特集 —— 地球中心核解明に向けての挑戦 ——

高圧下における鉄—硫黄系の 相平衡・融解関係：地球核への適用

Phase and Melting Relationships in the Fe-S System under High Pressures:
Application to the Temperature Profile in the Core

鎌田 誠司^{1,*}

Seiji KAMADA^{1,*}

寺崎 英紀^{1,2}

Hidenori TERASAKI^{1,2}

大谷 栄治¹

Eiji OHTANI¹

境 毅³

Takeshi SAKAI³

The Earth's core has been considered to contain light elements, and sulfur, in particular, is one of the most plausible light elements. Knowledge of the melting relationships of the iron-sulfide system is thus essential in understanding of the physical and chemical properties of the core. *In situ* X-ray diffraction experiments in the Fe-Fe₃S system were performed up to 220 GPa and 3300 K using a laser-heated diamond anvil cell. Hcp Fe and Fe₃S coexisted stably up to 220 GPa and 3300 K. Both phases are therefore candidates of the constitution of the inner core. The solid iron (hcp Fe) contained 7.5 at% of sulfur at 126 GPa and 2370 K. This suggests that the inner core might be able to contain significant amount of sulfur. Our results revealed that the eutectic composition becomes nonsensitive to pressure. This is likely that the eutectic composition becomes to be constant around 20 at% of sulfur at pressures above 40 GPa.

[*Laser-heated DAC, Fe-Fe₃S system, inner core, high pressure and temperature, in situ X-ray diffraction*]

1. はじめに

地球の核は軽元素を含んだ鉄ニッケル合金からなると考えられている。なぜなら、地震学的に見積もられた核の密度が核条件に相当する温度圧力における鉄や鉄ニッケル合金の密度に比べて10%程度小さいためである[1]。軽元素の候補として、水素、炭素、酸素、ケイ素、硫黄などが有力である[2]。

核中の軽元素の条件としてはまず、鉄の密度を下げる事があげられ、さらに地球に豊富に存在し、鉄と容易に反応することがあげられる。このような理由から、とくに硫黄は有力な軽元素の候補の一つであると考えられる。そのため、現在までに高圧下での鉄-硫黄系相平衡[3-6]の研究や、圧縮挙動[7,8]、融解関係[9-15]などの研究が行われてきた。しかし衝撃波を使った研究以外は、核の温度圧力条件まで

¹ 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3 東北大学大学院 理学研究科 地学専攻
Department of Earth Science, Graduate School of Sciences, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza Aoba, Aoba, Sendai 981-8578

² 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1 大阪大学大学院 理学研究科 宇宙地球科学専攻
Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyamacho, Toyonaka, Osaka 560-0043

³ 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3 東北大学 国際高等研究教育機構 国際高等融合領域研究所
Institute for International Advanced Interdisciplinary Research, Tohoku University International Advanced Research and Education Organization, 6-3 Aramaki Aza Aoba, Aoba, Sendai 981-8578

* Electronic address: seiji13kamada@m.tohoku.ac.jp

行われた例は少ない。

これまでの Fe-FeS 系相平衡実験によると、10 GPa までは Fe と FeS が固相として安定に存在する[3]。14 GPa 以上では、中間生成物として Fe_3S_2 が合成され、バルクの硫黄量が Fe_3S_2 よりも少ない場合 Fe と Fe_3S_2 が安定に存在する[3]。共融点温度の圧力依存性は、Fe と FeS が固相として共存する場合は負の勾配を持ち[3,14]、Fe と Fe_3S_2 が共存する圧力条件 (10 GPa 以上) では、正の勾配を持つ[3,9]。そして 21 GPa 以上の圧力条件下では Fe_3S が合成され、Fe と Fe_3S が共存するようになり、やはり正の勾配を持つが[5,6,11-13]、Fe と Fe_3S_2 が共存する場合と比較してその勾配は緩やかである。このように共融点温度の圧力依存性は、固相の組み合わせが変わることで変化するが、これは固相の熱力学的性質が変化するためであると考えられる。Fe-FeS 系の共融点温度以下での安定な固相は、 $\text{Fe} + \text{FeS} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{S}$ と圧力増加とともに変化していく。そのため、安定な固相を明らかにすることは、融解関係を議論する上で非常に重要である。現在までに、200 GPa を超える領域まで Fe と Fe_3S が安定に存在することがわかっている。推定されている地球外核中の硫黄量 (最大で 20 at% [18,19]) は、核条件における Fe-FeS 系の共融点組成 (~20 at%) よりも鉄に富んでいるため、地球核中の軽元素が硫黄のみであるならば地球核の圧力における安定な固相は Fe と Fe_3S である[13]。したがって Fe- Fe_3S 系の融解関係を明らかにすることは核の温度条件へ制約を与える上で重要である。

