特集 —— 核—マントルの相互作用と共進化に関する研究の進展 ——

含水鉱物による地球深部への水輸送

Water Transport into the Deep Mantle by Hydrous Phases

西 真之^{1,2}Masayuki NISHI^{1,2}

Water content in the Earth's deep interior is still controversial. In this article, recent experimental studies on hydrous phases, which play an important role in the transportation of water into the deep mantle, were reviewed. In-situ X-ray diffraction measurements combined with multi-anvil apparatus and laser-heated diamond anvil cell techniques clarified phase transitions and solid solutions of hydrous phases over a wide composition range in the ternary $\text{MgSiO}_3\text{H}_2\text{O}$ - AlOOH - FeOOH system under pressures. Based on these results, deep water transportation to the deep lower mantle are discussed.

[*sintered diamond anvil, DAC, deep water cycle, hydrous phase, phase transition*]

1. はじめに

中央海嶺で生産された海洋プレートは、海底を移動するうちに徐々に冷やされ、やがてその一部は海溝から地球深部へゆっくりと沈み込む。このような沈み込み帯を構成する岩体では、鉱物の格子内に不純物として水（OH 基）を含む **Nominally Anhydrous Minerals (NAMs)** や、より多くの水を結晶構造内に含む含水鉱物が存在する。液体の水は岩石と比べて低密度なため、地球の深くに入り込むことはできないが、水を含む鉱物がプレートと共に沈み込むことで、地球深部のマントルへ水が輸送されることが知られている。マントルは高温高压の環境であるため、沈み込みに伴う温度・圧力の上昇によって、ある深さで含水鉱物が脱水分解する。プレートから放出された水は、プレートの上位のマントルウェッジに付加され、岩石の融点を下げることで沈み込み帯での火山活動を誘発し、再び地表に還元される。このように、水は地球の表層だけではなく地球の内部にも存在し、地球のダイナミクスに大きな影響を

与えてきたと考えられている。地球内部に貯蔵できる水の質量は海水を大きく超えると推測されているが、その分布や具体的な量はまだまだよくわかっておらず、研究者間でもその見解が大きく異なる。一定量の水が少なくとも局所的に地球深部に存在することは、ダイヤモンド包有物として発見された含水リングウッダイトや **Egg** 相（高压力下で安定な含水相の一つ）からも示唆される[1,2]。

地球内部の水の循環過程を直接観測することは難しいが、含水鉱物が脱水分解せずに安定して存在できる温度と圧力条件が正確に分かれれば、水が地球深部のどの深さまで運ばれるかや、どのような場所で水の放出が起こるかが推測できる。地震波トモグラフィによると、沈み込むプレートはマントル—中心核境界まで到達することが示唆されており、含水鉱物の温度圧力安定性の理解は全マントルの水循環を考えるうえで必要な情報であろう[3,4]。本稿では、特に下部マントル圧力条件下における含水鉱物の安定性に関する研究を、著者が行った実験例を中心に紹介する。なお、同様に高压力下における **NAMs**

¹ 〒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, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577

² 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学地球生命研究所
Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550

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

の含水量[5]の理解も水循環を理解するうえで重要であるが、それらは既に発表されている論文を参照いただきたい。

2. 高圧型含水マグネシウムケイ酸塩 H 相

カンラン岩の主要元素であるケイ素、マグネシウム、水素、酸素の系($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$)で出現する高圧型含水マグネシウムケイ酸塩(DHMS)の熱力学安定性について、理論と実験の面から多くの研究が行われてきた[6-10]。DHMSは上部マントルから下部マントルの圧力条件下で複数発見され(例として、A相、D相、H相)、アルファベット順に名付けられている。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた1990年代までの実験的研究では、地球深部に沈み込んだプレートで出現する含水鉱物のうち、最も高い圧力下で安定なDHMSはD相であり、D相は地球内部の1,250 km程度の深さで脱水分解するとされていた[11]。一方で、最近になりD相の安定領域より高い圧力下で安定なDHMSの存在が第一原理に基づく数値シミュレーションにより予測され、過去の実験結果との食い違いが見られた[12]。そこで著者らの研究グループは、SPRING-8のビームラインBL04B1設置の大型マルチアンビル装置と焼結ダイヤモンドを用いた実験技術により、50 GPaまでの圧力条件下で、D相の安定性を調べた。その結果、理論計算で示された通り、D相が新しい含水鉱物(H相)に変化することが確認さ

