地球内部の水とその分配

Distribution of Water in the Earth's Interior

井上 徹

Toru INOUE

Water is the most abundant volatile component on the Earth's surface, and it is important to clarify the water distribution in the Earth's interior because water influences the physical properties and melting temperature of minerals. Here the author reviews our recent works about the H_2O partitioning among high-pressure polymorphs of olivine. Based on the partitioning results combining with the seismological constraint, the author discusses the amount of water distribution in the Earth's interior.

[H_2O , partitioning, mantle, hydrous wadsleyite, hydrous ringwoodite, phase transition]

1. はじめに

水は地球のかけがえのない成分の1つであり、その存在状態や存在量を知ることはきわめて重要である。なぜなら、水は地球の進化過程でユニークな振る舞いをし、地球の分化・物質移動に多大な影響を及ぼしてきたと考えられるからである。このような理由から、近年、地球内部物質における水の影響に関する研究が精力的に行なわれ、水はどのような条件で流体相として存在するか、また含水相中に固定されるか、さらに含水相の融点はどのくらいで何°C以上になれば水は液相中に存在するか等が明らかにされてきている。しかし、未だに地球内部には実際に水が存在するのか、あるいは存在するとしたらどこでどのくらいなのか、という疑問に答えられてはいない。

筆者はこの問題を解明すべく、今まで含水条件下での各種の実験的研究を行ってきた。その中で本小論では、地球内部での相対的な水の存在量、さらには含水量を見積もる手段としてどのようなパラメータが重要かを述べ、地球内部の水の存在量を見積もる一例を紹介したいと思う。地球内部での水の議論については筆者の今までの総説がいくつかあるので同時にそちらも参照されたい[1-4]。

2. 地球始源物質の含水量

地球は隕石の集積で形成されたと考えられているが、では地球形成物質の含水量はどのくらいであろうか。隕石の中で最も始源的な隕石はC1コンドライトであり、その中のOrgueilには約20 wt %の水が含まれている。地球はこのC1コンドライトのみで形成されたとは考えにくい、この隕石の存在により、地球の水はこれらの隕石によりもたらされたことは明らかである。Ringwood[5]では地球は隕石の低温凝縮物C1コンドライトと高温凝縮物エンスタタイトコンドライトの混合物（割合は1:9）で形成されたと考えており、これを採用し単純に初期地球物質の含水量を見積もると約2 wt %になる。一方現在の海水の質量は約 1.4×10^{21} kgであるから、現在の含水量は地球全体の0.02 wt %となる。地球形成期には幾分かの水が大気圏外に放出されたことは容易に想像できるが、この2桁の違いを埋めるほど放出されたかは謎であり、地球内部のある層に水が固定されていることも考えられる。

実際、地球初期に形成されたマグマオーシャン中には大気との溶解平衡により、約1 wt %の H_2O がマグマオーシャン中に溶け込んだという見積もりもある[6]。 H_2O がマグマオーシャンに溶け込む議論はAbe and Matsui[7, 8], Kuramoto and Matsui[9]でもなされている。このマグマオーシャンの冷却に

〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

Geodynamics Research Center, Ehime University, Bunkyo-cho 2-5, Matsuyama 790-8577, Ehime

Electronic address: inoue@sci.ehime-u.ac.jp

従って、リキダス相として結晶化する鉱物に水が取り込まれ、地球内部では十分高温であるため熱力学的に平衡な状態で、 H_2O が各鉱物間で存在していると考えられる。また現在では沈み込むスラブによって水は絶えずマントルに注入されており、このスラブが沈み込んでいる場所では周囲のマントルより含水量が高くなっている可能性もある。次の章では地球内部でのこの H_2O の分配について考察する。

3. 地球内部での水の分配

地球の上部マントルはカンラン石、キ石、ザクロ石が主要構成鉱物であり、これらの鉱物中に含まれ得る含水量を実験的に求めることはきわめて重要である。最近の実験結果によると、キ石、ザクロ石、及びその高圧相にはほとんど水が結晶中に含まれないが、カンラン石の高圧相である wadsleyite, ringwoodite には最大 3 wt % もの水が結晶構造中に含まれ得ることが明らかになっている[e.g. 10, 11]。(この相を hydrous wadsleyite, hydrous ringwoodite と呼ぶことにする。)特にカンラン石は上部マントルの構成鉱物の中で約 60% を占めるので、これらの高圧相中の水は遷移層で非常に重要である。これらの相はマントルジオサームに沿った条件でも安定であり、大部分の一般的なマントルで存在している可能性が強い。

