高圧下の鉱物物性とマンツルの物質構成

入 船 徹 男

Composition and structure of the Earth's mantle: A view from recent
high-pressure mineral physics studies

Tetsuo IRIFUNE*

Abstract

This paper reviews recent experimental studies on high-pressure phase equilibria and physical properties of minerals relevant to the earth's mantle. On the basis of these currently available data, a mineral physics test has been made, in which seismic velocity and density changes associated with the phase transformations in a pyrolite composition are compared with those derived from geophysical observations. The results show that the calculated velocity and density profiles for the pyrolite mantle agree well with the observed distributions throughout the upper mantle and the transition region. These profiles for the lower mantle conditions, however, are only poorly defined to date, because of large uncertainties attached to the measurements of the mineral physics parameters. Thus further experimental studies, particularly measurements of pressure and temperature dependence of elastic properties for high-pressure phases, are required for evaluation of the hypotheses on chemical composition and constitution of the lower mantle.

1. はじめに

近年の高温高圧発生技術の進歩は非常に目覚ましい。とりわけ我が国の地球科学研究者を中心として開発・改良された多アンビル型装置は、今では地球深部の実験的研究に不可欠の道具となっていると言えよう。現在ではこの種の装置を用いて下部マントル上部に相当する条件 (25 GPa, 2000°C 程度) の発生が比較的容易におこなわれ、マントルを構成する鉱物や岩石における相関係が詳細に明らかにされている。

一方、地球内部の構造や物質構成を議論する上で第一義的に重要な情報は、地球物理学的方法により得られる地震波速度および密度のプロファイルである。上記の実験により得られる鉱物高圧相の弾性的性質やその温度・圧力依存性が明らかになれば、状態方程式の適用により地球内部の条件下でのモデル・マントル物

質に対する地震波速度・密度変化が計算でき、観測に基づく地震波速度・密度のプロファイルと比較検討できる。近年、ブリルアン散乱を利用した微小試料に対する弾性波速度の測定法が開発・確立されて以来、多くの主要高圧相の弾性的性質が明らかにされた。また高温高圧下での物性測定技術の進歩によりこれらの温度・圧力依存性も決定されつつあり、このようないわゆる“mineral physics test”が可能になってきている。

本論文ではこれまでに発表されているマントルを構成する鉱物・岩石の相平衡のデータ、および高圧相の弾性的性質を中心とした物性データを概観・要約する。これらの最新のデータを用いて、上部マントルおよびマントル遷移層を構成する物質の代表的組成であるパイロライトモデルの妥当性を検討する。更に下部マントルの組成について、現段階でどの程度の制約が可能かを考察する。なお本論文で用いた“鉱物物性”とは上記の“mineral physics test”の際に用いられる鉱物の弾性、熱物性等を意味する。

1990年2月9日受理

* 愛媛大学理学部地球科学教室

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Ehime University, Matsuyama 790

Fig. 1 High-pressure phase relations in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 at temperatures (a) 1200°C and (b) 1600°C (modified from Katsura & Ito³⁾ and Ito & Takahashi⁴⁾). The chain line in Fig. 1(b) indicates the composition of olivine in the mantle.

2. マンツルを構成する主要鉱物の相変化

マンツルに由来するかんらん岩等の岩石を構成する主要鉱物はかんらん石、輝石、およびざくろ石 ($P < 2$ GPa ではスピネル) である。輝石とざくろ石は高压下でざくろ石構造の固溶体 (メジャライト) を形成するので、ここでは主にかんらん石と輝石—ざくろ石系のそれぞれの高圧相平衡実験の結果を概観する。

2.1. かんらん石

マンツル中のかんらん石は Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系で組成を近似できるが、この系については1950年代より多くの研究者により相関係が解明されてきた (例えば Ringwood & Major¹⁾, Kawada²⁾). さらにごく最近, Katsura & Ito³⁾ および Ito & Takahashi⁴⁾ により約 26 GPa までの詳細な実験が行われ、共存相の組成も正確に決定された。Fig. 1 はこれらの結果に基づく Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系の 1200°C および 1600°C における相図である。マンツルにおけるかんらん石の $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}$ は約 0.88 と考えられており、Fig. 1 よりこのような組成のかんらん石が圧力の上昇にともなって 1600°C では 1) 14 GPa 付近: かんらん石 (α 相) → 変形スピネル (β 相), 2) 18 GPa 付近: 変形スピネル

→ スピネル (γ 相), 3) 23 GPa 付近: スピネル → ペロフスカイト + マグネシオウスタイトへと相変化することがわかる。固溶体効果によりこれらの相転移はある圧力幅をもって進行するが、注目すべき点は 3) のスピネルの分解反応が極めて狭い圧力範囲 (< 0.15 GPa, Ito & Takahashi⁴⁾) で完了することである。また、これらの相転移圧力の温度依存性が Table 2 に示されているが、この分解反応の dP/dT が負であることも重要な実験事実である。地震波速度および密度のプロファイルにみられる深さ 400 km および 670 km の不連続は (Fig. 5) はほぼ上記の 1), 3) の圧力に対応し、従ってこれらの不連続がマンツル中のかんらん石の相転移に由来すると考えることは妥当であろう。

