラファイトを使用した。温度発生効率を上昇させるために Sr を添加した外径 1.8 mm、内径 1.2 mm の LaCrO_3 ランタンクロマイトを断熱材として使用した。断熱材の X 線パスの大きさは 0.6 mm である。断熱材の X 線パスには、Cr-MgO を使用した。ヒーター内のスペーサーとして直径 0.6 mm の MgO および、 LaCrO_3 ディスクを使用した。カプセルは直径 0.6 mm、内径 0.4 mm のグラファイトを使用した。熱電対は直径 0.1 mm の W_{97}Re_3 - $\text{W}_{75}\text{Re}_{25}$ を用いた。電極には厚さ $50\ \mu\text{m}$ のモリブデン箔を使用した。

圧力発生効率を試験するため、ガスケットの高さを 1.8 mm もしくは 2.1 mm に変更した。1.8 mm のガスケットの厚さを使用する場合は、0.9、1.2 mm の奥行きを使用した。高さ 2.1 mm のガスケットを用いる場合、奥行きを 0.9 mm、1.0 mm、1.2 mm に変更した。ガスケットの焼成温度を 700、800°C と変更して実験を行った。加熱保持時間はどちらも 30 分である。詳細な実験条件を表 2-3 にまとめた。実験に使用するパーツは予め 1000°C で加熱し、結晶構造中の水の除去を行った。出発物質を封入したグラファイトカプセルは、110°C のオーブンに入れて

旧着水を除去した。圧力発生効率試験の目的で、M2014 では、半焼結体 Al_2O_3 ピストン、M2018 では、ダイヤモンドパウダー、M2019 では、高硬度 Al_2O_3 をピストン材として使用を試みた(図 1-13～図 1-15)。ピストン材を用いた実験を表 4 にまとめた。

2-5. TEL1.0 mm を用いた実験セル開発

実験に使用した圧力媒体は、つくばセラミックワークスで合成したアルミナの半焼結体を使用した。使用した実験セルの断面図を図 1-16 に示す。アルミナの焼成温度は TEL1.5 mm セルで使用した 1000°C 焼成のアルミナを使用した。0.4 mm の X 線パス付きの外径 1.1 mm、内径 0.5 mm の LaCrO_3 ランタンクロマイトのヒーターを使用した。TEL1.0 mm のセルは非常に小さいため、断熱材を挿入せずに実験を行った。ヒーター内のスペーサーとして直径 0.5 mm の LaCrO_3 ランタンクロマイト及び、 MgO のディスクを用いた。熱電対は直径 0.1 mm の $\text{W}_{97}\text{Re}_3\text{-W}_{75}\text{Re}_{25}$ を用いた。電極には厚さ $50\ \mu\text{m}$ のモリブデンを使用した。ガスケットには天然のパイロフィライトを使用し、焼成温度を 700 、 800°C と変更した。加熱保持時間はどちらも 30 分である。ガスケットの厚さは、1.6 mm、1.8 mm の寸法を使用した。ガスケットの厚さを 1.8 mm にした場合は、奥行きを 0.9 mm に加工した。グラファイトカプセルの外径は、0.5 mm、内径は 0.3 mm を採用し

た。グラファイトカプセルの高さは 0.5 mm である。200 μ m の天然マイカでセルの絶縁をした。SPring-8 において、実験を行う前に予備実験を行った。図 1-17 に示すようにヒーターとカプセルのサイズを変更して実験を行い、2000 K 程度の高温発生可能なセルの開発を目指した。

2-6. レニウムヒーターを用いた実験セル開発

レニウムセルを用いた実験は全て、放射光を用いて決定した圧力発生結果を使用し、圧力を決定した。実験に使用したマルチアンビル装置は、MADONNAII である。C グレードの焼結ダイヤモンドをアンビル材として使用し、TEL は 1.5 mm である。実験に使用した高温高压セルの断面図を図 1-18 に示す。圧媒体には 1000°C で焼成したアルミナの半焼結体を使用した。ヒーター材には厚さ 35 μ m の純粋なレニウム箔 (純度 99.99%) を使用した。レニウム箔には、直径 0.35 mm の熱電対のパスを付けた。断熱材には、外径 1.4 mm、内径 0.7 mm の Sr-LaCrO₃ ランタンクロマイトを用いた。カプセルには直径 0.6 mm、内径 0.4 mm のグラファイトを使用した。ヒーター内のスペーサーとして直径 0.6 mm のランタンクロマイト、MgO ディスクを使用した。ガスケットの厚さは 2.1 mm で固定し、ガスケットの奥行きは 1.2 mm、もしくは 0.9 mm を使用した。熱電対は、直径 0.1 mm の W₉₇Re₃-W₇₅Re₂₅ を用いた。ガスケットの焼成温度は 700°C で 30 分保持した。

詳細な実験手法を図 1-19 に示す。Mo 電極と Re ヒーターの接触を良くする目的で $50\ \mu\text{m}$ の Mo ディスクをランタンクロマイトヒーターの中に挿入した。焼結ダイヤモンドアンビルと Re ヒーターを併用する場合電極の配置を考慮する必要がある。厚さ $100\ \mu\text{m}$ の Mo 箔を Re ヒーターからセルの外側までのばし、厚さ $50\ \mu\text{m}$ の Cu の電極と接触させ通電させた。バルフロンテープを用いてアンビル間の絶縁を行った。実験セルは天然の $300\ \mu\text{m}$ のマイカで囲った。実験セルを置く場合にアンビルの一段目の上下に通電させるようにセルを回転させて配置し、熱電対は一段目サイドブロックの隙間から出した。

3. 実験結果及び考察

3-1. Cr-MgO 圧力媒体と TEL1.5mm を用いた高温高压実験

SPring-8、BL04B1 において高温高压発生実験を行った。M1678 において、1.0 MN おきに圧力を測定しながら加圧を行った。最終的な到達圧力は、室温で 6.0 MN において 47.46 GPa であった。その後加熱を行い、2000 K まで加熱を行う事に成功した。加熱保持時間は 3 時間である。X 線ラジオグラフィ法を用いて、高温高压下における実験セルの観察を行った(図 1-20)。3.0 MN において、アンビルギャップは 200 μ m 程度であったが、6.5 MN では、アンビルキャップは、100 μ m 以下まで減少した。実験結果を表 1 に示す。

M1679 においては、 $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_3$ を出発物質に用いて実験を行った。5.5 MN まで加圧を行い、発生した圧力は 300 K において 45.35 GPa であった。X 線パスが中心ではなかったため、5.5 MN で加熱を行った。加熱中にヒーターが不安定になったので 1900 K で 2 時間加熱保持を行った。X 線の強度が弱く、観察が困難であったが露光時間を長くすることによって対応した。

M1741 において、0.5 MN おきに圧力を測定しつつ加圧を行い、6.5 MN の荷重において圧力は 48.36 GPa であった(図 1-21)。この実験において、圧力発生効率試験のため、ヒーター内の MgO の部分をすべて高硬度アルミナピストンに変更した。直径 0.6 mm のアルミナピストンを用いた。6.5 MN まで加圧を行っ

たが、アルミナピストンを用いない場合と比べて顕著な違いは見られなかった。加熱を行った結果、2000 K まで加熱を行う事に成功し 1 時間保持することが可能であった。2000 K における圧力は、52.32 GPa であった。こちらの実験セルを用いた場合、減圧中にブローアウトが発生したため、1 気圧における X 線回折プロファイルの観察は不可能であった。

3-2. Al₂O₃ 圧力媒体と TEL1.5 mm を用いた実験セル開発

3-2-1. 圧力発生実験

Cr-MgO を圧力媒体に用いた場合、6 MN 程度で圧力発生効率が頭打ちになり、発生圧力は 50 GPa 程度が限界であった。そのため、アルミナの半焼結体の使用を試みた。アルミナの半焼結体を圧力媒体に使用し、放射光を用いて決定した圧力発生結果を図 1-21、図 1-22 に示す。アルミナの半焼結体を圧力媒体に用いると、Cr-MgO を用いた場合よりも約 20%程度、6.0 MN において高い圧力が得られた。高温高圧下におけるセルの X 線画像を図 1-23 に示す。高荷重では、アンビルギャップは減少し、6.0 MN で 100 μm 以下であったが、X 線回折プロファイルの測定は十分に可能であった。断熱材のランタンクロマイトも高荷重においてガスケットの方向に流れるような変形はみられなかった。

M1821 においてガスケットの高さ 1.8 mm を用いた場合、ガスケットの奥行

き 0.9 mm を用いると低荷重において圧力発生効率は良い結果となった。しかし、6 MN においてガスケットの奥行き 1.2 mm を使用した結果とほぼ同様の圧力を記録した。高さ 2.1 mm のガスケットを用いた場合の室温における圧力発生結果を図 1-22 に示す。試験したガスケットの奥行きは 0.9、1.0、1.2 mm である。室温においては、0.9 mm の奥行きを用いた場合が最も高い圧力を発生した。

