

地球内部構造の解明へ

生命環境系地球進化科学専攻 興野 純

1. はじめに

地球の中には何があるのか、一体どんな世界が広がっているのか、人類は古代から旺盛な好奇心を地球の内部に向けてきた。そして我々は、今日、地球が層状構造を成しており、最も外側が地殻、中間部分がマントル、最下部が金属からなる核によって構成されていることを知るようになった。しかし、このような地球内部の具体的なイメージが確立したのは20世紀に入ってからのことである。それまでは、地底には大きな空洞が存在してもう一つ別の世界がある地球空洞説も真面目に信じられていた。地球内部の“科学的”研究の歴史は、1687年のニュートンのプリンキピアから始まる。ニュートンは物体の運動法則から、地球は均質でなく表層と中心部の大きく2層に分かれていると考え、地球内部の物質対流にまで言及した。1798年、キャベンディッシュが万有引力定数を測定し、地球の平均密度は 5.45 g/cm^3 であると算出した。地表の岩石の平均密度が $2.7\text{-}3.0 \text{ g/cm}^3$ であることから、この値は、地表の岩石よりもはるかに密度の大きいものが地下深部に存在していることを示していた。さらに、1863年、ケルビン卿が太陽と月の潮汐力による地球の変形から地球の剛性率を求め、鋼鉄とほぼ等しい値を導いた。当時の人々は、地球は地表こそは硬い岩石で覆われているものの、その下はドロドロに溶けた液体で出来ており、地球全体は水風船のような柔らかい球体であると考えていた。そのため、ケルビン卿の発表は当時の人々に大変な衝撃を与えた。そして、1889年にパシュビツが地震波の速度を計測し、地震波によっ

て地球内部構造を知ることが出来ることが分かる。その後20世紀以降、急速に地震波を用いた地球内部構造の研究が広まった。

一方、現在は地球内部のマントル物質を直接採取しようという試みもある。統合国際深海掘削計画 (IODP) として、米国、日本を中心に進行中の国際プロジェクトである。しかし、今日の最新の掘削技術をもってしても、人類が到達できる深さはせいぜい地下十kmである。地球の最深部までは、深さ6300km、中心核付近は、温度5200度、圧力360万気圧である。地球内部を自由に掘削しサンプルを回収することは技術的にも今なお大変難しい課題である。そこで、地球深部を実験によって再現し、地球深部の物質の原子構造や密度、弾性率、電気伝導度、熱伝導度等を測定する高温高压実験が盛んに行われている。高压実験の歴史は、1909年、ブリッジマンの圧力発生装置の発明から始まる。ブリッジマンは、地球のマントルに到達する圧力10万気圧を創り出す装置を開発し、これによって本格的に地球深部を実験室で再現することが可能になった。1959年、リングウッドは、カンラン石 (Mg_2SiO_4) が地下深部に行くにしたがって、 β - Mg_2SiO_4 (ウォズレアイト) を経て γ - Mg_2SiO_4 (リングウッドイト) に構造変化し、さらにザクロ石 (MgSiO_3) もメジャーライトに構造変化することから、これが上部マントルの下方に観察される地震波速度の不連続の原因 (マントル遷移層) であることを突き止めた。1975年、リュウは、温度圧力の増加とともに、 γ - Mg_2SiO_4 (リングウッドイト) はさらに MgSiO_3 (ペロプスカイト) と MgO (ペ

リクレーズ)に分解することを確認し、これが上部マントルと下部マントルの境界であることを見出した。その後1970年代に、圧力発生部に単結晶ダイヤモンドを用いたダイヤモンドアンビルセル(Diamond Anvil Cell)が開発され、さらにレーザー加熱の技術の発達によって、地球の中心核周辺の高温高压条件も創り出すことが出来るようになった。2004年、下部マントルと中心核の境界付近において、 $MgSiO_3$ (ペロブスカイト)がポストペロブスカイトに変化することが、村上等(Murakami et al. 2004, Science)の実験によって新たに見つかり、2009年には、館野等(Tateno et al. 2010, Science)によって、金属鉄を加熱昇圧し、圧力364万気圧、温度5200度を実験室で創り出すことに成功し、遂に人類は地球の最も深い地点の環境を地上で創り出すことに成功した。

地球内部の諸性質のうち、最も良い精度で決定出来るのが物質の密度と地震波速度分布である。したがって、20世紀から21世紀にかけては、地球内部構造の研究は、高温高压実験と地震波の研究がお互いを補完することによって進められてきた。今回は、高温高压実験における実験手順や実験方法、最近得られた結果(Kyono et al. 2012)について紹介する。

2. 合成実験

実験室での高温高压物性の測定には、天然の岩石鉱物試料を用いることもあるが、その場合、構成鉱物や鉱物の化学組成が不均一であるため、必ずしも適当でない場合が多い。また、地球深部物質は岩石サンプルとしては直接手に入らず、また再現が困難なものも少なくない。そこで、地球内部構成物質の実験には、出発物質に合成試料を用いることが一般的である。岩石鉱物試料の単結晶、または粉末結晶を合成する合成方法には、乾式法、フラックス法、溶液法、水熱合成法、昇華法、フロー

