Netsu Sokutei 32 (3) 141-147

解説

## 鉱物の相関係と地球内部の構造

### 赤荻正樹

(受取日: 2005年4月2日,受理日: 2005年5月11日)

### Phase Relations of Minerals and Structure of the Earth's Interior

Masaki Akaogi

(Received April 2, 2005; Accepted May 11, 2005)

In high-pressure high-temperature conditions in the earth's interior, constituent minerals of the mantle transform to denser phases. The most abundant mineral,  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  olivine, transforms to high-pressure phases with spinel structure and  $(Mg, Fe)SiO_3$  perovskite plus rocksalt-structured (Mg, Fe)O at the depths where seismic velocities suddenly increase. The equilibrium transition boundaries for the high-pressure transitions of olivine have been accurately determined by high-pressure high-temperature experiments and thermodynamic calculation based on calorimetric data. The results have been used to estimate temperature distribution in the mantle. High-pressure phase relations of pyroxenes and garnet have also been determined by high-pressure experiments and thermodynamic calculation. Combining the phase relations of the mantle minerals, constitution of the deep earth has been mostly clarified. Recent progress in high-pressure experiments has strongly suggested that Mg-rich perovskite further transforms to a denser structure near the base of the mantle.

#### 1. 序論

人類にとって地球の深部はまだ直接手の届かない未知の 世界である。人間が地球表面に穴を掘ることによって到達 した深さは最深部でも約12 km(旧ソ連のコラ半島におけ る超深度ボーリング)でしかなく,地球の半径約6400 km に比べると,0.2%にも満たない。しかし実験室で地球深部 と同じ圧力・温度を発生させ,物質の構造や物性を調べ, それらを地震学的な観測と比較することによって,今日で は詳しい地球深部の描像を描くことができる。高い圧力・ 温度の下で地球構成物質の起こす相変化の研究は,地球深 部の実態を明らかにするために重要な役割を果たす。一般 に地球内部は1000~2000 Kを超えた高温状態にあるため, 共存する様々な鉱物の間には相平衡が成り立つとみなして 良い。そのため鉱物の相平衡関係を平衡論的に論ずること ができると考えられる。

地球内部に関する観測量の中で,直接得られ最も信頼度 の高いデータは,内部を伝わる地震波の速度である。地震 波は弾性体としての地球内部を伝わる弾性波である。この 地震波速度の深さ方向の分布に基づいて,地球内部はFig.1 のように区分されている。地球表面から平均して深さ30 km くらいまでは地殻と呼ばれるが,この厚さは地域によっ て大きく異なり,海洋地域の地殻の厚さは5 km 程度であり, 大陸地域の下では50 km 位の深さまで及ぶ。地殻の下から 深さ2890 km までがマントルである。マントルの下が核で あり,核は外核と内核に分けられる。マントルには地震波 の速度が急に増加する深さがいくつかあり,顕著なものは 深さが約400 km と660 km の二箇所にある。この二つの深

© 2005 The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.



Fig.1 Layered structure of the earth. The earth consists of the crust, mantle, and core. The mantle is divided into three parts: upper mantle, transition zone, and lower mantle. The core has two parts: outer core and inner core.

さの面に挟まれた部分を,マントルの中の遷移層と呼んで いる。遷移層の上側のマントルを上部マントル,下側を下 部マントルと呼ぶ。Fig.1から理解されるように,マントル は地球の全体積の約80%を占めている。その内下部マント ルは約60%である。マントル全体,特に下部マントルの構 成物質が何であり,どのような性質を持っているかは,現 在の地球深部の姿を知るだけでなく,地球の進化の歴史を 推定する上で重要な意味を持っている。

地球化学では,地球の平均化学組成は始源的な隕石の組 成と同一とされている。それによると,核は鉄・ニッケル を主成分とする金属であり,地殻とマントルはケイ酸塩鉱 物の集合体である岩石から成り立っている。地殻は地表で 普通に見られる玄武岩,花崗岩などの岩石から出来ている。 一方,上部マントルがケイ酸成分のより乏しい超塩基性岩 から出来ていることは,火山の噴出物中に希に見出される 上部マントルから地表にもたらされた岩石(超塩基性捕獲 岩とよばれる)を調べることによって分かっている。マン トルの平均的な化学組成として推定されているものを,主 要成分についてTable 1<sup>11</sup>に示す。この組成を鉱物の量比に 直すと, 上部マントルの圧力温度条件で安定な主要な構成 鉱物は, Table 1にあるように, (Mg, Fe)2SiO4オリビン (和名はカンラン石)がほぼ57 wt%, (Mg, Fe)SiO3オルソ パイロキシン(斜方輝石)が17 wt%, (Mg, Fe, Ca)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>ガーネット(ザクロ石)が14 wt%, (Ca, Mg,

