含水高压相の地球深部における重要性

入船 徹男*

Significance of Dense Hydrous Magnesium Silicates in Deep Mantle Processes.

Tetsuo IRIFUNE*

Abstract: The author reviews some aspects of the role of dense hydrous magnesium silicates (DHMSs) in conjunction with the compositions and the dynamic processes of the mantle and subducting slabs. Petrological observations suggest the presence of only a small amount of water (< 1000 ppm), which is mostly accommodated in pyroxenes, in the upper mantle. At depths of the mantle transition region, modified spinel is the major host of water, and thus none of the DHMSs are likely to be predominant over the depth interval of the average upper mantle - mantle transition region. One important aspect of the effect of water in this region is that a small amount of water may seriously affect the sharpness of 410-km seismic discontinuity, as suggested on both thermodynamical and experimental grounds. On the other hand, major hydrous minerals that constitute the upper parts of the subducting slabs, such as serpentine, would transform to form high-pressure phase assemblages including some DHMSs. This may provide a certain amount of water deep into the mantle if the temperatures of these slabs are substantially cooler than the surrounding mantle, which should have important implications for the dynamic processes of the deep mantle.

1. はじめに

近年数多くの高压型含水マグネシウム珪酸塩(Dense Hydrous Magnesium Silicate, DHMS)が合成されている。これらの DHMS の相関係は高温高压実験により研究されるとともに、その結晶構造や弾性的性質も明らかにされつつある。DHMS の例として3.65Å相, 10Å相, phase A - F, super hydrous B, hydrous β等があげられる。しかしこれらのうちいくつかは現在に至るまで化学組成や結晶構造, また安定領域が不明であり, さらにはその存在自体疑問視されているものもある。

これまでに報告されているDHMSの結晶化学的特徴は工藤により総括されており, ここではその詳細については立ち入らない。DHMSに関連した相関係については赤荻, 神崎, 井上, 大谷等我が国の鉱物学関係の研究者が重要な貢献をしている。筆者らはマントル物質や沈み込んだスラブ中の相転移について系統的な実験的研究をすすめてきたが, その一環として最近このようなDHMSにも関わるようになった。拙著では, 地球深部の構造や化学組成・動的諸過程との関連で我々が取り組んでいる研究の枠内で, このようなDHMSがどのような重要性を

もつかについて述べる。したがって必ずしも包括的な内容ではないが, 鉱物学と地球物理学の接点における研究の一例とご理解いただければ幸いである。

なお, 地球深部の“水”と一口にいっても結晶構造を構成するOH基から, 結晶水, 流体包有物等色々な形態があるが, 一般にこれらを包括して“水”と称することが多い。ここでもこのような慣例に従い, “水の量”としてはH₂Oに換算したときの重量パーセント(あるいはppm)で表現する。

2. マントル深部の水

地球深部の水の量については, 必ずしも定量的に制約されていない。炭素質コンドライトのある種のもの(CI), 地球の始源物質を考えるうえで重要な情報を与えてくれる。この種のコンドライトには20 wt%程度の水が含まれていることもあるが, 元素の揮発性を考慮するとこれほど多くの水が地球の集積段階で地球内部に取り込まれたとは考えにくい。宇宙・地球化学的に妥当だと考えられている不均質集積モデルにおいても, 結果的に推定されるマントル中の水の存在量の見積もりは40 ppm から1000 ppmまでと大きく食い違っている²⁾(ただし, これらの見積もりではかなりの水が集積時の脱水により失われると仮定されている)。この種の見積もりとしてはRingwoodによる1000 ppmが最大であり, そこでは3 wt%程度の水を含む始源物質の集積が仮定されてい

1996年7月26日受理

* 愛媛大学理学部生物地球圏科学科

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

Table 1 Some examples of the water concentrations in major minerals in lherzolite xenoliths (modified from Table 2 of Bell and Rossman⁶⁾)

Sample	Rock type	H ₂ O concentrations (ppm)				
		Ol	Opx	Cpx	Gt	Whole rock
KBH-1	Sp lherzolite	3	186	530	-	105
KBH-9	Sp lherzolite	3	180	490	-	100
WKR	Sp lherzolite	<1	50	150	-	28
KOH-29	Gt lherzolite	10	180	370	<5	70
JG1738	Gt lherzolite	55	400	600	7	175
PMR-50	Gt lherzolite	17	210	500	15	80

る²⁾。一方Liu³⁾は、地球表層部に形成されるであろうマグマオーシャンの効果を考慮し、現在のマントル中には2500 ppm程度の水が存在すると見積もっている。ちなみに現在の海洋と地殻中の水の総和は 2×10^{24} g程度であり、マントルの質量(4×10^{27} g)を考慮すると、この程度の水がマントル中にあるとすると平均500 ppm程度になる。Liuの見積もりはこの5倍に相当する。