れた(Fig. 1) [13,14]。

このH相の発見には理論計算が大きく貢献したことはいうまでもないが、同温度圧力条件での実験例があるにもかかわらずH相が長年報告されなかった理由の一つとして、H相が比較的低い温度で脱水分解してしまうことが挙げられる。実験によりH相を出現させるには、H相の安定圧力まで加圧した実験試料(本研究ではブルーサイトとシリカの混合粉体を用いた)を800°C以上の高温で維持し相転移させる必要がある。ただしH相は1,100°Cを超えるとブリッジマナイトと H_2O 相へ脱水分解するため、およそ800°Cから1,100°Cの限られた温度を維持する必要がある。レーザー加熱式DACで一般的に用いられる輻射による温度測定ではこの温度を正確に決定することが難しく、同時に試料室内の温度勾配も大きな障害となる。我々の研究グループは焼結ダイヤモンドをアンビル材として使ったマルチアンビル装置を用いることで、40 GPaを超える高圧力下において温度を精密に制御し、良質なH相のXRDパターンを取得することに成功した(Fig. 2)。本手法では高精度の格子体積決定が可能であり、その後の実験により63 GPa、1,200°CまでのH相の状態方程式も決定されている[15]。

Fig. 1. Stability fields of major hydrous phases in the subducted slabs in a pyrolite + H_2O system [14]. Shaded areas represent the regions where water is retained in the high-pressure phases. Atg, antigorite; A, phase A; D, phase D; Wd, wadsleyite; Rw, ringwoodite; SuB, superhydrous phase B.

Fig. 2. Typical X-ray diffraction patterns of in situ observations of phase H; *, characteristic lines for Au (67.0 and 68.9 keV) and Pb (72.9, 75.1 and 84.6 keV); numbers, Miller indices.

3. CaCl_2 型含水相の化学組成

H 相の報告以前から、水酸化アルミニウム (AlOOH) や水酸化鉄 (FeOOH) も、マントル遷移層や下部マントルの広い温度圧力条件で、H 相と類似した結晶構造 (以下 CaCl_2 型と呼ぶ) で安定化することが知られていた[16–18]。そのため、下部マントル圧力条件で出現する含水鉱物は MgSiO_4H_2 ($=2\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{OOH}$)、 AlOOH 、 FeOOH を端成分とした固溶体を形成する。天然の蛇紋石や緑泥石を出発物質として使った高温高压実験においても、H 相がアルミニウムや鉄を含むことが確認されている (Fig. 3)[19]。したがって、現実的な多成分の系において出現する含水鉱物の化学組成は、周囲の組成に応じて複雑に変化すると考えられる。

CaCl_2 型含水相の温度圧力安定性はその組成に依存する。 CaCl_2 型含水相の端成分である $\delta\text{-AlOOH}$ は、マントル深部に相当する温度圧力条件である 130 GPa, 2,000°C においても分解せず安定である[17]。一方、DHMS であり $\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{OOH}$ 端成分である H 相は 60 GPa, 1,200°C 付近で脱水分解する。ブリッジマナイトが共存する現実的な系では、H 相は Al を固溶することでより高い温度圧力でも安定化するため、沈み込むプレートに代表されるマントル下降流では、H 相と $\delta\text{-AlOOH}$ の固溶体が下部マントルの深くまで水を運ぶ可能性がある[20–22]。しかしながら、特に FeOOH 成分の固溶に関しては、最近までその研究が限られていた。Fe は密度を大きく増加させる主要元素であり、下部マントル圧力条件ではスピン転移により鉱物の物性を変化させることも知られている[16]。

Fig. 3. A back-scattered electron image of the run product (after 45 GPa and 1,150°C) with the starting material of chlorite.

我々のグループは様々な組成の水酸化物を出発試料とし、高温高压実験により CaCl_2 型含水相の化学組成と圧縮挙動を調べた[23]。この実験では鉄を含む多成分系の試料に対し、精密な含水相平衡実験を行うため、マルチアンビル装置と焼結ダイヤモンド製アンビルを使用した。さらに、鉄スピン転移を観察するために必要な 50 GPa を超える高压発生を目的として、アルミナ圧力媒体を用いた。Fig. 4 に実験により得られた CaCl_2 型含水相の化学組成を示す。 CaCl_2 型含水相は MgSiO_4H_2 、 AlOOH 、 FeOOH を端成分として広い化学組成範囲で固溶体を形成する。 MgSiO_4H_2 と AlOOH は完全固溶する。一方、 FeOOH と MgSiO_4H_2 および FeOOH と AlOOH では部分的に固溶体を形成するものの、端成分間の連続的な固溶は確認されなかった。これは FeOOH の格子体積が他の 2 端成分と大きく異なることによる。レーザー加熱 DAC で行われた同様の実験においても、 CaCl_2 型含水相の組成について広い固溶範囲を示すデータが得られている[24]。