我々は、核の温度を見積もるために、Fe- Fe_3S 系の融解温度を含めた相平衡関係をレーザー加熱型ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) と放射光 X 線を組み合わせて調べた。融解判定法には X 線回折パターンの消滅[11,13,15]と回収試料の組織観察[4-6,12,13]を用いた。

2. 実験方法

前述したように、想定される地球核の組成は鉄に富んでいるため、本研究で用いた出発物質の組成は共融点組成よりも鉄に富んだ組成とした。粒径は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Fe、FeS 粉末をそれぞれ $\text{Fe}_{86.8}\text{S}_{13.2}$ 、 $\text{Fe}_{76.5}\text{S}_{23.5}$ となるように乳鉢で混合し、箔を作成した。 $\text{Fe}_{86.8}\text{S}_{13.2}$ 組成の箔は、反射顕微鏡を用いて、

粒径 ($1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$) や量比を確認し、組成のばらつきを最小にした。 $\text{Fe}_{76.5}\text{S}_{23.5}$ の混合粉末を出発物質として、東北大学設置の 1000 トンマルチアンビルプレスで 21 GPa、1113 K において Fe と Fe_3S の混合物を合成した。回収した生成物は走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いた組成分析により Fe_3S の合成を確認したのち、集束イオンビーム加工機 (FIB) を用いて $20 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ (厚み $5\text{ }\mu\text{m}$) 程度の箔に加工し、ダイヤモンドアンビルセルを用いた相平衡実験に用いた。加圧には、対称型ダイヤモンドアンビルセルを用いた。金属箔を圧媒体と断熱材を兼ねた NaCl もしくは Al_2O_3 のペレットで挟み込むように試料室へ詰めた。あらかじめ型押しした Re ガスケットにダイヤモンドの先端径の三分の一程度の穴を加工し試料室とした。その後、目的圧力まで加圧した。SPring-8 にある BL10XU に設置してある Nd:YLF レーザー (波長 $1.053\text{ }\mu\text{m}$) やファイバーレーザー (波長 $1.070\text{ }\mu\text{m}$) を用いて両面から加熱を行った。目的圧力まで加圧された試料は、レーザー加熱により 1300 K 程度から徐々に温度を上げながら CCD とイメージングプレート (IP) 検出器を用いて X 線回折パターンを取得した。CCD 検出器を用いた場合は、1 秒から 60 秒程度露光した。一方、IP を用いた場合は、3 分から 10 分程度回折 X 線を収集した。本研究で用いた圧力スケールは、hcp Fe である[8,16]。固体鉄中に硫黄が固溶し、体積変化に影響することが考えられるが、これらについては文献[13,15]を参考されたい。圧力の誤差は、X 線を用いて求められた hcp Fe の体積の誤差に基づいて求めた。温度測定には輻射温度計を用いた。波長と輻射光強度の関係を測定し、プランクの式を用いてフィッティングして温度を求めた。プランクの式にある放射率に温度、波長依存性を考慮して灰色体としてサンプルからの輻射を扱った[13]。温度測定は加熱領域の中心で行なった。温度誤差は測定温度の時間変動の標準偏差と加熱表面と試料中心での温度不均質[11,13,15]から求めた。加熱領域はおよそ $30\text{ }\mu\text{m}$ であり、照射した X 線はコリメータにより直径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下となっている。照射した X 線は加熱領域に対して十分に小さく、加熱されている試料の温度不均質による低温域の情報を極力除外した。

本研究で融解判定に用いた金属結晶試料からの X 線回折パターンの消滅という現象は、短い繰返し周期を持つ結晶が融解もしくはガラス化することで長周期にわたる繰返し構造がなくなること

Fig. 1. Schematic diagram of two dimensional X-ray diffraction patterns. (a) 300 K before heating, (b) below melting temperature, (c) above melting temperature, (d) 300 K after quenching from melting temperature.

