マントル物質の相平衡および鉱物物性に対するH₂Oの影響

井 上 徹*

The Effect of H₂O on the Phase Equilibria and the Physical Properties of the Earth's Mantle Materials

Toru INOUE*

Abstract: This paper reviews the effect of H₂O in the mantle minerals based on the recent author's studies. The topics include the melting relations and the melt compositions of the mantle materials under hydrous conditions, the hydrous minerals in the earth interiors, especially hydrous wadsleyite and hydrous ringwoodite, the effect of H₂O in the phase transition of olivine, the elastic properties of hydrous minerals, the rheology of olivine polymorphs between anhydrous and hydrous conditions, the dehydration of the slab constituent minerals, and the generation of komatiite magma in the hydrous mantle.

1. はじめに

H₂Oは地球の重要な、また特徴的な主要成分であり、このH₂Oが地球内部の進化にどのように影響を及ぼしてきたかを調べることは非常に重要である。また、最近、火星からも安山岩に似た組成の岩石が見つかり、さらにその地形の様子からも過去にH₂Oが存在した証拠が見つかっている。このように、H₂Oの存在は決して地球のみに限ったものではなく、他の惑星進化を考えるにおいても重要になってくる。

H₂Oはマグマ発生の融点を下げるだけでなく、その溶融関係、すなわち生成するマグマの組成にも影響を与える。また、地球内部での安定相にどれだけH₂Oが入り、それによって相転移境界、地震波速度(弾性定数)、レオロジー等の物性がどのように変わるかは興味のある問題である。含水状態と仮定した場合の初期地球におけるマグマの分化過程と現在の地球内部の描像を過去から現在までに生成してきた岩石とマントル物質の相平衡関係に基づき比較する、また、現在の地球内部でのH₂Oの存在を地震学的データと含水相の鉱物物性に基づいて比較すれば、地球内部の含水量の見積もりが過去から現在にわたって可能になると筆者は考える。

このような理由から、筆者は高圧下での溶融実験を含

水条件下で行い、さらに含水系でのオリビンの相転移実験、その含水鉱物の弾性波速度測定、さらには無水系と含水系でのレオロジカルな性質の違いについて検討してきた。本論文では、上記の筆者の研究成果を中心に、地球内部でのH₂Oの影響について紹介する。

2. 含水系の高圧溶融関係

マグマの生成におけるH₂Oの効果は、1960年代後半から1970年代前半にかけて、ピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて、約3GPaの圧力まで実験がなされてきた。(例えばKushiro(1972)¹⁾, Kushiro et al.(1968)²⁾, Mysen and Boettcher(1975)³⁾)それによるとH₂Oを含んだマグマは融点が下がるだけでなく、そのメルトの組成をSiO₂に富んだものにすることが示された。すなわち、H₂Oの付加によって安山岩質マグマが生成される。

一方、筆者らはこの種の実験をマルチアンビル装置を使ってさらに高圧下まで行い、この無水系に比べてSiO₂に富むという現象は約6GPaの圧力で逆転してしまうことを見いだした^{4,5)}。この模式的な図をFig.1に示す。2GPaの無水系ではforsteriteとenstatiteはそれぞれ一致融解し、両者の2成分系では共融系になる。一方、含水系ではforsteriteは一致融解するがenstatiteは不一致融解し、両者の2成分系では反応系になって生成されるメルトの組成はenstatiteよりSiO₂に富む。しかし7GPaの含水系ではenstatiteが一致融解するようになり、forsteriteは一致融解のままなので両者の2成分系では共融系になる。無水系では両者は共融系のままで共融点の組成は少しforsterite側に移動するだけで、この圧力で含水系の方がMgOに

1997年11月25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, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

Fig. 1 Schematic phase diagrams of the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3$ under dry and wet conditions at 2, 7 and 12 GPa. The water pressure $P_{\text{H}_2\text{O}}$ is equal to total pressure. The hydrous phase diagram is a projection of the ternary system on to the join $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgSiO}_3$ from the H_2O apex (from Inoue, 1994⁴).

Fig. 2 Melting curves in the system forsterite (Mg_2SiO_4), enstatite (MgSiO_3) and forsterite-enstatite binary (eutectic) at high pressures under dry (D) and wet (W) conditions (from Inoue, 1994⁴).

富んだマグマが生成されることとなる。さらに、12 GPaの含水系ではforsteriteが不一致融解しリキダス相としてclinoenstatite(orthoенstatiteの高圧相)が晶出するのでメルトの組成はforsteriteよりMgOに富むようになる。enstatiteは一致融解のままなので両者の2成分系では $\text{Mg}/\text{Si} > 2$ のマグマが生成されることになる。一方、無水系ではforsteriteは不一致融解してリキダス相としてMgOを晶出し $\text{Mg}/\text{Si} < 2$ のメルトを生じるが、enstatiteは一致融解のままなので、両者の2成分系は共融系になり、 $1 < \text{Mg}/\text{Si} < 2$ のメルトを生じる。このように、約6 GPa以上の圧力では含水系の方が無水系より超塩基性のマグマを生成する。この現象は、各相の熔融温度を見ても明らかである⁴⁾。Fig. 2にはforsterite, enstatiteの無水系, 含水系のsolidusを

Fig. 3 Pressure-temperature phase diagram for the system pyrope and pyrope- H_2O (from Sumita and Inoue, 1996⁶⁾).

示す。無水系ではforsteriteとenstatiteの熔融温度の差は高压下になるほど縮まっていき、その結果、共融組成がforsterite側に徐々に近づいていくことが想定できる。一方、含水系ではforsteriteのソリダスは15 GPaまで減少の一步をたどるが、enstatiteのソリダスは5 GPa付近から上昇に転じ、enstatiteのソリダスの方がforsteriteのそれより高くなる。そして、15 GPaまでその差は大きくなる。この効果によって共融組成はforsterite側に高压になるほど急激に近づいていき、さらにforsteriteの不一致融解を伴い、MgO側へ移動するようになる。pyrope garnetもenstatiteと似たような挙動を示し⁶⁾、含水系の4 GPa以上でソリダス温度は上昇する(Fig. 3)。この結果、pyrope garnetもenstatiteと熔融に関しては同様に考えてよく、事実、forsterite-pyrope garnetの含水共融系ではforsterite-enstatiteと同様のパターンが観察されている(Sumita, unpublished data)。さらに高压下ではpyrope garnetはenstatite成分を固

Fig. 4 Melting phase relations of the pyrolite mantle composition under hydrous conditions (H_2O content - temperature phase diagram) at 5.5 GPa (a) and 7.7 GPa (b). Both the solidus and liquidus temperatures decrease with increasing H_2O content up to 15 wt %. The region that Opx (orthopyroxene) and/or Gar (pyrope garnet) coexist with L (liquid) expands with increasing both H_2O content and pressure (from Inoue and Sawamoto, 1992⁵⁾).