Fig. 5 は CaCl_2 -型含水相の圧縮曲線である。H 相 (MgSiO_4H_2) と $\delta\text{-AlOOH}$ は非常に近い格子体積であるが[15,25]、 FeOOH は 10% 程度大きい。しかし、50 GPa 付近では鉄のスピン転移 (Fig. 6) に伴い FeOOH の体積が不連続的に減少し、すべての端成分の体積はほぼ同程度になる。Fe を部分的に含む固溶体でもこの体積減少は鉄の量に応じて観察される。したがって下部マントルの深部に沈み込む CaCl_2 型含水相は、鉄スピン転移によりその体積や組成が変化すると考えられる。

Fig. 4. Chemical compositions of CaCl_2 -type hydroxides. Data for recovered samples analyzed in the experimental studies [23] are plotted on a $\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{OOH}$ ($=1/2 \text{MgSiO}_4\text{H}_2$)- AlOOH - FeOOH diagram. Shaded arrows show the composition ranges where solid solutions were recognized.

Fig. 5. Cell volumes of CaCl_2 -type hydroxides with various chemical compositions as a function of pressure [23]. The spin transition caused a volume reduction for the CaCl_2 -type hydroxides at pressures above 46 GPa.

4. パイライト型 FeOOH

2016 年に発表された Hu らによる研究[26]では、 CaCl_2 型水酸化鉄 (ϵ -FeOOH) はマントル深部の圧力条件下で水素 H_2 とパイライト型構造の酸化鉄 FeO_2 に分解することが報告された。マントル深部での水酸化鉄の分解は、全地球規模の酸素濃度に影響し、それが過去の地球表層環境を変化させた可能性が議論されている。我々のグループでも水酸化鉄の高圧相転移の重要性に着目し、水酸化鉄の高温高圧下での振舞いを調べたが[27]、以下に記す通り結論は先行研究結果と異なった。第一原理に基づく数値シミュレーションの結果は、地下 1,900 km 付近に対応するおよそ 80 GPa において、 ϵ -FeOOH が組成を保ち（水素を放出せず）パイライト型構造へ変化することを示唆した。大型放射光施設 SPring-8 の高圧構造物性ビームライン BL10XU で行ったレーザー加熱式 DAC による放射光実験でも、理論予測されたものと同様、80 GPa で水酸化鉄の構造がパイライト型へと変化することを示した (Fig. 7)。

上記 2 例の実験で得られた新しいパイライト型相の X 線回折パターンはおおよそ同じものであったが、出現した新相について、その水素の有無に関する解釈が大きく異なった。我々は、新相について様

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of CaCl_2 -type FeOOH (ϵ -FeOOH) during compression and heating before and after the spin transition of iron. Shaded areas show the shift of X-ray diffraction patterns near 110 reflections. *, characteristic lines for Au.

Fig. 7. Phase diagram showing the boundary between ϵ -FeOOH and pyrite-type FeOOH.

Fig. 8. Pressure-dependent pyrite-type FeOOH and ϵ -FeOOH cell volumes at 300 K, derived from XRD patterns, after annealing at 1,500–2,400 K [27]. Calculated volume-compression curves of ϵ -FeOOH, pyrite-type FeOOH and pyrite-type FeO₂ at 0 K using generalized gradient approximation (GGA) plus the internal consistent U method are shown. For comparison of different electron exchange-correlation functionals, the compression curve of pyrite-type FeOOH using local density approximation (LDA) + U methods, where the U values are the same as for the GGA + U calculation, is also shown.