2.2. 輝石—ざくろ石

エンスタタイト (MgSiO_3) 組成に対する P , T 相図は約 25 GPa まで近年明らかにされた (Kato & Kumazawa⁵⁾; Sawamoto⁶⁾). Fig. 2 はこれらの結果をまとめたものである。エンスタタイトは圧力の上昇にともない変形スピネル (スピネル) + スティショバイトへの分解を経てイルメナイト、更にはペロフスカイトへと相転移する。なお、 1800°C 以上の高温では対称性の低いざくろ石構造 (正方晶系) が安定であることが

Fig.2 Phase relations in MgSiO_3 at high pressure and high temperature (modified from Kato & Kumazawa⁵⁹ and Sawamoto⁶⁰).

Fig. 3 High-pressure phase relations in the system $\text{MgSiO}_3\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at (a) 1000°C and (b) 1500°C (modified from Akaogi et al.⁷ and Irifune & Ringwood⁸⁹). The pyroxene/garnet ratio expected in the mantle is shown by the chain line in Fig. 3(b).

報告されている(Kato & Kumazawa⁵⁷⁾。

輝石の相関係は Al_2O_3 の存在により大きく変化する。Fig. 3 に 1000°C および 1500°C での MgSiO_3 – $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系の相図 (Akaogi et al.⁵⁴; Irifune & Ringwood⁸⁹) を示す。輝石とざくろ石には Fe および Ca 成分も固溶するが、これらの二成分はメージャライト形成圧力に関して互いに相殺するように影響するので (Akaogi & Akimoto⁵⁴)、マントル中の輝石–ざくろ石転移は Mg 成分のみに対する Fig. 3 で近似できよう。

マントル中のエンスタタイトとパイロープの割合は 6 : 4 程度 (Fig. 3 で $\text{Al}_2\text{O}_3 = \sim 11$ モル%) であると推定される。Fig. 3 にみられるようにこのような組成に対しては、圧力の上昇にともない 2Al^{3+} の $\text{Mg}^{2+}\text{Si}^{4+}$ による置換により Al_2O_3 に乏しいざくろ石 (メージャライト) が形成される。この組成 ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 11$ モル%) に対しては 16 GPa 付近でざくろ石固溶体の単一相に転移するが、さらに高圧下ではメルメナイト (ペロフスカイト) + ざくろ石に転移し、ざくろ石は再び“普通の”組成に戻る。なお高温下 (1500°C) ではイルメナイト相の現れる領域は極めて限られている。またペロフスカイトへの転移は Al_2O_3 の存在により、エンスタタイト端成分に比べより高い圧力で、しかも数 GPa 程度の圧力幅をもって進行する。

2.3. その他の鉱物

マントル中の輝石のもう一方の重要成分であるダイオプサイド ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) の相転移については Irifune et al.⁹¹ により 18 GPa 付近で CaSiO_3 ペロフスカイトと MgSiO_3 成分に分解することが確認されているが、相図の詳細についてはまだ不明な点も多い。尚これまでに概観したのは主に MgO – FeO – CaO – Al_2O_3 –

SiO_2 系についてであるが、この 5 成分でマントルの 98% 程度を占めており、他の微量成分は独立な相を形成したとしても非常に僅かである。実際には後に示すように、これらの微量成分は大部分メージャライトあるいは CaSiO_3 ペロフスカイト等の高圧相に固溶体として取り込まれる。

3. モデルマントル物質の相変化

Table 1 にマントル物質の組成の推定例を示す。一般的に現在の上部マントルおよびマントル遷移層がかんらん岩あるいはパイロライト的組成であることは、岩石学・地球化学研究者のほぼ一致した見解であろう (ただしこれらの一部がエクロジャイト的であるとする説も一部には存在する; Anderson¹⁰⁰; Anderson & Bass¹¹²)。

最近、Ito & Takahashi¹²² および Irifune & Ringwood¹³³ により、このようなパイロライト組成に対する下部マントル上部に至る条件下での相平衡実験が行われた。Irifune & Ringwood¹³³ は Table 1 に示したパイロライト組成を、Ito & Takahashi¹²² は CaO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 系の単純化した組成を用いたが、両者の結果は良い一致を示す。Irifune & Ringwood¹³³ の実験に含まれている Na, Ti, Cr 等の微量成分は輝石、ざくろ石、および CaSiO_3 ペロフスカイト中に固溶し、これらが独立な相を形成したり各相の安定領域を大きく変化させることはない。1200°C における Irifune & Ringwood¹³³ の結果をまとめたのが Fig. 4 (a) である。各鉱物の相転移の細部については Fig. 1 および Fig. 2 を参考にした。また相転移圧力の温度依存性は Table 2 に示されており、これにより地温分布に沿った相転移圧力の補正を行うことができる。

Table 1 Representative model mantle compositions.

