蛇紋石の非晶質化と深発地震

愛媛大学理学部 入船徹男

Tetsuo IRIFUNE: Amorphization of Serpentine at High Pressure and High Temperature: Implications for the Mechanism of Deep-focus Earthquakes

In situ X-ray diffraction measurements of the phase transformations in serpentine have been carried out using a multianvil high-pressure system combined with synchrotron radiation. Serpentine persisted upon compression to 28 GPa at a room temperature, while it became amorphous in a limited temperature interval of 200 - 400 °C at pressures above 13 GPa. A rapid crystallization of high pressure phases then started at temperatures greater than about 400 °C. These observations suggest that the amorphization of serpentine is an unlikely mechanism of deep-focus earthquakes associated with subduction of slabs, as the temperatures of these slabs are generally higher than those of the rapid crystallization regime.

1. はじめに

蛇紋石 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ は、かんらん岩を構成する輝石やかんらん石の変質により生じる含水鉱物である。沈み込む海洋プレート（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多量に存在する可能性がある（例えば¹⁾）。

Meade and Jeanloz²⁾ や Meade *et al.*³⁾ はダイヤモンドアンビル高压装置を用いて、蛇紋石の相変化を高压下でのX線回折実験およびラマン散乱法により観察した。この結果蛇紋石が常温下で圧力 10 ~ 22 GPa の領域で徐々に非晶質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压状態にしたときに、破壊現象に伴う微小な音波の発生（アコースティックエミッション、AE）を検出し、これが非晶質化に伴うものと結論づけた。彼等はこのような一連の実験結果に基づき、深発地震発生のメカニズムとして蛇紋石の非晶質化説を唱えた。

地震の本質は岩石の破壊に伴う断層運動である。しかし岩石は高温高压下で脆性を失い、マントル深部の条件下ではこのような地震の原因となる破壊挙動を示さなくなる。現実には地震は地球のマントル約 700km に至る深さまで発生しており、このような深発地震の発生メカニズムは地球科学上の大きな謎の一つである。

物質科学的には含水鉱物の高温高压下での脱水に伴う間隙圧の上昇や断層面の摩擦の低下、あるいは沈み込むスラブを構成するかんらん石の準安定相転移に起因する

とする考えが、深発地震発生のメカニズムの有力な候補とされてきた。一方、近年の Mishima *et al.*⁴⁾ の水の圧力誘起非晶質化の発見を契機に、多くのゲルマン酸塩やケイ酸塩、また含水鉱物等において同様な非晶質化が報告されている（例えば山中によるレビュー⁵⁾ 参照）。Meade たちによって提案された深発地震の原因に対する蛇紋石の非晶質化説はこのような時流にも乗り、一つの有力な説として地震学者らにより注目された。

筆者らは蛇紋石の非晶質化の実態をさらに詳しく実験的に明らかにするために、多アンビル型超高压発生装置と放射光X線を利用した高温高压下での蛇紋石の相変化の観察をおこなった。結果の一部はすでに公表済みであるが⁶⁾、上記の Meade らの蛇紋石の非晶質化説に対して否定的な結論を得たので概要を紹介したい。

2. 実験方法

高温高压実験は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のキュービックプレス（MAX-80, MAX-90）を用いておこなった。図1のように第2段アンビルとして、4個の超硬合金（WC）および4個の焼結ダイヤモンド（ADC）立方体からなる、“ハイブリッドアンビルシステム⁷⁾”を用いた2段加圧方式で高压実験をおこなった。このシステムでは4個のWCアンビルを加熱ヒーターの電極として、またADCアンビルのうちの1個をX線回折実験用の窓として用いている。