溶しmajorite garnetを生成するので、パイロライトモデルマントルでの溶融関係を考える場合、高压下ではリキダス相はolivineからenstatiteおよびpyrope garnetに変わり、さらにはmajorite garnetに変わると予想される。

Fig. 4にはpyrolite- H_2O 系の溶融関係を示す⁵⁾。単純系の溶融関係から示されるように、5~6GPa以上では圧力、および含水量が増加するにしたがって、リキダス相はolivineからorthopyroxeneおよびpyrope garnetに変わる。結果として生成されるマグマは、圧力の増加に伴い超塩基性になり、主に太古代にのみ産出したkomatiite的なマグマを生じる。さらに、Kawamoto and Holloway (1997)⁷⁾はperidotite(KLB-1)- H_2O 系の溶融実験を11GPaまで行い、筆者と同様に生成される部分熔融液は高压下になるほどMgOに富むことを報告し、kimberliteマグマの生成を議論した。

このように、 H_2O の存在はkomatiiteおよびkimberliteマグマの生成にとって重要な要因となりそうである。筆者はこのkomatiiteの生成を制約すべく、マグマとgarnet間の微量元素の分配に関する実験を行った。このテーマは最後の章で述べることにする。

もちろん、リキダス相が変化する圧力は含水量によって変わり、含水量が少なくなるほどolivineは高压下でもリキダス相となる。また、pyrolite系のソリダスは含水量が増えれば下がっていく様子が観察されており、地球内部での実際の含水量が重要になってくる。

3. 地球内部の含水量

Ringwood and Major (1967)⁸⁾がphase A, phase B, phase C という高压含水相をMgO-SiO₂- H_2O 系において報告して以来、それらの安定領域、さらには他の含水相の発見と数多くの研究がなされてきた。このMgO-SiO₂- H_2O 系の考察で、ある程度マントル物質を近似できるので、この系のどういう条件で含水相が出現するかは重要なテーマである。ここでは、筆者が最近携わってきたolivineの高压相、wadsleyiteおよびringwoodite中の H_2O について述べる。olivineはマントル鉱物の半分以上を占めると考えられているので、この相に H_2O が含まれれば、マントルの各種の物理的性質が変わってくる。

Smyth(1987,1994)^{9,10)}はwadsleyiteの静電荷ポテンシャルを調べることににより、O1サイトが水酸基になりうることを指摘した。O1サイトとはSiとは結合していない唯一の酸素サイトである。また、Downs(1989)¹¹⁾はwadsleyiteの電子分布からポテンシャルを計算することによりSi₂O₇の酸素を繋いでいるO2サイトが水酸基になりうることを示した。

著者らはこのwadsleyiteに H_2O が含まれることを実験的に実証した¹²⁾。Fig. 5にhydrous wadsleyiteのMg/Si比と H_2O 量を示す。Mg/Si比はEPMAより、また含水量はSIMSより求められた。hydrous wadsleyiteのMg/Siは1.75付近に、また含水量は3.3wt%付近に集中している。O1

Fig. 5 The relationship between the Mg/Si ratios and the H₂O contents for the present hydrous wadsleyite. Line T denotes the theoretical relation for the substitution of MgO with H₂O. Star represents maximum H₂O content in hypothetical hydrous wadsleyite in which all O1 sites are assumed to be occupied by hydroxyl (OH⁻). The solid circle corresponds to the composition of anhydrous wadsleyite (from Inoue et al., 1995¹²).

Table 1 Lattice parameters of β and hydrous- β phase.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ρ (g/cm ³)
hy- β	5.663(1)	11.546(2)	8.247(4)	539.2(5)	3.31
β	5.6983(4)	11.4380(7)	8.2566(8)	538.14	3.474
(hy- β - β)/ β	-0.62%	+0.94%	-0.12%	+0.20%	-4.7%
hy- β : Inoue et al. (1995) ¹² , Kudoh et al. (1996) ¹³					
β : Horiuchi & Sawamoto (1981) ⁷⁰					

サイトは全酸素サイトの1/8より、このO1サイトがすべて水酸基になり、さらにチャージバランスのためMgが抜けたと考えるとMg_{1.75}SiO₄H_{0.5}という化学式が得られ、この実験結果はSmythの説を支持している。中間組成のhydrous wadsleyiteも合成されていることから、anhydrous wadsleyite-Mg₂SiO₄と仮想的なhydrous wadsleyite-Mg_{1.75}SiO₄H_{0.5}は固溶体を形成しそうである。

この相の格子定数をTable 1に示す。anhydrous wadsleyiteとの著しい違いはb軸がほぼ1%伸びているのに対して、a軸が0.6%ほど縮んでいることである。c軸はほとんど変わらない。結果として体積は0.2%上昇し、密度は4.7%減少している。またこの相の構造解析結果¹³⁾は空間群がanhydrous wadsleyiteと同じImmaである。MgサイトのvacancyはMg1, Mg2, Mg3サイトでそれぞれ3-3%, 6-4%, 22-1%であり、Mg3サイトに集中していることが解る。また、O1サイトが水酸基である。このように、Smythの説がある程度正しいと証明されたが、彼は空間群がPmmbになりM2サイトがvacancyになると予想していたので、この部分が異なる。最近筆者らおよびSmyth

Table 2 Lattice parameters of γ and hydrous- γ phase

	a(Å)	V(Å ³)	ρ (g/cm ³)
hy- γ	8.0786(4)	527.24	3.469
γ	8.0649(1)	524.56	3.564
(hy- γ - γ)/ γ	+0.17%	+0.51%	-2.7%

hy- γ : Inoue et al. (1997)¹⁸⁾ γ : Sasaki et al. (1982)⁷¹⁾

ら¹⁴⁾はわずかにorthorhombicからずれている空間群がI 2/mのmonoclinic hydrous wadsleyiteを見いだした。monoclinicといってもorthorhombicからのずれはわずかで、たとえば $\beta=90.4^\circ$ といった程度であり、通常の粉末X線回折では検知できない程度である。さらに、fayalite成分が10%程度固溶したhydrous wadsleyiteは空間群はImmaでb軸が通常の2.5倍のsuperlatticeをもつことが確認されており¹⁵⁾、これらの相関係がどのようになっているかは興味のあるテーマである。

次にringwooditeについてであるが、Kohlstedt et al. (1996)¹⁶⁾はringwooditeに2.7wt%のH₂Oが含まれることをIRスペクトルにより見いだした。筆者らもhydrous ringwooditeを合成し、SIMSにより2.2wt%H₂Oが含まれることを確認した^{17,18)}。Mg/Si比は1.95なので化学式はMg_{1.8}Si_{0.97}O₄H_{0.33}と見積もられる。しかし、IRスペクトルはKohlstedtらが示したものと異なり、むしろ彼らが示した含水量の少ない試料(0.2wt%H₂O)のスペクトルに近い(詳しくは本号の鍵裕之博士の論文参照)。またhydrous wadsleyiteと同様にMgの欠損が観察されているが含水量を考慮すると、Mg以外にSiの欠損も起こっているようである。Table 2にこのhydrous ringwooditeの格子定数を示す。空間群はcubic Fd3mでanhydrous ringwooditeと同じであるが、格子定数は0.2%程度大きくになっている。結果として密度はanhydrous ringwooditeに比べて2.7%小さい。構造解析の詳細については現在進行中である。このwadsleyite, ringwooditeに比べて、olivineは最大でも0.12wt%程度のH₂Oしか結晶構造中に含まれない¹⁶⁾。

Wadsleyite, ringwoodite以外に最近、20GPa付近および以上の高圧下で安定なphase Dが報告されている^{19,20)}。この相の理想化学式はMgSi₂H₂O₆であるが、実際に合成されているものにはばらつきがあり、これよりMgが多くかつ含水量の多いものも合成されている。Mg/Si比が増えるにしたがって、含水量も増えている。Phase Gも報告されている^{21,22)}が、これはphase Dと同一のものと考えられる。phase DはすべてのSiがoctahedral siteを占め、非常に密な構造(密度3.50g/cm³)であるのが特徴である。この相は下部マントルの低温領域での重要な含水相の可能性が高い。

