相平衡: 鉱物の相関係から推定される その生成環境

Phase equilibrium: Environments estimated by
phase relations of minerals

大谷 栄治 (Eiji OHTANI)* [コンビーナー]

Study of the phase equilibrium of minerals has been one of the major field in Mineralogy. Various studies on phase relations of minerals have been conducted to date under the controlled conditions of pressure, temperature, and oxygen fugacity. The knowledge of the phase equilibrium and phase relations provides important clues to estimate the formation conditions of the minerals. 14 papers, which can estimate various environments including the Earth's surface and its deep interior, and those of the extraterrestrial and early solar system, are presented in this session.

Keywords: Phase equilibrium, Phase relation, High pressure and temperature, Mantle, Meteorite, Shock, Solid solution

I. はじめに

鉱物の相関係は地球惑星環境を反映し、それらが生成した環境を推定する貴重な情報源である。このシンポジウムでは、高温・高圧条件における相平衡と、それに基づいたマントル深部の構造や状態の推定、隕石の衝撃温度圧力条件を推定する報告、真空、低酸素分圧など様々な示強変数の条件における鉱物の相平衡とそれにもとづいて地球や他の惑星の表層環境、宇宙空間や惑星形成期における環境を推定する報告が行なわれた。

高温高圧下における鉱物の相平衡に関しては、近年放射光を用いた X 線その場観察実験の進歩が目覚ましい。特にマルチアンビル高圧装置とダイヤモンドアンビル高圧装置を用いて超高圧を発生し、そこでの鉱物の相平衡を解明する研究は目覚ましい発展を遂げている。この研究によって、下部マントルから核に至る極端条件でのケイ酸塩や金属鉄合金の相関係が明らかになりつつあり、マントルと核の構成と状態が解明されつつある。

II. 高温高圧下におけるケイ酸塩-水系の相平衡と地球内部への水の移動と循環

地球のマントル条件での相関係の研究例として、ここで

はカンラン岩-水系と玄武岩-水系の高温高圧下における相関係について紹介しよう。この内容は、大谷による「地球惑星における相関係と宇宙地球環境」(KA11) で紹介された。カンラン岩-水系においては、低温の沈み込むプレートでは、様々な含水相が出現し、これらの鉱物はプレートの沈み込みにもなって水をマントル深部に供給する重要な働きをする。低温のプレートを構成するカンラン岩と玄武岩には様々な含水相が存在する。カンラン岩における主な含水相は上部マントルでは *Serpentine*, *chlorite*, 含水 A 相そして含水 E 相であり、マントル遷移層では *hydrous wadsleyite*, *hydrous ringwoodite* である。マントル遷移層がより多くの水を含む場合には含水 E 相, *superhydrous B* 相が出現する。下部マントル最上部の 23~30 GPa 付近では *superhydrous B* 相が主要な含水相であり、さらに高圧ではこの相は含水 G (D/F) 相とペロプスカイトやマグネシオプスタイトに分解する。このように低温では様々な含水相が出現し、これらの鉱物はプレートの沈み込みにもなう水のマントル深部への供給に重要な働きをしている (例えば Schmidt and Poli, 1998; Ohtani *et al.*, 2001)。

このようなカンラン岩-水系の相関係によるとマントル内部には幾つかの脱水領域が存在することがわかる。プレートの沈み込みにもなって、脱水反応が生じるのは、

*東北大学大学院理学研究科地学専攻, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉

*Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan
E-mail: ohtani@mail.cc.tohoku.ac.jp

