

氏名：國本健広

所属機関：愛媛大学 理学部 地球深部ダイナミクス研究センター

学年：D 4

課題番号：2008B1766

利用ビームライン：BL04B1

課題名：6-8-2 式マルチアンビル型超高压発生装置を用いた 100 GPa 領域までの下部マントル鉱物相転移

目的と背景

GeO₂はSiO₂のアナログ物質としてよく知られている物質である。SiO₂は地球、もしくはその他の天体を構成する主要物質のひとつであるという点で重要な物質である。この SiO₂は地球では特に地殻に豊富に含まれている。マントル以深においては単相で存在することはまれであるが、沈み込むスラブ表層の地殻成分がマントル深部に輸送されることによって地殻からマントル最下部までの ~130 GPa, ~数 1,000 K といった広い温度圧力条件を経験することが推測されるため、その高温・高压条件下における物性や構造を知ることは重要であり、1960年代以降、これまでに非常に多くの研究がなされてきている。しかしながら実際に地球のマントル最下部条件における SiO₂の高温高压実験を行う事は実験技術の面で困難であったため、これまでに SiO₂の相転移シーケンスはそのアナログ物質である GeO₂あるいは SnO₂が頻繁に用いられてきた(Ono et al., 2003, Suito, 1972)。これらの先行研究では室圧から 120 GPa までの間において GeO₂の相転移シーケンスが調べられておりその順序は、 α -quartz type – rutile type – CaCl₂ type - α -PbO₂ type – pyrite type (もしくは fluorite type) となる。

本章で試料として GeO₂を選択した理由は地球科学的な意義としては上記の通

りであるが、6-8-2 MA の高圧装置としての能力を示すために、既に DAC を用いてある程度研究がなされてきた物質を選択する必要があるということがあげられる。これまで DAC による実験によって、GeO₂ の相転移シーケンスが 120 GPa 程度の圧力領域まで明らかにされており、このような仕事は DAC の得意とする分野であるため信頼が置ける。従って本研究でも DAC による実験と同様の仕事を成すことによってマルチアンビル装置による圧力領域が DAC 並みに拡大されたことを示すことが可能であると考えた。

また DAC による実験では、特に数 10 GPa 以上の高圧下において非常に大きな温度・圧力誤差を含むことが知られているため、精密な相境界の決定などを行うことは困難である。このことはこれまでに SiO₂ を試料として行われた DAC による実験結果の統一性のなさがよく示しており、このような研究者間の矛盾した結果を特に明瞭に確認できる研究結果のひとつが SiO₂ の CaCl₂ 型と α -PbO₂ 型間の相転移境界の傾きである。抵抗加熱式 DAC (IHDAC) とレーザー加熱 DAC (LHDAC) を用いた研究から示された CaCl₂ 型と α -PbO₂ 型の相転移境界は負の勾配を持つものに対して LHDAC を用いて行った研究から示された境界は正の勾配を持つという双方間逆の結果を示す報告がなされている (Dubrovinsky et al., 2000, Ono et al., 2003)。従って、そのような研究はこれまで、川井式マルチアンビル型高圧発生装置 (KMA) による研究が一般的であった。しかしながらこれまでは KMA による圧力発生能力の限界に制約され、この SiO₂ あるいはそのアナログ物質に関する研究も 40 GPa 程度の圧力領域に限られているため、困難であった。ここで、本研究で開発してきた 6-8-2 MA によってこのような実験を行うことは、‘精密な’高温高圧実験によるマントル最下部領域の開拓のはじまりを意味すると言える。従って本研究では NPD アンビルを備えた 6-8-2 MA による、100 GPa 領域における GeO₂ の高温高圧実験を行った。

実験手法

出発試料に rutile 型構造の GeO_2 を採用した。 GeO_2 は常温常圧条件下では α -quartz 型構造が安定であり、試薬として市販されている GeO_2 も通常この構造を有しているが、本研究ではあらかじめ常温常圧条件下に回収可能な rutile 型構造の GeO_2 焼結体を高温高压下において合成し、出発試料として用いた。この理由は、回折角度を 6° で固定した際のエネルギー分散法の場合、圧力マーカーとして用いる可能性のある金もしくは MgO の主要な回折線と α -quartz 型構造を持つ GeO_2 の回折線の一部が分離困難な程度で重複することである。

出発試料は GeO_2 の粉末 (4N) と Au (3N) の粉末を重量比 5:1 で混合したものと、 GeO_2 のみからなる焼結体を合成した。

本研究で用いた試料部構成を図 1 に示した。第 3 段目アンビルとしては本研究室で合成されたナノダイヤモンド多結晶を用いた(Irifune et al., 2004)。

結果と議論

図 28 は本研究 (M714, M715 そして M785) において経験した温度圧力条件を、Ono et al. (2003) によって報告された GeO_2 の相図上にプロットしたものである。3 回の実験全てにおいて実験の出発試料は rutile 構造の GeO_2 を使用した。これらの実験を総合すると、室温下における試料部圧力の上昇と共に、rutile 型構造 - CaCl_2 型構造 - α - PbO_2 型構造へと連続的に相転移することが確認された。そしてさらに立方晶の GeO_2 に相転移したことが確認された。