Species	Pyrolite ^a	Peridotite ^b	Chondrite ^c	Eclogite ^d
SiO_2	44.50	45.0	48.0	50.4
TiO_2	0.22	0.01	0.27	0.57
Al_2O_3	4.31	3.5	5.2	16.08
Cr_2O_3	0.44	0.41	1.1	—
FeO	8.61	8.0	7.9	7.68
MgO	37.97	39.0	34.3	10.49
CaO	3.50	3.25	4.2	13.05
Na_2O	0.39	0.28	0.33	1.87

a, Sun⁴²; b, Hutchison⁴³; c, Ganapathy & Anders⁴⁴; d, a primitive MORB composition, Irifune et al.⁴⁵

Fig. 4 Mineral proportion changes in (a) pyrolite and (b) eclogite (MORB) compositions as a function of pressure at 1200°C (modified from Irifune & Ringwood⁹⁾). X; unidentified Al-rich phase.

Table 2 Estimates of temperature dependence of transformation pressures for mantle minerals.

Mineral	Phase transformation	dP/dT (MPa/K)	Reference
olivine	$\alpha-\beta$	2	a, b
	$\beta-\gamma$	5	a, b
	$\gamma-\text{Per}+\text{Mw}$	-3	c, d
Pyroxene	$\text{Px}-\beta+\text{St}$	3	e, f
	$\beta+\text{St}-\gamma+\text{St}$	5	e, f
	$\gamma+\text{St}-\text{Ilm}$	-2	e, f
	$\text{Ilm}-\text{Per}$	-3	c, e
Garnet	$\text{Px}-\text{Ga}$	2	f, g
	$\text{Ga}-\text{Per}$	0	h

a, Katsura & Ito³⁾; b, Akaogi et al.⁴⁶⁾; c, Ito & Yamada⁴⁷⁾; d, Ito & Takahashi⁴⁾; e, Sawamoto⁶⁾; f, Akaogi et al.⁷⁾; g, Irifune²⁵⁾; h, Sekine et al.⁴⁸⁾

パイロライトの約60%を占めるかんらん石の相転移は Fig. 1 から推定されるとおりであるが、残りの輝石—ざくろ石成分は 16 GPa までに完全にメジャライト化する。メジャライト単一相は約 20 GPa 付近で CaSiO_3 組成に近いペロフスカイト相を、更により高圧下でイルメナイトおよびペロフスカイト相を含む集合に分解する。このメジャライト—ペロフスカイト転移は少なくとも 5~6 GPa の圧力幅をもって進行する。27 GPa 以上の圧力下での安定相 (Fig. 4 の X 相) についてはまだ未確定であるが、 $\epsilon\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (Liu¹⁴⁰)、"Al-rich" 相 (Ito & Takahashi¹²²)、ホーランドイト構造の $(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Madon et al.¹⁵²) 等のいずれかが出現する可能性が強いと考えられる。なお比較のために玄武岩物質 (MORB) における相変化も Fig. 4(b) に示す。この組成については 15 GPa 付近でメジャライト+スティショバイトが形成され、20 GPa 付近以上の圧力で主に Ca-Per からなる相に変化する。

4. マントル物質の鉱物物性データ

地震波速度は P 波、S 波に対しそれぞれ

$$V_p = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}\mu}{\rho}}, \quad V_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

で与えられる。ここで K , μ はそれぞれ体積弾性率 (非圧縮率)、剛性率であり等方弾性体の力学 (応力—歪み関係) はこの 2 つの独立な定数で記述できる。各鉱物およびその高圧相に対する K , μ , ρ の測定データが得られればこれを用いて V_p , V_s が計算でき。更に高温・高圧条件に外挿することにより観測から得られた地球内部の地震波速度や密度のプロファイルと比較できる。

弾性定数の測定法には超音波パルスを用いる方法 (例えば MacSkimin¹⁶⁰) や共振法 (Ohno¹⁷⁷) があり、これまで多くの鉱物単結晶に対して測定が行われてきた。しかし測定可能な試料の大きさの限界 (前者で数 mm, 後者で 1 mm 程度以上必要) から、大きな単結晶を得るのが困難な高圧合成試料に対するデータを得ることはほとんど不可能であった。ところが 1970 年代からブリルアン散乱を利用した微小試料 (約 0.1 mm) の弾性定数測定法が実用化され (Weidner et al.¹⁸³)、以来日本の高圧研究者との提携により多くの主要高圧相の弾性的性質が明かにされた。ただし常圧に凍結できない CaSiO_3 および 0.1 mm 程度の単結晶が得られ