放射光の高輝度X線を水平および垂直スリットで切り出して熱電対近傍の試料に照射し、回折ビームは受光側

図1 本実験に用いた超高压発生システム⁷⁾と、X線回折その場観察実験用の光学系の概念図。

図2 圧力媒体中のヒーターおよび試料部の構成。

スリットを通過後一定の角度でコリメーターにより取り出した。X線回折実験はエネルギー分散法によりおこなった。圧力マーカーとして金の粉末を試料に混ぜ、この単位胞体積変化をX線回折法で測定することにより発生圧力を評価した。本実験で用いたシステムでは、常温下では300トンの荷重で約28GPaの高压の発生が可能になっている。

本実験に用いた高温高压試料部の構成を図2に示す。圧力媒体として8面体を3分割した半焼結マグネシアを用いた。ヒーターはTiCからなる2枚のシート状のものを用いた。これらのヒーターは電極であるWCアンビル部に接するように、互いに90°回転した配置となっている。試料は非晶質ボロン製のカプセルに直接つめ、熱電対でその中心部の温度を測定した。カプセルの内径は0.8mmであり、50μm程度のスリットやコリメーターを使用しても、回折線に対する若干のボロンカプセルの影響は避けられなかった。この結果一部のX線回折実験では、非晶質ボロンによる顕著なハローの存在が認められた(図3)。

試料部には上下方向にかなりの温度勾配が存在することが、筆者らにより明らかにされている。また、本実験で用いたセルの構成では試料はTiCヒーターと直接接し

図3 蛇紋石の室温での圧力上昇に伴うX線回折パターンの変化((A), (B))と、プレス荷重を一定に保って加熱実験をおこなった際のパターンの変化((C), (D), (E))の一例(ME-1)。S=蛇紋石, Au=金, D=phase D, P=圧媒体のMgO, *=金の特性X線。

ているため、試料のTiCによる汚染が一部認められた。しかし今回のX線その場観察実験では、熱電対の高温接点付近の試料中心部からの回折データのみを解析しており、このような温度の不確かさや試料の汚染はほとんど結果に影響しないものと考えられる。

高温高压実験の出発物質としては天然のアンチゴライト(antigorite)を用いた。化学組成はほぼ理想式 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_4$ に近いが、若干のFeO($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) \sim 0.05$)および Al_2O_3 ($\sim 1.3\text{wt}\%$)を含んでいる。一つの実験(ME-3)では比較のため同様の組成のリザルダイト(lizardite)を出発物質として用いた。試料は細かく粉碎後、圧力マーカーの金粉を適量加え非晶質ボロンのカプセルに直接つめた。

実験はまず常温下で圧力を上昇させ、その過程で数

GPa おきに X 線回折データを取り込んだ。回折データは取り出し角を 4 度と 6 度に固定し、各条件下で 5 分～10 分程度収集した。所定の圧力に達した後温度を徐々に上げ、50℃ 程度おきに同様にして X 線回折データを得た。最高温度でのデータ収集後、ヒーターへの電力供給を停止することにより急冷し、回収試料を粉末 X 線回折法および EPMA を用いて同定した。

3. 実験結果と考察

図 3 に蛇紋石を室温で約 27GPa まで加圧したときの回折パターンの例を示す (A), (B)。蛇紋石の回折線の強度を金のそれと比較すると、圧力の上昇に伴う大きな変化は見られない。このように Meade らの結果と異なり、多アンビル型装置を用いた本実験では 27GPa までは室温下での蛇紋石の非晶質化は見られなかった。なお、この実験で見られる 40keV 付近の高いバックグラウンドは、非晶質ボロンカプセルによるものであると考えられる。

常温下で最高圧力 (約 27GPa) に達した後、プレスの荷重を一定に保って加熱をおこなったところ、図 3 (C), (D), (E) のような回折パターンの変化が観察された。温度の上昇とともに圧力の減少が認められたが、100℃ を越える温度下で蛇紋石の回折線の強度の著しい低下が見られた。200℃ で数分間 X 線回折パターンをとったところ、ほぼ完全に回折線が消失した。このことから、この温度付近で蛇紋石の非晶質化が起こったと判断される。さらに温度を上げたところ、300℃ を越える温度で高压相の結晶化が始まった。なお、この実験における最終条件 (22GPa, 1200℃) での生成物は、phase D⁸⁾ + superhydrous phase B⁹⁾ (+ H₂O) であった。