々な温度圧力条件下で測定した格子体積 (Fig. 8) に加えて、パイライト型相から低圧相 ϵ -FeOOH への逆相転移をその場観察し、パイライト型構造への水素の含有を結論付けた。その後パイライト型水酸化鉄に関して多くの研究が発表されたが、水素を含む系の実験で出現したパイライト型相は、やはりその結晶構造中に多量の水素の含有があると報告されている [28–30]。ただし、構造中の水素の定量値については現在でも議論が続いている。

5. 地球深部への水輸送

含水鉱物や NAMs に取り込まれた水は、沈み込むプレート運動により地球深部へと輸送される。 CaCl_2 型含水相の端成分である H 相 (MgSiO_4H_2) は、1,200°C を超える温度においてブリッジマナイトと水（もしくは水）に分解するため、一部の冷たい沈み込むプレートにのみ出現しうる。ただし、ブリッジマナイトを主要鉱物とする現実的な多成分系を考えた場合、 CaCl_2 型含水相は MgSiO_4H_2 – AlOOH – FeOOH – SiO_2 系の広い化学組成範囲で固溶体を形成する [21–23]。Al はブリッジマナイトと比較して H 相に分配されるため、 CaCl_2 型含水相の温度圧力安定領域は、 AlOOH 成分の増加により著しく拡大

する。その他の DHMS (D 相や E 相) も Al 成分の増加に伴い、より高温まで安定化することが確認されている [31,32]。したがって、下部マントルにおける含水相による水の貯蔵は、温度圧力条件だけではなく、岩体のバルク組成に関係する。具体的には、 CaCl_2 型含水鉱物はカンラン岩等の超塩基性岩より、Al に富む玄武岩においてより高温まで安定である。

上記した Al の温度圧力安定性への影響は、地球深部の水循環を考えるうえで重要である。沈み込むプレートの上層部は Al に富む地殻物質であり、中央部は大多数のマントルと同様のカンラン岩である。下部マントルに沈み込む Al に乏しいカンラン岩において、含水鉱物が脱水分解した際に形成される含水メルトは、浮力によりカンラン岩中を移動する。この含水メルトは上層部のマフィック岩で新たに Al に富む含水鉱物をつくると考えられる [33]。このような地球深部における Al に富む地殻物質の含水化は DHMS である D 相や含水ステシヨバイトの安定性からも議論されている [34,35]。今後実験やモデル計算による検証が必要であるが、少なくとも Al に富む岩体においてはマントルの地温勾配付近まで多量の水が鉱物に維持されうる。プレート表層の地殻物質や堆積岩では、プレート沈み込みの初期段階で含水鉱物が脱水分解するために、水輸送が難しいという実験結果がある [36]。一方で、ダイヤモンド包有物として Egg 相 (遷移層—下部マントル領域で安定な含水アルミノケイ酸塩) が発見されている [2]。これは上記した地球深部に沈み込んだ地殻物質の「再含水化」を示唆しているのかもしれない。

沈み込むプレートに少量存在する含水鉱物そのものを、地震波等の観測から検出することは困難であるが、含水鉱物が脱水分解した際に発生する少量の水はマントル物質の融点や反応性を大きく変化させる。特に超高温かつ化学的不連続境界である核マントル境界に到達した水が及ぼす地球ダイナミクスへの影響として、鉱物の融点降下によるマグマの発生 [14,27]、外核への水素の移動 [37] 等が議論されている。また、持ち込まれた水と外核の鉄が反応することにより生じるパイライト型 FeOOH_x が、地震波超低速度領域を説明可能であるという報告もある [29]。今後の研究により物質科学と観測結果の両面をうまく説明できるモデルが構築されることが期待される。

6. 終わりに

本稿では地球深部の水循環に関する、特に含水鉱物の安定性に焦点を当て、著者らの研究を中心に紹介した。前述した通り、沈み込むプレートに代表されるマントル下降流では、温度圧力条件に応じて様々な組成・構造の含水鉱物が存在し、それらの脱水分解により発生した水はマントル物質の部分溶融や、沈み込んだ地殻物質の再含水化を引き起こす可能性がある。マントルの大部分を占める無水鉱物 (NAMs) 中の水も、地球深部の水の貯蔵や循環を考えるうえで非常に重要である。特に下部マントルの主要鉱物であるブリッジマナイト中の水については現在も議論が続いており、最大 1.0 wt% もの水を含むブリッジマナイトの合成例が報告されている[38]。また、含水リングウッドイトや Egg 相がダイヤモンド包有物として発見されたことは、少なくとも局所的にはマントル深部が多量の水を含むことの直接的証拠であるといえる[1,2]。

含水鉱物の広い温度圧力安定性は、地球だけではなく、他の惑星内部の構造にも関わる可能性がある。太陽系の外惑星である天王星、海王星等の氷惑星の内部構造は、氷や水のマントルと、岩石質の中心核