このように一般的なマントルでは、これらマントル遷移層を構成している鉱物に相対的に多く水が含まれる。ではその程度はどのくらいであろうか。最近、我々は、このカンラン石の高圧相転移における水の分配について実験的に決定したのでその結果について紹介する。

3.1 olivine-wadsleyite 相転移における水の分配

この相転移境界は 410 km 地震波速度不連続面に対応していると考えられており、上部マントルマントル遷移層間の水の分配に対応する。

実験は $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ 組成のカンラン石に水を加えた系で行なった。olivine と wadsleyite の共存領域で実験を行ない、これらの共存相それぞれの含水量を二次イオン質量分析計で分析した。結果は Table 1. に示す通りで、olivine-wadsleyite 間の水の分配は約 1 : 5 となった[12]。すなわち、410 km 不連続面を介して、上部マントルよりマントル遷移層の方に水が 5 倍多く含まれることになる。

Table 1. H_2O partitioning between olivine (α) and wadsleyite (α), $T = 1200^\circ\text{C}$.

Run No.	Pressure (GPa)	H_2O wt%		K_d
		α	β	
3061	13.0	0.37	1.9	5.1
2837	13.05	0.71	3.4	4.8
2847	13.1	0.64	3.4	5.3
3064	13.1	0.55	2.5	4.6
average				5.0(3)

$$K_d = (\text{H}_2\text{O})_\beta / (\text{H}_2\text{O})_\alpha$$

modified from Chen *et al.*(2002)

3.2 wadsleyite-ringwoodite 相転移における水の分配

この相転移境界は 520 km 地震波速度不連続面に対応していると考えられており、マントル遷移層の上半分と下半分の間の水の分配に対応する。

実験は $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{SiO}_4$ 組成のカンラン石に水を加えた系で行なった。wadsleyite と ringwoodite の共存領域で実験を行ない、これらの共存相それぞれの含水量を二次イオン質量分析計で分析した。結果は Table 2. に示す通りで、wadsleyite-ringwoodite 間の水の分配は約 2 : 1 となった。すなわち、520 km 不連続面を介して、マントル遷移層の上部の方に水が約 2 倍多く含まれることになる。

この分配については、データは 1 つの条件に限られるが KLB-1 ペリドタイトを出発物質とした実験からも得られており、その分配は 5 : 2 である。この値は今回見積もられた値とほぼ一致する[13]。

Table 2. H_2O partitioning between wadsleyite (β) and ringwoodite (γ), $T = 1400^\circ\text{C}$.

Run No.	Pressure (GPa)	H_2O wt%		K_d
		β	γ	
E1788-1	16.1	3.72	1.69	2.20
E1760-1	16.3	2.28	1.11	2.05
E1760-2	16.3	2.24	1.25	1.79
E1751-1	16.5	1.88	1.00	1.88
E1751-2	16.5	1.79	1.10	1.63
average				1.9(2)

$$K_d = (\text{H}_2\text{O})_\beta / (\text{H}_2\text{O})_\gamma$$

3.3 ポストスピネル相転移における水の分配

この相転移境界は 660 km 地震波速度不連続面に対応していると考えられており、マントル遷移層と下部マントル間の水の分配に対応する。

実験は $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{SiO}_4$ 組成のカンラン石に水を加えた系で行なった。ringwoodite と perovskite の共存領域で実験を行ない、これらの共存相それぞれの含水量を二次イオン質量分析計で分析した。結果は Table 3. に示す通りで、ringwoodite-perovskite 間の水の分配には非常にばらつきはあるが約 15:1 となった。すなわち、660 km 不連続面を介して、マントル遷移層の方が下部マントルより水が約 15 倍程度多く含まれることになる。この見積もりにはまだ問題も多く、この値は予備的なものである。その理由は、perovskite 中の含水量の少なさに由来している。しかしいずれにせよ、下部マントル中にはほとんど水が含まれないことが分かる。

Table 3. H_2O partitioning between ringwoodite (γ) and perovskite (pv), $T=1600^\circ\text{C}$.