第一に最上部マントルである。ここでの脱水反応は島弧の火成作用と結び付けられ古くから研究が進んでいる。このほかに、マントル遷移層の下部と下部マントルの最上部は重要な脱水の場である。ここは沈み込むプレート内部の hydrous ringwoodite や superhydrous phase B の分解反応が生じる場所である (Ohtani *et al.*, 2003)。低温のプレートにおいては、これらの含水相の分解で生じた水は含水 G(D) 相に貯えられる可能性がある。この超高压安定含水鉱物も下部マントル深部 (深さ 1300~1500 km 付近) で脱水分解すると考えられている (Shieh *et al.*, 1998)。また、高温のマントルブルームが上昇し、マントル遷移層を横切ると水を吸収し湿ったブルームが形成される。含水条件のソリダス温度は、上部マントル最下部ではマントル遷移層に比べて約 300°C 低い。したがって、上昇する水を含む高温のブルームは、上部マントル下部で脱水溶解する。上部マントルの最下部に脱水融解帯が存在する可能性は、最近の地震波トモグラフィの結果からも予想されている (例えば Zhao, 2001)。

玄武岩-水系では、カンラン岩-水系とは出現する含水鉱物が大変異なっている。特に、10 GPa までの圧力においては、Topaz-OH や lawsonite などの含水鉱物が安定に存在するが、10 GPa 以上の条件では、含水鉱物は全く存在しない (Ono, 1998; Okamoto *et al.*, 2001)。水は無水の鉱物中にわずかに含まれることになる。水をわずかに含む無水鉱物としては stishovite や garnet が挙げられる。したがって、上部マントル下部やマントル遷移層の条件では沈み込むプレートの玄武岩層の水輸送能力は下部のカンラン岩層に比べて小さいことが明らかになっている。我々の玄武岩-水系の実験によると、ガーネットからペロプスカイトへの相転移が無水の結果にくらべて 1~2 GPa 低圧で生じることが明らかになった。一般に上部マントルやマントル遷移層では、玄武岩層の密度はカンラン岩層の密度よりも重い。無水系においてはカンラン石の perovskite への分解圧力が、garnet の perovskite への転移に比較して低圧で起こる。そのため、カンラン岩層と玄武岩層の密度逆転が起こり、玄武岩はカンラン岩層から分離して、マントル遷移層の集積するモデルが提案されている (例えば Ringwood, 1989)。しかしながら、含水系では、玄武岩におけるガーネット-ペロプスカイト転移境界が低圧に移動するために、カンラン岩と玄武岩の相転移にともなう密度増加によってもそれらの岩層間の密度の逆転が存在しないことになる。このことは、プレートの下部マントルへの沈み込みの際に玄武岩層が分離しないことを意味する。25 GPa で 1000~1400°C で生じるアルミナを含む Mg ペロプスカイトは $Mg\# = (MgO/(MgO+FeO)) = 0.5$ 程度であり Al_2O_3 を 10 wt.% 程度含む。EELS スペクトルの測定によると、 $Fe^{3+}/total\ Fe \sim 0.6$ 程度であり、大量の 3 価の鉄イオンがペロプスカイト中に存在することが明らかになっている。含水系においては、以上のような高温高压下における含水系の相平衡によって、マントル内部での水の移動と循環、プレートの沈