から成るモデルが広く支持されている[39]。従来、含水鉱物はこのような超高圧環境で存在することがないと考えられていたため、氷惑星の内部構造モデルにおいて組み込まれることはなかった。しかし、地球マントルの最深部圧力を超える超高圧力においても、熱力学的に安定な含水鉱物が存在するようである (Fig. 9) [40–42]。したがって、地球より大型の惑星内部では、含水鉱物がより高密度な構造に相転移するかもしれない。もし上述したとおり氷惑星のマントル—中心核境界の温度圧力条件下で安定な含水鉱物が存在する場合、その氷惑星の中心核は含水鉱物を含むだろう。ただし、このような超高温高圧環境を実験により発生させることは技術上困難であり、理論計算との相補的な研究が必要である。

謝 辞

本稿に記した研究の多くは、土屋 旬 氏や桑山靖弘 氏らと共同で行ったものです。ここに深い謝意を表します。また、入舩 徹男 氏、土屋 卓久 氏、井上 徹 氏のご助言、ご協力に心より感謝いたします。SPRING-8 での実験にあたり、肥後 祐司 氏、丹下 慶範 氏、平尾 直久 氏、河口 沙織 氏、大石 泰生 氏にご協力いただきました。この研究は科学研究費補助金 (19H01994, 15H05469, 15H05829) を受けて行なわれました。

参考文献

- [1] D.G. Pearson, F.E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M.T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans, L. Vincze: *Nature*, **507**, 221 (2014).
- [2] R. Wirth, C. Vollmer, F. Brenker, S. Matsyuk, F. Kaminsky: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **259**, 384 (2007).
- [3] T. Nakagawa, M.W. Spiegelman: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **464**, 189 (2017).
- [4] H. Iwamori: *Chem. Geol.*, **239**, 182 (2007).
- [5] T. Inoue, H. Yurimoto, Y. Kudoh: *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 117 (1995).
- [6] T. Irifune, N. Kubo, M. Isshiki, Y. Yamasaki: *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 203 (1998).
- [7] D.J. Frost, Y. Fei: *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **103**, 7463 (1998).
- [8] A.E. Ringwood: A. Major, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2**, 130 (1967).
- [9] T. Komabayashi, S. Omori: *Phys. Earth Planet.*

Fig. 9. High P-T phase diagram of AlOOH [42] and SiO₂ [43]. Shaded areas represent the regions where water is retained in the hydrous phases and hydrous pyrite-type SiO₂. Note that the dehydration temperatures of the ε-AlOOH phases were not clarified. The P-T conditions of Earth [44] and super-Earth having a mass several times of Earth [45] are also shown.