水の存在は珪酸塩の融点を大きく下げることが知られており、含水条件下でのマントル構成物質の融解実験はマントル中の水の存在量の上限についての情報を与えてくれる。上部マントル下部からマントル遷移層に相当する条件下での含水系の(特に少量の水を含む)実験は、あまりおこなわれていない。しかし、従来得られている含水系の実験結果(例えばGasparik⁴⁾, Inoue⁵⁾)とマントル中の温度分布を総合すると、マントル深部に数パーセントに及ぶ水が存在することは考えにくい。

上部マントルに存在する水の量は、マントル由来のかんらん岩捕獲岩中の水の量により推定可能である。Table 1に示すように赤外分光分析による結果によれば⁶⁾、このようなかんらん岩中には数10 ppm - 200 ppm程度の水が含まれるのが一般的である。水のホストとしては、輝石特に単斜輝石には数100 ppm - 1000 ppm近く存在し、かんらん石には数10 ppm程度、またざくろ石にはほとんど水は取り込まれないようである。ただし、これらのマントル鉱物中に存在する水の量に対する圧力効果についてはあまりよくわかっておらず、これがマントル深部では大きく変化する可能性もある。

一方で玄武岩(MORB)に含まれている水の量から、メルトと残留固相間の水の分配係数(0.01程度)を用いて、玄武岩質マグマが由来するマントル中の水の量の推定も試みられている。結果はMORBのタイプにより異なるが、より枯渇した(depleted)マントルで数10ppm程度、枯渇度の低い(undepletedまたはfertile)マントルでは200 - 500 ppm程度という値が得られている⁶⁾。

以上の点を総合すると、地球の上部マントルには最大500 ppm程度の、またLiu³⁾のマントル全体に対する見積もりを採用すると、マントル遷移層と下部マントルには数1000 ppmにおよぶ水が存在する可能性がある。勿論この見積もりは平均的な値であって、マントル中に均一に水が分布しているとは考え難い。特に海洋リソスフィアの沈み込みにともなう水の輸送は、沈み込み帯周辺でこれをはるかに上回る量の水を周囲のマントルにもたらす可能性がある。

3. 高压型含水マグネシウム珪酸塩(DHMS)

これまでに報告されているDHMSの化学組成をFig. 1とTable 2に示した。またTable 2には、それらの密度についてもまとめている。DHMSのうち、3.65Åおよび10

Fig. 1 Chemical compositions of DHMSs and related magnesian silicates plotted in the H₂O-MgO-SiO₂ diagram. 10Å=10Å phase, A=phase A, B=phase B, ShyB=superhydrous B, AnhB=anhydrous B, D=phase D, E=phase E, F=phase F, Br=brucite, Ser=serpentine, Ta=talc, Fo=forsterite, Hyd-β=hydrous modified spinel, En=enstatite.

Table 2 Characteristics of DHMSs

Phase	Composition	Density (g/cm ³)	Reference
3.65 Å		-	9)
10Å	Mg ₃ Si ₄ H ₆ O ₁₄	2.65	8)
phase A	Mg ₇ Si ₂ H ₆ O ₁₄	2.96	8), 11)
phase B	Mg ₁₂ Si ₄ H ₂ O ₂₁	3.37	12), 13)
superhydrous B*	Mg ₁₀ Si ₃ H ₄ O ₂₁	3.21	14), 16), 17)
phase D	Mg ₂ Si ₃ H ₄ O ₁₀ **	-	3), 43)
phase E	Mg _{2.1} Si _{1.1} H _{3.4} O ₆ **	2.82	21)
phase F	Mg _{3.4} Si _{5.5} H _{7.2} O ₁₈ **	2.83	22)

*, may be identical to phase C¹⁰⁾ according to Kanzaki¹⁴⁾.

**, chemical compositions of these phases vary significantly with different samples.

Phases D and F are also probably identical, though there is some discrepancy in their X-ray powder diffraction data.

-, unknown

Å相については特に不明の点が多い。後者はSclar et al.⁷⁾によりはじめて合成され、500°C程度の比較的低温で10 GPa程度の圧力まで安定であることがわかっている。化学組成はYamamoto and Akimoto⁸⁾により $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{H}_6\text{O}_{14}$ と決定されたが、水の含有量については必ずしも明確でない。また、構造についても決定的な解析はおこなわれていない。3.65Å相にいたっては、Rice et al.⁹⁾に簡単な報告があるのみであり、その真偽の程さえはっきりしない。

phase A, B, CはRingwood and Major¹⁰⁾により合成されたが、化学組成も結晶構造も未知の相としてX線回折パターンのみが報告された。phase Aの化学組成はYamamoto and Akimoto⁸⁾により、また結晶構造はHoriuchi et al.¹¹⁾により明らかにされた。phase Bの化学組成はAkimoto and Akaogi¹²⁾により検討されたが、最終的な化学組成と結晶構造はFinger et al.¹³⁾により与えられた。phase Cに関しては、不明の点が多かったが、最近Kanzaki¹⁴⁾はsuperhydrous B相の粉末X線回折パターンを計算し、これがRingwood and Major¹⁰⁾の報告しているphase Cのパターンに良く合致することを明らかにした。従ってphase Cはsuperhydrous Bと同一物である可能性が強く、逆に混乱を避けるためにはsuperhydrous Bをphase Cと称すべきかも知れない。なお、superhydrous BはGasparik¹⁵⁾により最初に合成され、Pacalo and Parise¹⁶⁾やKudoh et al.¹⁷⁾により結晶構造が明かにされている。