ていないメジャライトについては、今のところこの方法による弾性定数の報告はない。

等方弾性体の 2 つの弾性定数のうち体積弾性率については、高圧下の X 線回折を用いた圧縮実験で上記の測定とは独立に決定が可能である。この方法による K は等温体積弾性率 K_T であるが、弾性波速度の測定から得られる断熱体積弾性率 K_S との差は通常小さい。またこのような圧縮実験により K の圧力微分も決定できる。一方剛性率の温度・圧力依存性に関しては高温・高圧下での弾性波速度の測定が必要であるが、とくに高圧下でこのような測定を行こうとは非常に難しい。最近高圧下での弾性定数測定法も実用化されつつあるが (例えば Rigden et al.¹⁹³, Yoneda²⁰⁰, Fujisawa²¹³)、いまだに高圧相に対する系統的な測定は報告されていない。また密度や弾性定数の温度に伴う変化を知る上で、熱膨張率 α_0 は重要なパラメーターである。これに関しては多くの高圧相に対しての測定例がある (例えば Suzuki et al.²²³)。しかしながら、最近ペロフスカイトに対する測定 (Knittle et al.²³³) についてクレームがつけられたように (Ross & Hazen²⁴⁰) 常圧高温下での格子定数測定の際には、高圧相が本当にその構造を維持しているか細心の注意を払う必要がある。

Table 3 にマントル中の主要鉱物に対する鉱物物性パラメーターの測定値および推定値を示す。データベースは Irifune²⁵³, Irifune & Ringwood⁸⁹ に示されているが、Table 3 には更に CaSiO_3 および MgSiO_3 ペロフスカイトなどに対する最近の測定結果に基づくデータも加えた。上述した理由により高圧相に対する剛性率 μ の温度・圧力依存性にはとくに大きな不確かさが伴う。

5. マントル中の地震波速度・密度のプロファイルと mineral physics test

マントルにおける V_p , V_s および ρ の深さ方向の分布モデルとしてここでは PREM (Dziewonski & Anderson²⁶³) を用いる (Fig. 5)。ただしこのモデルは地域ごとの速度プロファイルを計算する際に基準となる平均的な値の分布を与えるが、必ずしも地震波速度や密度の深さ方向の変化の特徴を正しく示すものではない。そこで比較のため Fig. 6 には P 波の走時から求めた代表的速度分布 (ARC-TR; Fukao²⁷⁷) も示した。これらの速度・密度分布の特徴として次のような点が指摘できよう。1) 深さ 400 km までは速度・密度変化はほぼ一定である。2) 400 km 付近でこれらは不連続

Table 3 Mineral physics parameters for high pressure phases.

	Olivine*	Modified spinel*	Spinel*	Pyroxene*	Garnet*
ρ_0 (g/cm ³)	3.36	3.62	3.71	3.33~3.35	3.60~3.68
K_{0S} (GPa)	130.1	175.8	185.8	106	170
dK_S/dP	5.2	4	4.8	7	4.5
μ_0 (GPa)	77.4	109.1	114.1	76	92
$d\mu/dP$	1.79	1.1	1.1	2.4	1.3
$d\mu/dT$ (GPa/K)	-0.013	-0.011	-0.011	-0.012	-0.011
α_0 ($\times 10^{-6}/K$)	26.2	20.6	18.9	27	18
$d\alpha/dT$ ($\times 10^{-8}/K^2$)	1.5	1.7	1.7	2.1	1.6
γ_G	1.25	1.3	1.35	1.1	1.1
δ_S	4	3	3.5	6	6.3

	Ilmenite*	Ca-Perovskite	Mg-Perovskite	Magnesiowüstite
ρ_0 (g/cm ³)	3.80	4.24 ^a	4.16	4.19
K_{0S} (GPa)	212	279 ^a	246.4 ^c	163 ^e
dK_S/dP	4	4.1 ^a	4	4.0
μ_0 (GPa)	132	155 ^b	184.2 ^c	135 ^e
$d\mu/dP$	1.5	1.5	1.5	1.5
$d\mu/dT$ (GPa/K)	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02 ^e
α_0 ($\times 10^{-6}/K$)	20	20	22.1 ^d	32
$d\alpha/dT$ ($\times 10^{-8}/K^2$)	1.5	1.5	1.6 ^d	1.9
γ_G	1.2	1.3	1.3	1.5
δ_S	3	3	3	3

Data source: *, from Irifune²⁵⁾ and Irifune & Ringwood⁸⁾; a, averages of the data from Yagi et al.⁴⁹⁾, Mao et al.⁵⁰⁾ and Tarrida & Richet⁵¹⁾; b, $K/\mu=1.8$ is assumed; c, Yeganeh-Haeri et al.⁵²⁾; d, Chopelas & Boehler³⁷⁾; e, Sumino et al.⁵³⁾; other values are arbitrarily assumed by the author and may suffer considerable errors.