さらにこの圧力付近ではsuperhydrous Bもマントルで重要な含水鉱物の1つで、20GPa付近で1400℃の温度ま

で安定なことが確認されている²³⁾。また, phase A²⁴⁾, phase B²⁵⁾およびphase E²⁴⁾等も高压下で安定な含水相であるが, これらは比較的低温で安定なため, マントル内というよりむしろ, 沈み込むスラブ内で重要な含水相となるであろう。

4. 相転移境界におよぼすH₂Oの影響

上記のように, wadsleyiteおよびringwooditeにはかなりの量のH₂Oが結晶構造中に含まれ, 化学式も無水のものとは大きく異なることから, olivine-wadsleyite-ringwooditeの相転移境界は無水のものと著しく異なることが期待される。Wood(1995)²⁶⁾はolivine-wadsleyiteの相転移境界のH₂Oの影響を熱力学的に計算し, OHの濃集は無秩序の配列エントロピーによって, wadsleyiteの安定領域を低压側にシフトすると考えた。そして, 500ppmのH₂O量で fayalite 10%の組成では, 相転移幅が無水より3倍広がると結論した。しかし彼はMg端成分でのH₂Oの効果を考慮していないし, olivineとwadsleyiteのH₂Oの分配係数を1:10としているのも問題である。最近筆者らはこの相転移境界を実験的に求めることを試みた²⁷⁾。

高压合成実験はMg₂SiO₄端成分, および(Mg_{0.9}, Fe_{0.1})₂SiO₄組成のSan Carlos olivineを使って行った。無水系, および含水系で全く同じ条件で比較するため, 高压セル内に常に無水含水の2つの試料を対に入れて実験を行った。結果は, Mg₂SiO₄端成分では, hydrous wadsleyite, hydrous ringwooditeの化学式が無水系と異なっているのに関わらず, 相転移の境界は無水含水で0.5GPaの実験範囲内で変わらない。一方, San Carlos olivineでは, hydrous wadsleyiteの安定領域が含水系では無水系より著しく広がり, olivine-wadsleyite境界では低压側に, wadsleyite-ringwoodite境界では高压側にシフトする(Fig.6)。さらに面白いことは, olivine-wadsleyiteおよびwadsleyite-ringwooditeの転移幅は無水の転移幅に比べて狭くなることである。olivine-wadsleyiteの転移幅は0.5GPa以下, またwadsleyite-ringwooditeの転移幅は0.3GPa以下である。さらに相転移が始まる圧力は, olivine-wadsleyite転移では無水に比べて少し下がる程度(約0.1GPa)だが, wadsleyite-ringwoodite転移では約2GPa程度上昇する。これはWoodが示した結論と著しく異なる。

最近の地震学の研究では, olivine-wadsleyite転移に対応していると考えられる410km不連続のジャンプの幅は5 km以下²⁸⁾という報告もあり, 無水系の実験結果(約20km)^{29,30)}とは一致しない。しかし, 筆者らの含水系の実験結果はその不一致を解消する。さらに, 最近Shearer(1990)³¹⁾は520km地震波不連続面の存在を1872個の地震

Fig. 6 The difference of the phase boundaries of α (olivine) - β (wadsleyite) - γ (ringwoodite) between dry and wet condition in the system $(\text{Mg}_{0.9}, \text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$. Asterisk shows very small amount of superhydrous B coexists in the run charge.

波, それによって得られた38578個の記録を解析して得ている。この不連続面は, 圧力的にwadsleyite-ringwoodite転移に対応していそうであるが, 無水系ではwadsleyite-ringwoodite転移は相転移幅が非常に広く(約50 km)³⁰⁾, このような転移では地震波の急激なジャンプ, すなわち不連続面としては観測され得ないと考えられる。しかし筆者らの研究が示しているように, 水が入ればこの相転移の幅は非常に狭くなり, 観測されうるシャープさとなる。実際, Shearerはその幅は25km以下であり, そのときのインピーダンスコントラストは約3%と述べている。インピーダンスコントラストの議論は次の章で述べるとして, このジャンプの幅は筆者らの実験結果と一致している。さらに, 相転移圧がH₂Oの付加によって高压側に变化するのも重要な実験事実であり, 実際, 400km地震波不連続面は402kmから427kmのばらつきがあるのに対して, 520km地震波不連続面は489 kmから602kmへと地域によって大きな多様性がある³²⁾。もちろん, 含水量以外に温度構造やFeの含有量の地域的な違いも重要な要因であり, これらの効果が加わった変化が現れているのであろうが, それを考慮しても520km不連続面の地域的な隔たりが400km不連続面のそれより大きいのは筆者らの実験結果と一致し, この観測結果は主として地球内部の地域的な含水量の違いを見ているように思える。すなわち, これらの結果から, 地球内部(マントル遷移層)の含水量の地域的なマッピングが可能となると筆者は考える。

5. 含水珪酸塩の弾性波速度

結晶構造中のH₂Oは鉱物の弾性波速度を大きく変化させると想像できる。筆者らは上記のhydrous wadsleyite, およびhydrous ringwooditeの弾性定数を求めた。

Table 3 Bulk moduli and linear compressibilities of β and hydrous- β phase

	K_0 (GPa)	K'_0	β_a	β_b	β_c (10 ⁻³ /GPa)	Ref.
hy- β	155(2)	4.3*	1.67(3)	1.87(3)	2.32(4)	Yusa&Inoue(1997) ³³⁾
β_1	174(3)**	-	1.73	1.63	2.34	Sawamoto et al.(1984) ³⁴⁾
β_2	167(5)	4.3	1.73(5)	1.62(6)	2.27(4)	Tanaka et al.(1987) ⁷²⁾
β_3	163	4.8	-	-	-	Gwanmesia et al.(1990) ⁷³⁾
β_4	172.6	4.8§	-	-	-	Meng et al.(1993) ⁷⁴⁾
β_5	170	4.24(10)-	-	-	-	Li et al.(1996) ⁷⁵⁾
(hy- β - β_1)/ β_1 - 11%	-	-	- 3.5%	+15%	- 0.1%	
(hy- β - β_2)/ β_2 - 7.2%	-	-	- 3.5%	+15%	+2.2%	

* fixed, ** adiabatic, § fixed by the data from Gwanmesia et al. (1990)⁷³⁾

Table 4 Single crystal elastic moduli of γ and hydrous- γ phase

	C11	C44	C12	K	μ (GPa)
hy- γ	281	117	91	155	106
γ	327(4)	126(2)	112(3)	184	119
(hy- γ - γ)/ γ	-14%	-7%	-18%	-16%	-11%

hy- γ : Inoue et al. (1997)¹⁸⁾ γ : Weidner et al. (1984)⁷⁶⁾

Fig. 7 Comparison with the acoustic velocities between anhydrous ringwoodite (dry- γ) and hydrous ringwoodite (hy- γ) as a function of crystallographic orientation (from Inoue et al., 1997¹⁸⁾).