ガスケットの奥行きが減少すると、アンビルとの接地面積が小さくなるため、低荷重において高い圧力を発生することが可能である。ガスケットの奥行きが減少すると、ガスケット内部の圧力勾配が大きくなり、その勾配に耐えられなくなるとブローアウトが発生してしまう。従って、ガスケットの寸法の最適化が重要である。圧力発生効率を調べるために、ガスケットの焼成温度を 800°C に変更した実験も行った。パイロフィライトを高温で加熱すると硬度が高くなるため流動しにくくなる。そのため、高荷重においてもアンビルギャップが確保され、加圧が可能であると考えられる。M1933 において、ガスケットの高さ 2.1 mm、奥行きを 1.2 mm のガスケットを使用し、6.5 MN において 63 GPa を発生した。低荷重では、ガスケットが流動しにくいため、発生することが出来る圧力は低い。高荷重においてはアンビルギャップが確保され、最終的な圧力は 700°C のガスケットを用いた場合よりも高い結果が得られた。

ピストンの効果をしらべるためにダイヤモンドパウダー、アルミナピストンを使用した。その実験結果は図 1-24 にまとめた。M2014 において、半焼結体アルミナを用いて試験した。5.5 MN まで加圧を行ったが、アルミナピストンを用いないセルの結果と比べて 5 GPa 程度低い圧力を記録した。加熱中 200°C 付近においてブローアウトが発生し、実験を終了した。M2018 では、ダイヤモンドパウダーを用いて実験を行った。ダイヤモンドパウダーを使う手法は Ito et al. (2000)、Yamazaki et al. (2014)らにより報告されている。1.5 MN においてピストンを使用していないセルの結果よりも 2 GPa 程度高い圧力を発生したが、加圧中にブローアウトが発生した。ダイヤモンドパウダーを使用しているため、セル内の充填率の問題の可能性があり、今後はダイヤモンドパウダーを封入する際は工夫が必要であると考えられる。

高硬度アルミナのピストンを用いた場合は、ランタンクロマイトヒーターの内部をすべてアルミナピストンに置き換えた。M2019 においては、高密度のアルミナディスクを用いて実験を行った。2.5 MN まで加圧を行った結果では、ピストンを用いないセルの結果と同程度の圧力を発生した。2.5 MN においてセル内部の差応力解放の目的でアニーリングを行った。アニーリングの温度は 500°C であり、温度を室温まで戻すときは急冷せずに徐冷をした。アニーリング後、1 GPa 程度圧力が増加した。しかしながら、2.5 MN において加圧中にブ

ローアウトが発生したため、実験を終了した。ピストンを用いた実験は、ピストンを用いていない実験と比べて、低荷重における結果であるが、圧力発生効率に顕著な違いはみられなかった。 Al_2O_3 ピストンを用いた場合、ブローアウトが多発した。

M2074 において、あらかじめ高温高圧において合成した焼結体（ブリッジマナイト+スティショバイト+ウスタイト）を出発物質に用いて実験を行った(図 1-25、図 1-26)。ガスケットの高さを 1.8 mm、奥行きを 1.2 mm にした場合、4 MN 付近までは同程度の圧力を発生したが、最終的に 6 MN においては、3 GPa 程度低い圧力を発生した。この原因としてアニーリングに伴うガスケットの流動が起因していると考えられる。加熱中、800°C から昇温中にブローアウトが発生したため実験を終了した。M2079 において、ガスケットの高さを 2.1 mm、奥行きを 0.9 mm にした場合の高圧発生結果を図 1-26 に示す。1.5 MN において焼結体を用いていない結果よりも、1 GPa 程度高い圧力を発生した。しかし、加圧途中にブローアウトが発生した。出発物質を変更した実験においては、加圧中にブローアウトが頻繁に発生した。

3-2-2. 高温発生実験

表 2 に示すように、1100 度で焼成したアルミナの半焼結体を用いた場合、200

°C 付近においてブローアウトが多発した。加圧において、ブローアウトは起こらなかった。1100°C のアルミナの半焼結体を用いて高温発生には一度も成功していない。比較的低温において、ヒーターは安定しているにもかかわらず、ブローアウトが発生した。回収したセルを開封すると、ガスケットとアルミナの境界付近で噴出した形跡があった。理想的な圧力媒体として、融点が高い、高温高圧においても相転移しないことが重要であるが、加圧に伴い流動する必要がある。アルミナは焼成温度によって空隙率が異なり、1100°C 付近によってその影響が顕著にあらわれる (e.g. Li et al., 2015)。セルの流動のためより柔らかい圧力媒体が理想的であると考えられるため、1000°C で焼成したアルミナを用いた。1000°C 焼成のアルミナを用いることによって比較的ブローアウトが頻発するような状況は避けられた。

厚さ 1.8 mm の圧媒体を用いた場合、ガスケットの奥行き 1.2 mm を使用すると 2000 K まで加熱することが可能であった。しかし、奥行き 0.9 mm のガスケットを使用すると 300°C 付近でブローアウトが発生した。高さ 2.1 mm の圧媒体を使用した場合、0.9 mm のガスケットの奥行きを使用すると 300 度付近でブローアウトが発生した。奥行き 1.0 mm のガスケットを用いた場合は、1200°C まで加熱を行うことが可能であったが、その温度から昇温中においてブローアウトした。奥行き 1.2 mm のガスケットを用いた場合 2000 K までブローアウト

せずに加熱することに成功した。ガスケットを 800°C で焼成した場合 600 度付近でブローアウトが発生した。ガスケットの奥行きを狭くすることによって高い圧力を発生することは可能であり、加圧中にブローアウトは起こらなかった。しかし、ガスケットの奥行きを狭くすることによって、加熱中にブローアウトが頻繁に発生した。M2021 では、ガスケットの奥行きを 0.9 mm にして 1900 K まで発生した場合もあるが、安定して高温を発生するためには、圧力勾配を考慮し、ガスケットの寸法を考慮する必要がある。

同様に、パイロフィライトガスケットの焼成温度もブローアウトに起因すると考えられる。圧力発生は、アンビルギャップを考慮する必要がある。アンビルギャップが無くなってしまうと、圧力発生効率が頭打ちになってしまい、X 線回折プロファイルを測定できない。パイロフィライトを焼成すると硬度が高くなり、パイロフィライトが流動しにくくなるため、効果的な方法である。その理由として脱水に伴う相転移(e.g. Amritphale and Patel, 1988; Hicks and Secco, 1997)によると考えられるが、ガスケットの焼成温度を高温にすると、ブローアウトが起りやすくなってしまう。再現性良く実験を行うためには、適切な硬度を持った、700°C で焼成したガスケットが必要である。

アルミナの焼成温度、パイロフィライトガスケットの寸法、そしてそのガスケットの焼成温度を最適化することによってブローアウトを制御することは可

能になった。しかし、比較的低温(300°C程度)においてにしばしばブローアウトが発生する場合があった。そのため、アニール処理をしながら加圧する手法を試みた。加圧中に実験セルをアニール処理する手法は、Yamazaki et al. (2014)や Ito et al. (2008)で実際に使用されている手法である。セル内部の差応力の緩和のため、目的の荷重以前に加熱を行う。

M2021において、加熱中のブローアウト防止のため、2.5 MN から 0.5 MN おきに 500°C まで加熱しながら加圧を行った。温度を下げる場合は急冷せずに徐冷した。ビームタイムに制限があるため、M2022 においては、2.5 MN から 1.0 MN おきに 500°C まで加熱しながら加圧を行った。M2021 においては、加熱後にわずかに圧力の上昇がみられた (図 1-27)。5.5 MN で 1900 K でヒーターが不安定になったが、1.5 時間加熱保持した。M2022 においてはアニール前後で圧力の顕著な違いはみられなかった。6.5 MN において、2000 K まで加熱に成功した。ヒーターの抵抗は安定しており、1 時間の加熱保持が可能であった。61 GPa、2000 K という、条件下においても温度の変動は 5 K 以内であり非常に精度の良い実験を行うことが可能である (図 1-28)。しかし、加熱保持中にブローアウトが起こったため、実験を終了した。加圧中のアニールはセル内部の差応力の開放に有効な方法であると考えられる。高温発生結果を図 1-29 に示した。

加熱保持中の圧力の変化を図 1-30 にまとめた。加熱保持は、最低でも 1h、ヒーターの抵抗が安定していれば、最大で 3h 保持した。Cr-MgO、アルミナの圧力媒体を用いた場合においても加熱保持中の圧力の変動は 1 GPa 程度であった。発生圧力及び発生温度に限らず、加熱保持中の圧力の変化は小さく、精度の良い実験を行うことが可能であった。加熱に伴う抵抗の変化を図 1-31 に示す。ランタンクロマイトヒーターを用いた場合は、通電するまでは 3000 mΩ 程度の高い抵抗を示すが、電力の投入に伴い徐々に抵抗が下がり、最終的に 1000 mΩ 程度まで減少する。グラファイトは 50 GPa 付近の圧力下では、1200°C 付近でダイヤモンドに相転移する。グラファイト-ダイヤモンド転移によって、ランタンクロマイトは変形を受ける。カプセルにグラファイトを使用しているため、1200°C 付近で若干の抵抗の変化がみられ、数 10 mΩ 程度抵抗が増加する。グラファイト-ダイヤモンド転移の際は、ヒーターが若干不安定になるため注意が必要である。そのため、グラファイト-ダイヤモンド転移中は、加熱保持をすることが望ましい。その相転移が終了すると再びヒーターの抵抗は安定化する。