的に増加, その後 670 km 付近まで急勾配で変化する。また, 実体波のデータによれば (ARC-TR) 500~550 km 付近にも小さな不連続的变化が認められる。3) 670 km での急激な増加。この 670 km の不連続は, 少なくとも地域的には非常にシャープであると報告されている (例えば Nakanishi²⁸⁾)。4) 670 km~800 km 付近には若干の異常な増加があるが, その後は核近傍の深さまで (~2900 km) とくに大きな勾配の変化はない。

マントル中の地震波速度・密度分布と, 鉱物物性データに基づくマントル物質の弾性波速度・密度との比較にはいろいろな方法が提案されている (例えば Jackson²⁹⁾; Poirier³⁰⁾)。ここでは Lees et al.³¹⁾ および Irifune²⁵⁾ の方法に基づき次の手順で鉱物物性データを地球内部条件に外挿して, 観測データと比較する。マントル物質を構成する各鉱物の密度の圧力に伴う

変化は, 次に示す二次の Birch-Murnaghan 状態方程式により計算する。

$$P = \frac{3}{2} K_{0S} \left\{ \left(\frac{\rho(P)}{\rho_0} \right)^{7/3} - \left(\frac{\rho(P)}{\rho_0} \right)^{5/3} \right\} \\ \times \left[1 + 3 \left(\frac{K'_S}{4} - 1 \right) \left\{ \left(\frac{\rho(P)}{\rho_0} \right)^{2/3} - 1 \right\} \right]$$

一方, 温度による変化は次のようにして見積もることができる。

$$\rho(P, T) = \rho(P, 300K) [1 - \bar{\alpha} \Delta T]$$

ここで

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha(P, 300K) + \alpha(P, T)}{2} \\ \alpha(P, T) = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial \alpha}{\partial T} \Delta T \approx \alpha_0 \\ \times \left[1 - \frac{K'_T P}{K_T(P, 300K)} + \frac{1}{\alpha_0} \frac{\partial \alpha}{\partial T} (T - 300) \right] \\ K_T = \frac{K_S}{1 + \alpha \gamma_G T}, \quad K'_T \approx \frac{K'_S}{1 + \alpha \gamma_G T}$$

Fig. 5 Comparison between the seismic velocity/density profiles calculated for a pyrolite composition and those observed in the mantle (PREM). Vertical bars indicate typical uncertainties in the former calculation. Similar or even much larger uncertainties are expected to present in the results for the lower mantle conditions below 670 km depth.

またここで γ_G は Grüneisen パラメーターである。

マンツル中での地温分布は Brown & Shankland³²⁾ に従い 670 km において 1600°C, また地温勾配として $dT/dz = 0.7^\circ\text{C}/\text{km}$ を仮定する。この温度分布は、最近 Ito & Katsura³³⁾ により相平衡図に基いて独立に見積もられた分布にもほぼ一致する。マンツル物質を構成する各鉱物の高温高压下での密度が深さの関数として得られると、更にそれぞれの鉱物のその深さでの体積比 (Fig. 4 に示すように高温高压相平衡実験により決められる) の重みをかけて、全体としてのモデル・マンツル物質の高温高压下での密度が計算できる。

弾性定数に対する温度圧力効果は、次のように見積もる。

$$K_S(P, T) = K_S(P, 300\text{K}) [1 - \alpha \delta_S \Delta T]$$

Fig. 6 Density changes associated with the phase transformations in pyrolite and MORB compositions as a function of depth. These changes in the pyrolite composition agree quite well with the observed V_p variation (ARC-TR).

$$= [K_{0S} + K'_{0S} P] [1 - \alpha \delta_S \Delta T]$$

$$\mu(P, T) = \mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial \mu}{\partial T} \Delta T$$

ただし δ_S は Grüneisen-Anderson パラメーター (Anderson³⁴⁾) である。またここでマンツル物質のバルクとしての弾性定数は、Voigt と Reuss による限界値の Hill 平均 (Watt et al.³⁵⁾) により与える。

このような計算の結果得られたパイロライト組成に対する地震波速度および密度の、深さ方向のプロファイルを Fig. 5 に示す。鉱物物性データの不確かさに伴う計算値の誤差の典型的な値も図に示した。一般に密度に対する誤差が小さいのは、高压相に対する体積弾性率が比較的精度良く実験的に決定されていることを反映している。一方計算された地震波速度分布にみられる大きな誤差は、弾性率の温度・圧力微分、とりわけ高压相に対する剛性率の変化率がほとんど決定されていないことによる。しかしながら絶対値にはこのような不確かさは残るものの、パイロライト組成における相変化に伴う地震波速度・密度の変化の起こる深さや変化の特徴について、観測データに基くこれらの

プロファイルの変化と比較することはモデルを評価する重要な基準となろう。なお観測に基づく地震波速度の分布に関しては実体波・表面波の解析から比較的精度良く決定されているが、密度の分布の計算の際には原理的に一定の仮定を置かざるをえず（例えば PREM においては上部マントルの密度変化に対して Birch の関係 $\rho = a + bV_p$ を仮定している）、絶対値に不確かさが伴う。これは上記のように鉱物物性の実験データに基づいて計算されるマントル物質中の地震波速度・密度のそれぞれの現在の決定精度とは、逆の関係にあることにも注意をする必要がある。なお Fig. 6 では、ARC-TR の V_p 分布と、パイロライト中の相転移に伴う密度変化が示されている。前述した地震波速度分布モデルのそれぞれの特性に応じて、速度・密度の絶対値は Fig. 5 で PREM と比較し、これらの深さ方向の変化の特徴については Fig. 6 のように ARC-TR と比較するのが適当であろう。