 
 Table 1 Chemical composition and corresponding mineral constituents of the upper mantle.<sup>1)</sup>

Composition	wt %	Mineral	wt %
SiO <sub>2</sub>	45.5	Olivine	57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.6	Orthopyroxene	17
FeO	8.0	Garnet	14
MgO	38.4	Clinopyroxene	12
CaO	3.1		
Na <sub>2</sub> O	0.4		
Total	100.0	Total	100

Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>クリノパイロキシン(単斜輝石)が12 wt% であ る。これらの鉱物がマントルのさらに深いところでどのよ うな相変化を起こすかを実験室で調べることによって,遷 移層や下部マントルの構成物質の結晶構造や物性を解明す ることが可能になる。

ここで,高温高圧実験の方法を簡単に説明することにし よう。高温高圧発生装置を用いて出発物質を一定時間高温 高圧に保持し,高圧下で温度を室温まで急冷し,ゆっくり 減圧して1気圧室温に回収する「試料急冷法」が最も広く 使われている。室温では高圧相が常圧相に戻りにくい性質 をここでは利用しており,多くの鉱物にこの方法が適用で きる。1気圧に回収した高圧相の構造をX線回折法などで 調べることは容易であり,高圧相の熱測定も行うことがで きる。近年では,試料急冷法と並んで,放射光X線を使っ て高温高圧状態の試料を調べる「その場観察法」も広く採 用されている。これは高温高圧で安定な相の構造を直接調 べる方法である。数GPa以上で熱測定を行うことは技術的 困難が大きく,本稿で述べる圧力領域で熱測定実験は行わ れていない。

実験室では温度や圧力を直接測定できるが,中へ潜るこ とのできない地球深部の温度や圧力はどのようにして知る ことができるのであろうか。圧力に関しては,各深さにお ける地震波速度を使って地球内部の密度の分布を正確に決 めることができるので,それに基づいて各深さでの圧力が 決められている(詳細は文献<sup>2)</sup>を参照)。一方,地球深部の 温度は推定しにくい物理量であり,後に述べるように,実 験室で精密に決められた相平衡図を使って深さ400 km付 近や660 km付近の温度を±200 K程度の確度で決めること ができる。しかし,それ以外の深さの温度はまだ誤差が大 きく,例えば下部マントルと核の境界面についての温度の 見積もりには,今日でも研究者によって1000 K以上の違い がある。

# マントルにおけるオリビンの相転移 高温高圧実験と熱力学計算 -

上部マントルで安定な鉱物の内, (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>オリビ ンが最も多く,先に述べたように全体の約60%を占める。 オリビンはMg2SiO4成分とFe2SiO4成分の固溶体であるが, Mg2SiO4成分がおおよそ90 mol% である。そのため,まず Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>組成でオリビンを代表させ,その高温高圧下の相 転移について述べることにしよう。Mg2SiO4は一気圧でオ リビン構造 (α型と呼ばれる)であり,約14 GPaで変型ス ピネル構造 (β型) に転移し, さらに18 GPa 付近でスピネ ル構造(γ型)に転移する。これらの結晶構造ではどれも, Mgが酸素原子によって6配位に囲まれた位置にあり,Siは 4配位位置にある。高圧で安定な鉱物の結晶構造について は文献<sup>3)</sup>に詳しい。 $Mg_2SiO_4$ の $\alpha$  β相転移と $\beta$  γ相転移 に伴って, モル体積がそれぞれ約8%, 2%減少する。高温 高圧実験でこの $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ 相転移を調べた例をFig.2(a)に示 す。4) 相平衡図中のマークはその圧力温度条件で $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ の各相が安定であることを示す。このような多数のデータ 点を一つひとつ決めていくことによって相転移境界線を決 定することが,通常の高温高圧実験の手法である。

一方,高圧相転移を熱力学で取り扱い,次のように相転 移境界線を計算することができる(詳しくは文献<sup>5)</sup>を参照)。  $\alpha - Mg_2SiO_4 と \beta - Mg_2SiO_4$ が平衡にある温度圧力条件(P, T)では,ギブスエネルギーの差は0である。

$$\Delta G(P, T) = G_{\beta}(P, T) - G_{\alpha}(P, T) = 0 \tag{1}$$

ギブスエネルギーの圧力微分は(*G/P)<sub>T</sub> = V*であるので, 式(1)は以下のように書き直せる。

$$\Delta G(P, T) = \Delta G(P_0, T) + \frac{P}{P_0} \Delta V(P, T) dP = 0$$
(2)