Table 3にhydrous wadsleyiteの弾性定数を示す³³⁾。これはダイヤモンドアンビル装置を用いて、hydrous wadsleyiteの粉末試料の8.5GPaまでの圧縮率を高圧X線粉末回折によって測定し、その結果から計算されたものである。用いた試料は、3章で述べた構造解析で用いられた試料と同じ実験から回収されたもので、化学式は理想的なMg_{1.75}SiO₄H_{0.5}に近い。線圧縮率はb軸で無水系より15%大きく、この方向で縮みやすいことを示している。逆にa軸は無水系より縮みにくい。この結果は、3章で述べたhydrous wadsleyiteはb軸で伸びてa軸で縮んでいる格子定数の結果とよい一致を示す。

Table 4にはhydrous ringwooditeの弾性定数を示す¹⁸⁾。これは、hydrous ringwooditeの単結晶を合成することにより、ブリルアン散乱法で求められた。この試料は構造解析で用いたものと同じ試料であり、H₂Oが2.2wt%含まれている。hydrous ringwooditeはanhydrous ringwooditeと同じくcubicであるため、単結晶の弾性的性質を記述す

るためには3つの弾性定数C11, C44およびC12が必要である。C11=281, C44=117, C12=91(GPa)であり、anhydrous ringwooditeよりそれぞれ14%, 7%, 18%小さい。結果として体積弾性率、および剛性率は16%, および11%も小さくなる。Fig. 7にanhydrous ringwooditeとhydrous ringwooditeの結晶方位による弾性波速度を示す。(100)方向ではhydrous ringwooditeの縦波および横波速度は、それぞれ6.0%および2.3%小さい。しかし(110)方向ではVsvは当然2.3%小さいままだが、Vshは5.0%小さく、また縦波速度も5.0%小さい。このように横波速度VshとVsvの異方性はhydrous ringwooditeでより顕著になる。異方性の程度(Vsh/Vsv)²は(110)の方向でhydrous ringwooditeで0.808, anhydrous ringwooditeで0.853である。

これらの結果を使って、含水マントルでの地震波速度不連続について考察してみる。ここでいう“含水マントル”とは、マントル遷移層に結晶水として最大限H₂Oが入り込んだ状態のものである。wadsleyite, ringwooditeは今まで述べてきたhydrous wadsleyite, hydrous ringwooditeと完全固溶体を形成すると考えられるので、実際の地球内部への適用には、無水マントルと、ここで述べる“含水マントル”とのコンビネーションで考えるべきである。OlivineにはほとんどH₂Oが含まれないので、olivineの弾性定数には無水のものを使用した。hydrous wadsleyite, hydrous ringwooditeの弾性的性質におけるFeの効果さらには温度の効果は解っていないが、今回は密度および弾性波速度の絶対値ではなく相転移における相対的な値に着目するので、その効果はそれぞれの相で大きくは変わらないと予想できる。よって以下の議論には大きくは支障をきたさないと考えられる。

Table 5にolivine-wadsleyite-ringwoodite転移における密度差、およびバルク音速差の無水、含水での違いを示してある¹⁸⁾。400km地震波不連続面において無水の場合は密度コントラストは5.7%, バルク音速コントラストは7.0%であり、インピーダンスの差は13.0%である。一方、含水マントルでは密度コントラスト1.3%, バルク音速コン

Table 5 Difference of the density and the bulk sound velocity at 400km and 520km depth in dry and wet mantle

	$\Delta\rho$ (g/cm ³)	ΔV_b (km/s)	impedance difference
~400 km depth (~13.5GPa)			
$\alpha \rightarrow \beta$	0.20 (5.7%)	0.51 (7.0%)	13.0%
$\alpha \rightarrow \text{hy-}\beta$	0.05 (1.3%)	0.41 (5.6%)	7.0%
~520 km depth (~17.5GPa)			
$\beta \rightarrow \gamma$	0.07 (1.8%)	0.37 (4.5%)	6.4%
$\text{hy-}\beta \rightarrow \text{hy-}\gamma$	0.16 (4.5%)	0.05 (0.7%)	5.2%

ρ : density, V_b : bulk sound velocity, impedance: $\rho \times V_b$

トラスト5.6%で、インピーダンスコントラストは7.0%である。このように、含水マントルでは地震波不連続のジャンプの量をやわらげる方向に働く。実際、Sawamoto et al.(1984)³⁴、Duffy and Anderson (1989)³⁵、Duffy et al. (1995)³⁶は無水olivine-wadsleyite転移の際の地震波速度ジャンプの量は実際の観測値と比較すると、olivine 40%程度でよく、これは一般的に考えられているパイロライトモデル、olivine量60%と矛盾すると述べている。含水マントルではインピーダンスコントラストが無水マントルより小さいので、パイロライトで説明可能な方向に働く。単純な計算では1~2wt%のH₂O量で説明可能となる。

さらに520km地震波不連続面に対しては、無水の場合は密度コントラストは1.8%、バルク音速コントラストは0.37%であり、インピーダンスの差は6.4%である。一方、含水マントルでは密度コントラスト4.5%、バルク音速コントラスト0.7%で、インピーダンスコントラストは5.2%である。このようにインピーダンスコントラストでは両者はさほど変わらず、もし相転移がシャープに起こるなら不連続面が観測されることになる。前章で述べたように、wadsleyite-ringwoodite転移では無水では共存幅が厚く(約50km)不連続面としては観察されにくい、含水ではその幅が薄く(約10km以下)観測可能となる。実際Shearer³¹)は520kmでのインピーダンスコントラストは約3%と述べており、これは含水マントルで60% olivineと極めてよく一致する。この転移に関しては、転移圧力と転移幅が無水含水で大きく異なるので、地球内部のH₂O量を見積もるとき、これが重要なパラメータとなる(前章参照)。

6. 無水相と含水相のレオロジー

マントル遷移層に存在するwadsleyite, ringwooditeにはかなりのH₂Oが含まれるので、マントルのレオロジーにも多大の影響をおよぼすと予想される。そこで、筆者らはolivineおよびその高压相の無水と含水の場合のレオロジーの違いを調べるため実験を行った³⁷⁾(レオロジーに関する詳しい記載は本号安東淳一博士の論文参照)。手

法はWeidner et al.(1994)³⁸)の手法に従った。粉末試料を用いて、高压下でのX線回折ピークが温度上昇によってシャープになる程度を半値幅から見積もり、その温度圧力での差応力を求めた。25℃から400℃まで昇温したとき、olivineの差応力は5GPa程度から39%減衰したが、hydrous olivineの場合4GPa程度から62%も減衰した。一方、wadsleyite, ringwooditeは25℃での差応力5GPa程度から400℃までの昇温ではほとんど減衰しなかった。このように、olivineはwadsleyiteおよびringwooditeに比べてずっと柔らかく、またolivineの場合含まれているH₂Oの量がhydrous wadsleyiteおよびhydrous ringwooditeに比べてずっと少ないのに関わらずwater weakeningが著しく見られる。hydrous wadsleyiteおよびhydrous ringwooditeではかなりのH₂Oが結晶構造中に含まれているのに関わらず、無水のものに比べてわずかに柔らかい程度である。