phase DはYamamoto and Akimoto⁸⁾により報告された。しかしこの相は後にコンドロライトの一種であることが明かになった(Yamamoto and Akimoto¹⁸⁾)。Liu¹⁹⁾は蛇紋石の相転移実験をおこない、22 GPa, 1000°Cの条件で未知の相を報告し、これをphase Dと再定義した。彼はX線回折実験結果に基づき、蛇紋石がこの条件ではphase Dと MgO に分解するとし、phase Dの化学組成として MgSiH_2O_4 を提案した。

phase Eとphase FはKanzaki²⁰⁾により初めて合成された。phase Eはその後Kudoh et al.²¹⁾により結晶構造が明かにされるとともに、化学組成についても検討された。この結果によると、この相の水の含有量は試料によって大きく異なるとされている。また、phase FについてもKudoh et al.²²⁾により構造が決定された。この結果、この相の構造はsuperhydrous Bと極めてよく似ていると報告されている。また、この相もphase Eと同様に一定したストイキオメトリをもたず、 Mg/Si 比および水の含有量が合成条件によって異なるようである(例えばOhtani et al.²³⁾)。

近年、Smyth²⁴⁾により3.3 wt%程度の水が Mg_2SiO_4 変型スピネル構造に存在する(hydrous β)可能性が検討された。Gasparik⁴⁾やInoue⁵⁾は、EPMA分析の酸化物トータル

の欠損から数wt%程度の水が変型スピネル中に存在すると推定した。さらに最近Inoue et al.²⁵⁾は、2次イオン質量分析計を用いた定量分析を試み、変型スピネル中にSmythの予想どおり約3 wt%程度の水が存在するのを確認した。また、 Mg_2SiO_4 スピネル相中にも、かなりの水が含まれる可能性が強いようである(井上、私信)。これらのかんらん石の高圧相はマントル遷移層における主要な鉱物であり、この深さ領域での地球内部の水の主要なホストであると考えられる。

4. 410 km地震学的不連続面と含水変型スピネル相

地球マントル中の主要な地震学的不連続面である410 kmおよび660 km不連続面は、それぞれマントルの主要構成鉱物であるかんらん石の変型スピネル構造への相転移、およびスピネル構造から MgSiO_3 ペロフスカイト+マグネシオウスタイトへの分解により解釈されてきた。実際、高温高圧下での実験結果(Katsura and Ito²⁶⁾; Ito and Katsura²⁷⁾)は、これらの相転移がほぼそれぞれの深さに対応する約13 GPaおよび24 GPaの圧力で起こることを明らかにした。

また、地震学的にみた2つの不連続面のシャープさも、これらの実験結果とよく一致するとされてきた(例えばNakanishi²⁸⁾)。従来410 km不連続面はあまりシャープでなく、地震波速度の変化は10 km程度以上の深さに対応する幅で起こるとされていた。一方660 km不連続面の方は一般に非常にシャープで、数km程度以内の領域で物性の不連続が生じるとされてきた。実験によればマントルオリビンの組成(Fo_{99})における相転移は、オリビン→変型スピネル転移が0.5 - 1 GPa程度、またスピネル構造から MgSiO_3 ペロフスカイト+マグネシオウスタイトへの分解は0.15 GPa程度以下に対応する圧力幅で完了する。これらはそれぞれおよそ15 - 30 kmおよび5 km程度の深さの変化に対応しており、両不連続面に対して従来地震学的に評価されてきたシャープさも一致する。

ところが最近Bentz & Vidale²⁹⁾は、PKPPKP波(核を通過して地球の裏側で反射されたP波)の先駆波の解析に基づき、インド洋の下方において410 km不連続面が660 kmに匹敵するほどシャープであることを示した。その後も異なった地震波を用いて、Table 3にまとめてあるように他の地域においても同様の結論が得られている(例えばYamazaki and Hirahara³⁰⁾; Vidale et al.³¹⁾; Neele³²⁾)。これらの結果はこの不連続面の性質が、従来のオリビン→変型スピネル転移に関する実験結果と必ずしも調和的ではないことを意味する。即ちBentz & Vidale²⁹⁾によれば410

Fig. 2 Parts of the phase relations in the system Mg_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 at 1500°C (modified from Wood³⁷⁾). The phase boundaries between olivine (α) and modified spinel (β) phases are suggested to change dramatically when a small amount (500 ppm) of water is incorporated in the system. As a result, the pressure interval of the $\alpha+\beta$ region at a fixed composition expands substantially, as compared to those under anhydrous conditions.