 $\Delta G(P_0, T)$ は圧力 $P_0$ (=1気圧),温度Tでの $\alpha$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>と  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>のギブスエネルギーの差, $\Delta V(P, T)$ は圧力P, 温度Tでの体積差である。さらにG = H - TSを使って式(2) を書き直すと,

$$\Delta G(P,T) = \Delta H(P_0,T) - T\Delta S(P_0,T) + \frac{P}{P_0} \Delta V(P,T) dP = 0$$
(3)

となる。ここで $\Delta H(P_0, T)$ と $\Delta S(P_0, T)$ は1気圧,温度Tでの α相 β相に伴うエンタルピー変化,エントロピー変化 である。一般に高圧相と低圧相のエンタルピー変化は,それぞれの相を一定組成の高温の溶媒に溶解したときの溶解熱を測定してその差を取ることによって求める。ケイ酸塩の場合は,900~1100 Kのある一定温度に保たれた熱量計の中で,2PbO・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶媒へ試料を溶解したときの溶解熱を測る。<sup>6)</sup>著者らはこの高温溶解熱測定法によって多くのケイ



**Fig.2** (a)  $\alpha \beta \gamma$  phase transitions of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and (b) phase transition of  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> to MgSiO<sub>3</sub> perovskite plus MgO periclase. Symbols stand for the runs by high-pressure experiments. Solid lines represent the calculated transition boundaries using measured enthalpies, and dashed lines the uncertainties of the calculated boundaries.

酸塩高圧相のエンタルピーを測定してきた。エントロピー は各相の熱容量Cpを極低温から測定し,Cp/Tを温度で積分 することによって決められる。最も信頼できるエントロピ ーの測定は断熱法によるが,高圧相の場合,数gから数十g の試料を合成することが困難であることが多いため,断熱 法でエントロピーが測定されている高圧鉱物はSiO2の高圧 相(コーサイト 7.8) スティショバイト7) などに限られてい る。そのためエンタルピーだけが測定され,エントロピー の測定がされていない高圧相が多い。この時には,高温高 圧実験で決められた相境界線の上で,平衡であると考えら れるある一点の温度圧力(P, T)を,測定された $\Delta H(P_0, T)$ ,  $\Delta V(P, T)$ と共に式(3)に代入して $\Delta S(P_0, T)$ を求めることが よく行われる。Fig.2(a)では, 1473 K での α β相転移の 平衡相転移圧力を14.4 GPa, β γ相転移の平衡転移圧力を 18.5 GPaとしてエントロピー変化を求め,相境界線を計算 した。5) 実線はエンタルピー値から計算された相境界線であ



Fig.3 Phase transition boundaries of  $(Mg_{0.9}, Fe_{0.1})_2SiO_4$ :  $\alpha \beta \gamma$  and  $\gamma$  perovskite + magnesiowustite. Shaded areas indicate the depth ranges where seismic velocities abruptly increase. A dashed line represents the estimated temperature profile.

り, 点線はエンタルピーの誤差を考慮した相境界線の勾配 の変化を表す。この図に示すように,計算で求まった相境 界線は高温高圧実験<sup>4)</sup>による α β相転移, β γ相転移の データ点をほぼ満足している。このように熱量測定法によ るエンタルピー変化の実測値が高温高圧実験の結果とほぼ 一致する場合には,高温高圧実験による圧力温度の信頼性 が高く平衡の相関係を示していることを意味する。

さらに高圧になると、スピネル型の $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>はペロブ スカイト型MgSiO<sub>3</sub>と岩塩型MgO(ペリクレス)に分解す る。Fig.2(b)には、22~25 GPa付近で起こるこの反応の 高温高圧実験<sup>9)</sup>によるデータと熱量測定によるエンタルピ ー変化から計算された相境界線<sup>10)</sup>が示されている。実線と 点線の意味はFig.2(a)と同じである。Fig.2(a)、Fig.2(b)で はそれぞれの相転移境界線が一本の直線で示されているが、 先に述べたように、実際のマントルではオリビンはほぼ (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>組成を持つ固溶体である。そのため、 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>系のα、β、γ相とMgSiO<sub>3</sub>-FeSiO<sub>3</sub>系ペロ ブスカイトのエンタルピー測定を行い、これらの系の高圧 相平衡関係を熱力学的に計算した。<sup>5,11)</sup>その結果を使って、 (Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>組成の相境界線として表したものを Fig.3<sup>5,11)</sup>に示す。この図では、固溶体の効果によって、α