地震の深さ方向での頻度分布はバイモーダルであり、深さ300~400kmでは地震の発生は非常に少ない³⁹⁾。しかし、また400~670kmの間では地震の発生頻度は多くなる。これはolivineのレオロジーと密接に関係していると考えられる。地震はひずみが解放されることによって起こるから、その歪みが蓄積されなければ起こらない。この観点から、深さ300~400kmでの地震の頻度の減少はolivineのwater weakeningと密接に関係しているように思われる。深さ400~670kmでの地震の発生は、wadsleyite, およびringwooditeが無水および含水でも差応力を保つことから、たとえ含水であろうとも地震が起こりうる条件を満たしている⁴⁰⁾。もちろん、garnetもスラブ内の主要構成鉱物であり、このレオロジーも非常に重要である。実際はこのolivineとgarnetとの両者のレオロジーが、スラブ内の地震を制約しているのであろう。

7. スラブ内物質の脱水反応

スラブは表層の含水玄武岩質層以外に含水カンラン岩質層でできていると考えられており、地球内部へのH₂Oの輸送を考える場合、これらの系での含水相の安定領域が重要となってくる。すなわち第1近似的にはMgO-SiO₂-H₂O系の相図における含水相の安定性が重要である。Akaogi and Akimoto²⁵⁾はphase B (Mg₂₃Si₈O₄₂H₆)の安定領域を調べ、10~16GPaの高压下で1200℃の温度まで安定なことを明らかにした。さらにKanzaki²⁴⁾はphase A (Mg₇Si₂O₁₄H₆)およびphase E (Mg_{2.3}Si_{1.3}H_{2.4}O₆)の安定領域を明らかにし、phase Aに関しては8~17GPaまでで温度は1000℃まで安定、phase Eに関しては13~17GPaまでで温度は1000℃まで安定なことを明らかにした。さらにGasparik²³⁾はsuperhydrous B (Mg₁₀Si₃O₁₈H₄)の安定領域を

調べ、15~24GPaの高圧下で1300℃まで安定なことを明らかにした。このphase A, phase E, superhydrous Bの安定領域はOhtani et al. (1995)⁴¹⁾によっても調べられ同様な結果が得られている。しかし、重要なことは4~6GPaの圧力では高温まで安定な含水相はなく、低圧下で安定な含水相, antigoriteやtalcなどはこの圧力で700℃程度で脱水分解反応を示すので、沈み込んだスラブはこの"choke point"を通過できず、一般的なスラブではこの機構では大量のH₂Oをマントル深部に運ぶことはできないという指摘である⁴²⁾。最近、Navrotsky and Bose(1995)⁴³⁾, Bose and Navrotsky(1997)⁴⁴⁾はantigorite, talc, phase Aの脱水反応境界を合成実験および熱力学的な立場から計算し、若いスラブ(5Ma)では4GPa, 800℃程度で antigoriteおよびtalcの脱水分解反応が起こりこれより深部へは有効に含水相としてマントル深部にH₂Oはもたらされないが、古いスラブ(50Ma)はantigorite-forsterite+vapor-phase Aの反応境界の3重点より低温側を通り、antigoriteからphase Aとして、H₂Oは有効にマントル深部へもたらされていくことを示した。これ以上の高圧下では安定な含水相が存在するので、古い(冷たい)スラブではマントル深部へH₂Oが供給されうることになる。特にマントル遷移層では、wadsleyite, ringwooditeにかなりのH₂Oが含まれるので、冷たいスラブが沈み込む下のマントル遷移層は、かなりのH₂Oのリザーバになっていることが予想される。

玄武岩質層にはかなりのKが含まれており、これを含む含水相もスラブのH₂Oの移送を考えるにおいて重要である。Tatsumi(1989)⁴⁵⁾は海溝側のvolcanic chainはchloriteとamphiboleの脱水分解反応に、back arc側のvolcanic chainはphlogopiteの脱水分解反応に深さが対応していることから、これらの脱水反応によって島弧には2つのvolcanic chainができると議論した。実際、島弧のマグマにはかなりのKが含まれているので、この関連は納得できる。phlogopiteは7GPa付近で圧力依存性の強い脱水分解反応を起こす⁴⁶⁾が、完全に脱水するわけではなく、Kに富んだ角閃石(K-richterite)を生成する。この相はかなりの圧力まで安定なことを筆者らは見いだした⁴⁷⁾。Fig.8にその脱水反応の分解曲線を示す。K-amphiboleは強い圧力依存性の脱水分解反応を示し、その分解圧は約15GPaである。K-amphiboleはこの脱水反応で半分以上のH₂Oを放出するが、さらに含水相としてK:Mg:Si=1:2:2の相が見いだされており、さらに深部までH₂Oを運んでいる。Fig.8中のBは典型的なスラブ上面の温度プロファイル⁴⁸⁾であり、K-amphiboleは約15GPaの圧力で脱水することが解る。しかし、この圧力ではolivineのβ相wadsleyiteが安定であるので、脱水したH₂Oはwadsleyite中に取り込まれることが予

Fig. 8 Stability of K-amphibole, which is formed by the decomposition of phlogopite and further decomposes to high pressure phases (from Inoue et al., 1997⁴⁷⁾).

想できる。このようなプロセスの結果、一般的な島弧では2つのvolcanic chainに限定されているように思われる。しかし、温度が高い領域ではolivineのα相中で脱水分解反応がおき、fluidとして放出されたH₂Oはマントルウェッジ内を上昇し、そのfluidはマントル物質の融点を下げ、マグマを発生できるように思われる。Fig. 8中のAはマントルジオサーム⁴⁹⁾であり、この程度の温度がスラブ上面の含水カンラン岩層で実現されれば、上記のことが起こりうる。実際、インドネシアのMuriah火山では3つめのvolcanic chainが観察されており、このchainに対応するスラブ上面までの深さは約400kmである。

8. 初期地球のマグマーマコチアイトの生成

最後の章では、太古代に目を向けてみる。地球は隕石の衝突によって形成され、その重力エネルギーの解放によって初期地球は溶けていたと考えられている^{50,51)}。始源的な隕石C1コンドライトのOrgueilには20wt%ものH₂Oが含まれており⁵²⁾、地球の形成時、このC1コンドライトが10%含まれていたとしても、総量2%ものH₂Oが存在したことになる。このH₂Oは初期地球にできたマグマオーシャンに溶解していたと考えられている^{53, 54, 55)}。このように初期地球内部は非常にwetな環境が想定され、その痕跡が残されているはずである。

コマチアイトは主に太古代に特徴的に見られる超塩基性岩で、主に2種類に分類される⁵⁶⁾。その1つは35億年前に産出したhigh-magnesian, aluminum-depletedなもので(Barberton-type komatiite)、もう1つは27億年前に産出したless-magnesian, aluminum-undepletedなもの(Munro-type

Fig. 9 The partition coefficients of REEs, Ti and Sc between garnet and the coexisting liquid as a function of pressure under hydrous condition (from Inoue et al., 1998⁶⁴).

komatiite)である。このほかにも最近、60-87Maの若いコマチャイトも報告されている⁵⁷⁾。このコマチャイトの起源を探るべく、多くの無水条件下での高压溶融実験が行われてきた^{58, 59, 60, 61)}。その結果によると、35億年前のコマチャイトは300km以深で1900℃もの高温下で生成されたことになる⁶²⁾。その後の地球の冷却によって27億年前のコマチャイトは200km程度の深さで、しかし1800℃もの高温でできたことになる。このように、35億年前の過去の地球は現在より約400℃も、27億年前は約300℃も高温状態を考えなければならない。