しかし、1500°C 付近においてヒーターの抵抗が突如不安定になる場合がある。その原因としてヒーター用のランタンクロマイトの板は、ヒーターを切り出す箇所によって粒形が異なっているという事、そしてランタンクロマイトも高温高圧下においても相転移する事が考えられる。また、加工を行う際にもランタ

ンクロマイトは脆いので壊れやすいことも問題である。熱電対と X 線パスの穴を開ける必要があり、少しでもかけてしまうと使用することが出来なくなってしまう。TEL1.5 mm のヒーターは非常に小さいため大きいヒーターを用いた場合よりもその影響が顕著に出やすい。以上が、ランタンクロマイトヒーターを用いた場合の改善すべき点である。

加熱に伴う圧力の変化を図 1-32 に示す。アルミナの圧媒体を用いた場合は、600°C 付近までは、わずかに圧力は増加した。それ以上の温度では、徐々に圧力は減少した。1000°C 付近で圧力の減少は止まる。これは、実験セルの流動及びサンプルとグラファイトの相転移に起因すると考えられる。それ以上の温度になると再び圧力は増加していき、2000 K 程度温度を発生すると加熱前とほぼ同じ圧力を発生出来ることが判明した。本研究で開発した実験セルは、断熱材を使用しているため、高温においても圧力の減少は抑えられている。

本研究で開発した実験セルは、高温においても圧力が減少せず、高温発生が可能である。その理由として、ランタンクロマイトのヒーターを用いた場合は、一般的に断熱材を用いないが、本研究では断熱材を挿入し断熱性を良くしている。断熱性が悪いと、温度が上がりにくくなるばかりか、アンビルの方向に熱が伝わりやすくなりそれが圧力の減少につながる場合がある。本研究では、2000 K が目的の温度であったため、温度発生をこの温度でとどめているが、より高

い高温発生も可能であると考えられる。

回収したセルの断面図を図 1-33 に示す。一番明るいスリーブ状の部分がランタンクロマイトであり、その中心に位置しているのがダイヤモンドカプセルとサンプルである。カプセルに隣接している黒い部分が X 線パスを示している。減圧中にブローアウトが起こったため、カプセルはセルの中心から移動したと考えられる。

3-3. TEL1.0 mm を用いた実験セル開発

3-3-1. 予備実験及び圧力発生実験

放射光を用いて実験を行う前に、川井型マルチアンビル装置(MADONNAII)を用いて加熱試験を行った。ヒーターには TEL1.5 mm のセルで使用したランタンクロマイトを使用した。MII339 においては、外径 1.2 mm、内径 0.6 mm のヒーターを使用した。このヒーターのサイズは TEL1.5 mm で使用した物と同じ寸法である。その高温発生結果を図 1-34、図 1-35 に示す。TEL1.0 mm のセルを用いても 2000 K の発生には成功した。しかし、温度発生効率も悪く、2000 K 付近においてヒーターの抵抗は不安定であり、20°C 程度の温度の変動がみられた。

TEL1.0 mm に対してヒーターのサイズが大きいと考え、MII337 では、外径

1.1 mm、内径 0.5 mm のランタンクロマイトヒーターを使用した。温度発生効率も上昇し、2000 K における温度の変動も減少した。しかし、回収試料の分析を行うと温度勾配の影響がみられた。そのため、MII339 において、カプセルの高さを 0.5 mm に変更して実験を行った。安定して 2000 K の発生に成功した(図 1-36)。その後、回収試料の分析を行った結果、MII337 でみられたような温度勾配の影響はみられず、均一な生成相の分布がみられた。

TEL1.0 mm の焼結ダイヤモンドアンビルを用いた場合の圧力発生結果を図 1-37 及び表 5 に示す。圧力発生効率は低荷重において TEL1.5 mm の結果と比べて、セルを加圧する単位面積が小さいため良いことが判明した。しかしながら 3 MN 付近で圧力発生が頭打ちになったため、加圧を終了した。最終的な発生圧力は TEL1.5mm のセルを用いた方が高い結果になった。TEL1.0 mm のトランケーションを用いた場合は、初期のガスケットの厚みが小さいため、アンビルギャップが小さい。TEL が小さいため発生できる圧力は、低荷重において高いが、しかしアンビルギャップが 3 MN 付近で 100 μ m 程度まで減少する。そのためガスケットの流動が減少し、圧力発生が頭打ちになってしまうと考えられる(図 1-38)。高温高圧においても X線回折プロファイルを測定に成功した。また、低荷重(3 MN 程度)において 50 GPa 程度の圧力は発生可能である。TEL1.5 mm を用いた場合、50 GPa 発生のためには最低でも 4 MN 程度の荷重が必要で

ある。50 GPa 領域の実験では、TEL1.0 mm を用いた場合の方がアンビルへのダメージが少なく、コストパフォーマンスは良い。

焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高圧発生実験は、アンビルギャップが制約を与えるが、同様に焼結ダイヤモンドアンビルの弾性変形も影響する。このような問題を解決するために、Yamazaki et al. (2014)や Ito et al. (2012)らはテーパ付きの焼結ダイヤモンドアンビルを使用している。アンビルの表面にテーパ角を付けたアンビルを 8 個使用している。近年では、超硬合金のアンビルにもテーパ角を付けて高圧発生実験が行われている(e.g. Ishii et al., 2015)。テーパ付きアンビルを使った場合、高荷重においてもテーパ角の影響により、アンビルギャップを確保することができるため、より高い荷重をかけることが可能になる。

Yamazaki et al. (2014)は、テーパ付き TEL1.0 mm の焼結ダイヤモンドアンビルを用いて~9 MN において 100 GPa を超える圧力発生を報告した。しかしながら、テーパ角を付けてしまうことによってデメリットも存在する。1つのトランケーションしか使用することが出来なくなってしまう事が第一のデメリットである。テーパ角を付けていないフラットなアンビルだと 1つのコーナーが割れたとしても、他の 7つのコーナーの使用が可能である。焼結ダイヤモンドアンビルは非常に高価であるため、1つのトランケーションが割れてしまう

と非常に大きな痛手である。

また、テーパー角の影響により、加熱時にガスケットが流動しやすくなりブローアウトの原因になってしまうことが考えられる。Yamazaki ともテーパー角付き TEL1.0 mm の焼結ダイヤモンドアンビルを用いて、地球の地温勾配に対応する高温発生は報告していない。また、ガスケットにテーパー角を考慮する必要があり、セルが煩雑になってしまう事などが欠点である。現状において焼結ダイヤモンドは、非常に高価であり、本研究においてはテーパー角を付けたアンビルを使用した実験には至っていない。

3-3-2. 高温発生実験

TEL1.0 mm のセルを用いた場合においても加熱試験を行った。加熱時における圧力の変化を図 1-39 に示す。1000°C 付近までは、温度の上昇に伴い圧力はわずかに上昇した。1200°C 付近では、圧力が約 5 GPa 程度大きく減少した。これはグラファイトカプセルと出発物質の相転移に起因すると考えられる。50 GPa 付近の高温のデータはすでに観察を終了していたため、高温発生はアンビル保護のため 1200°C にとどめた(図 1-40、図 1-41)。

X 線回折プロファイルの観察に成功し、加熱も 1200°C まで全ての実験において成功した。ヒーターの抵抗も安定し、電力の投入に伴い、TEL1.5 mm の場合

と同様の抵抗の変化が見られた。TEL1.0 mm のヒーターの抵抗が高いのは、ヒーターの断面積が小さいためである。加熱効率は、TEL1.5 mm のセルを用いた場合よりも悪い結果となった。これは、TEL1.5 mm のセルを用いた場合使用した Sr-LaCrO₃ の断熱材を使用していない、また TEL1.0 mm のヒーターにも同様に 0.4mm の X 線パスを付けているためであると考えられる。予備実験において TEL1.0 mm のセルを用いて 2000 K の高温発生に成功した。ヒーターの抵抗は安定していたためさらなる高温発生も可能であると考えられる。

TEL1.0 mm を用いたセルの回収試料の断面図を図 1-42 に示す。減圧中のブローアウトによりセルの変形は受けているが、サンプルはセルの中心に位置している。TEL1.0 mm の実験セルは非常に小さいが、減圧中にブローアウトが発生しても、SEM による観察が可能であった。

3-4. レニウムヒーターを用いた実験セル開発

レニウムヒーターを用いて実験を行う場合、予め放射光実験で決定した圧力と荷重の関係を用いて圧力を決定した。ガスケットの厚さは、2.1 mm で固定し、奥行きは 0.9 mm もしくは 1.2 mm で実験を行った。ガスケットの焼成温度は 700°C で焼成した。その実験結果を表 6 にまとめた。レニウムヒーターを用いた高温発生実験の結果を図 1-43 に示す。MII295 から M309 においては、パイ