- Inter., **156**, 89 (2006).
- [10] E. Ohtani, K. Litasov, T. Hosoya, T. Kubo, T. Kondo: Phys. Earth Planet. Inter., **143**, 255 (2004).
- [11] S.R. Shieh, H.K. Mao, R.J. Hemley, L.C. Ming: Earth Planet. Sci. Lett., **159**, 13 (1998).
- [12] J. Tsuchiya: Geophys. Res. Lett., **40**, 4570 (2013).
- [13] L. Bindi, M. Nishi, J. Tsuchiya, T. Irifune: Am. Mineral., **99**, 1802 (2014).
- [14] M. Nishi, T. Irifune, J. Tsuchiya, Y. Tange, Y. Nishihara, K. Fujino, Y. Higo: Nat. Geosci., **7**, 224 (2014).
- [15] M. Nishi, J. Tsuchiya, T. Arimoto, S. Kakizawa, T. Kunimoto, Y. Tange, Y. Higo, T. Irifune: Phys. Chem. Miner., **45**, 995 (2018).
- [16] A.E. Gleason, C.E. Quiroga, A. Suzuki, R. Pentcheva, W.L. Mao: Earth Planet. Sci. Lett., **379**, 49 (2013).
- [17] A. Sano, E. Ohtani, T. Kondo, N. Hirao, T. Sakai, N. Sata, Y. Ohishi, T. Kikegawa: Geophys. Res. Lett., **35**, L03303 (2008).
- [18] A. Suzuki, E. Ohtani, T. Kamada: Phys. Chem. Miner., **27**, 689 (2000).
- [19] M. Nishi, T. Irifune, S. Greaux, Y. Tange, Y. Higo: Phys. Earth Planet. Inter., **245**, 52 (2015).
- [20] M.J. Walter, A.R. Thomson, W. Wang, O.T. Lord, J. Ross, S.C. McMahon, M.A. Baron, E. Melekhova, A.K. Kleppe, S.C. Kohn: Chem. Geol., **418**, 16 (2015).
- [21] I. Ohira, E. Ohtani, T. Sakai, M. Miyahara, N. Hirao, Y. Ohishi, M. Nishijima: Earth Planet. Sci. Lett., **401**, 12 (2014).
- [22] W.R. Panero, R. Caracas: Earth Planet. Sci. Lett., **463**, 171 (2017).
- [23] M. Nishi, J. Tsuchiya, Y. Kuwayama, T. Arimoto, Y. Tange, Y. Higo, T. Hatakeyama, T. Irifune: J. Geophys. Res. Solid Earth, **124**, 10231 (2019).
- [24] H. Yuan, L. Zhang, E. Ohtani, Y. Meng, E. Greenberg, V.B. Prakapenka: Earth Planet. Sci. Lett., **524**, 115714 (2019).
- [25] A. Sano-Furukawa, H. Kagi, T. Nagai, S. Nakano, S. Fukura, D. Ushijima, R. Iizuka, E. Ohtahtani, T. Yagi: Am. Mineral., **94**, 1255 (2009).
- [26] Q. Hu, D.Y. Kim, W. Yang, L. Yang, Y. Meng, L. Zhang, H.K. Mao: Nature, **534**, 241 (2016).
- [27] M. Nishi, Y. Kuwayama, J. Tsuchiya, T. Tsuchiya: Nature, **547**, 205 (2017).
- [28] L. Yuan, E. Ohtani, D. Ikuta, S. Kamada, J. Tsuchiya, H. Naohisa, Y. Ohishi, A. Suzuki: Geophys. Res. Lett., **45**, 1330 (2018).
- [29] J. Liu, Q. Hu, D. Young Kim, Z. Wu, W. Wang, Y. Xiao, P. Chow, Y. Meng, V.B. Prakapenka, H.K. Mao, W.L. Mao: Nature, **551**, 494 (2017).
- [30] E. Boulard, F. Guyot, N. Menguy, A. Corgne, A.L. Auzende, J.P. Perrillat, G. Fiquet: Natl. Sci. Rev., **5**, 870 (2018).
- [31] S. Kakizawa, T. Inoue, H. Nakano, M. Kuroda, N. Sakamoto, H. Yurimoto: Am. Mineral., **103**, 1221 (2018).
- [32] C. Xu, T. Inoue: Minerals, **9**, 559 (2019).
- [33] M. Nishi: Nat. Geosci., **8**, 9 (2015).
- [34] Y. Lin, Q. Hu, Y. Meng, M. Walter, H.-K. Mao: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **117**, 184 (2020).
- [35] M.G. Pamato, R. Myhill, T. Boffa Ballaran, D.J. Frost, F. Heidelbach, N. Miyajima: Nat. Geosci., **8**, 75 (2014).
- [36] T. Yoshino, E. Baker, K. Duffey: Phys. Earth Planet. Inter., **294**, 106295 (2019).
- [37] H. Terasaki, E. Ohtani, T. Sakai, S. Kamada, H. Asanuma, Y. Shibazaki, N. Hirao, N. Sata, Y. Ohishi, T. Sakamaki, A. Suzuki, K.-i. Funakoshi: Phys. Earth Planet. Inter., **194-195**, 18 (2012).
- [38] 柿澤翔, 井上徹, 安部陵太郎, 黒田みなみ, 坂本直哉, 塚本尚義: 第 59 回高圧討論会講演要旨集, 1C15, p. 61 (2018).
- [39] D.S. Spiegel, J.J. Fortney, C. Sotin: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **111**, 12622 (2013).
- [40] A.K. Verma, P. Modak, L. Stixrude: Am. Mineral., **103**, 1906 (2018).
- [41] J. Tsuchiya, T. Tsuchiya: Phys. Rev. B, **83**, 054115 (2011).
- [42] M. Nishi, Y. Kuwayama, J. Tsuchiya: Icarus, **338**, 113539 (2020).
- [43] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108**, 1252 (2011).
- [44] J.M. Brown, T.J. Shankland: Geophys. J.R. Astron. Soc., **66**, 579 (1981).
- [45] D. Valencia, R.J. O'Connell, D. Sassalov: Icarus, **181**, 545 (2006).

[2020 年 2 月 3 日受付, 2020 年 6 月 1 日受理]

© 2020 日本高圧力学会