Run No.	Pressure (GPa)	H ₂ O wt%		K_d
		γ	pv	
E1784	23.03	0.76	0.06	13
E1730	23.04	0.71(25)	0.03	24(8)
E1695	23.05	0.63(11)	0.07(3)	9(5)
average				15(8)

$$K_d = (\text{H}_2\text{O})_\gamma / (\text{H}_2\text{O})_{\text{pv}}$$

4. 地球内部の含水量の見積もり

前章ではマントル中の不連続面を介して、相対的に水がどの程度含まれるかを論じた。では、実際の地球内部にはどの程度の水が含まれるのであろうか。この問題を明らかにするためには、1 つには地震学から得られた地球内部構造データと高圧実験から得られた物性データを比較することによって可能になると考えられる。

地震学からは、マントル中の不連続面の深さ、及び速度構造が精度良く求められうる情報であり、高圧実験からはカンラン石の相転移の圧力、及び各高圧相の熱弾性的性質がこれらの情報に対応する。よってカンラン石の高圧相転移境界に及ぼす水の影響、またカンラン石の高圧相の熱弾性的性質に及ぼす水の影響を知れば、地震学的情報と対応させ、地球内

部での水の存在量が制約されうるであろう。このような理由から、筆者らは、上記の物性における水の影響を求めてきた。以下にその結果について簡単に紹介する。

4.1 カンラン石の高圧相転移境界に及ぼす水の影響

olivine-wadsleyite 相転移境界における水の影響は、その境界を低圧側に移動させることが明らかとなった[12]。その程度は wadsleyite 中に水が 3 wt % 含まれた場合、マントルオリビン組成では 0.3 GPa 程度である（地球内部では約 9 km に相当）。また、相転移幅は無水の 0.6 GPa から 0.3 GPa へと非常にシャープな不連続面になることが明らかとなった。

一方、wadsleyite-ringwoodite 相転移境界における水の影響は、その境界を高圧側に移動させることが明らかとなった。その程度は含水量が 1 wt % の場合、マントルオリビン組成では 0.5 GPa 程度である（地球内部では約 15 km に相当）。また、相転移幅はまだ十分制約されたとはいいがたいが、無水の 1.5 GPa から少なくともその半分以上へと、よりシャープな不連続面になることが明らかとなった。

さらにポストスピネル相転移境界における水の影響は、その境界を高圧側に移動させることが明らかとなった[14]。その程度は含水量が 3 wt % の場合、0.2 GPa 程度とごくわずかである（地球内部では約 6 km に相当）。また、相転移幅は鉄を含んだ系ではまだ明らかにされていないので詳しいことは言えないが、我々の予備的な結果から、無水同様、非常にシャープな不連続面になりそうである。

これらの結果はそれぞれの相間の水の分配から理解できる。すなわち、wadsleyite は olivine 及び ringwoodite より多く水を保持できるので、その安定領域が広がることになる。また ringwoodite には perovskite や ferropericlasite より多く水を保持できるので、その安定領域は広がることになる。相図を用いたこの解釈は省略するが、上記の実験結果はこの解釈と一致する。

4.2 カンラン石の高圧相の熱弾性的性質に及ぼす水の影響

前述のように、カンラン石の高圧相である wadsleyite、ringwoodite には最大 3 wt % もの水が結晶構造中に含まれうるということが明らかになり、これに伴い、熱弾性的性質も大きく変化するはずである。

このような理由から hydrous wadsleyite, hydrous ringwoodite の弾性定数, 及び熱膨張率を求めた。

hydrous wadsleyite の弾性定数は現在のところ体積弾性率のみ決定されており, 含水量 2.5 wt % のものでその値は 155 GPa 程度である [15, 16]。これは無水のものの値 172 GPa [17] に比べて約 10% 小さい。剛性率の結果はまだ得られていない。一方熱膨張率は $30.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ で無水のものの値 $34.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ に比べて約 11% 小さい [18]。

hydrous ringwoodite の弾性定数は含水量 2.2 wt % のもので 155 GPa [11], 含水量 2.8 wt % のもので 148 GPa [19] であり, これは無水のものの値 184 GPa [20] に比べてそれぞれ約 16%, 約 20% も小さい。含水量の増加による体積弾性率の減少は 1 次の良い相関がある。一方, 剛性率の結果は含水量 2.2 wt % のもので求められており, その値は 107 GPa [11] である。これは無水のものの値 119 GPa [20] に比べて約 10% 小さい。一方熱膨張率は $27.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ で無水のものの値 $30.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ に比べて約 11% 小さい [18]。