km不連続面の幅は深さ4 km程度とされており、これは圧力にして0.1 - 0.2 GPa程度に対応するが、上記のようにマントルオリビンの変型スピネル転移幅は0.5 - 1 GPa程度とこれよりはるかに大きい。

このような410 km地震学的不連続面の観測と実験結果の矛盾を解消するために、いくつかの可能性が考えられる。例えば1) Katsura and Ito²⁶⁾の実験結果そのものへの疑義、2) 410 km不連続が化学組成の変化をとまなう可能性(例えばAnderson³³⁾)、3) 多成分系の元素分配を考慮する必要性³⁴⁾、4) かんらん石の相転移のカイネティクスを考慮したときに予想される変型スピネルへの急激な相転移³⁵⁾、5) マントル遷移層最上部におけるメルト層の存在の可能性³⁶⁾等が提案されている。ここではこれらの詳細については触れないが、さらに最近Wood³⁷⁾により微量の水の存在がこの問題に重要な関連があるとする考えが提起され注目を集めている。

Woodによれば、オリビンと変型スピネル間の水の分配が1:10程度であると仮定し H_2O - Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 多成分系の相平衡を考慮すると、この系におけるオリビンと変型スピネルの安定領域はわずかな水の存在により大きく変化する。例えばマントルオリビン(Fo_{89})中に500 ppm程度の水が存在するとすると、オリビンと変型スピネル

Fig. 3 A pressure - temperature phase diagram for mantle olivine with a composition of $(\text{Mg}_{0.89}, \text{Fe}_{0.11})_2\text{SiO}_4$ (Mizobuchi and Irifune, unpublished data). At a temperature close to those of 410 km depth in the mantle (1400°C), the pressure interval for the $\alpha+\beta$ region is defined as large as 0.8 GPa, which is in harmony with the phase diagram proposed by Katsura and Ito²⁶⁾.

相の共存領域の圧力幅は約1 GPaと無水の場合に比べて大きく広がる。実験試料から吸着水を完全に除去することは難しく、したがってKatsura and Ito²⁶⁾の実験結果はこのような含水条件下での結果とみなすべきだとするのがWoodの主張である(Fig.2)。

筆者らはKatsura and Ito²⁶⁾において、マントルオリビン組成におけるオリビン→変型スピネル転移幅が実験的に必ずしも十分に制約されていないことを考慮し、この幅を実験的により詳しく決定する試みをおこなった。この結果、Fig.3に示すように深さ410 kmにおいて想定される温度(約 1400°C)では、この幅が0.8 GPa程度と決定された。試料中の温度勾配を利用した圧力幅の見積もりにおいても0.6 - 1 GPaと同様の結果が得られ、Katsura and Itoの結果の正しさが裏づけられた。

そこで現在Wood³⁷⁾の指摘を検証するために、東京工業大学本研究室のSIMSを利用し合成試料中の水の定量を試みている。現段階ではまだ予察の結果しか得られていないが、通常の高温高压実験で用いられる試料構成では、試料中に数1000 ppmレベルの水の存在が確認された。また、圧力媒体や試料の吸着水を除去し試料をカプセル中に密封するなど、可能な限り無水の条件での実験を試みても、数100 ppm - 1000 ppmレベルの水は除去が困難であることが明らかになった。この結果はWoodの考えと調和的である。すなわち現在実験的に得られている

Table 3 Locations under which the 410-km seismic discontinuity has been claimed to be very sharp (< 10 km).

Location	Method	Reference
Indian ocean	PKP ₄₁₀ PKP	29), 44)
Fiji-Tonga	S-to-P conversion	30)
North western United States	P ₄₁₀ P	31)
Gulf of California	P ₄₁₀ P	32)

オリビン変型スピネル転移圧力幅は、水の影響により無水条件下のそれより過大に見積もられている可能性は十分あると思われる。

410 km不連続面がシャープであると報告されているのは、現在のところ2・3の地域に限られているが、それらの地域に地球科学的に特に共通点があるとは認められない(Table 3)。しかしながら微量の水が上記のような効果を与えるとすれば、このような領域では無水状態に近い可能性がある。このような可能性をより詳しく検討するためには、地球規模での不連続面のシャープさのマッピングが望まれるところである。

5. 蛇紋石のアモルファス化と深発地震

蛇紋石はかんらん岩の変質により生じるが、沈み込むスラブを構成する海洋リソスフィアにおいて最も重要な含水鉱物の1つであると考えられる。また、従来からこれが海洋地殻の主要な鉱物であるとする考えもあるが、最近特に比較的若いスラブにおいて蛇紋石が海洋地殻のかなりの部分を占める可能性が指摘されている(例えばCannat et al.³⁸⁾)。したがって、特に海水の作用のおよぶスラブの上部においては、蛇紋石がその重要な構成鉱物として存在する可能性は高い。