よって起こると考えられる。ここで金属のガラス化が高温高圧下で起こるかという点に関し、高温高圧下で Zr からの X 線回折パターンの消失とバックグラウンドの上昇が報告され、ガラス化が示唆された [20]。しかしながら Zhang and Zhao [20]では全周に渡る X 線回折パターンを観察できていないという問題点があった。Hattori *et al.* [21]によって全周に渡って Zr の X 線回折パターンが観察され、その結果 ω 相（六方晶構造）から β 相（立方晶構造）への相転移に伴う急激な粒成長に起因した X 線回折パターンの見落としであることが指摘された。本研究では、X 線回折パターンの見落としを防ぐため、全周に渡り観察可能なダイヤモンドアンビルセルを用いた。上記のように高温高圧下での金属のガラス化は現状では報告されていないことから、金属結晶の X 線回折パターンが高温下で消滅する現象は、ガラス化ではなく融解ととらえることができるだろう。Fig. 1a-d に単相金属の場合について簡単な概念図を示した。実際には断熱材、圧媒体といった物質からの X 線回折パターンも存在するが、Fig. 1 では分かりやすくするために試料のみからの X 線回折パターンを考えている。室温で X 線粉末回折パターンを取得するとデバイリングが観察される (Fig. 1a)。その後、温度を上げていき融点以下

で再度 X 線回折パターンを取得すると、結晶成長によりリングがスポット状になる (Fig. 1b)。その後、さらに加熱を続け融点を超えた条件において、X 線回折パターンを取得すると試料からの回折パターンが消滅する (Fig. 1c)。その後、急冷して室温で回折パターンを取得すると、再び試料からの回折が現れる (Fig. 1d)。ただし、急冷後の X 線回折パターンがリング状となるかは生成した結晶のサイズに依存する。実際には X 線回折パターンがスポット状になることもある。このような X 線回折パターンの消滅現象を利用して融解を判定することができる。共融関係を示す Fe-Fe₃S 系では、ある温度で Fe と Fe₃S が共存する X 線回折パターンが得られ、その後温度をあげると Fe のみの X 線回折パターンとなることでその温度が共融点以上であることがわかる。しかしながら、共融点を正確に決定することはできない。したがって、Fe₃S の回折線が消えた温度とその直前の温度との平均温度を共融点温度とした。

3. 結果と考察

高温高圧 X 線その場観察実験を 23–220 GPa の圧力領域、1380–3300 K の温度領域において行なった。X 線によってサブソリダス相の同定を行なった結果、全ての実験条件において hcp Fe と Fe₃S の共存が確認された。今回の実験温度圧力条件において、Chudinovskikh and Boehler [12]で報告されたような Fe₂S や Fe₃S₂ は確認されず、本結果は hcp Fe と Fe₃S のみが安定であるとする Campbell *et al.* [11] や Morard *et al.* [15]の報告と調和的である。220 GPa という外核に相当する条件まで、hcp Fe と Fe₃S が共存することが示されたことは、これらの相が内核を構成する有力な候補となり得ることを示す。

また、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて 81.9 GPa, 1600 K と 85.6 GPa, 2200 K と 125.7 GPa, 2370 K から回収した試料の組織観察と化学分析を行なった。その結果、実験条件下において Fe₃S と共存し固体であった鉄 (hcp Fe) 中には、それぞれ 1.1 (4) at % (81.9 GPa, 1600 K), 7.5 (18) at % (125.7 GPa, 2370 K) の硫黄が含まれ、液と共存し固体であった鉄 (hcp Fe) 中には 7.6 (8) at % (85.6 GPa, 2200 K) の硫黄が含まれていた。Li *et al.* [5]ではマルチアンビル装置を用

Fig. 2. Pressure dependence of the amount of sulfur in the solid iron at each eutectic temperature. Circle symbol represents this study. Upward and downward triangles represent Li *et al.* [5] and Stewart *et al.* [6], respectively. The amount of sulfur in the solid iron at the eutectic temperature increases with increasing pressure. The dashed line is drawn as a guide for the eye.