4.3 地球内部の含水量

今まで述べてきた物性データを使って, 地球内部の含水量を推定してみよう。

まず最初に 410 km 不連続面の速度ジャンプの幅に着目する。この不連続面はカンラン石の olivine-wadsleyite 転移に対応しているので, この相転移における速度ジャンプを見積もる必要がある。地震学的観測によれば, この境界における速度ジャンプは 4.6% 程度である [21, 22]。一方, 最近の超音波速度測定を使って求められた弾性波速度データと比較すると, この付近のカンラン石の量は 38 から 39% と見積もられている [17]。この値は地球のマントルがパイロライト的 (カンラン石の量が約 60%) であるという考えとは一致しない。同様な見積もりは, Duffy and Anderson [23] によってもなされている。

上記の結論はマントルを無水マントルと仮定したものであり, マントルに水が加わっているとすれば, この結論は変わってくる。olivine に比べ wadsleyite には 5 倍水が加わり, 且つ wadsleyite の弾性波速度は水が加われば遅くなる傾向にあるので, この不一致を解消することになる。よって我々は最近求めた hydrous wadsleyite の熱弾性的データを使ってこの不連続面の速度ジャンプを含水量の関数として見積もった [18]。その結果を Fig. 1 に示す。この計算に

は我々が最近もとめた wadsleyite, hydrous wadsleyite の熱膨張率, 及び含水量 2.4 wt % としたときの弾性定数を使っている。また剛性率は求まっていないので, 今回はバルク音速での議論である。なお, wadsleyite に比べ olivine には水がわずかしかな含まれないので, 今回の計算では無水の olivine の熱弾性的パラメータを使っている。

結果は, 無水マントルでは Li *et al.* [17] に示されるように 60% olivine のパイロライトマントルでは 410 km での地震波速度のジャンプを説明できないが, 水が加わればこの速度コントラストを低減し, 約 1.5 wt % の水が wadsleyite に加わったマントルを考えれば説明できる結果となった。この結果と前述したマントル中の水の分配を考慮すると, olivine には約 0.3 wt %, wadsleyite には約 1.5 wt %, ringwoodite には約 0.75 wt %, perovskite には約 0.05 wt % となる。パイロライトではカンラン石は 60% の量を占め, その他のキ石やザクロ石にはほとんど水が含まれないことを考慮すると, マントル中の含水量は, 上部マントルで約 0.18 wt %, マントル遷移層の 410–520 km 間で約 0.9 wt %, 520–660 km 間で約 0.45 wt %, 下部マントルでは約 0.035 wt % となる (Fig. 2.)。

さらに最近, 末次 [24] によりフィリピン海マントル遷移層の温度及び含水量の同時推定が以下のような手法で行なわれた。地震学的に推定された

Fig. 1. The bulk sound velocity contrast at 410 km discontinuity corresponding to ~ 13.5 GPa and $\sim 1400^\circ\text{C}$ as a function of H_2O and olivine content (100 %, 60 % and 40 %). Horizontal broken line indicates the seismic contrast from Benz and Vidale (1993) and Nolet *et al.* (1994).

660 km 付近の P 波速度と不連続面の深さを、高圧実験から推定されたポストスピネル転移による P 波速度と相転移境界の温度及び含水量依存と組み合わせて、連立方程式を解くという手法である。地震学的データ、及び物性パラメータそれぞれに誤差があるため得られた結果にも大きな誤差が含まれているが、研究対象となったマリアナトラフ、パレスベラ海盆、及び大東海嶺下の 660 km 直上のマントル遷移層で 350–500°C 程度温度が低く、かつ 0.7–1.0 wt % 周囲のマントルより水に富んでいるという結果が得られている。この付近は沈み込んだ太平洋プレートが横たわっている箇所であり、この結果はスラブの沈み込みによりマントル遷移層まで水が運搬されていることを示している。

	(a)	(b)
410 km	α 0.3 wt%	0.18 wt%
520 km	β 1.5 wt%	0.9 wt%
660 km	γ 0.75 wt%	0.45 wt%
	pv 0.05 wt%	0.035 wt%

Fig. 2. The H₂O partitioning between upper mantle, mantle transition zone and lower mantle. α : olivine, β : wadsleyite, γ : ringwoodite, pv: perovskite. (a) The H₂O concentrations in olivine high-pressure polymorphs. (b) The H₂O concentrations in each layer. See text in details.