Fig. 5 および Fig. 6 に示された PREM および ARC-TR と、パイロライト組成に対して得られた地震波速度・密度のプロファイルの比較により、以下のようなことが結論づけられよう。第一に V_p , V_s , および ρ のいずれに対しても、両者の値は誤差の範囲で一致する事がわかる。第二に 400 km および 670 km 不連続はパイロライト中のかんらん石のそれぞれかんらん石→変形スピネル、およびスピネル→ペロフスカイト+マグネシオウスタイト転移に深さ・シャープさ共に良く対応する。一方特に Fig. 6 に示されるように、400 km~670 km のマントル遷移層における地震波速度・密度の比較的急な増加は 1) 400 km~480 km における輝石→メージャライト転移の効率の良い進行、2) 500 km~550 km における変形スピネル→スピネル転移、および 3) 580 km~670 km でのメージャライトの一部の CaSiO_3 ペロフスカイトへの転移により説明できる。ARC-TR にみられる 500 km 付近の比較的小さな速度・密度の急増は 2) の相転移に起因しているとみなせよう。さらに 800 km 近くまで認められる速度・密度変化の若干の異常は、メージャライトの MgSiO_3 成分に富んだペロフスカイトへの相転移の進行に伴うものと理解できる。またこの付近の圧力下で期待される Al に富んだ未同定相の出現もこの異常に寄与する可能性があるが、今のところこの相に関しては前述したように不明な点が残されている。この点に関しては緊急に解明されるべき課題であるが、地震波速度・密度の下部マントル中での変化は一定して

いることから、800 km 以深ではマントル構成物質中における重要な相転移は期待できないであろう。一方 400 km 以浅の上部マントルに対してもパイロライト組成中には主要な相転移は認められず、PREM 等における単調な変化と調和的である。

6. マントルの化学組成

前節のテストの結果から、パイロライトはマントルの構成物質として合格点をつけることができよう。つぎに、マントルがエクロジャイト的物質でできているとする説（例えば Anderson¹⁰⁾）について検討してみる。エクロジャイト中の相転移は、Table 1 に示した玄武岩 (MORB) 組成に対する実験結果 (Fig. 4(b)) で示される。これに伴う密度変化を、Fig. 6 においてパイロライトに対する密度変化および ARC-TR モデルと比較する。Fig. 5 と Fig. 6 から明らかなように、このエクロジャイトモデルには次のような重大な難点がある。(1)大部分の深さで PREM よりかなり大きな密度の絶対値を示す、(2) 400 km および 670 km においてははっきりした不連続を与えない、(3) 450 km~600 km 付近のマントル遷移層における急勾配あるいは ARC-TR にみられるような 550 km 付近の若干の不連続を説明できない。このような点から、マントルが主にエクロジャイト的物質でできているとする考えは適当でないと判断されよう。

最近 Anderson & Bass¹¹⁾ により、上記のエクロジャイトモデルに若干の修正を加えた“ピクロジャイトモデル”なるものが提案されている。ピクロジャイトとは picritic eclogite に由来する仮想的岩石であり、ほぼエクロジャイトとパイロライトの中間的組成をもつとみなすことができる。Anderson & Bass¹⁰⁾ は 400 km~670 km のマントル遷移層がこのような組成の物質でできていると主張している。この説の妥当性については、現段階では前節に示したような方法で検討することは以下のような理由で困難である。即ち、ピクロジャイトは基本的にはパイロライトと同様な鉱物からなり、単にこれらの構成鉱物の割合が違うだけであるとみなすことができよう。したがって定性的にはピクロジャイトにおいても、Fig. 5 および Fig. 6 で示されるパイロライト中での地震波速度・密度の変化と同様な変化が期待され、各鉱物高圧相に対する弾性定数の温度・圧力依存性が不確かな現在、両者の差を定量的に見積もることは不可能であるといえる。しかしながら、このように化学組成の変化と主要相変

化が起こる深さが一致することについて説得力のある説明は難かしく、より単純なパイロライトあるいはかんらん岩的な上部マントル・マントル遷移層モデルの方が受け入れやすい。

下部マントルの組成に関しては、二つの説が対立している。一つは Ringwood により唱えられているパイロライト組成であり、他方はより SiO_2 に富んだ輝石に近いストイキオメトリーを想定している（例えば Liu³⁶⁾）。前者はもともと C1 コンドライトに比べ小さな Si/Mg を、一方後者は C1 的な Si/Mg を始源マントルの組成に対して仮定している (Table 1)。今回の方法により両者のどちらが適当かを判断することは、Fig. 5 に示された不確かさを考慮するとほぼ絶望的であるといえよう。一方 Poirier³⁰⁾ はマントル中でのポアソン比 (ν) およびサイミックパラメーター (ϕ) の分布から、これらのモデルが適切であるためには MgSiO_3 ペロフスカイトの剛性率 (μ) が 160~170 GPa の範囲になければならないと予測した。ところが最近のブリルアン散乱法による測定結果によれば、これよりかなり高い値が報告されている (Table 3)。従ってこれら 2 つのモデルが妥当であるためには、ペロフスカイトの剛性率の温度或いは圧力微分がかなり異常な値をとると予測することができよう。他方で、これらのモデルの良否を判断する際に MgSiO_3 ペロフスカイトの熱膨張率が重要なパラメーターであると指摘されたが (Jackson²⁹⁾、最近の測定結果に基づく検討によれば、下部マントルにおいてもパイロライト組成の方がより PREM と調和的であるという結論が得られている (Chopelas & Boehler³⁷⁾)。