ティングゾーン(FZ)法、CVD法等様々な方法が用いられる。実験者は、実験の目的や物質の特性に合わせて合成方法を選択する。図1は、水熱合成法に使用するオートクレーブ(高压反応容器)である。



図1. オートクレーブ。

左は反応容器全体、右は上蓋をはずした容器内部。

水熱合成法は、反応物質と溶媒、あるいは反応物質としての水溶液を金または白金チューブに封入し、内部を水で満たした反応容器に投入し、蓋をして反応容器部分を外側からヒーターで加熱する。図1に示したオートクレーブは、最高温度500度、最大圧力60MPaで合成実験を行うことができる装置である。

3. 高温高压実験

3-1. ダイヤモンドアンビルセル (Diamond Anvil Cell)

ダイヤモンドアンビルセルは、先端が平らな2つのダイヤモンドを向かい合わせ、ダイヤモンドどうしを押し合わせることで圧力発生させる装置である(図2)。試料は、金属シート(ガスケット)に開けた直径百 μm 程度の小さな穴の中に、圧力マーカー(ルビーやNaCl等)と一緒に入れる。その金属シートの穴を圧力伝達媒体(メタノール・エタノール混合液や希ガス等)で満たし、ダイヤモンドで蓋をして閉じる(図2)。この状態で台座

に力を加えると、2つのダイヤモンドが閉じ込めた圧力伝達媒体を圧縮し、試料は圧力伝達媒体によって圧縮される。

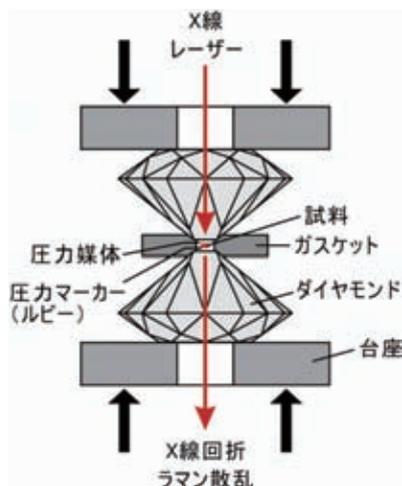


図2. ダイヤモンドアンビルセルの仕組み

また、ダイヤモンドは、X線や赤外線、レーザーに対して透明であるため、高圧下にある物質の状態を直接その場観察できるというメリットがある。さらに、ダイヤモンドを通して近赤外線レーザーを導入することにより、試料を数千度に加熱することもできる。

図3は、単結晶X線回折実験用に設計したダイヤモンドアンビルセルである。測定可能な範囲（入射および出射角）をできるだけ広くするために、観察窓は90度に広げている。



図3. 単結晶X線回折測定用ダイヤモンドアンビルセル。左は上下の台座を組み合わせる前、右は台座を組み合わせた後。

地球内部物質の密度と弾性定数は、X線回折実験によって求める。地球内部構成物質を模した合成試料をダイヤモンドアンビルセルに入れ、X線回折

測定用のゴニオメーターにセットする（図4）。単結晶X線回折測定では、測定中にX線に対してダイヤモンドアンビルセルが自身の重みで動くことがないように、単結晶X線回折測定用のダイヤモンドアンビルセルは、できるだけ小型でかつ軽量に設計されている。



図4. 単結晶X線回折実験用ダイヤモンドアンビルセル。ゴニオメーターヘッドの上に固定し（左）、X線回折測定装置に載せX線を照射して回折を測定する（右）。

3-2. 放射光X線回折

ダイヤモンドアンビルセルの発生できる最大圧力は、押し合わせるダイヤモンドの径の大きさによって決まる。つまり、押し合わせるダイヤモンドの径が小さければ小さいほど、高い圧力を発生させることができる。一般的に、直径300 μm のダイヤモンドの場合は、数十万気圧を発生させることができるが、直径が100 μm 以下のダイヤモンドを用いると、百万気圧以上を発生させることができる。したがって、高い圧力で実験を行う場合は、ダイヤモンドの径が小さくなることに伴って試料体積も小さくなる（図5）。

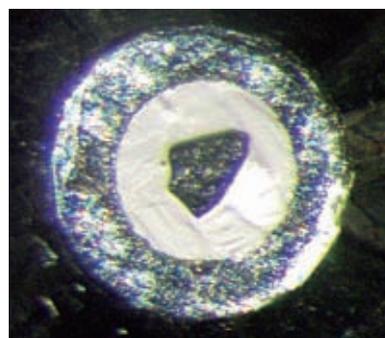


図5. マグネタイトの単結晶試料。ダイヤモンドのキュレットの大きさは直径約200 μm 、試料の大きさは約50 μm 。

そのため、高圧X線回折実験にはより輝度の高いX線が必要となる。日本では、このような高圧でのX線測定には、理化学研究所大型放射光施設(Spring-8)や高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK-PF)等の放射光施設が使用されている(図6)。