いて 25 GPa までの高圧実験を行ない、回収試料の組織観察と化学分析を行なった。その結果によると共融点温度において固体鉄中への硫黄固溶量が最大となり、その最大固溶量は圧力とともに増加する。一方、Stewart *et al.* [6]では 23 と 40 GPa の間において最大固溶量の増加は見られなかった。我々の結果によれば、85.6 GPa, 2200 K において 7.6 at% の硫黄が鉄中へ固溶する[13]。この結果は、Li *et al.* [5]で示された固体状態の鉄中への硫黄固溶量への圧力依存性とよい一致を示す (Fig. 2)。さらに、125.7 GPa, 2370 K から急冷回収した試料中の鉄中に 7.5 at% の硫黄の固溶が確認された。この試料中には融解を示す組織が見られず共融点よりも低い固相条件であった。このことはより高圧条件の内核条件において hcp Fe 中へ硫黄が大きく固溶する可能性を示唆している。

X 線回折パターンの 2 次元図を方位角方向へ展開した図を Fig. 3 に示す。これは、横軸に回折角、縦軸に方位角をとっている。回折角の範囲は Fe₃S の強い回折パターンが現れる 8 度から 16 度、方位角の範囲は 0 度から 360 度である。回折スポットが

回折角方向へ引き延ばされているが (Fig. 3c, d), 縦軸に比べ横軸の表示範囲が狭いため拡大される度合いが異なり横軸方向 (回折角方向) へ引き延ばされているためである。Fig. 3a, b は、それぞれ 1300 K 以下 (輻射が弱いため正確な温度を測定できなかった) と 300 K において取得した X 線回折パターンである。どちらの条件でも hcp Fe, Fe₃S および圧媒体の NaCl のパターンが確認された。その後急冷を行なうまでに粒成長が進行し、その結果 300 K へ急冷したパターンでは hcp Fe の X 線回折パターンのスポット化が起こったと考えられる。その後さらに升温し 1380 K で加熱したところ hcp Fe, Fe₃S の共存が確認されたが (Fig. 3c), Fig. 3b と比較してスポットの減少が確認された。これは粒成長に伴い粗粒化が進んだためと考えられる。続けて 1410 K まで温度をあげると、Fe₃S 由来の回折点の数が減少した (Fig. 3d)。一方、hcp Fe のスポットの数も減少するが強度の強いスポットが確認され、Fe の粒成長が進行していることを示している。その後、温度急冷して室温において X 線を取得すると hcp Fe と Fe₃S 由来の回折点の数が増加した (Fig. 3e)。Fe₃S のピークが著しく増加する一方で、温度急冷前に観察された hcp Fe 由来の強いスポットは急冷後も観察されたが、弱いスポットが増えていることも確認された。これは、1410 K で存在した融液から温度急冷により hcp Fe と Fe₃S が結晶化したためだと考えられる。このことから 27.4 GPa での Fe-Fe₃S 系の共融点温度は固相のみが観察された温度 1380 K と液の存在が示唆された温度 1410 K の平均値をとって 1395 K であると見積もった。また、85.6 GPa, 2200 K からの回収試料については、Fig. 4 に示す。Fig. 4a の組織の模式図を示したものが Fig. 4b である。これらの図からわかるように加熱領域内にはデンドライト状の組織およびデンドライトに接するように粗粒の鉄が確認された。この鉄は粒径が 10 μm 程度あることから急冷によって成長した結晶化した鉄ではなく、実験条件下において固相であったと考えられる。このことから加熱領域中に固体の鉄と液が共存していたと考えられる。これは温度差による固体と液体の共存ではなく実験条件が相平衡図上において固体と液体が共存している領域にあったためと考えられる。このことから Fe-Fe₃S 系の共融点温度は 85.6 GPa において 2200 K よりも低く、一方全溶解温度は 2200 K よりも高いことを示すことができる。以上のような X