7. おわりに

以上に述べたように、最近の高圧下での相平衡実験および鉱物物性のデータに基づき、パイロライト的な組成における相変化が上部マントルおよびマントル遷移層での地震波速度や密度の変化を良く説明できることが明らかになった。この組成が地震学的データと独立に岩石学・地球化学的考察に基づいて提案されたことを考慮すると、この一致は偶然ではなく、パイロライトが少なくとも第一次近似的にはマントル上部の組成を正しく表していることによると結論できよう。しかしながら、下部マントルの組成については現在の鉱物物性データから明確な制約を与えることは困難である。このためにはこれらのパラメーターの精度良い決定、とりわけ高圧相の剛性率の温度・圧力依存性の測

定技術の開発とこれらの系統的な測定が急務である。また、下部マントル上部の条件下 (25~30 GPa) での相平衡実験に基づくマントル物質の相変化の実体の解明も重要な課題であろう。

下部マントルの化学組成に対して最近 Kato et al.³⁸⁾ により新たな観点からの実験的制約が与えられた。彼等は REE 等の微量元素の高圧相とケイ酸塩融体間の分配挙動の測定に基づき、メジャライトや MgSiO_3 ペロフスカイトの分別に伴う Si に富んだ下部マントルの形成 (Ohtani³⁹⁾) は、上部マントルの地球化学的性質と矛盾すると結論している。この論文については実験の精度や結果の解釈について疑問も出されているが (Walker and Agee⁴⁰⁾)、このような地球化学的制約もマントルの組成を検討する上で重要な視点であることは間違いない。その他、電気伝導度などの他の物性の高圧下での測定により (例えば Omura et al.⁴¹⁾)、マントルを構成する物質について更に何等かの制約を与えることができよう。

ここに述べた以上のような課題は、現在の実験技術のレベルから考えて極めて近い将来に達成可能であると考えられる。従って 1990 年代にはこのような高圧下での鉱物物性の測定を通じて、下部マントルを含めたマントル全体の物質構成・化学組成が明らかにされるであろう。またこのような地球の物質科学的研究に基礎をおき地球内部のダイナミクスや分化過程、さらには地球以外の天体の内部の様子を推定することも可能になるであろう。

本論文を書くにあたり、伊藤英司助教授 (岡山大学) に最近の高圧実験結果等についてご教示いただいた。また本研究の一部は文部省科学研究費 (課題番号 63540638 : 01303005) による。本論文の内容の一部は鉱物科学若手の会 (YMO) および文部省科学研究費・総合研究 (A) の会合において講演させていただいた。それぞれの代表者の土山明博士 (京都大学) および武田弘教授 (東京大学)、また関係諸氏のご討論・ご援助に感謝致します。

文 献

- 1) Ringwood, A. E. & Major, A.: Phys. Earth Planet. Inter., **3**, 89-108 (1970).
- 2) Kawada, K.: PhD thesis, Univ. of Tokyo, 187 pp (1977).
- 3) Katsura, T. & Ito, E.: J. Geophys. Res., **94**, 15663-15670 (1989).
- 4) Ito, E. & Takahashi, E.: J. Geophys. Res., **94**,