図 2 に本研究で確認された出現相と先行研究(Ono et al., 2003, Prakapenka et al., 2004) によって確認された GeO_2 の構造を合わせて示した。M715 で行われた、圧力：30 GPa から 50 GPa, 温度：室温から 1000°C の条件下における GeO_2 の相変化は Ono et al. (2003) にまとめられている DAC による先行研究の結果とよい

一致を示した。しかし、M714 で行われた、圧力：60 GPa から 85 GPa, 温度：室温から 1000°Cの条件下における実験結果は Ono et al. (2003) において報告されている相転移境界とは一致せず、同論文上に示された α -PbO₂ 型と pyrite 型構造間の相境界を 20 GPa 近く超えたにもかかわらず本実験では常に α -PbO₂ 型が安定に存在し続け、M785 の結果を含めると、両者の相境界は Ono et al. (2003) によって示されたように正の傾きではなく、負の傾きを持つことが示唆される。また、実験結果のみから判断すると本研究と Ono et al. (2003) の間に実験結果自体の矛盾は無く、非常に整合的である。また、Prakapenka et al. (2004) では GeO₂ の高温高压相関係を DAC による実験によって明らかにしているが、彼らの研究結果では、70 GPa, 1600-1700 K において GeO₂ は pyrite 型構造を持つことが確認されており、これも α -PbO₂ 型と pyrite 型構造との相境界は負の勾配を有するということを支持している。

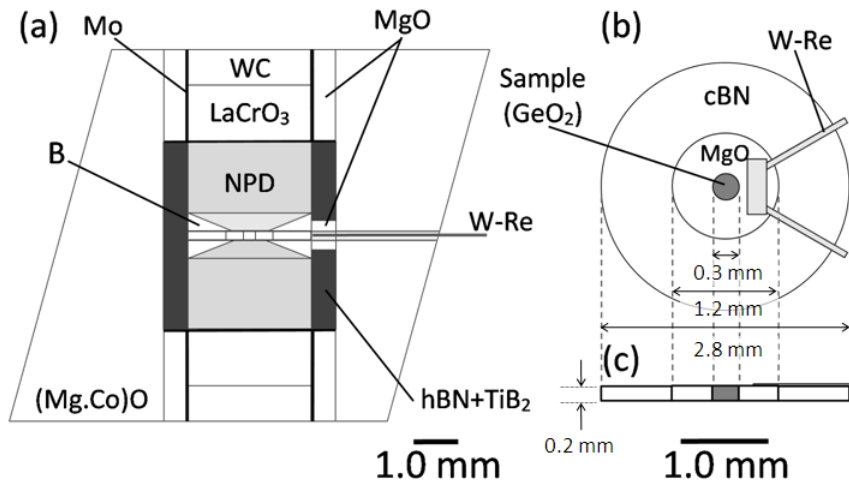


Figure 1. A cross section of the cell assembly of 6-8-2 system (a), (b) and (c) show top view and side views of the sample chamber, hBN+TiB₂ was adopted as a heater, while MgO was used as a pressure marker, as well as the sample container, respectively.

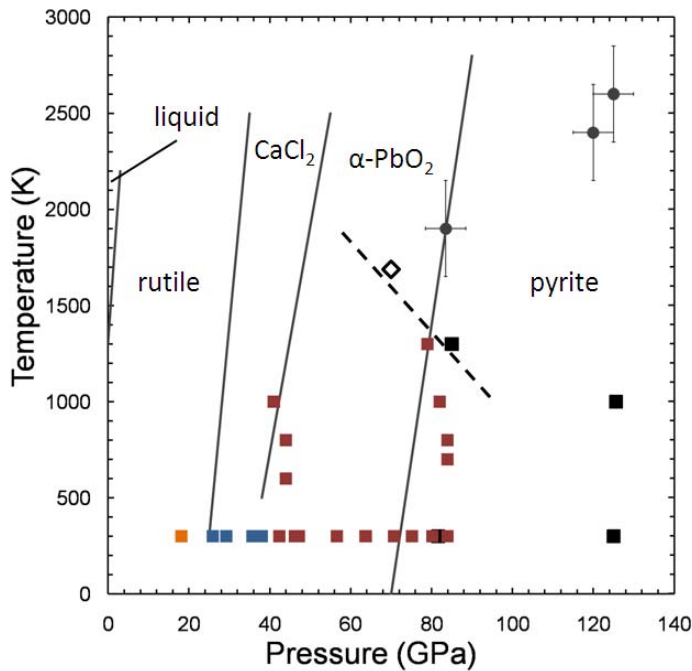


Figure 2. Phase diagram of GeO₂ based on Ono et al. (2003). The boundary between α -PbO₂ and pyrite-type GeO₂ estimated on the basis of the present study, combined with other data (Ono et al., 2003 [69], Prakapenka et al., 2004 [76],) is indicated by a dashed line. ■ pyrite type, ■ α -PbO₂ type, ■ CaCl₂ type, ■ rutile type, ● pyrite type (Ono et al., 2003), ◆ pyrite type (Prakapenka et al., 2004).