み込み様式に与える水の影響が解明されつつある。

III. 相平衡関係から推定する惑星表層環境や惑星形成初期の集積・衝突現象

以下では、このシンポジウムで報告された、「相平衡」に関する 14 件の講演について紹介しよう。隕石に記録された鉱物集合体中に認められる高压鉱物に基づいて、その隕石がどのような熱履歴や衝撃を受けたのかをが読み取ることができる。このシンポジウムでは、地球惑星表層環境や惑星形成初期の集積・衝突現象を解明する 4 件の研究報告が行なわれた。東京大学の小泉英祐らは「火星隕石の形成における酸素分圧の影響」(KA12) の講演を行った。彼らは火星隕石 QUE94201 組成融体を様々な酸素分圧のもとで結晶化させた。その結果、還元的な条件では、輝石のみが晶出することが明らかになり、QUE 隕石は、IW+1.0 よりも還元的な条件で結晶化したことが明らかになった。神戸大学の富岡尚敬と茨城大学の木村真は「衝撃を受けた H コンドライトにおけるダイオプサイドの高压分解反応」(KA13) の講演によって、隕石中においてダイオプサイドの分解の証拠を分析電子顕微鏡をもちいて明らかにした。それによると Ca と Mg を含むペロプスカイトがダイオプサイドの高压相として隕石中に発見された。この相が本当に安定領域を持つのか準安定であるのか、高温高压実験によって今後検証を行なってゆく必要がある。東北大学の木村有希子らは「衝撃を受けた L6-コンドライト中に見られる高压鉱物」(KB22) の講演において、隕石中のショックベイン中の様々な高压鉱物の分布とオリビン中のウオズレアイトの相転移組織にもとづいて、この隕石の衝突条件を推定した。その結果、この隕石に含まれる衝撃溶融脈が数十 km の大きさの隕石母天体の数 km/秒の速度の衝突によって生成することを明らかにしている。また、神戸大学の斉藤恵子らは「L コンドライト中の衝撃溶融脈の観察と高温高压実験による再現」(KP38) の報告によって、静的な高温高压実験にもとづいて衝撃溶融脈中の高压鉱物の共存条件を再現し、衝撃溶融脈の生成条件を推定した。これらの一連の隕石の高压鉱物の研究によって、衝撃溶融脈の生成条件を解明するために、静的実験による高温高压相平衡が適用できることが明らかになった。このことは、大規模な衝突現象においては、高温高压の持続時間が静的な高压実験の結果が適用できる程度に長くなる (数秒から数十秒) ことを意味している。

IV. 高温高压相平衡とマントル内部環境

第二のトピックとして地球内部に相当する高温高压下における相平衡に関する報告が行なわれ、大谷による「地球惑星における相関係と宇宙地球環境」(KA11) を加えて 5 件が報告された。学習院大学の赤荻正樹らによる「マントルにおけるアルカリ含有珪酸塩の高压相転移」(KB18) の報告においては、マントルにおける K や Na のホスト相となり得る K, Na と Al を含む hollandite 相の高温高压相の

安定領域に関する報告が行なわれた。これらの相は、最近隕石中にも存在することが報告されており、安定領域の解明は隕石の衝撃圧力を推定するためにも有用である。JAM-STECCの小野重明は「 GeO_2 相の高温高压相転移の観察」(KB21)を報告し、 GeO_2 が 100 GPa 以上 1900°C において新しい構造 Pyrite 型 (Pa3) に転移することを始めて明らかにした。同様の構造相が SiO_2 の高压相としても存在する可能性がある。さらに、北大の小川久征ら「 MgSiO_3 ペロプスカイトへの Fe 固溶量に対する Al 成分の影響」(KP39)について報告し、Al 成分が増加するとペロプスカイト中への鉄の固溶量が増加することを示した。このことは、下部マントル深部に存在する Al を含むペロプスカイトに鉄が濃集する可能性を示唆しており、下部マントルの化学組成を論ずる上で重要な報告である。このような高温高压下における実験的研究とともに、東大の鍵宏之らは天然のダイヤモンド中の包有物の研究報告「Pressure scale of multi-inclusion in cuboid diamonds using vibrational spectroscopy」(KB23)を行ない、天然の多結晶ダイヤモンド中の包有物として、炭酸塩、オリビン、アパタイト、石墨、石英、 CO_2 、水などが存在することを報告した。また、石英の赤外吸収スペクトルのシフトから、包有物には 1.7~2.4 GPa の圧力が加わっていることを見い出している。以上のような新しい知見によって、マントル内部での鉱物の安定関係とマントルの構造に関する理解が進んでいる。