Fig. 3. 2D images of the X-ray diffraction patterns of a sample during, and after heating at 27 GPa. NaCl was used as the pressure medium and insulator. The CCD images were converted to a rectilinear projection, where the horizontal axis is the scattering angle (2θ), and the vertical axis is the azimuthal angle around the $2\theta=0$ direction. Vertical bars are used to indicate the positions of the NaCl B1, NaCl B2, hcp Fe, and Fe_3S diffraction peaks. (a) 2D image taken at less than 1300 K and 27.9 GPa, (b) at 200 K and 27.4 GPa, (c) at 1380 K and 28.4 GPa, (d) at 1410 K and 26.4 GPa, (e) at 27.0 GPa after quenching from 1410 K.

線ピークの消失と組織観察による融解判定に基づき、本実験結果から得られる Fe- Fe_3S 系の相図を示したものが Fig. 5 である。本研究で、約 80 GPa までの圧力領域で決めた融解曲線は、先行研究とよい一致を示した[11,12,15]。しかしながら、100 GPa を超える圧力領域では、X 線回折実験結果と比較する

と Chudinovskikh and Boehler [12]の組織観察のみから決定された共融点温度は低い傾向にある。

Fe- Fe_3S 系の共融点組成は、圧力上昇とともに硫黄量が 19.2 at% まで減少するという報告がされている[6,12,15]。一方、Campbell *et al.* [11]では、硫黄量が約 60 GPa において 23.5 at% まで増加する

Fig. 4. (a) BSE image of the recovered sample from 85.6 GPa and 2200 K. The dotted circle represents the heating area. Black areas are Al_2O_3 which worked as pressure media. (b) Schematic diagram of (a).

可能性を報告した。本研究による 85.6 GPa からの回収試料の化学分析の結果、液中に 19.6 at% の硫黄が含まれていた。Stewart *et al.* [6]や Morard *et al.* [15]では、それぞれ 40 GPa において 19.2 at% と 42 GPa において 19.9 at% と報告している。これらの結果は圧力によらず一致している。このことから、Fe- Fe_3S 系の共融点組成は圧力 40 GPa 以上の条件では、圧力に対してほぼ一定になると考えられる。

4. おわりに

本研究によって Fe- Fe_3S 系の融解関係が 86 GPa, 2200 K まで得られ、その結果は、Campbell *et al.* [11]や Morard *et al.* [15]の結果とよい一致を示した。hcp Fe と Fe_3S が外核に相当する圧力条件である 220 GPa まで安定に共存することを示した。それらは、内核を構成する鉱物として有力な候補となり得る。さらに、固体鉄中への硫黄の固溶量が、共

Fig. 5. Phase relationships in both iron and the Fe-FeS system up to the conditions in the outer core. Solid circles show the melting detected by the change in the X-ray diffraction patterns at 26.4 GPa and 1410 K, and melting detected by the dendritic texture at 85.6 GPa and 2200 K for Fe-13.2 at% S. The open circles show the coexistence of Fe and Fe_3S detected by powder X-ray diffraction for the same starting material. The gray solid line shows the phase relationships of iron [17]. The black dotted line shows the eutectic temperature [3–5]. The circles represent experimental results with the starting material of Fe-13.2 at% S and the squares represent experimental results with the starting material of Fe-23.5 at% S. The downward triangles are data from Stewart *et al.* [6]. The solid symbols show the existence of a melt, and the open symbols show the subsolidus phases. The dashed line, broken line, and dotted-dashed line represent the eutectic temperatures of the Fe-FeS system of Chudinovskikh and Boehler [12], Campbell *et al.* [11], and Morard *et al.* [15], respectively. These eutectic temperature relationships were extrapolated to the core conditions as a linear function of pressure. The thick solid line shows the melting relationship in the Fe- Fe_3S system from this study, and the thick dotted line shows the expected melting relationship in the Fe-FeS system from this study. The eutectic temperature relationships were extrapolated to the core conditions as a linear function of pressure. The hcp Fe scale was adopted in this phase diagram for the *in situ* experiments.