Meade and Jeanloz³⁹⁾や Meade et al.⁴⁰⁾はダイヤモンドアンビル装置を用いて、蛇紋石の相変化を高圧下でのX線回折およびラマン散乱法により観察した。この結果蛇紋石が室温下で圧力10 - 22 GPaの領域で徐々にアモルファス化することを見出した。また、ダイヤモンドアンビル装置を用いて蛇紋石を高温高圧状態にしたとき、同時にアコースティックエミッション(AE)の発生を確認し、これがアモルファス化にともなうものと結論づけた。このような一連の実験結果に基づき、彼等は深発地震発生のメカニズムとして蛇紋石のアモルファス化説を唱えた。深発地震のメカニズムはよく理解されておらず、この説は有力な考えの一つとして地震学者らに注目された。

筆者らはこの考えに疑問をもち、アモルファス化の実態をさらに詳しく実験的に明らかにするため、多アンビル装置と放射光X線を利用して高温高圧下での蛇紋石の相変化を観察した⁴¹⁾。この結果の一例をFig.4に示す。Meadeらの実験結果と異なり、我々の実験では約28

Fig. 4 Examples of the X-ray diffraction pattern for serpentine at high pressure and high temperature. Virtually no changes in the patterns were observed upon compression at room temperature ((a) and (b)), while serpentine amorphized with increasing temperature at about 300°C under pressure (c). At temperatures above about 400°C, rapid crystallization of high pressure phases were observed ((d) and (e)). The final product observed at 19.5 GPa, and at 1050°C in this particular run was spinel form of Mg_2SiO_4 (γ) plus stishovite (St). S=serpentine (antigorite), D=phase D, Au=a powder of Au used for pressure measurements, *=Characteristic X-ray lines for Au.

GPaまでの加圧をおこなっても室温下では蛇紋石のアモルファス化は確認されなかった(Fig.4 (a), (b)). ところがプレスの荷重を一定に保ち温度を上昇させたところ、300°C前後の温度で蛇紋石の回折ピークは消失し、アモ

ルファス化が観察された(Fig.4 (c)). さらに昇温を続けると400°C程度の温度で新たな回折ピークが出現し、アモルファス相からの急激な結晶化が認められた(Fig.4 (d), (e)).

本実験結果とMeadeらの結果の相違は、一つには後者ではダイヤモンドアンビル装置を用いているため、より大きな差応力条件のもとでの実験であり、これが常温でのアモルファス化を促進した可能性がある。また、後者の実験時間が我々の実験に比べて長時間にわたっており、アモルファス化のカイネティクスが関連しているかもしれない。一方、回転対陰極型のX線源を用いたMeadeらの実験では、高压下での回折パターンのSN比の低下が顕著であり、これをアモルファス化と見誤った可能性もある。

これまでにおこなった蛇紋石のアモルファス化に関する実験条件と結果をFig.5に示す。アモルファス相からの高压相の結晶化は今回の一連の実験では約400°C程度で始まることが見いだされたが、反応速度を考慮するとスラブの沈み込みのような地質学的時間スケールではこの温度はさらに低くなると考えられる。すなわち、蛇紋石のアモルファス化の領域は図示された領域よりさらに低温側でのみ実現されることになる。Fig.5にはマントル中の地温勾配、および沈み込むスラブの上部10km程度の深さにおける温度の見積りも示されている。図から明らかなように、沈み込むスラブはその最低の温度の見積りを採用しても、このような蛇紋石のアモルファス化の温度領域よりかなり高温である。従って、このようなスラブ中では蛇紋石のアモルファス化は実現せず、これが深発地震の原因とはなり得ないと結論づけられる。

6. DHMS による地球深部への水の輸送

地球深部にはスラブに伴う含水鉱物の沈み込みにより、水がもたらされる可能性がある。このような鉱物の代表的なものとして蛇紋石や滑石、また角閃石、雲母等があげられる。スラブの最上部あるいはウエッジマントルに存在するこれらの含水鉱物の大部分は、深さ100 km程度までに脱水し島弧付近の火山活動を引き起こすとされる。しかしながらスラブ内部の温度はスラブの年齢等により大きく異なり、特に古く厚いスラブの上部付近ではマントル遷移層程度の深さでも500 - 600°C程度の低温にとどまっている可能性がある。したがって、このような低温条件も含めた含水鉱物の相関係を実験的に決定することは、マントル中での水の挙動を探るうえで重要である。

Fig. 5 A typical mantle geotherm (dashed line) and possible temperatures at the upper 10 km of the subducting slabs (shaded) as a function of depth. The region of the amorphization of serpentine observed by Irifune et al.⁴¹⁾ is marked by the arrow. Phase relations in serpentine (antigorite) are also shown on the basis of Ulmer and Trommsdorff⁴²⁾ and our recent experimental data (unpublished). W = water, L = liquid; other abbreviations are the same as used in Fig.1.