同様に、15GPa を越える条件下でおこなわれた ME-2 および ME-3 の実験でも、常温付近での蛇紋石の非晶質化は認められなかったが、温度の上昇にともない 200 - 400℃ 付近で非晶質化が観察された。ME-3 では出発物質にリザルダイトを用いたが、アンチゴライトを用いて同様の条件下でおこなった他の実験 (ME-1) と同じ結果が得られた。なお、上記 ME-2 の実験条件より低い圧力下では、本実験時間内には温度を上げて明瞭な非晶質化はみられなかった。本研究における一連の実験結果から、図 4 に示すように蛇紋石の非晶質化は実験の加熱時間 (各測定温度に対して 10 分～数 10 分程度) 内では、約 13GPa 以上の圧力と 200～400℃ 程度の温度条件下でのみ起こることが確認された。

このような非晶質化の起こる温度は、非晶質化のカイネテックスを考慮するとさらに長時間の加熱実験をおこなえばより低くなると考えられる。Meade らはダイヤモンドセルを用いて 1 ヶ月にもわたる長期間の実験をおこなったと報告しており、本研究結果と彼等の常温での非晶質化の観察は必ずしも矛盾するものではない。一方で、

図 4 X 線回折実験の温度圧力条件と実験結果。“amorphous” の領域は蛇紋石の回折強度が実験時間内に相対的に小さくなった温度と高压相の結晶化が始まった温度を示す。

図 5 種々の沈み込むスラブ中の最低温度 (上面から約 10km 内部) の範囲と、本実験で得られた蛇紋石の非晶質化の温度の上限との比較。図には蛇紋石の 8 GPa までの相関係¹²⁾ と典型的なマンツルの温度変化も示す。Fo = フォルステライト, Ta = タルク, En = エンスタタイト, W = H₂O, Ph-A = phase A.

後者は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もある。また回転対陰極型の 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 比の低下をアモルファス化と見誤った可能性も否定はできない。

結晶化のカイネテックスを考慮すると、図 4 の非晶質領域の上限温度はさらに低下するものと考えられる。図 5 にマンツルおよび沈み込むスラブ内で実現されていると考えられる温度分布を示す。この図に示されているのは、スラブ内部で最も低温であると考えられるスラブ上面から深さ 10km 付近の温度変化の例である。沈み込むスラブ内部の温度はスラブの年齢すなわち厚さや、沈み

込みの速度等により大きく異なる。図の斜線はこのような種々のスラブの最も低温部分の、深さに伴う温度変化の範囲を示すものである。

図5には本実験結果から見いだされた蛇紋石の非晶質化の温度条件の上限が示されている。蛇紋石の非晶質化は地質学的タイムスケールを考えると400℃よりかなり低い温度でのみ起こる可能性が強く、これ以上の温度では高压相が結晶化するとと思われる。図から明らかなように、沈み込むスラブは最低の温度の見積もりを採用しても、このような蛇紋石のアモルファス化の温度よりかなり高温である。したがって、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らない。6)