融点温度において最大となりさらにその固溶量が圧力とともに増加していくことが明らかになった。また、125 GPa からの回収した Fe 試料中に約 7.5 at% の硫黄が含まれることが分かった。このことは、核中の硫黄量が地球化学的に示唆された量 (~4 at%) であるならば[22], 内核は硫黄を含有する hcp Fe 相のみから成ることを示唆している。

謝 辞

本稿に対し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。本研究で得られたデータは、SPRING-8 の BL10XU と PF の BL18C において取得しました。SPRING-8 での実験を行うに当たり、平尾直久博士、大石泰生博士、佐多永吉博士にご協力いただきました。また、PF での実験では、亀井川卓美博士のご協力をいただきました。本稿を執筆する機会を与えて下さった学習院大学の梶谷浩博士に感謝します。

参考文献

- [1] F. Birch: J. Geophys. Res., **69**(20), 4377 (1964).
 - [2] J.P. Poirier: Phys. Earth Planet. Inter., **85**, 319 (1994).
 - [3] Y. Fei, C.M. Bertka, L.W. Finger: Science, **275**, 1621 (1997).
 - [4] Y. Fei, J. Li, C.M. Bertka, C.T. Prewitt: Am. Mineral., **85**, 1830 (2000).
 - [5] J. Li, Y. Fei, H.K. Mao, K. Hirose, S.R. Shieh: Sci. Lett., **193**, 509 (2001).
 - [6] A.J. Stewart, M.W. Schmidt, W. van Westrenen, C. Liebske: Science, **316**, 1323 (2007).
 - [7] T.J. Ahrens: J. Geophys. Res., **84**(B3), 985 (1979).
 - [8] C.T. Seagle, A.J. Campbell, D.L. Heinz, G. Shen, V.B. Prakapenka: J. Geophys. Res., **111**, B06209 (2006).
 - [9] D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, O. Ohtaka, H. Fukui, H. Arima, M. Fialin, K. Funakoshi: Phys. Earth Planet. Inter., **174**, 181 (2009).
 - [10] R. Boehler: Phys. Earth Planet. Inter., **96**, 181 (1996).
 - [11] A.J. Campbell, C.T. Seagle, D.L. Heinz, G. Shen, V.B. Prakapenka: Phys. Earth Planet. Inter., **162**, 119 (2007).
 - [12] L. Chudinovskikh, R. Boehler: Earth Planet. Sci. Lett., **257**, 97 (2007).
 - [13] S. Kamada, H. Terasaki, E. Ohtani, T. Sakai, T. Kikegawa, Y. Ohishi, N. Hirao, N. Sata, T. Kondo: Earth Planet. Sci. Lett., **294**, 94 (2010).
 - [14] G. Morard, C. Sanloup, G. Fiquet, M. Mezouar, N. Rey, R. Poloni, P. Beck: Earth Planet. Sci. Lett., **263**, 128 (2007).
 - [15] G. Morard, D. Andrault, N. Guignot, C. Sanloup, M. Mezouar, S. Petitgirard, G. Fiquet: Earth Planet. Sci. Lett., **272**, 620 (2008).
 - [16] D.A. Boness, J.M. Brown, A.K. McMahan: Phys. Earth Planet. Inter., **42**, 227 (1986).
 - [17] Y. Ma, M. Somayazulu, G. Shen, H.K. Mao, J. Shu, R.J. Hemley: Phys. Earth Planet. Inter., **143–144**, 455 (2004).
 - [18] V. Hillgren, C.K. Gessmann, J. Li: in *Origin of the Earth and Moon*, ed. R.M. Canup, K. Righter, (The University of Arizona, Arizona, 2000), Chap. 4, pp. 245–263.
 - [19] B. Chen, L. Gao, K. Funakoshi, J. Li: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **104**(22), 9162 (2007).
 - [20] J. Zhang, Y. Zhao: Nature, **430**, 332 (2004).
 - [21] T. Hattori, H. Saitoh, H. Kaneko, Y. Okajima, K. Aoki, W. Utsumi: Phys. Rev. Lett., **96**, 255504 (2006).
 - [22] C.J. Allegre, J.P. Poirier, E. Humler, A.W. Hofmann: Earth Planet. Sci. Lett., **134**, 515 (1995).
- [2011 年 1 月 12 日受付, 2011 年 5 月 12 日受理]
© 2011 日本高圧力学会