ロープガラスを出発物質として使用し、予備実験としてレニウムヒーターの性能を試験した。電力と抵抗の関係を図 1-44 に示す。

MII295 は、超合金のアンビル (BL130) を用いて加熱試験を行い、25 GPa において高温発生を試みた。30 W 付近まではヒーターの抵抗は若干不安定であったが、電力投入に伴い安定化した。最高発生温度は、2700 K にとどめたが、ヒーターの抵抗は非常に安定していたため、より高い温度の発生も可能である。

MII300 においては、焼結ダイヤモンドアンビルを用いて実験を行った。実験圧力は 39 GPa である。加熱の初期段階では、ヒーターの抵抗が 30 mΩ まで減少した。その抵抗からは、電力の投入とともにヒーターの抵抗は徐々に増加した。2200°C 付近において熱電対が断線したが、ヒーターの抵抗は安定していたため加熱を続行した。260 W 付近でヒーターの抵抗が急激に増加していったので実験を終了した。最終的な発生温度は電力と温度の関係より見積もると、2400 °C の発生に成功した。しかしながら急冷後にブローアウトが発生した。

MII304 において同様に焼結ダイヤモンドアンビルを用いて実験を行った。圧力は 52 GPa である。ヒーターの抵抗は安定していたが、2000°C 付近において若干ヒーターの抵抗が不安定になった。その後 2000°C に到達したと同時にブローアウトが発生した。MII304 は、56 GPa において加熱を試み、2100 K に発生にとどめ、30 分加熱保持した。加熱中ヒーターの抵抗は安定しており、ブ

ーアウトが起こることなく実験を終了した。MII330において、圧力は 61 GPa で 2300 K でまで高温発生に成功した。加熱保持時間は、30 分であり、温度のふらつきも 5 K 以内でヒーターの抵抗は非常に安定していた(図 1-45～図 1-47)。

レニウムヒーターは、焼結ダイヤモンドアンビルと組み合わせることによって、60 GPa においても問題なく 2000°C 近い温度を発生することが可能であるヒーターであると判明した。圧力の増加に伴い、温度発生効率が減少していった。これは、加圧に伴いガスケットの流動が起こり、アンビルに熱を伝わりやすくしてしまうためであると考えられる。1000°C 付近においてグラファイトはダイヤモンドに相転移する。ランタンクロマイトヒーターを用いた場合、この相転移によってヒーターの抵抗が数十 mΩ 程度増加する。この相転移に伴う体積変化によってヒーターが若干不安定になり、ブローアウトを誘発してしまう事がある。レニウムヒーターを用いた場合は、このような抵抗の増加はみられず、ダイヤモンド転移が起こったとしてもヒーターの抵抗は安定していた。

レニウムヒーターを用いた回収試料の SEM 観察の様子を図 1-48 に示した。円柱状の明るい部分がランタンクロマイトの断熱材であり、その内側の部分がレニウムヒーターである。ダイヤモンドカプセルとサンプルは中心に位置しており、熱電対は、カプセルに隣接している。モリブデン電極はガスケットの流動により変形を受けている様子が観察できる。この実験は、急冷後にブローア

ウトが起こったため、全体的にセルの変形がみられるが十分に回収試料の SEM を用いた組成分析は可能である。

Ito et al. (2004)は、レニウムヒーターを用いて 30 GPa 付近で 2500°C を発生した。また、Kubo et al. (2003)では、44 GPa で 2100 K を発生した。本研究における実験条件はこれらの先行研究を超える圧力領域において高温発生に成功した。更なる温度・圧力領域において実験を行うためには、まず圧力領域の拡張が必要である。本研究において、2000°C 付近まで高温発生することには成功したが、2000°C 付近においてヒーターの抵抗が若干不安定になる事、また加熱中またはクエンチ後のブローアウトを制御するまでには至っていない。レニウムは、高い融点及び比抵抗を持ち、金属中では理想的なヒーターであるといえる。レニウムは、メガバール領域においても安定なので(e.g. Vohra et al., 1987)、高温発生に有効なヒーターである。

本研究におけるマルチアンビル装置と焼結ダイヤモンドアンビルを用いた高温高压発生結果を図 1-49 にまとめた。この図では、現在まで焼結ダイヤモンドアンビルを用いて行われた実験結果を同時にプロットした。Yamazaki et al. (2014)は、100 GPa を超える圧力発生を報告した。Ito et al. (2010)及び Yamazaki et al. (2012)では、60 GPa 以上の圧力において実験を行ったが、発生温度は 1700 K にとどまっている。Tange et al. (2008)は、60 GPa を発生し

たが、発生温度は 1500 K までである。本研究で発生した圧力は、60 GPa 程度であるが、2300 K まで高温発生に成功し、下部マントルにおいて地球内部の地温勾配の再現が可能となった。

4. まとめ

本研究では、焼結ダイヤモンドアンビルを用いて高温発生実験を行った。圧力媒体には、半焼結体 Al_2O_3 を使用した。アルミナの焼成温度及びガスケットの寸法を最適化することにより、高温発生が可能な実験セルの開発に成功した。最終的に、61 GPa において、2300 K までの高温発生に成功した。長時間の加熱保持も可能であり、温度のふらつきも 5 K 以下に抑えられている。この手法は、下部マントルにおいて鉍物の相平衡実験を行う際、非常に有効な手法であるといえる。

第2章 60 GPa, 2300 K 領域における鉄に富んだブリッジマナイトの安定性

1. はじめに

地球の半径は約 6400 km であり、地球の内部構造は地震波の観測により、詳しく研究されてきた (e.g. Dziewonski and Anderson, 1981; Kennet et al., 1995)。地球内部は、地殻、上部マントル、マントル遷移層、下部マントル、外核、内核に分類される。地球内部に存在する鉱物の安定領域の決定は地球内部構造を理解する上で最も基本的な情報であるため、高温高压実験と数値計算により詳しく研究されてきた。高温高压実験では、マルチアンビル装置やダイヤモンドアンビルセルを用いた研究が行われている。地球の上部マントルを構成すると考えられている仮想的な岩石としてパイロライトがあげられる (Ringwood, 1975)。パイロライトの相関係は、マルチアンビル装置を用いて研究されてきた (e.g. Irifune and Isshiki, 1998; Irifune et al., 2010)。上部マントルにおいて、かんらん石、ざくろ石が主要な構成鉱物であるが、660 km 以深に相当する下部マントルでは、 MgSiO_3 ブリッジマナイトが 70% を占める主要鉱物となる。

MgSiO_3 ブリッジマナイトは、地球の下部マントルを構成すると考えられている最も存在量が多い鉱物である。上部マントルにおいて主要な構成鉱物である Mg_2SiO_4 のポストスピネル転移によって、 MgO ペリクレーズ及び MgSiO_3 ブリ

ブリッジマナイトに相転移する (e.g. Irifune et al., 1998)。パイロライトや MORB の相転移においても、この MgSiO_3 ブリッジマナイトは下部マントル条件下で安定であり重要な鉱物である。下部マントル条件下におけるパイロライトや MORB の相平衡実験において、ブリッジマナイトは純粋な MgSiO_3 組成を持たずに、 FeSiO_3 成分と固溶する (Irifune, 1994; Ricolleau et al., 2010)。Dobson and Brodholt (2005)により、鉄に富んだ縞状鉄鉱層が沈み込み、地球の下部マントルは単純な層状構造を持たず、化学的に不均質であることが報告されている。最近の地震波トモグラフィーによると、外核 - マントル境界付近において、S 波速度の異方性が報告されている (e.g. Trampert et al., 2004)。このような密度に大きな影響を及ぼす主な原因は、地球に存在する主要な元素である鉄が原因だと考えられており、下部マントル条件下において実験を行う必要がある。

Fei et al. (1996)は、マルチアンビル装置を用いて 26 GPa において温度を変化させブリッジマナイト中の FeSiO_3 の固溶量を研究した。ブリッジマナイト中の FeSiO_3 固溶量の圧力依存性は、Fei らの結果からはわからない。Tange et al. (2009)は、マルチアンビル装置を用いて MgSiO_3 - FeSiO_3 系の高温高圧下における相関係を研究した。その圧力領域は温度 1573 K において 46 GPa、2273 K において 43 GPa に限られている。一方、ダイヤモンドアンビルセルを用いた研究では、Tateno et al. (2007)、Dorfman et al. (2013)が全マントル領域の相関係を

報告しているが 60 GPa 付近における、ブリッジマナイトと酸化物との相境界には大きな違いがみられる。さらに、Zhang et al. (2014)では、85 GPa 付近で新しい高压相である H 相がブリッジマナイトとの共存を報告した。また、 FeSiO_3 成分に富んだ実験は、理論計算を用いた結果は報告されているが、実験を行って研究された報告は非常に限られており、唯一 Fujino et al. (2009)によって行われた。しかし、実験を行った圧力領域は 117 GPa、2100 K のみに限られる。