5. おわりに

本論文では地球内部の水の分配に関して、特にマントル遷移層を境界に、上部マントル、下部マントルに相対的にどれだけ水が含まれるか、さらには 410 km のジャンプ幅とパイロライトモデルを採用することにより、絶対値としてどれくらい水が含まれるかを考察してきた。しかしながらこれらの推定にはまだ不確定要素が多く、さらに詳しい検討が必要である。特に、ringwoodite と perovskite 間の H₂O の分配は perovskite 中への H₂O の固溶が少ないため二次イオン質量分析計での測定には限界があり、今後他の方法（例えば赤外分光装置による低濃度 H₂O 量の測定）による測定も必要と思われる。また、

hydrous wadsleyite の剛性率はまだ決まっていないので、この値を求める必要がある。さらには地球全体に渡る不連続面の速度ジャンプ幅、及び深さの分布が今回示した推定法に耐えうる精度で決定される必要がある。これらのデータが出揃えば、地球内部の含水量のマッピングがマントル遷移層を中心として可能となると思われる。最後に、今回は核に溶存する水（水素）の議論はしていない。Fukai[25] や Okuchi[26] によれば、かなりの量の水素が核に溶存していると議論している。このように、下部マントルと核との水素分配も非常に重要である。

謝 辞

本論文に対して有益なコメントをいただいた匿名の査読者に感謝いたします。また本論文は 2003 年 10 月 14–15 日にわたって開催された「超高压流体反応研究会」（京都大学地球熱学研究施設（別府）で開催）での筆者の講演を基にまとめられた。この研究集会を企画していただき、この論文の執筆の機会を与えていただいた遊佐齊博士に深く謝意を表します。

参考文献

- [1] 井上徹: 地震, **48**, 167 (1995).
- [2] 井上徹: 鉱物学雑誌, **27**, 57 (1998).
- [3] 井上徹: 地球化学, **33**, 207 (1999).
- [4] 井上徹: 高圧力の科学と技術, **10**, 124 (2000).
- [5] A.E. Ringwood: *Geochem. J.*, **11**, 111 (1977).
- [6] P.E. Fricker, R.T. Reynolds: *Icarus*, **9**, 221 (1968).
- [7] Y. Abe, T. Matsui: *J. Geophys. Res.*, **90**, C545 (1985).
- [8] Y. Abe, T. Matsui: *J. Geophys. Res.*, **91**, E291 (1986).
- [9] K. Kuramoto, T. Matsui: *J. Geophys. Res.*, **101**, 14909 (1996).
- [10] T. Inoue, H. Yurimoto, Y. Kudoh: *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 117 (1995).
- [11] T. Inoue, D.J. Weidner, P.A. Northrup, J.B. Parise: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **160**, 107 (1998).
- [12] J. Chen, T. Inoue, H. Yurimoto, D.J. Weidner: *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1875 (2002).
- [13] T. Kawamoto, R.L. Hervig, J.R. Holloway: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 587 (1996).
- [14] Y. Higo, T. Inoue, T. Irifune, H. Yurimoto: *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 3505 (2001).
- [15] H. Yusa, T. Inoue: *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1831 (1997).

- [16] Y. Kudoh, T. Inoue: in *High Pressure-Temperature Research: Properties of Earth and Planetary Materials*, eds. M.H. Manghnani, T. Yagi (AGU, 1998), p. 517.
- [17] B. Li, R.C. Liebermann, D.J. Weidner: *Science*, **281**, 675 (1998).
- [18] T. Inoue, Y. Tanimoto, T. Irifune, T. Suzuki, H. Fukui, O. Ohtaka: *Phys. Earth Planet. Inter.* (2004); (in press).
- [19] H. Yusa, T. Inoue, Y. Ohishi: *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 413 (2000).
- [20] D.J. Weidner, H. Sawamoto, S. Sasaki, M. Kumazawa: *J. Geophys. Res.*, **89**, 7852 (1984).
- [21] H.M. Benz, J.E. Vidale: *Nature*, **365**, 147 (1993).
- [22] G. Nolet, S.P. Grand, B.L. Kennett: *J. Geophys. Res.*, **99**, 23753 (1994).
- [23] T.S. Duffy, D.L. Anderson: *J. Geophys. Res.*, **94**, 1895 (1989).
- [24] 末次大輔, 塩原肇, 小野重明, 井上徹, 大林政行, 杉岡裕子, 小平秀一, 深尾良夫, 望月公廣, 金沢敏彦, 日野亮太, 斉田智治: 日本地震学会 2003 年度秋季大会予稿集.
- [25] Y. Fukai: *Nature*, **308**, 174 (1984).
- [26] T. Okuchi: *Science*, **278**, 1781 (1997).

[2004 年 3 月 8 日受理]