先に述べたように、スラブ中で最も重要であると考えられる含水鉱物の一つは蛇紋石である。しかし蛇紋石の特に5 GPaを越える高压下での相関係は、これまであまり研究がなされていない。Liu¹⁹⁾はダイヤモンドアンビル装置を用いて28 GPaまでの実験結果を報告しているが、温度の不確かさとともに相の同定をX線回折のみに頼っているため、信頼性の高い結果を得ているとは言い難い。特にこの研究以降にいくつかの新しいDHMSが報告されており、これらをX線回折法のみにより同定することは極めて困難である。

最近Ulmer and Trommsdorff⁴²⁾により、多アンビル装置を用いて約8 GPaまでの蛇紋石の相関係が報告された。この実験は500°C程度の低温領域もカバーしており、スラブ中での蛇紋石の挙動を探るうえでも重要なデータを提供している。Ulmer and Trommsdorff⁴²⁾によれば、蛇紋石は150 - 200 kmの深さでは500 - 600°C程度の温度で完全に脱水し、かんらん石と輝石(+H₂O)へと相変化する。この結果に基づき、彼等は蛇紋石の脱水が島弧付近の火山活動の成因に重要な関連があると結論づけている。また、さらに高压側の7 - 8 GPaの領域においては、この程度の温度でphase Aおよび10Å相等のDHMSが出現することを報告している。

一方、Gasparik⁴⁾, Kanzaki²⁰⁾, Inoue⁵⁾, Ohtani et al.²³⁾等により、10 GPaを越える圧力領域でのMgO-SiO₂-H₂O系

の相関係の実験的研究が多アンビル装置を用いておこなわれてきた。Ohtani et al.²³⁾は $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系における相関係を、約20 GPaまでの圧力条件まで報告している。それによると H_2O を約20 wt%含むこの組成においては、1000°C程度以下の温度においてphase A, phase E, phase F, superhydrous Bの4つのDHMSの存在が確認されるとともに、約20 GPa付近の1000°C以下の条件で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bruciteの出現が報告されている。

我々は天然および合成試料をもちい、蛇紋石の相関係を実験的に検討している。特に低温(< 800°C)領域での相の平衡を確認するために、10時間以上にもおよぶ長時間の実験をおこなうとともに、天然の蛇紋石と酸化物混合物の2種類の出発物質を用い、結果に相違がないかのチェックもおこなっている。これまで得られたほとんどの実験生成物において2種類の出発物質を用いた結果に差異はなく、間接的ではあるが我々の一連の実験では実験時間内に相平衡に達しているものと判断される。

蛇紋石の相関係について、これまで我々が得ている実験結果の一部をFig.5に示す。実験は現在も継続中で最終的なものではないが、Fig. 5からいくつかの重要な特徴をうかがうことができる。第一に8 GPaの低圧側での結果は、Ulmer and Trommsdorff⁴²⁾による報告と調和的であり、600°C程度の比較的低温側で蛇紋石は完全に脱水しかんらん石と輝石を生じる。これ以上の圧力では低温でphase Aを含む集合に相変化するが、Ulmer and Trommsdorffにより報告されている10Å相の存在は現在までの実験範囲では確認されていない。また、組成は大きく異なるが全体としての相関係はOhtani et al.²³⁾により報告されている結果とよく類似している。ただし、我々の研究ではphase Fの存在は確認されていない⁴³⁾。確かにphase Fとして報告されている相の化学組成とはほぼ同様の化学組成をもつ相の存在を確認しているが、X線回折パターンからはこの相はむしろLiu³⁾に報告されているphase Dに近く、Kudoh²²⁾により示されているphase Fの粉末X線回折パターンとは明らかに異なっている。この相の結晶構造についてはいまだに未解決であるが、Liuに従い、我々はこれをphase Dと称している。

我々の実験結果とUlmer and Trommsdorff⁴²⁾による結果にもとづくと、蛇紋石などによりマントル中にもたらされた水は、いくつかのDHMSとしてマントル深部に輸送される可能性がある。特に低温のスラブにおいては、蛇紋石中の水は10Å相、phase A, phase D, phase E, superhydrous B中に存在し、下部マントルに至る圧力条件まで、わずかな“自由水”しか周囲のマントルにもたらさないであろう。下部マントルに至ったスラブは一般に660 km

不連続面付近に停留し、周囲のマントルと熱的平衡に近づくと考えられる。この結果マントルの温度に近づいたスラブにおいて、DHMSの脱水により下部マントル上部では自由水が放出される可能性が強い。この領域で水がどのような存在形態をとるか不明の点が多いが、下部マントルの主要鉱物であるペロフスカイト相にとりこまれる可能性もある。この領域まで運ばれた水はマントル物質の弾性やレオロジー、また下部マントルで発生した上昇プリューム中でのマグマの発生等に重要な影響をおよぼすであろう。

以上のようなシナリオのすべての基礎として、含水鉱物の相関係を広範な温度圧力条件のもとで実験的に明かにすることは重要な課題である。特に先に述べたように多くのDHMSの安定領域は、あまり正確に決定されていない。加えていくつかのDHMSの結晶構造や化学組成等の実体も明らかにされておらず、またこれらの相の相互関係も不明の点が多い。さらに、歴史的経緯からDHMSの名称やその用いられかたについても若干の混乱が見られる。従ってこのようなDHMSに関する実験的研究を推進するためには、DHMSの命名を統一することによりこれらの再定義をおこない、研究者間のコンセンサスを得ることが必要だと思われる。