一方、筆者らの含水条件下での実験^{4, 5)}によると2章で述べたように、5~6GPa付近でメルトの組成は超塩基性になり、コマチャイト的なメルトを生成する。さらに、7GPa付近でgarnetがリキダス相になることより、この付近でAluminumがdepleteしたメルトができることが予想される⁶³⁾。筆者らはこのことをより定量的に調べるため、パイロライトにH₂Oを加えた系で数種の微量元素をドーブし、メルトとgarnetとの微量元素の分配を調べた⁶⁴⁾。

Fig. 9にはgarnetとhydrous ultrabasic liquidとの微量元素の分配係数を示す。相対的にイオン半径の小さいScとYbはgarnet中に入り、他の元素は液中に入りやすいことが見て取れるが、著しい特徴は奇麗な圧力依存性である。すなわち、高压になるほど、すべての微量元素がより液中に入りやすくなる。この結果を使ってgarnetを液相から取り去ったときのGd/YbとAl/Tiの変化を計算したのがFig. 10である。この図から、Al-depleted komatiiteは5~10 GPaの圧力(地球内部150~300kmに相当)で5~25%のgarnetの分別で生成されることがわかる。これは、無水系では20-50%のgarnetの分別が、しかも15GPa以上で安定な majorite garnetにおいて必要のと好対照である⁶⁵⁾。

Fig. 10 Variations of the Al/Ti and Gd/Yb ratios (normalized by chondritic values) in ultrabasic melts by removal of garnet under hydrous condition, calculated by using the partition coefficients (from Inoue et al., 1998⁶⁴).

Fig. 11 CaO/Al₂O₃ versus Al₂O₃ (wt%) of hydrous melt coexisting with garnet as a function of pressure (from Inoue et al., 1998⁶⁴).

Fig. 11には各種コマチャイトのAl₂O₃(wt%)とCaO/Al₂O₃と関係と、hydrous liquidでのその値を示してある。5.5GPaではMunro-type komatiiteが⁶⁾、7.7-10GPaではBarberton-type komatiiteが生成されることが解る。16GPa以上ではコマチャイトの組成の圏外にでる。これはMg/Siのコマチャイトの組成に比べてよりultrabasicになってしまうという実験結果からも納得できる。これらの実験結果と以前の筆者らの実験結果を総合すると、コマチャイトを含水条件下で生成するためには、5~7GPaの圧力で十分であり、特に温度は1300~1500℃で十分である。少量のH₂O(1~2wt%)だとしても、その生成温度は1500~1600℃で十分である。このように初期マントルに存在した少量の水は、今まで考えられてきたコマチャイト生成

論, ひいては初期地球内部の温度の変遷の現在の考えを修正しなければならないかも知れない。最近, Per-
man et al. (1996)⁶⁶⁾は等温, および冷却速度を変えた実験
からpyroxene中のwollastoniteの含有量をもとに, Barberton
komatiite magmaは最大6wt%もH₂Oを含んでいたと結論し
ているし, Grove et al. (1996)⁶⁷⁾はH₂O過飽和の冷却速度実
験を基に, olivineに富んだメルト, すなわちコマチアイ
トメルト中の核形成やその成長はH₂Oによって大きく影
響されると述べて, コマチアイトに見られるolivineの
spinifex textureの起源を議論している。さらに, フィールド
からの観察でも, OntarioのBoston Creek ferropicriteにお
いてAl-depleted komatiiteの含水起源が報告されているし
⁶⁸⁾, 極めて発泡性の火山角礫岩のコマチアイトもOntario
から報告されている⁶⁹⁾。

最近, Kawamoto and Holloway⁷⁾はカンラン岩(KLB-1)
に水を加えた系で溶融実験を11GPaまで行い, 高压下で
できる含水メルトは筆者らの結論と同様に圧力とともに
単調にmaficになることを示した。彼らは, これからキン
バーライトマグマの起源を議論し, キンバーライトマ
グマは150~300kmの深さで, H₂Oに富んだ条件で生成し
たと示唆した。このように, キンバーライトマグマの起
源においても, H₂Oの存在は重要かも知れない。

9. 終わりに

以上, 筆者の研究を中心に地球内部のH₂Oによる影響
について述べてきた。このように, 地球内部にH₂Oが存在
していると考えれば, 地球内部の進化, あるいは現在の
地球内部の描像が大きく変わってくる。H₂Oは初期地
球ではマグマオーシャンへの溶存で, それ以降ではスラ
ブの沈み込みによって地球内部に運搬されている。この
ように, 地球内部をwetだと考えるのはむしろ当然であ
ると筆者は考える。

しかし, 問題は現在の大規模な火成活動(MORB)には,
ではなぜH₂Oが有効に含まれていないのか, また, マン
トルゼノリスから得られるカンラン岩にはなぜppmオー
ダーのH₂Oしか存在しないのかということ, これは解
明しなければならない問題である。今までの議論のよう
に, olivineにはほとんどH₂Oが含まれず, またマントル
ジオサームに沿った温度では有効な含水相は観察されな
いから, 400km以浅のマントルにはほとんど結晶水とし
てはH₂Oは保持されない。しかし, 400~670km間のマン
トル遷移層にはかなり結晶水が含まれるから, マントル
対流によって400kmを上昇してきたマントルブリューム
からhydrous wadsleyiteからolivineへの脱水反応が起こっ
て, 400km以浅のマントルにfluidとしてH₂Oが供給され

てもおかしくはない。このfluidによって, 上部マントル
はdegreeは小さいであろうが部分熔融するであろう。現
在では, スラブが沈み込んだ下のマントル遷移層のみ
wetであるのであろうか。今まで述べてきたように, こ
れは地震学的な不連続面の深さ, およびシャープさの地
域的な分布から解かれるべき問題で, 今後, この詳細な
マッピングが行われることが期待される。さらに, これ
ら含水相の物性に関しては最近解ってきたばかりである
ので, これからさらに詳細な検討が必要である。加えて,
太古代に産出したコマチアイトのフィールド上での水の
影響の痕跡をさらに詳しく調べることも期待される。

謝辞: 上記の研究は, 筆者が名古屋大学の大学院生,
およびその後の愛媛大学, ニューヨーク州立大学での
ポスドク時代になされたものであり, その時お世話に
なった教官や同僚の方々に深く感謝いたします。特に
入船徹男博士には研究の遂行上, 非常にお世話になっ
た。また, 共同研究者として, 含水量の測定に関して
は坂本尚義博士, 構造解析では工藤康弘博士, DACに
よる圧縮率の測定には遊佐齊博士に多大にお世話にな
った。さらには, ストニーブルクのDonald J. Weidner教
授, Robert C. Liebermann教授, および同僚のポスドク研
究員には非常に研究のやりやすい環境, また共同研究
の機会を頂いた。ここで深く感謝いたします。加えて,
この論文を査読して有益な助言を頂いた加藤工博士,
および工藤康弘博士には感謝いたします。最後に, こ
の論文を書く機会を与えていただいた鉱物学会の編集
委員の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Kushiro I. (1972): Effect of water on the composition of
magmas formed at high pressure. *J. Petrol.*, **13**, 311-334.
- 2) Kushiro, I., Yoder, H.S. and Nishizawa, M. (1968): Effect
of water on the melting of enstatite. *Geol. Soc. Am. Bull.*,
79, 1685-1692.
- 3) Mysen, B.O. and Boettcher, A.L. (1975): Melting of a hydrous
mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pres-
sures and temperatures with controlled activities of water,
carbon dioxide, and hydrogen. *J. Petrol.*, **16**, 520-548.
- 4) Inoue, T. (1994): Effect of water on melting phase relations
and melt composition in the system Mg₂SiO₄-MgSiO₃-
H₂O up to 15GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85**, 237-263.
- 5) Inoue, T. and Sawamoto, H. (1992): High pressure melting
of pyrolite under hydrous conditions and its geophysical
implications. In: Syono, Y. and Manghnani, M.H.(eds.)
*High-Pressure Research: Application to Earth and Plane-
tary Sciences*, Am. Geophys. Union, 323-331.
- 6) Sumita, T. and Inoue, T. (1996): Melting experiments and
thermodynamic analyses on silicate-H₂O systems up to
12GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **96**, 187-200.
- 7) Kawamoto, T. and Holloway, J.R. (1997): Melting tempera-
ture and partial melt chemistry of H₂O-saturated mantle