- 10637-10646(1989).
- 5) Kato, T. & Kumazawa, M.: *Nature*, **316**, 803-805(1985).
 - 6) Sawamoto, H.: in *High Press. Res. Mineral Phys.*, ed. by Manghnani, M.H. & Syono, Y., Terra Publ., Tokyo, pp. 251-260(1987).
 - 7) Akaogi, M., Navrotsky, A., Yagi, T. & Akimoto, S.: in *High Press. Res. Mineral Phys.*, ed. by Manghnani, M.H. & Syono, Y., Terra Publ., Tokyo, pp. 251-260(1987).
 - 8) Irifune, T. & Ringwood, A.E.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **86**, 365-376(1987).
 - 9) Irifune, T., Susaki, J., Yagi, T. & Sawamoto, H.: *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 187-190(1989).
 - 10) Anderson, D.L.: *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 433-436(1979).
 - 11) Anderson, D.L. & Bass, J.D.: *Nature*, **320**, 321-328(1986).
 - 12) Ito, E. & Takahashi, E.: in *High Press. Res. Mineral Phys.*, ed. by Manghnani, M.H. & Syono, Y., Terra Publ., Tokyo, pp. 221-229(1987).
 - 13) Irifune, T. & Ringwood, A.E.: in *High Press. Res. Mineral Phys.*, ed. by Manghnani, M.H. & Syono, Y., Terra Publ., Tokyo, pp. 231-242(1987).
 - 14) Liu, L.-G.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **23**, 262-267(1980).
 - 15) Madon, M., Castex, J. & Peyronneau, J.: *Nature*, **342**, 422-425(1989).
 - 16) MacSkimin, H.J.: in *Phys. Acoustics*, ed. by Mason, W.P., Academic Press, N.Y. pp. 272-334(1976).
 - 17) Ohno, I.: *J. Phys. Earth*, **24**, 355-379(1976).
 - 18) Weidner, D.J., Swyler, K. & Carleton, H.R.: *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 189-192(1975).
 - 19) Rigden, S.M., Jackson, I., Niesler, H. & Ringwood, A.E.: *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 605-608(1988).
 - 20) Yoneda, A.: *J. Phys. Earth* (in press).
 - 21) Fujisawa, H.: *EOS Trans. AGU*, **68**, 409(1987).
 - 22) Suzuki, I., Ohtani, E. & Kumazawa, M.: *J. Phys. Earth*, **27**, 53-61(1979).
 - 23) Knittle, E., Jeanloz, R. & Smith, G.L.: *Nature*, **319**, 214-216(1986).
 - 24) Ross, N.L. & Hazen, P.M.: *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 415-420(1989).
 - 25) Irifune, T.: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **45**, 324-336(1987).
 - 26) Dziewonsky, A.M. & Anderson, D.L.: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **25**, 297-356(1981).
 - 27) Fukao, Y.: in *High Press. Res.: Appl. in Geophys.*, ed. by Manghnani, M.H. & Akimoto, S., Academic Press, N.Y., pp. 151-161(1977).
 - 28) Nakanishi, I.: *Geophys. J.*, **93**, 335-346(1988).
 - 29) Jackson, I.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **62**, 91-103(1983).
 - 30) Poirier, J.P.: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **46**, 357-368(1987).
 - 31) Lees, A.C., Bukowinski, M.S.T. & Jeanloz, R.: *J. Geophys. Res.*, **88**, 8145-8159(1983).
 - 32) Brown, J.M. & Shankland, T.J.: *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, **66**, 579-596(1981).
 - 33) Ito, E. & Katsura, T.: *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 425-428(1989).
 - 34) Anderson, O.L.: *J. Geophys. Res.*, **72**, 3661-3668(1967).
 - 35) Watt, J.P., Davies, G.F. & O'Connell, R.J.: *Rev. Geophys. Space Phys.*, **14**, 541-563(1976).
 - 36) Liu, L.-G.: *Geochem. J.*, **16**, 287-310(1982).
 - 37) Chopelas, A. & Boehler, R.: *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 1347-1350(1989).
 - 38) Kato, T., Ringwood, A.E. & Irifune, T.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 123-145(1988).
 - 39) Ohtani, E.: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **38**, 70-80(1985).
 - 40) Walker, D. & Agee, C.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **96**, 49-60(1989).
 - 41) Omura, K., Kurita, K. & Kumazawa, M.: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **57**, 291-303(1989).
 - 42) Sun, S.-S.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **16**, 179-192(1982).
 - 43) Hutchison, R.: *Nature*, **250**, 556-568(1974).
 - 44) Ganapathy, R. & Anders, E.: *Proc. Lunar Sci. Conf.*, **5**, 1181-1206(1974).
 - 45) Irifune, T., Sekine, T., Ringwood, A.E. & Hibberson, W.O.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **77**, 245-256(1986).
 - 46) Akaogi, M., Ito, E. & Navrotsky, A.: *J. Geophys. Res.*, **94**, 15671-15685(1989).
 - 47) Ito, E. & Yamada, H.: in *High Press. Res. in Geophys.*, ed. by Akimoto, S. & Manghnani, M.H., Academic Publ., Tokyo, pp. 405-419(1982).
 - 48) Sekine, T. & Ringwood, A.E.: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **41**, 240-248(1986).
 - 49) Yagi, T., Kusanagi, S., Tsuchida, Y. & Fukai, Y.: *Proc. Japan Acad.*, **65**, Ser. B(1989).
 - 50) Mao, H.K., Chen, L.C., Hemley, R.J., Jephcoat, A.P., Wu, Y. & Bassett, W.A.: *J. Geophys. Res.* (in press).
 - 51) Tarrida, M. & Richet, P.: *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 1351-1354(1989).
 - 52) Yageneh-Haeri, A., Weidner, D.J. & Ito, E.: in *Perovskite: Structure of Great Interest to Geophys. Mater. Sci.*, ed. by Navrotsky A. & Weidner, D.J., AGU, Washington, D.C., pp. 13-25(1989).
 - 53) Sumino, Y., Anderson, O.L. & Suzuki, I.: *Phys. Chem. Minerals*, **9**, 38-47(1983).
 - 54) Akaogi, M. & Akimoto, S.: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **15**, 90-106(1977).