V. 地球表層環境と鉱物の相平衡

隕石や地球外天体環境における相関係を解明する研究報告とともに、常圧高温における相関係を解明した研究成果も 6 件が報告された。北大の新妻宏泰と菊池武は「ルチル-3 重ルチル系固溶体の相関係と秩序・無秩序転移の熱力学考察」(KB19)の講演によって、c 軸方向にルチルが 3 個積み重なった 3 重ルチル構造をもつ bystromite MgSb_2O_6 とルチル TiO_2 の間の固溶関係を 1100~1400°C の温度で高温高压処理し、生成物中の固溶量を測定した。そして、rutile 成分が固溶するとともに、格子定数 (a 軸) が直線的に減少することを示した。また、bystromite MgSb_2O_6 の無秩序度を X 線の回折強度の変化から明らかにし、温度の上昇に伴い無秩序化することを明らかにした。京大の瀬戸雄之らは「Scapolite 固溶体の組成と相転移現象について」(KB20)の講演を行なった。Scapolite の marialite $3(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)\text{NaCl}$ 端成分と meionite $3(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)\text{CaCO}_3$ 端成分の固溶関係と対称性の変化を天然の試料を分析することによって明らかにした。この固溶体の置換反応は $\text{NaSi} \leftrightarrow \text{CaAl}$ 置換と $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{NaCl}$ 置換が組み合わさったものであり、対称性に関しては P 格子と I 格子の境界組成を明らかにした。この scapolite 固溶体は、地殻における揮発成分 Cl_2 や CO_2 の分圧に関する生成環境のセンサーになり得る点で興味深い鉱物である。岡山大学の影山達也と逸見千代子らは「Morimotoite (森本石) の合成」(KB24)についての講演

を行なった。彼等は還元剤として、アントラセンを用い、水圧 1 kbar, 750°C のもとで Morimotoite 端成分 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{Fe}_2^{3+}\text{SiO}_{12}$ を 88% まで含む石榴石を合成した。産総研の坂野靖行ら「福岡県長垂産 stibiotantalite 族鉱物」(KP36)の講演を行なった。彼等は福岡県長垂のリシウムペグマタイトに見られる stibiotantalite 族鉱物を記載し、そこからほぼ端成分 (BiTaO_4) に近い stibiotantalite を見い出した。また、bismutotantalite (BiTaO_4) と stibiotantalite (SbTaO_4) の固溶体を見出し、両者の間に広い固溶関係があることを始めて見い出した。京大の阪本志津枝ら「コスモクロアーディオブサイド系単斜輝石の合成実験」(KP37)の報告を行なった。これは単斜輝石の端成分である kosmochlore (Ko) と diopside の間の固溶関係を実験的に調べたものである。1 気圧, 750~1150°C のもとでの合成実験によって、均質な Ko0, Ko50, そして始めて Ko100 端成分を合成した。また、20 kbar, 1200°C のもとで c 格子を示す均質な Ko50 組成の固溶体を合成した。

以上 14 件の相平衡に関する研究報告に示されるように、鉱物の相関係を解明することによって、地表、地球深部、宇宙空間において、それらが生成した環境を推定することができる。

引用文献

- Ohtani, E., Toma, M., Litasov, K., Kubo, T. and Suzuki, A. (2001): Stability of dense hydrous magnesium silicate phases and water storage capacity in the transition zone and lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **124**, 105-117.
- Ohtani, E., Toma, M., Kubo, T., Kondo, T. and Kikegawa, T. (2003): In situ X-ray observation of decomposition of superhydrous phase B at high pressure and temperature. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1-4.
- Okamoto, K., Maruyama, S. and Poli, S. (2002): The eclogite-garnet transformation in the MORB+ H_2O system. *Abst. Superplume Int. Workshop, TIT, Tokyo*, 342-346.
- Ono, S. (1998): Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones. *J. Geophys. Res.*, **103**, 18253-18267.
- Ringwood, A.E. (1994): Role of the transition zone and 660 km discontinuity in mantle dynamics. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **86**, 5-24.
- Schmidt, M.W. and Poli, S. (1998): Experimental base water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **163**, 361-379.
- Shieh, S.R., Mao, H.K. and Ming, J.C. (1998): Decomposition of phase D in the lower mantle and the fate of dense hydrous silicates in subducting slabs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **159**, 13-23.
- Zhao, D. (2001): Seismological structure of subduction zones and its implications for arc magmatism and dynamics. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **127**, 197-214.