下部マントル領域における鉄に富んだブリッジマナイトの安定性については、Ismailova et al. (2016)によってダイヤモンドアンビルセルを用いて研究された。出発物質は、スキアタイト-メジャライトを用いている。約 50 GPa までは、 SiO_2 と Fe-Oxide に分解するが、それ以上の圧力では、出発物質組成のブリッジマナイトを合成した。この圧力領域においては、鉄に富んだブリッジマナイトを合成は報告されていない。以上のように単純な系でありながら、 MgSiO_3 - FeSiO_3 系の相関係については、混沌とした状態が続いている。本研究では、 MgSiO_3 - FeSiO_3 系の相関係を下部マントル条件下において研究した。川井型マルチアンビル装置と焼結ダイヤモンドアンビルを使用し、放射光と組み合わせて相境界の精密決定を行った。実験手法は、本研究において新しく開発した高温高压実験セルを用いて実験を行った。

2. 実験方法

2-1. 出発物質

2-1-1. FeSiO_3 フェロシライト

相平衡実験には、合成した FeSiO_3 フェロシライトを使用した。まず、 Fe_2O_3 (純度 99.99%)、 SiO_2 (純度 99.9%)を混合した。 CO_2 、 H_2 ガスを使用し、 Fe_2SiO_4 ファヤライトを合成した。加熱温度は 1100°C で 36 時間加熱保持した。合成したファヤライトに SiO_2 を FeSiO_3 組成になるように混合し、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置の ORANGE-3000 トンプレスを用いて、5 GPa、 1000°C で 10 時間加熱し、単相合成した。合成に使用した実験セルを図 2-1 に示す。1 辺 15 mm の圧力媒体、TEL25 mm のアンビルを使用し大容量のサンプルを合成した。合成した FeSiO_3 を FE-SEM-EDS によって分析を行った。その分析結果を図 2-2 に示す。SPring-8 において放射光実験を行うにあたり、粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の金の粉末 (純度 99.99%)を 15:1 の重量比で混合した。グラファイトカプセルに封入する際、 110° のオーブンに入れて旧着水を除去した。加圧を行う前の X 線回折プロファイルを図 2-3 に示す。

2-1-2. $(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_3$ 輝石

$(\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})\text{SiO}_3$ 組成の輝石の合成において、 MgO (純度 99.99%)、 Fe_2O_3 (純

度 99.99%)、 SiO_2 (純度 99.9%)を Mg と Fe の比が 4:6 になるように混合した。
MgO は秤量する前に 1000°C で加熱し、ブルーサイトを除去した。1 気圧において CO_2 、 H_2 ガスを用いて 1100°C で 40 時間加熱した。この時点において生成相は、かんらん石と石英である。この輝石の組成は 1 気圧において安定ではないため、ORANGE-3000 トンプレスを用いて 5 GPa、 1000°C で 2 時間保持し、合成した。回収試料を FE-SEM-EDS を用いて分析を行った。分析結果を図 2-4 に示す。放射光を用いた圧力決定のため、金の粉末を重量比で 1:15 になるように混合した。 FeSiO_3 の場合と同様にグラファイトカプセルに封入する際、110 度のオーブンに入れて旧着水を除去した。加圧を行う前の X 線回折プロファイルを図 2-5 に示す。

2-2. TEL3.0 mm を用いた高温高压実験

30 GPa 付近までの実験は一辺 14 mm の超硬合金を用いて実験を行った。
M1604 において、SPring-8 の BL04B1 設置の川井型マルチアンビル装置 (SPEED-Mk.II)を用いて実験を行った。急冷回収実験には愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置の MADONNAII を使用した。SPEED-Mk.II は、MADONNAII と同一の装置であるため、放射光を用いて決定した圧力発生結果が適用可能である。

アンビル材には TEL3.0 mm の TF05 の超硬合金アンビルを用いた。圧力媒体は Co を添加した MgO を使用した。本研究においては、エッジを落とした圧力媒体を使用した(図 2-6)。圧力媒体の高さは 2.5 mm であり、ガスケットの奥行きは 2.0 mm である。ヒーターには 0.5 mm の X 線パスを付けた外径 2.0 mm、内径 1.0 mm の LaCrO₃ ランタンクロマイトを使用した。X 線パスは、直径 0.5 mm、高さ 0.5 mm のグラファイトである。ガスケットには天然のパイロフィライトを使用し、加熱は行わずに使用した。熱電対は 0.1 mm の W₉₇Re₃-W₇₅Re₂₅を使用した。ヒーター内のスペーサーには 1.0 mm の MgO ディスクを使用した。カプセルは、外径 1.0 mm、内径 0.7 mm のグラファイトを使用した。

SPring-8 において放射光を用いて測定した TEL3.0 mm の室温における圧力発生結果を図 2-7 に示す。1.0 MN ごとに圧力を測定しながら加圧を行った。最終的な圧力は 6.0 MN において Tsuchiya (2003) で報告されている金の状態方程式を用いると 27.7 GPa であった。愛媛大学で ZnS、GaP の圧力キャリブレーションを行い、放射光実験で決定した結果と調和的である。温度 2000 K において 30 GPa まで超硬合金のアンビルを用いた。それ以上の圧力においては、焼結ダイヤモンドアンビルを用いて実験を行った。表 7 に急冷回収実験結果をまとめた。

2-3. TEL1.5mm セルを用いた高温高压実験

高温高压下における $\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ 系の相関係は、第 1 章で述べた実験手法に基づき実験を行った。SPring-8、BL04B1 において放射光とマルチアンビル装置を用いた。加熱温度は 2000 K に固定し、最大 3 時間保持した。2300 K における実験も川井型マルチアンビル装置(MADONNAI)を用いて行った。合成した試料の組成分析は、愛媛大学設置の FE-SEM-EDS を用いて行った。相同定は、放射光を用いていない場合、愛媛大学設置の微小部 X 線回折装置を用いて行った。

3. 実験結果及び考察

下部マントル条件下における $\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ 系の相関係の実験結果を表 7 にまとめた。温度 2000 K において実験を行う場合は、ランタンクロマイトヒーターを使用し、2300 K で実験を行う場合はレニウムヒーターを使用した。ランタンクロマイトヒーターを使用した場合、2000 K 以上の高温発生は困難であると考えたためである。

放射光を用いてその場 X 線観察を行い、 FeSiO_3 を出発物質に用いた場合、30 GPa、2000 K においてウスタイトとスティショバイトが観察された(図 2-8)。

51 GPa、2000 K における実験においても FeSiO_3 ブリッジマナイト端成分は観察されずにウスタイトとスティショバイトに分解した(図 2-9)。300 K、773 K において金、ペリクレースの回折線のみが観察された。ペリクレースは、グラフィットカプセルに隣接した状態で封入されているため、回折線を観察していると考えられる。1273 K においてウスタイトのピークが観察され始め、1473 K においては、スティショバイトとウスタイトの回折線が観察された(図 2-10)。

回収試料の FE-SEM 分析結果を図 2-11 及び表 8 に示す。30 GPa における実験は、粒形が $2\text{-}3\ \mu\text{m}$ 程度のウスタイトとスティショバイトが観察された。この結果は、X 線回折プロファイルの結果と矛盾しない。一番明るい部分は、圧力マーカーに使用した金である。51 GPa における実験においても、ウスタイトと

ステイショバイトが観察された。粒形は非常に細かく $1\mu\text{m}$ 程度であった。そのため、組成分析を行うことは、不可能であった。

($\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) SiO_3 輝石を用いた実験の X 線回折データは図 2-12~図 2-19 にまとめた。47 GPa における実験では、X 線パスはヒーターの中心ではないため、X 線回折プロファイルの測定が困難であった。また、加熱中にヒーターの抵抗が不安定のため、1900 K で加熱保持を行った。M1876 では、300 K、500 K 共に金と MgO の回折線が観察された。1273 K において、ブリッジマナイトの回折線が観察され始め、1273 K では完全にウスタイト、ステイショバイト、ブリッジマナイトに分解した(図 2-20)。61 GPa における実験では、2000 K の発生に成功した。加熱保持の間もヒーターの抵抗は非常に安定していたが、ブローアウトが発生した。そのため、投入電源を切り、実験を終了した。この実験において X 線パスは中心ではないため、X 線の強度が非常に弱く XRD の観察が困難であった。そのため、図 2-17 に示すように加熱前にランランクロマイトと思われる回折線が観察されたが、露光時間を長くすることによって対応した。

MADONNAII を用いて行った急冷回収実験結果を表 7 に示す。

($\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$) SiO_3 輝石を出発物質に用いた場合、出発物質組成のブリッジマナイトは観察されず、25 GPa から圧力マーカーである金の回折線とともに、ブリッジマナイト、ウスタイト、ステイショバイトが観察された。36 GPa まで

MADONNNAII を用いて急冷回収実験を行った。

温度 2300 K における実験はレニウムヒーターを用いて実験を行った。MII387 では、46 GPa において実験を行いヒーターの抵抗が 2200 K 付近で不安定になったため、2200 K において加熱保持を行った。加熱保持時間は 20 分であり、クエンチ後にブローアウトが発生したが、回収試料の分析は可能であった。