謝辞: 本研究の実験の多くは愛媛大学理学部生物地球圏科学科(地球科学系)において大学院生の黒田幸治、溝淵正和、宮下 穰、久保範典、一色麻衣子との共同でおこなわれたものである。また、実験をすすめるにあたり以下のかたがたには共同研究者としてご協力いただいた。八木健彦、船守展正、内田雄幸(東大物性研)、藤野清志、宮島延吉(北大理)、井上 徹(ニューヨーク州立大)、垓本尚義(東工大理)、下村 理、亀卦川卓美(高エネ研)、浦川 啓(岡山大理)。また、DHMS相の定義に関する記述部分はL.-G. Liu氏(台湾アカデミアシニカ)との議論に基づいている。これらの方々、およびシンポジウムでの発表の機会を与えていただいた村上 隆氏と原稿の査読をしていただいた工藤康弘氏に心からお礼申しあげる。尚、本研究の一部は文部省科学研究費(課題番号07454105)、日本学術振興会(日米科学協力事業共同研究)の援助によりおこなわれたものである。

文 献

- 1) 工藤康弘(1994): 含水高压珪酸塩相の結晶化学. 鉱物学雑誌, **23**, 105-109.
- 2) Thompson, A. B. (1992): Water in the Earth's upper mantle. *Nature*, **358**, 295-302.
- 3) Liu, L.-G. (1987): Effect of H_2O on the phase behavior of the forsterite-enstatite system at high pressures and tem-

- peratures and implications for the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **49**, 142-167.
- 4) Gasparik, T. (1993): The role of volatiles in the transition zone. *J. Geophys. Res.*, **98**, 4287-4299.
 - 5) Inoue, T. (1994): Effect of water on melting phase relations and melt compositions in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ up to 15 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85**, 237-263.
 - 6) Bell, D. R. and Rossman, G. R. (1992): Water in Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science*, **255**, 1391-1397.
 - 7) Sclar, C. B., Carrison, L. C. and Schwartz, C. M. (1965): High-pressure synthesis and stability of a new hydrogen-bearing layer silicate in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Am. Geophys. Union Trans.*, **46**, 184.
 - 8) Yamamoto, K. and Akimoto, S. (1974): High pressure and high temperature investigations in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *J. Solid. State Chem.*, **9**, 187-195.
 - 9) Rice, S. B., Benimoff, A. I. and Sclar, C. B. (1989): "3.65 Å phase" in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at pressures greater than 90 kbars: crystallochemical implications for mantle phases. *Abst. International Geol. Congress, Washington D. C.*, **2**, 694.
 - 10) Ringwood, A. E. and Major, A. (1967): High-pressure reconnaissance investigations in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgO-H}_2\text{O}$. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2**, 130-133.
 - 11) Horiuchi, H., Morimoto, N., Yamamoto, K. and Akimoto, S. (1979): Crystal structure of $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$, a new high-pressure structure type. *Am. Mineral.*, **64**, 593-598.
 - 12) Akaogi, M. and Akimoto, S. (1986): Infrared spectra of high-pressure hydrous silicates in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Phys. Chem. Minerals*, **13**, 161-164.
 - 13) Finger, L. W., Hazen, R. M. and Prewitt, C. T. (1991): Crystal structures of $\text{Mg}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2$ (phase B) and $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ (phase AnhB). *Am. Mineral.*, **76**, 1-7.
 - 14) Kanzaki, M. (1993): Calculated powder X-ray patterns of phase B, anhydrous B and superhydrous B: re-assessment of previous studies. *Mineral. J.*, **16**, 278-285.
 - 15) Gasparik, T. (1990): Phase relations in the transition zone. *J. Geophys. Res.*, **95**, 15751-15769.
 - 16) Pacalo, R. E. G. and Parise, J. B. (1992): Crystal structure of superhydrous B, a hydrous magnesium silicate synthesized at 1400°C and 20 GPa. *Am. Mineral.*, **77**, 681-684.
 - 17) Kudoh, Y., Nagase, T., Ohta, S., Sasaki, S., Kanzaki, M. and Tanaka M. (1994): Crystal structure and compressibility of superhydrous phase B, $\text{Mg}_{20}\text{Si}_6\text{H}_8\text{O}_{36}$. In: Schmidt, S. C., Shaner, J. W., Samara, G. A. and Ross, M. (eds.): *High Pressure Science and Technology*. *Am. Inst. Phys.*, pp. 469-472.
 - 18) Yamamoto, K. and Akimoto, S. (1977): The system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at high pressures and high temperatures - stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10 Å-phase. *Am. J. Sci.*, **277**, 288-312.
 - 19) Liu, L.-G. (1986): Phase transformations in serpentine at high pressures and temperatures and implications for subducting lithosphere. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **42**, 255-262.
 - 20) Kanzaki, M. (1991): Stability of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **66**, 307-312.
 - 21) Kudoh, Y., Finger, L. W., Hazen, R. M., Prewitt, C. T., Kanzaki, M. and Veblen, D. R. (1993): Phase E: a high pressure hydrous silicate with unique crystal chemistry. *Phys. Chem. Minerals*, **19**, 357-360.
 - 22) Kudoh, Y., Nagase, T., Sasaki, S., Tanaka, M. and Kanzaki, M. (1995): Phase F, a new hydrous magnesium silicate synthesized at 1000°C and 17 GPa: Crystal structure and estimated bulk modulus. *Phys. Chem. Minerals*, **22**, 295-299.
 - 23) Ohtani, E., Shibata, T., Kubo, T. and Kato, T. (1995): Stability of hydrous phases in the transition zone and the upper most part of the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2553-2556.
 - 24) Smyth, J. R. (1987): $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$: a potential host for water in the mantle? *Am. Mineral.*, **72**, 1051-1055.
 - 25) Inoue, T., Yurimoto, H. and Kudoh, Y. (1995): Hydrous modified spinel, $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$: a new water reservoir in the mantle transition region. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 117-120.
 - 26) Katsura, T. and Ito, E. (1989): The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressures and high temperatures: precise determination of stabilities of olivine, modified spinel and spinel. *J. Geophys. Res.*, **94**, 15663-15670.
 - 27) Ito, E. and Takahashi, E. (1989): Post-spinel transformations in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ and some geophysical implications. *J. Geophys. Res.*, **94**, 10637-10646.
 - 28) Nakanishi, I. (1986): Seismic reflections from the upper mantle discontinuities beneath the Mid-Atlantic Ridge observed by a seismic array in Hokkaido region, Japan. *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 1458-1461.
 - 29) Benz, H. M. and Vidale, J. E. (1993): Sharpness of upper-mantle discontinuities determined from high-frequency reflections. *Nature*, **365**, 147-150.
 - 30) Yamazaki, A. and Hirahara, K. (1994): The thickness of upper mantle discontinuities, as inferred from short-period J-array data. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1811-1814.
 - 31) Vidale, J. E., Ding, X.-Y. and Grand, S. P. (1995): The 410-km-depth discontinuity: a sharpness estimate from near-critical reflections. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2557-2560.
 - 32) Neele, F. (1996): Sharp 400-km discontinuity from short-period P reflections. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 419-422.
 - 33) Anderson, D. L. (1989): *Theory of the Earth*. Blackwell Scientific Publications, Boston, pp. 366.
 - 34) 福濱勝臣, 入舩徹男 (1995): パイロライトマントル中の高温高压相転移, 地球惑星科学関連学会1995年合同大会予稿集, 575.
 - 35) Solomatov, V. S. and Stevenson, D. J. (1994): Can sharp seismic discontinuities be caused by non-equilibrium phase transformations? *Earth Planet. Sci. Lett.*, **125**, 267-279.
 - 36) Revenaugh, J. and Sipken, S. A. (1994): Seismic evidence