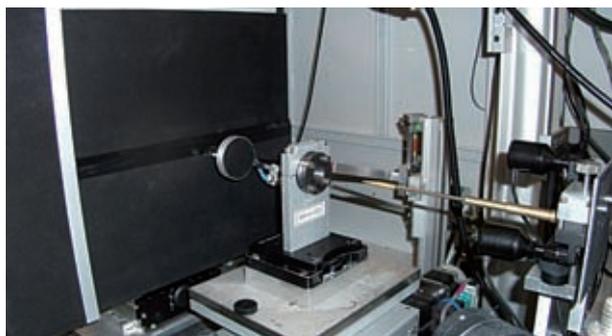


図6. 米国アルゴンヌ国立研究所放射光施設(Advanced Photon Source)での高圧X線回折実験の様子。

4. 考察とまとめ

スピネルは、上部マントルの下位を構成している鉱物である。マントル内でスピネルによって構成される領域はマントル遷移層と呼ばれ、地震波速度が大きく変化する領域としても知られる。最近、著者ら(Kyono et al. 2012)が行ったスピネル鉱物グループの一種であるクロム鉄鉱(FeCr_2O_4)の高圧単結晶X線回折実験結果を示す。

図7は、圧力の増加に伴ったクロム鉄鉱の単位格子体積の変化である。12万気圧付近で体積変化曲線に不連続が観察された。これは、クロム鉄鉱の結晶構造(密度)がその付近で変化したことを示している。12万気圧までの体積変化曲線から求めたクロム鉄鉱の弾性定数は、 $K_0 = 209$ 万気圧であった。この値は、磁鉄鉱(Fe_3O_4)やウルボスピネル(Fe_2TiO_4)よりも大きく、クロムマンガン鉱(MnCr_2O_4)とほぼ同じ値である。

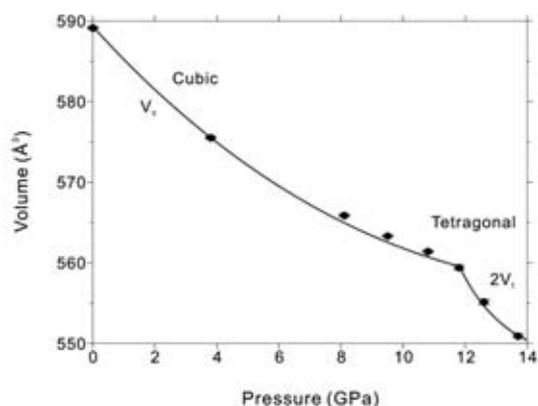


図7. クロム鉄鉱の単位格子体積の変化。体積変化曲線の不連続が12万気圧付近に観察され、この圧力でクロム鉄鉱の結晶構造が等軸晶系から正方晶系に変化している。

クロム鉄鉱は、四面体席が Fe^{2+} に占有されている非常に稀な配位形態を持っている。さらに、 Fe^{2+} は、ヤーン・テラー効果(Jahn-Teller effect)と呼ばれる立体化学的效果を有する陽イオンであることも知られている。そのため、クロム鉄鉱の結晶構造変化をもたらした12万気圧以上での Fe^{2+} の配位環境の電子軌道計算を行った(図8)。

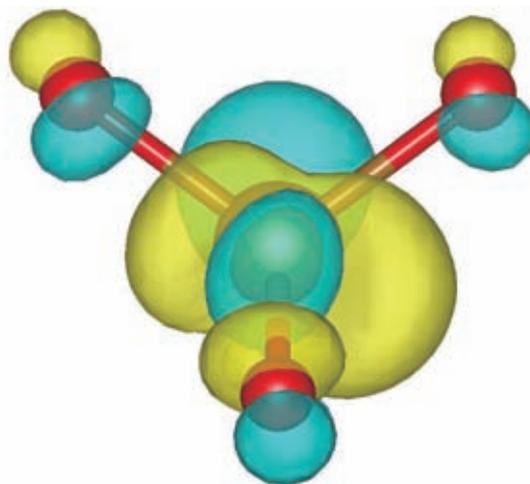


図8. Fe^{2+}O_4 配位環境における最高被占軌道(HOMO)

計算の結果、ヤーン・テラー効果を引き起こすFeのd電子軌道が、Fe-O結合間に大きく伸張していた。スピネル構造は等方的な構造であり、異方的に伸張した電子軌道を許容できない。そのため、クロム鉄鉱は、スピネル鉱物グループの中で

は比較的低い圧力で、等軸晶系のスピネル構造から正方晶系の構造に変化したと考えられる。

5. 参考文献

- Kyono, A., Gramsch, S.A., Yamanaka, T., Ikuta, D., Ahart, M., Mysen, B.O., Mao, H.K., Hemley, R.J. (2012) The influence of the Jahn-Teller effect at Fe^{2+} on the structure of chromite at high pressure. *Physics & Chemistry of Minerals*, 39, 131-141.
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N., Ohishi, Y. (2004) Post-perovskite phase transition in MgSiO_3 . *Science*, 304, 855-858.
- Tateno, S., Hirose, K., Ohishi, Y., Tatsumi, Y. (2010) The structure of iron in Earth's inner core, *Science*, 330, 359-361.