圧力誘起非晶質化のメカニズムについては、いくつかの考えが提案されている(例えば4), 5)。筆者はこの現象を、本来は高压相が安定な圧力領域で準安定に存在している低压相が、過剰圧力のもとで相転移する際の過渡的なものであると考える。この考えに基づけば圧力誘起非晶質化が見られる結晶は、非晶質化の起こる圧力より低压側で固相相転移をおこすはずである(蛇紋石の場合は約10GPa付近で phase A¹⁰⁾ + 10Åphase¹¹⁾ + H₂O に分解する¹²⁾)。スラブを構成する主要鉱物はいずれも単独で存在した場合、マントル遷移層(深さ410km~660km)に相当する圧力、あるいはそれ以上の圧力下においてのみ高压相へと転移する。したがって、もしこれらの鉱物に圧力誘起非晶質化が起こるとしても、少なくともマントル遷移層の下部あるいは下部マントル(660km~2900km)に相当する圧力領域でのみ実現されるであろう。現在のところこれらの鉱物において非晶質化は、下部マントル付近の圧力領域まで観察されておらず5)、このような考えを支持しているように見える。また、これらの鉱物のX線その場観察に基づく相転移実験では、常温下での昇圧過程あるいは高压下での昇温過程においても、特にこれらの非晶質化は報告されていない(例えば Kato *et al.*¹³⁾)。したがって、蛇紋石以外のスラブ主要構成鉱物の非晶質化が深発地震と関連する可能性も極めて小さいと思われる。

謝 辞

本研究をすすめるにあたり、協力・支援いただいた筆者の研究室の黒田幸治ほか大学院生諸氏および東大物性研究所の八木健彦氏のグループ、また本稿の執筆を勧めていただいた工藤康弘氏に感謝いたします。

文 献

- 1) M. Cannat, C. Mevel, M. Maia, C. Deplus, C. Durand, P. Gente, P. Agrinier, A. Belarouchi, G. Dubuisson, E. Humler, J. Reynolds: *Geology*, 23, 49-52 (1995) .
- 2) C. Meade and R. Jeanloz: *Science*, 252, 68-72 (1991) .
- 3) C. Meade, R. Jeanloz, and R. J. Hemley: in Y. Syono and M. H. Manghnani (eds.) *High-pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, pp. 485-492, TERRAPUB/AGU (1992) .
- 4) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley: *Nature*, 310, 393-395 (1984) .
- 5) 山中高光: *鉱物学雑誌*, 23, 59-68 (1994) .
- 6) T. Irifune, K. Kuroda, N. Funamori, T. Uchida, T. Yagi, T. Inoue, and N. Miyajima: *Science*, 272, 1468-1470 (1996) .
- 7) T. Irifune, W. Utsumi, and T. Yagi: *Proc. Japan Acad.*, 68, 161-166 (1992) .
- 8) K. Kuroda and T. Irifune: *High Pressure-Temperature Research: Properties of Earth and Planetary Materials*, AGU (in press) .
- 9) Y. Kudoh, T. Nagase, S. Ohta, S. Sasaki, M. Kanzaki, and M. Tanaka: in S. C. Schmidt, J. W. Shaner, G. A. Samara, and M. Ross (eds.) *High Pressure Science and Technology*. *Am. Inst. Phys.*, pp. 469-472 (1994) .
- 10) H. Horiuchi, N. Morimoto, K. Yamamoto, and S. Akimoto: *Am. Mineral.*, 64, 593-598 (1979) .
- 11) C. B. Sclar, L. C. Carrison, and C. M. Schwartz: *Am. Geophys. Union Trans.*, 46, 184 (1965) .
- 12) P. Ulmer and V. Trommsdorff: *Science*, 268, 858-861 (1995) .
- 13) T. Kato, E. Ohtani, H. Morishima, D. Yamazaki, A. Suzuki, M. Suto, T. Kubo, T. Kikegawa, and O. Shimomura: *J. Geophys. Res.*, 100, 20475-20481 (1995) .

プロフィール

入船徹男 Tetsuo IRIFUNE

愛媛大学理学部生物地球圏科学教室, 松山市文京町2-5

e-mail: irifune@dpc.chime-u.ac.jp

学部(京大・地球物理), 大学院修士(名大・地球科学), 博士(北大・地質鉱物), 博士研究員(オーストラリア国立大・地球化学)と渡り歩き, その後北大を経て現在に至る。専門は地球内部物性。