MII330 では、61 GPa において実験を行った。2300 K まで加熱することに成功した。30 分加熱保持することに成功した。実験中にブローアウトは起こらなかったが、減圧中にブローアウトが発生した。回収試料を FE-SEM で分析を行った。2200 K で実験を行った場合、ブリッジマナイトの粒形は $3\mu\text{m}$ 、ウスタイトの粒形は $1\text{-}2\mu\text{m}$ 程度であった。2300 K における実験では、ブリッジマナイト、ウスタイトの粒形は共に $10\mu\text{m}$ 程度であり、化学組成分析が容易であった。

回収試料は、FE-SEM-EDS によって組織観察と化学組成分析を行った(図 2-21~図 2-23)。50 GPa 以上の圧力で実験を行った結果、ブリッジマナイトの平均粒形は $3\mu\text{m}$ 程度であるため化学組成分析を行うことは可能であった。しかしながら、マグネシオウスタイトの化学組成を測定する場合は、粒形が $1\mu\text{m}$ 程度であるため隣接粒子の組成を同時に測定してしまう。そのため、縦軸に $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 、 $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ の図を作成した(図 2-24)。すなわち、右端がブリッジマナイトの鉄の量を示し、左端がマグネシオウスタイトの鉄の量を示している。

このプロットに従うと、ウスタイトの組成を測ると同時にブリッジマナイトの組成を測定してもフィッティングによりウスタイトの化学組成の推定が可能である。注意すべき点は、スティショバイトを同時に測ってしまう事であり、スティショバイトを同時に測ってしまうとフィッティングから大きく外れてしまう。

生成相の中心を測定するように EDS 分析を行った。しかし、EDS 分析を行うとブリッジマナイトの化学組成は、精度よく決定出来ているのに対し、マグネシオウスタイトの鉄の固溶量は非常にばらつきが大きくなり、図の右側にシフトした。これは、隣接するスティショバイトの Si を同時に測定しているためである。そのため、ウスタイトの化学組成を測定する場合は、最低でも $3\mu\text{m}$ 程度の粒子を探して EDS 分析を行った(図 2-25)。この方法を用いた結果、図 2-26 に示すように隣接する粒子の組成を同時に測定することなく、ブリッジマナイトとマグネシオウスタイトの組成を決定することに成功した。図 2-26 に示すように精度よく生成相の化学組成分析を行うことが可能だったため、フィッティングの結果を用いることなく 10 点の分析点の平均から化学組成を決定した。30 GPa 以上の圧力において実験を行った場合は、このような分析手法を用いた。組成分析の結果を表 9 にまとめた。

M2022 では、61 GPa、2000K において実験を行ったが、加熱保持中にブ

ローアウトが発生した。セル内部は、高温でブローアウトした影響により、大きな変形を受けた(図 2-27)。そのため、サンプルの分析は非常に困難であった。サンプル内で見えている明るい球状の部分は圧力マーカーの金である。周りのグレーの部分がサンプルであると考えられるが、粒界がみられない。EDS を用いて組成分析を行ったが、出発物質の組成を示した。非常に高温でブローアウトが起こったため、瞬間的にセル内部の温度が上昇し、サンプルと金が溶けたと考えられる。そのため組成分析を行うことは、不可能であったが高温高压における X 線回折の観察には成功したため相同定は可能である。

EDS による組成の結果から $\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ 系の相平衡図を作成した(図 2-28)。圧力の上昇に伴い、温度 2000 K において、ブリッジマナイト中の FeSiO_3 の固溶量は増加し、60 GPa では、38 mol% も FeSiO_3 成分を固溶することが判明した。マグネシオウスタイト組成においても、圧力の増加に伴いペリクレス中のウスタイト固溶量も増加し、60 GPa では、92 mol% もウスタイト成分を固溶することが判明した。2300 K においても、温度が増加することによってペロブスカイト中の FeSiO_3 成分は増加し、61 GPa では 45 mol% も固溶することが判明した。マグネシオウスタイトに関しては、温度増加に伴いわずかにウスタイトの固溶量は増加し 96 mol% であった。温度増加に伴い、ブリッジマナイト中の FeSiO_3 成分は増加し、ペリクレス中のウスタイト成分どちらも増加するこ

とが判明した。

マルチアンビル装置を用いた研究では、Fei et al. (1996)、Tange et al. (2009)らによって研究された。Feiらは26 GPaにおいて温度をかえて、ブリッジマナイト中の鉄の固溶量を調べた。2000 Kにおけるブリッジマナイト中の FeSiO_3 の固溶量は~12 mol%である。こちらの値は、本研究およびTange et al. (2009)で報告した結果よりも低い値を示している。Tange et al. (2009)は、焼結ダイヤモンドアンビルを用いて、 MgSiO_3 - FeSiO_3 系の相関係を研究した。1573 Kにおいては、46 GPaまで、2273 Kにおいては43 GPaまで実験を行った。本研究の2000 Kのデータを比較すると、ブリッジマナイト中の FeSiO_3 成分は、1573 Kと2273 Kの間に位置している。Tange et al. (2009)で報告された実験において、2273 Kの実験結果は1573 Kと比べて大幅なブリッジマナイト組成の変化を報告した。本研究において、61 GPaでは、2300 K、46 GPaでは2200 Kで実験を行った。43 GPaまではTange et al. (2009)らで報告された結果を用いて相平衡図にプロットした。2300 Kにおいても圧力の上昇に伴い FeSiO_3 成分は増加した。

ダイヤモンドアンビルセルを用いた研究は、Tateno et al. (2007)、Dorfman et al. (2013)らによって行われた。Tateno et al. (2007)は、120 GPaまで高温高压実験を行った。出発物質に合成した $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{SiO}_3$ 及び $(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})\text{SiO}_3$ を用

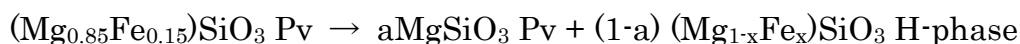
いている。温度 2000 K において 85 GPa で出発物質組成のブリッジマナイトの生成を報告した。一方、Dorfman et al. (2013)は、65 GPa 付近において急激な FeSiO_3 成分の増加および鉄に富んだブリッジマナイトの合成を報告した。ブリッジマナイトの安定領域は大きく異なっている。Dorfman et al. (2013)は、天然の輝石を使用している。Mg や Fe だけでなく、Ca や Al も含まれているばかりか、 Fe^{3+} を含んでいる試料である。 FeSiO_3 成分を 38 mol%含んだ輝石を出発物質に用いて 58 GPa においてブリッジマナイト、スティショバイト、ウスタイトの回折線を確認した。そして、64 GPa において出発物質組成のブリッジマナイトの回折線を観察した。最も注目すべき点は、65 GPa 付近の急激な FeSiO_3 成分の増加であり、ダイヤモンドアンビルセルを用いて報告されていた結果と大きく異なる事である(e.g. Mao et al., 2004)。Dorfman et al. (2013)は、回収試料の分析を行っていないため、X 線回折プロファイルのみから相境界を決定している。

Fe を含んだ試料の相平衡実験をダイヤモンドアンビルセルとレーザーを用いて行う事は、非常に難しい。なぜなら、温度の不確定性、サンプル内の温度勾配が非常に問題である (e.g. Sinmyo and Hirose 2013)。Dorfman et al. (2013)は、このような温度勾配の影響は述べられていない。さらに、Dorfman et al. (2013)は、ブリッジマナイト中の鉄のスピン転移の効果については述べていない。

ブリッジマナイト中及びウスタイト中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} のスピン転移についても考えていく必要がある。本研究で行った実験圧力領域は、Dorfman et al (2013) で行われた圧力領域において高温発生を行うには至らなかった。

Dorfman (2016) では、熱力学計算に基づき、 MgSiO_3 - FeSiO_3 系の相平衡図を報告した(図 2-29)。Dorfman (2016) の報告では、Dorfman et al. (2013) でみられた 60 GPa 付近の急激な FeSiO_3 成分の増加はみられない。ブリッジマナイト中の FeSiO_3 成分は 80 GPa 付近まで増加し、最大 70 mol% 程度まで増加する。Dorfman (2016) は、相平衡図の計算にブリッジマナイト中及びウスタイト中の鉄のスピン転移の影響は考慮されていない。両者の不一致の原因として、スピン転移の影響が示唆される。

Zhang et al. (2014) は、下部マントル条件下において、H-Phase という新たな高压相を報告した。Zhang らは、ダイヤモンドアンビルセルを用いて $(\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})\text{SiO}_3$ 、 $(\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{SiO}_3$ 、 $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$ そして Al が入った $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})(\text{Al}_{0.04}\text{Si}_{0.96})\text{O}_3$ を出発物質に使用した。Fe に乏しい MgSiO_3 の出発物質を用いると出発物質組成のブリッジマナイトが安定である(e.g. Mao et al., 2004)。しかし、Zhang らは、85-100 GPa、2300 K という高温高压で実験を行うとブリッジマナイトと鉄にとんだ H 相という高压相の存在を報告した。