- peridotite to 11 Gigapascals. *Science*, **276**, 240–243.
- 8) 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.
 - 9) Smyth, J.R. (1987): $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$: A potential host for water in the mantle? *Am. Mineral.*, **72**, 1051–1055.
 - 10) Smyth, J.R. (1994): A crystallographic model for hydrous wadsleyite ($\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$): An ocean in the Earth interiors? *Am. Mineral.*, **79**, 1021–1024.
 - 11) Downs, J.W. (1989): Possible site for protonation in $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ from an experimentally derived electrostatic potential. *Am. Mineral.*, **74**, 1124–1129.
 - 12) 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.
 - 13) Kudoh, Y., Inoue, T. and Arashi, H. (1996): Structure and crystal chemistry of hydrous wadsleyite, $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$: possible hydrous magnesium silicate in the mantle transition zone. *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 461–469.
 - 14) Smyth, J.R., Kawamoto, T., Jacobsen, S.D., Swope, R.J., Herivig, R.L. and Holloway, J.R. (1997): Crystal structure of monoclinic hydrous wadsleyite [$\beta\text{-(Mg,Fe)}_2\text{SiO}_4$]. *Am. Mineral.*, **82**, 270–275.
 - 15) Smyth, J.R. and Kawamoto, T. (1997): Wadsleyite II: A new high pressure hydrous phase in the peridotite- H_2O system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **146**, E9–E16.
 - 16) Kohlstedt, D.L., Keppler, H. and Rubie, D.C. (1996): Solubility of water in the α , β and γ phases of $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 345–357.
 - 17) Inoue, T., Chen, J., Weidner, D.J., Kagi, H., Yurimoto, H., Northrup, P.A. and Parise, J.B. (1997): Phase boundaries between olivine(α), hydrous wadsleyite(β) and hydrous ringwoodite(γ), and their elastic properties. *AIRAPT abst.* p.489.
 - 18) Inoue, T., Weidner, D.J., Northrup, P.A. and Parise, J.B. (1997): Elastic properties of hydrous ringwoodite (γ -phase) in Mg_2SiO_4 . *Earth Planet. Sci. Lett.* (submitted)
 - 19) Frost, D.J. and Fei, Y. (1996): The stability of hydrous magnesium silicate phases at high pressure. *EOS (Trans.Am. Geophys. Union)*, **77**, No.46, F661.
 - 20) Yang, H., Prewitt, C.T. and Frost, D.J. (1997): Crystal structure of the dense hydrous magnesium silicate, phase D. *Am. Mineral.*, **82**, 651–654.
 - 21) Ohtani, E., Mizobata, H., Kudoh, Y., Nagase, T., Arashi, H., Yurimoto, H. and Miyagi, I. (1997): A new hydrous silicate, a water reservoir in the upper part of the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1047–1050.
 - 22) Kudoh, Y., Nagase, T., Mizohata, H., Ohtani, E., Sasaki, S. and Tanaka, M. (1997): Structure and crystal chemistry of phase G, a new hydrous magnesium silicate synthesized at 22 GPa and 1050°C. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1051–1054.
 - 23) Gasparik, T. (1993): The role of volatile in the transition zone. *J. Geophys. Res.*, **98**, 4287–4299.
 - 24) Kanzaki, M. (1991): Stability of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **66**, 307–312.
 - 25) Akaogi, M. and Akimoto, S. (1980): High-pressure stability of a dense hydrous magnesium silicate $\text{Mg}_{23}\text{Si}_8\text{O}_{42}\text{H}_6$ and some geophysical implications. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6944–6948.
 - 26) Wood, B.J. (1995): The effect of H_2O on the 410-Kilometer seismic discontinuity. *Science*, **268**, 74–76.
 - 27) Inoue, T., Chen, J., Weidner, D. J. and Yurimoto, H. (1996): Phase boundaries between α , hydrous β and hydrous γ in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--H}_2\text{O}$. *EOS (Trans.Am. Geophys. Union)*, **77**, No.46, F682.
 - 28) 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.
 - 29) Katsura, T. and Ito, E. (1989): The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressure and temperatures: Precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel. *J. Geophys. Res.*, **94**, 15663–15670.
 - 30) Akaogi, M., Ito, E. and Navrotsky, A. (1989): Olivine-modified spinel-spinel transition in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4$: Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical implication. *J. Geophys. Res.*, **94**, 15671–15685.
 - 31) Shearer, P.M. (1990): Seismic imaging of upper-mantle structure with new evidence for a 520-km discontinuity. *Nature*, **344**, 121–126.
 - 32) Revenaugh, J. and Jordan, T.H. (1991): Mantle layering from ScS reverberations. 3. The Upper mantle. *J. Geophys. Res.*, **96**, 19781–19810.
 - 33) Yusa, H. and Inoue, T. (1997) Compressibility of hydrous wadsleyite (β -phase) in Mg_2SiO_4 by high pressure X-ray diffraction. *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1831–1834.
 - 34) Sawamoto, H., Weidner, D.J., Sasaki, S. and Kumazawa, M. (1984): Single-crystal elastic properties of the modified spinel (beta) phase of magnesium orthosilicates. *Science*, **224**, 749–751.
 - 35) Duffy, T.S. and Anderson, D.L. (1989): Seismic velocity in mantle minerals and the mineralogy of the upper mantle. *J. Geophys. Res.*, **94**, 1895–1912.
 - 36) Duffy, T.S., Zha, C-S., Downs, R.T., Mao, H-K. and Hemley, R.J. (1995): Elasticity of forsterite to 16 GPa and the composition of the upper mantle. *Nature*, **378**, 170–173.
 - 37) Chen, J., Inoue, T., Weidner, D.J., Wu, Y. and Vaughan, M.T. (1998): Strength and water weakening of mantle minerals, olivine, wadsleyite and ringwoodite. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 575–578.
 - 38) Weidner, D.J., Wang, Y. and Vaughan, M.T. (1994): Strength of diamond. *Science*, **266**, 419–422.
 - 39) Green II, H. W. and Burnley, P. C. (1989): A new self-organizing mechanism for deep-focus earthquakes. *Nature*, **341**, 733–737.
 - 40) Weidner, D.J., Chen, J., Ando, J. and Wu, Y. (1997): Rheological properties of mantle materials: Implications for deep focus earthquakes. *AIRAPT abst.* pp.56.
 - 41) 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.
 - 42) Kawamoto, T., Hervig, R.L. and Holloway, J.R. (1996): Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 587–592.
 - 43) Navrotsky, A. and Bose, K. (1995) Thermodynamic stability of hydrous silicate: Some observations and implications for water in the Earth, Venus and Mars. In: *Volatiles*