- for silicate melt atop the 410 km mantle discontinuity. *Nature*, **369**, 474-476.
- 37) Wood, B.J. (1995) The effect of H₂O on the 410-kilometer seismic discontinuity. *Science*, **268**, 74-76.
 - 38) Cannat, M., Mevel, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., Reynolds, J. (1995): Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°-24°N). *Geology*, **23**, 49-52.
 - 39) Meade, C. and Jeanloz, R. (1991): Deep focus earthquakes and the recycling of water into the Earth's mantle. *Science*, **252**, 68-72, 1991.
 - 40) Meade, C., Jeanloz, R. and Hemley, R. J. (1992): Spectroscopic and X-ray diffraction studies of metastable crystalline-amorphous transitions in Ca(OH)₂ and serpentine. *In*: Syono, Y. and Manghnani, M. H. (eds.) *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, TERRAPUB/AGU, Tokyo/Washington, D. C., pp. 485-492.
 - 41) Irifune, T., Kuroda, K., Funamori, N., Uchida, T., Yagi, T., Inoue, T. and Miyajima, N. (1996): Amorphization of serpentine at high pressure and high temperature. *Science*, **272**, 1468-1470.
 - 42) Ulmer, P. and Trommsdorff, V. (1995): Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, **268**, 858-861.
 - 43) Kuroda, K. and Irifune, T. (1996): Observation of phase transformations in serpentine at high pressure and high temperature by in situ x-ray diffraction measurements. *In*: Manghnani, M. H. and Syono, Y. (eds.), *High Pressure-Temperature Research: Properties of Earth and Planetary Materials* (in press).
 - 44) Inagawa, M. and Nakanishi, I. (1996): Regional difference in the upper mantle discontinuities as observed by the underside reflections of PP' waves. *Geophys. Res. Lett.* (in press).