本研究の温度圧力領域において、H相は観察されなかった。Zhang et al. (2013) において行われた圧力条件は、85 GPa である。Zhang et al. (2013)は、85 GPa よりも低い圧力において高温高压実験を行っていない。本研究においては、60 GPa までしか高温高压実験を行っていない、また FeSiO_3 に乏しい出発物質を用いて実験を行っていないため直接実験結果を比較することは出来ない。今後 H 相の安定領域の決定は、ダイヤモンドアンビルセル、マルチアンビル装置どちらの装置を用いた場合においても、実験が必要である。本研究で高温高压実験を行った結果、60 GPa、2300 K までの条件下においては、H相は出現しないことが判明した。

Ismailova et al. (2016)は、 $\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.17}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.94}\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.14}\text{Al}_{0.04}\text{Si}_{0.96}\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{Si}_{0.63}\text{Al}_{0.37}\text{O}_3$ ブリッジマナイト、 $(\text{Fe}^{2+0.64}\text{Fe}^{3+0.24})\text{Si}_{1.00}\text{O}_3$ スキアガイト-メジャライトを出発物質に使用した。ダイヤモンドアンビルセルとレーザー加熱を用いて 45-110 GPa、3000 K まで実験を行った。スキアガイト-メジャライトの出発物質を用いた場合、39 GPa、2250 K における実験では、 Fe_4O_5 とステショバイトを観察した。51 GPa、1800 K では、ステショバイト、 hFe_3O_4 、及びブリッジマナイト回折線を観察した。2100 K において hFe_3O_4 及びブリッ

ジマナイトが生成された。Alが入った出発物質を用いて実験を行った場合は、100 GPa、3000 K付近で実験を行った。Alが入ったサンプルにおいても、Zhang et al. (2014)で報告されたH相は観察されず、ブリッジマナイト単相が合成された。

図 2-30 に Ismailova et al. (2016)で報告された X 線回折プロファイルを引用した。51 GPa、1800 Kにおいて、スティショバイト、 hFe_3O_4 およびブリッジマナイトの回折線が観察された。51 GPa、2100 Kにおいては、ブリッジマナイトの回折線が観察された。本研究においても図 2-31 に示すように昇温し、XRD を観察した。1273 Kでは、圧力マーカーである金の回折線のみが観察されたが、1500 Kまで加熱するとウスタイトとスティショバイトに分解した。それ以上の温度においても XRD の観察を行ったが、ブリッジマナイトの回折線は観察されず、ウスタイトとスティショバイトであった。この結果は、Stixrude and Lithgow-Bertelloni (2011)で報告されている理論計算の結果と調和的である。鉄の価数が全て 2 価の状態の $\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_3$ 組成のブリッジマナイト合成には 70 GPa 程度の圧力が必要であると考えられる。

Ismailova et al. (2016)は、2 価、3 価の鉄が混ざった状態の出発物質を用いている。3 価の鉄を含んだ場合、約 12%程度の空孔を含んだ状態でブリッジマナイトは観察される。本研究において、 FeSiO_3 組成のブリッジマナイトは観察さ

れなかった。本研究では、全て 2 価鉄のサンプルを用いている。Ismailova らの結果から、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} といった鉄の価数の状態が FeSiO_3 ブリッジマナイトの合成に影響を及ぼすと考えられる。 FeSiO_3 ブリッジマナイトの安定領域の制約のため、マルチアンビル装置を用いて広い圧力と温度領域において精密実験が必要であろう。

4. まとめ

ランタンクロマイトヒーターとレニウムヒーターを使用し、本研究において開発した実験セルを用いて、 $\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ 系の相関係を 61 GPa、2300 K まで放射光と焼結ダイヤモンドアンビルを用いて精密に決定した。レニウムヒーターを用いた場合、61 GPa においても 2300 K の高温発生に成功した。ブリッジマナイト中の FeSiO_3 成分は圧力と温度の増加に伴い増加した。本研究で行った温度・圧力境域において、 $\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_3$ 組成のブリッジマナイトは観察されなかった。また、Zhang et al. (2013)で報告された H 相は、60GPa まで観察されなかった。

謝辞

研究を行うにあたり、終始適切な助言をして頂きました指導教員である入船徹男教授には深く感謝を申し上げます。SPring-8において実験を行うにあたり、丹下慶範氏、肥後祐司氏には感謝を申し上げます。高温高压発生実験において、井上徹教授、Steeve Gréaux 氏、西真之氏、國本健広氏、Liu Zhaodong 氏、柿澤翔氏にはサポートをして頂きました。高温高压セルの準備を行う際に新名亨ラボマネージャーには非常にお世話になりました。研究を進めるにあたり、目島由紀子技術専門職員には、大変お世話になりました。お礼申し上げます。

参考文献

- Amritphale, S., Patel, M., 1988. Structural studies on heat - treated pyrophyllite mineral by scanning electron microscopy. X-Ray Spectrometry 17(5), 181-185.
- Dobson, D.P., Brodholt, J.P., 2005. Subducted banded iron formations as a source of ultralow-velocity zones at the core–mantle boundary. Nature 434, 371-374.
- Dorfman, S.M., Meng, Y., Prakapenka, V.B., Duffy, T.S., 2013. Effects of Fe-enrichment on the equation of state and stability of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite. Earth and Planetary Science Letters 361, 249-257.
- Dorfman, S.M., 2016. Phase Diagrams and Thermodynamics of Lower Mantle Materials: Terasaki, H., Fischer, R.A. (Eds), Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core. American Geophysical Union., pp. 241-252.
- Dziewonski, A.M., Anderson, D.L., 1981. Preliminary reference Earth model. Physics of the Earth and Planetary Interiors 25, 297-356.
- Fei, Y., Wang, Y., Finger, L.M., 1996. Maximum solubility of FeO in (Mg, Fe)SiO₃-perovskite as a function of temperature at 26 GPa: Implication

- for FeO content in the lower mantle. *Journal of Geophysical Research* 101, 11525-11530.
- Fujino, K., Nishio-Hamane, D., Suzuki, K., Izumi, H., Seto, Y., Nagai, T., 2009. Stability of the perovskite structure and possibility of the transition to the post-perovskite structure in CaSiO_3 , FeSiO_3 , MnSiO_3 and CoSiO_3 . *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 177, 147–151.
- Funamori, N., Yagi, T., Utsumi, W., Kondo, T., Uchida, T., Funamori, M., 1996. Thermoelastic properties of MgSiO_3 perovskite determined by in situ X ray observations up to 30 GPa and 2000 K. *Journal of Geophysical Research* 101, 8257-8269.
- Ismailova, L., Bykova, E., Bykov, M., Cerantola, V., McCammon, C., Ballaran, T.B., Bobrov, A., Sinmyo, R., Dubrovinskaia, N., Glazyrin, K., Liermann, H., Kuppenko, I., Hanfland, M., Prescher, C., Prakapenka, V., Svitlyk, V., Dubrovinsky, L., 2016. Stability of Fe,Al-bearing bridgmanite in the lower mantle and synthesis of pure Fe-bridgmanite. *Science Advances* 2, e1600427, DOI: 10.1126/sciadv.1600427.
- Katsura, T., Funakoshi, K., Kubo, A., Nishiyama, N., Tange, Y., Sueda, Y., Kubo, T., Utsumi, W., 2004. A large-volume high-pressure and

- high-temperature apparatus for in situ X-ray observation, 'SPEED-Mk. II'. *Physics Earth and Planetary Interiors* 143–144, 497-506.
- Kawai, N., Endo, S., 1970. The generation of ultrahigh hydrostatic pressure by a split sphere apparatus. *Review of Scientific Instruments* 41, 425-428.
- Kennett, B.L.N., Engdahl, E.R., Buland, R., 1995. Constraints on seismic velocities in the Earth from traveltimes. *Geophysical Journal International* 122, 108-124.
- Hashimoto, T., Matsushita, N., Murakami, Y., Kojima, N., Yoshida, K., Tagawa, H., Dokiya, M., Kikegawa, T., 1998. Pressure-induced structural phase transition of LaCrO_3 . *Solid State Communications* 108, 691-694.
- Hicks, T.L., Secco, R.A., 1997. Dehydration and decomposition of pyrophyllite at high pressures: electrical conductivity and X-ray diffraction studies to 5 GPa. *Canadian Journal of Earth Sciences* 34(6), 875-882.
- Irifune, T., Isshiki, M., 1998. Iron partitioning in a pyrolite mantle and the nature of the 410-km seismic discontinuity. *Nature* 392, 702-705.
- Irifune, T., Nishiyama, N., Kuroda, K., Inoue, T., Isshiki, M., Utsumi, W., Funakoshi, K., Urakawa, S., Uchida, T., Katsura, T., Ohtaka, O., 1998. The postspinel phase boundary in Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray

- diffraction. *Science* 279, 1698-1700.
- Irifune, T., Shinmei, T., McCammon, C.A., Miyajima, N., Rubie, D.C., Frost, D.J., 2010. Iron Partitioning and Density Changes of Pyrolite in Earth's Lower Mantle. *Science* 327, 193-195.
- Irifune, T., 1994. Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle. *Nature* 370, 131-133.
- Irifune, T., Naka, H., Sanehira, T., Inoue, T., Funakoshi, K., 2002. In situ X-ray observations of phase transitions in MgAl_2O_4 spinel to 40 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. *Physics and Chemistry of Minerals* 29, 645-654.
- Ishii, T., Shi, L., Huang, R., Tsujino, N., Druzhbin, D., Myhill, R., Li, Y., Wang, L., Yamamoto, T., Miyajima, N., Kawazoe, T., Nishiyama, N., Higo, Y., Tange, Y., Katsura, T., 2016. Generation of pressures over 40 GPa using Kawai-type multi-anvil press with tungsten carbide anvils. *Review of Scientific Instruments* 87, 024501.
- Kubo, A., Ito, E., Katsura, T., Shinmei, T., Yamada, H., Nishikawa, O., 2003. Song, M., In situ X-ray observation of iron using Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond: Absence of B phase up to 44 GPa and

2100 K. Geophysical Research Letters 30, 1126,
doi:10.1029/2002GL016394.

Ito, E., Kubo, A., Katsura, T., Akaogi, M., Fujita, T., 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. Geophysical Research Letters 25, 821-824.

Ito, E., Katsura, T., Aizawa, Y., Kawabe, K., Yokoshi, S., Kubo, A., Nozawa, A., Funakoshi, K., 2005. High-pressure generation in the Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond anvils: application to the wurtzite-rocksalt transformation in GaN. In: Chen, J., Wang, Y., Duffy, T.S., Shen, G., Dobrzhinetskaya, L.F. (Eds.), Advances in High-Pressure Technology for Geophysical Applications. Elsevier, Amsterdam, pp. 451-460.

Ito, E., Kubo, A., Katsura, T., Walter, M.J., 2004. Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. Physics of the Earth and Planetary Interiors 143-144, 397-406.

Ito, E., Yamazaki, D., Yoshino, T., Fukui, H., Zhai, S., Shatzkiy, A., Katsura, T., Tange, Y., Funakoshi, K., 2010. Pressure generation and investigation

of the post-perovskite transformation in MgGeO_3 by squeezing the Kawai-cell equipped with sintered diamond anvils. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 84-89.

Ito, E., Yamazaki, D., Yoshino, T., Shan, S., Guo, X., Tsujimo, N., Kunimoto, T., Higo, Y., Funakoshi, K., 2014. High pressure study of transition metal monoxides MnO and CoO: Structure and electrical resistance. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 228, 170-175.

Kondo, T., Sawamoto, H., Yoneda, A., Kato, M., Matsumoto, A., Yagi, T., 1993. Ultrahigh-pressure and high-temperature generation by use of the MA8 system with sintered-diamond anvils. *Pure and Applied Geophysics* 141, 601-611.

Kubo, A., Ito, E., Katsura, T., Shinmei, T., Yamada, H., Nishikawa, O., Son, M., 2003. In situ X-ray observation of iron using Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond: Absence of B phase up to 44 GPa and 2100 K. *Geophysical Research Letters* 30, 1126, doi:10.1029/2002GL016394.

Kunimoto, T., Irifune, T., Tange, Y., Wada, K., 2016. Pressure generation to 50 GPa in Kawai-type multianvil apparatus using newly developed

- tungsten carbide anvils, High Pressure Research 36, 1-8.
- Le Bail, A., Duroy, H., Fourquet, J.L., 1988. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. Materials Research Bulletin 23, 447-452.
- Li, Y., Feng, J., Cheng, X., 2015. Preparation of Mullite Ceramics with Fly Ash and Clay by Pickling Process. Applied Ceramic Technology 12, E132-E137.
- Mao, W.L., Shen, G., Prakapenka, V.B., Meng, Y., Campbell, A.J., Heinz, D.L., Shu, J., Hemley, R.J., Mao, H., 2004. Ferromagnesian postperovskite silicates in the D'' layer of the Earth. Proceedings of the National Academy of Sciences 101, 15867-15869.
- Ohtani, E., Kagawa, K., Shimomura, O., Togaya, M., Suito, K., Onodera, A., Swamoto, H., Yoneda, A., Utsumi, W., Ito, E., Wakatsuki, A., Kikegawa, T., 1989. Highpressure generation by a multiple anvil system with sintered diamond anvils. Review of Scientific Instruments 60, 922-925.
- Ricolleau, A., Perrillat J. P., Fiquet, G., Daniel, I., Matas, J., Addad, A., Menguy, N., Cardon, H., Mezouar, M., Guignot, N., 2010. Phase relations and equation of state of a natural MORB: Implications for the density

- profile of subducted oceanic crust in the Earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research* 115, B08202, doi:10.1029/2009JB006709.
- Ringwood, A.E., 1975. *Composition and petrology of the Earth's mantle*, pp. 618, McGraw-Hill, New York.
- Shatskiy, A., Yamazaki, D., Morard, G., Cooray, T., Matsuzaki, T., Higo, Y., Funakoshi, K., Sumiya, H., Ito, E., Katsura, T., 2009. Boron-doped diamond heater and its application to large-volume, high-pressure, and high-temperature experiments. *Review of Scientific Instruments* 80, 023907.
- Stixrude, L, Lithgow-Bertelloni, C., 2011. Thermodynamics of mantle minerals – II. Phase equilibria. *Geophysical Journal International* 184, 1180-1213.
- Tange, Y., Irifune, T., Funakoshi, K., 2008. Pressure generation to 80 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. *High Pressure Research* 28, 245-254.
- Tange, Y., Takahashi, E., Nishihara, Y., Funakoshi, K., Sata, N., 2009. Phase relations in the system MgO-FeO-SiO₂ to 50 GPa and 2000C: An application of experimental techniques using multianvil apparatus with

- sintered diamond anvils. *Journal of Geophysical Research* 114, B02214, doi:10.1029/2008JB005891.
- Tateno, S., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., 2007. Solubility of FeO in (Mg,Fe)SiO₃ perovskite and the post-perovskite phase transition. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 160, 319-325.
- Sinmyo, R., Hirose, K., 2010. Iron partitioning in pyrolitic lower mantle. *Physics and Chemistry of Minerals* 40, 107-113.
- Toby, B.H., 2001. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography* 34, 210-213.
- Trampert, J., Deschamps, F., Resovsky, J., Yuen, D., 2004. Probabilistic tomography maps chemical heterogeneities throughout the lower mantle. *Science* 306, 853-856.
- Tsuchiya, T., 2003. First-principles prediction of the P–V–T equation of state of gold and the 660-km discontinuity in Earth's mantle. *Journal of Geophysical Research* 108, 2462, <http://dx.doi.org/10.1029/2003JB002446>.
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., Wentzcovitch, R.M., 2005. Transition from the Rh₂O₃(II)-to-CaIrO₃ structure and the high-pressure-temperature phase diagram of alumina. *Physical Review B* 72, 020103(R).

- Vohra, Y.K., Duclos, S.J., Ruoff, A.L., 1987. High-pressure X-ray diffraction studies on rhenium up to 216 GPa, *Physical Review B* 36, 9790-9792.
- Yamazaki, D., Shinmei, T., Inoue, T., Irifune, T., Nozawa, A., Funakoshi, K., 2006. Generation of pressures to 60 GPa in Kawai-type apparatus and stability of MnGeO_3 perovskite at high pressure and high temperature. *American Mineralogist* 91, 1342-1345.
- Yamazaki, D., Ito, E., Yoshino, T., Tsujino, N., Yoneda, A., Guo, X., Xu, F., Higo, Y., Funakoshi, K., 2014. Over 1 Mbar generation in the Kawai-type multianvil apparatus and its application to compression of $(\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})\text{SiO}_3$ perovskite and stishovite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 228, 262-267.
- Yamazaki, D., Ito, E., Yoshino, T., Yoneda, A., Guo, X., Zhang, B., Sun, W., Shimojuku, A., Tsujino, N., Kunimoto, T., Higo, Y., Funakoshi, K., 2012. P-V-T equation of state for ϵ -iron up to 80 GPa and 1900 K using the Kawai-type high pressure apparatus equipped with sintered diamond anvils. *Geophysical Research Letters* 39, L20308, doi:10.1029/2012GL053540.
- Yoneda, A., Xie, L., Tsujino, N., Ito, E., 2014. Semiconductor diamond heater

in the Kawai multianvil apparatus: an innovation to generate the lower mantle geotherm. *High Pressure Research* 34, 392-403.

Zhang, L., Meng, Y., Yang, W., Wang, L., Mao, W.L., Zeng, Q., Jeong, J.S., Wagner, A.J., Mkhoyan, K.A., Liu, W., Xu, R., Mao, H., 2014. Disproportionation of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite in Earth's deep lower mantle. *Science* 344, 877-882.