- in the Earth and Solar System, AIP Conf. Proceedings **341**, pp.221–228.
- 44) Bose, K. and Navrotsky, A. (1997) Thermochemistry and phase equilibria of hydrous phases in the system MgO-SiO₂-H₂O: Implications for volatile transport to the mantle. *J. Geophys. Res.*, (submitted)
 - 45) Tatsumi, Y. (1989): Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *J. Geophys. Res.*, **94**, 4697–4707.
 - 46) Sudo, A. and Tatsumi, Y. (1990): Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: Implication for magma genesis in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 29–32.
 - 47) Inoue, T., Irifune, T., Yurimoto, H. and Miyagi, I. (1997): Decomposition of K-amphibole at high pressures and implication for subduction zone volcanism. *Phys. Earth Planet. Inter.* (in press)
 - 48) Honda, S. and Uyeda, S. (1983): Thermal process in subduction zones - a review and preliminary approach on the origin of arc volcanism -. In: Shimozuru, D. and Yokoyama, I. (eds.) *Arc volcanism: Physics and Tectonics*, Terra Sci. Publ., 117–140.
 - 49) Ito, E. and Katsura, T. (1989): A temperature profile of the mantle transition zone. *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 425–428.
 - 50) Kaula, W.H. (1979): Thermal evolution of the earth and moon growing by planetesimal impacts. *J. Geophys. Res.*, **84**, 999–1008.
 - 51) Hayashi, C., Nakazawa, K. and Mizuno, H. (1979): Earth melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere. *Earth Planet Sci. Lett.*, **43**, 22–28.
 - 52) 理科年表 (1994): 国立天文台編, コンドライト隕石の化学組成. p. 730.
 - 53) Abe, Y. and Matsui, T. (1985): The formation of an impact-generated H₂O atmosphere and its implications for the early thermal history of the earth. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 15th*, *J. Geophys. Res.*, **90**, C545–C559.
 - 54) Abe, Y. and Matsui, T. (1986): Early evolution of the earth: accretion, atmosphere formation, and thermal history. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 17th*, *J. Geophys. Res.*, **91**, E291–E302.
 - 55) Kuramoto, K. and Matsui, T. (1996): Partitioning of H and C between the mantle and core during the core formation in the Earth: Its implications for the atmosphere evolution and redox state of early mantle. *J. Geophys. Res.*, **101**, 14909–14932.
 - 56) Nisbitt, R.W., Sun, S-S and Purvis, A.C. (1979): Komatiite: Geochemistry and genesis. *Canadian Mineral.*, **17**, 165–186.
 - 57) Walker, R.J., Echeverria, L.M., Shirly, S.B. and Horan, M.F. (1991): Re-Os isotopic constrains on the origin of volcanic rocks, Gorgona Island, Colombia: Os isotopic evidence for ancient heterogeneities in the mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **107**, 150–162.
 - 58) Takahashi, E. (1986): Melting of dry peridotite KLB-1 up to 14GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *J. Geophys. Res.*, **91**, 9367–9382.
 - 59) Ohtani, E. (1987): Ultrahigh-pressure melting of a model chondritic mantle and pyrolite compositions. In: Manghani, M.H. and Syono, Y. (eds.) *High-Pressure Research in Mineral Physics*, Am. Geophys. Union, 87–93.
 - 60) Herzberg, C. (1992): Depth and degree of melting of komatiite. *J. Geophys. Res.*, **97**, 4521–4540.
 - 61) Zhang, J. and Herzberg, C. (1994): Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 GPa. *J. Geophys. Res.*, **99**, 17729–17742.
 - 62) Herzberg, C. and Zhang, J. (1996): Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1: compositions of magmas in the upper mantle and transition zone. *J. Geophys. Res.*, **101**, 8271–8295.
 - 63) 井上 徹 (1995): 上部マントルにおける水の存在と超塩基性マグマの生成.. 地震, **48**, 167–175.
 - 64) Inoue, T., Rapp, R.P., Zhang, J., Gasparik, T., Weidner, D.J. and Irifune, T. (1998): Garnet fractionation from a hydrous magma ocean in the early Earth and the origin of Al-depleted komatiites. *Science* (submitted)
 - 65) Yurimoto, H. and Ohtani, E. (1992): Element partitioning between majorite and liquid: A secondary ion mass spectroscopic study. *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 17–20.
 - 66) Parmann, S.W., Grove, T.L., Dann, J. and de Wit, M. (1996): Pyroxene compositions in 3.49 Ga Barberton komatiite: Evidence of variable H₂O contents. *EOS (Trans. Am. Geophys. Union)*, **77**, No. 17, S281.
 - 67) Grove, T.L., Gaetani, G., Parman, S., Dann, J. and de Wit, M. (1996): Origin of olivine spinifex textures in 3.49 Ga komatiite magmas from the Barberton Mountainland, South Africa. *EOS (Trans. Am. Geophys. Union)*, **77**, No. 17, S281.
 - 68) Stone, W.E., Crockett, J.H. and Fleet, M.E. (1995): Differentiation processes in an unusual iron-rich alumina-poor Archean ultramafic/mafic igneous body, Ontario. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **119**, 287–300.
 - 69) Schaefer, S.J. and Morton, P. (1991): Two komatiitic pyroclastic units, superior Province, northwestern Ontario: their geology, petrography, and correlation. *Can. J. Earth Sci.*, **28**, 1455–1470.
 - 70) Horiuchi, H. and Sawamoto, H. (1981): β -Mg₂SiO₄: single crystal X-ray diffraction study. *Am. Mineral.*, **66**, 568–575.
 - 71) Sasaki, S., Prewitt, C.T., Sato, S. and Ito, E. (1982): Single crystal x-ray studies of γ -Mg₂SiO₄. *J. Geophys. Res.*, **87**, 7829–7832.
 - 72) Tanaka, S., Sawamoto, H., Fujimura, A., Akamatsu, T., Hashizume, H. and Shimomura, O. (1987): Precise measurement of compressibility of β -Mg₂SiO₄ using synchrotron radiation, paper presented at 28th High Pressure Conference Japan, Kobe.
 - 73) Gawnmesia, G.D., Rigden, S., Jackson, I. and Liebermann, R.C. (1990): Pressure dependence of elastic wave velocity for β -Mg₂SiO₄ and composition of the Earth's mantle. *Science*, **250**, 794–797.
 - 74) Meng, Y., Weidner, D.J., Gawnmesia, G.D., Liebermann, R.C., Vaughan, M.T., Wang, Y., Leinenweber, K., Pacalo, A., Yeganeh-Haeri and Zhao, Y. (1993): In situ high P-T X-ray diffraction studies on three polymorphs (α , β , γ) of Mg₂SiO₄. *J. Geophys. Res.*, **98**, 22199–22207.
 - 75) Li, B., Gawnmesia, G.D. and Liebermann, R.C. (1996): Sound velocities of olivine and beta polymorphs of Mg₂SiO₄ at Earth's transition zone pressures, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2259–2262.
 - 76) Weidner, D.J., Sawamoto, H., Sasaki, S. and Kumazawa, M. (1984): Elasticity of Mg₂SiO₄ spinel. *J. Geophys. Res.*, **89**, 7852–7860.