β相転移の相境界線は,二相共存領域( $\alpha + \beta$ )をはさむ $\alpha$  $\alpha + \beta$   $\beta$ の二本線になる。 $\beta$   $\gamma$ 相転移についても同様で ある。一方**Fig.3**に示すように,(Mg<sub>0.9</sub>, Fe<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>組成の  $\gamma$ 相がペロブスカイト型(Mg, Fe)SiO<sub>3</sub>と岩塩型(Mg, Fe)O (マグネシオウスタイトと呼ばれる)に分解する転移では,  $\gamma$ 型+ペロブスカイト型+岩塩型の三相共存領域が極めて狭 いことが高温高圧実験<sup>9</sup>と熱測定実験<sup>11</sup>から明らかにされ ている。

Fig.3の上方には,地震波速度の急激な増加の起こる深さ 400 km 付近の領域と深さ660 km の領域が,影を付けた印 で示されている。これらの地震波速度の急増は、(Mg0.9,  $Fe_{0.1}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>オリビンの $\alpha$  β相転移と $\gamma$ 型 ペロブスカイト 型+岩塩型への分解によると考えられている。図のように, 400 km 付近の地震波速度の急激な立ち上りが 390 km から 起こるとすると,  $\alpha \quad \alpha + \beta$ 相転移の相境界線によって, こ の深さの温度が約1670 Kと読み取ることができる。また深 さ660 km の地震波速度の急増するところでは, γ型 ペロ ブスカイト型+岩塩型の相境界線から,その深さの温度を 約1870 Kと見積もることができる。このようにして,高温 高圧実験と熱力学計算によって決められた相平衡境界線を 使って、二箇所の深さの温度を決めることができるので、 それによって推定される温度分布をFig.3に点線で示して ある。地震波速度の急増の起こる深さと相境界線の誤差に よって,このような温度の見積もりには±200 K 程度の不 確定さを伴う。しかしこのような地球深部の温度を正確に 推定する方法は他には存在せず,相平衡図を用いるこの方 法が今日では最も信頼できる方法である。β γ相転移の起 こる 500~520 km 付近にも小さな地震波速度の増加が観測 されることがある。これは,β γ相転移の体積減少が他の 二つの転移より小さいことに対応していると考えられる。 最近では,平均して660 kmにある地震波速度の急増する 深さが地域によって10~20 km 程度浅くなったり深くなっ たりすることが観測されており,その深さの変動とγ型 ペ ロブスカイト型+岩塩型の相境界線を使って,地域ごとの 温度の変動を求める研究もなされている。

次にMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>オリビンの相転移境界線の勾配に注目して みよう。Fig.2(a), Fig.2(b)に示すように, α β相転移と β γ相転移の相境界線の勾配は正であるが, γ型 ペロプ スカイト型+岩塩型の相境界線の勾配は負である。高圧相 と低圧相が平衡にある相平衡境界線の勾配dP/dTは, クラ ウジウス-クラペイロンの式で,次のように表される。

 $dP/dT = \Delta S(P, T)/\Delta V(P, T)$ (4)

ここで $\Delta S(P, T) \ge \Delta V(P, T)$ は平衡にある2相の圧力P,温 度Tにおけるエントロピー変化と体積変化である。高圧相 の方が低圧相よりモル体積が常に小さいので,体積変化は どれも負であるため,勾配が正であることは $\Delta S(P, T)$ が負 であることを示し,反対に勾配が負であることは $\Delta S(P, T)$ が正であることを意味する。

地球内部の科学にとって相転移境界線の勾配の正負は大きな意味を持つ。プレート・テクトニクスの名で知られているように,地球の表層は厚さ100 km程度のプレートと呼ばれる堅い岩石で出来た多数の板で覆われ,大陸や海洋はそのプレートの上に乗っている。これらのプレートが年



Fig.4 A schematic drawing of subducting plate into the mantle. In the normal mantle, spinel (γ-phase, Sp) dissociates into perovskite (Pv) and magnesiowustite (Mw). A shaded part indicates the area where spinel is present due to lower temperature in the plate than in the surrounding mantle.

間数cmから数十cmの速さで相互に動いており,この動き に伴って生じる歪エネルギーが地震の発生によって解消さ れることは良く知られている。多くのプレートは他のプレ ートの下に潜り込み,マントル深部まで沈み込んで行く。 Fig.4はそのような沈み込むプレートの断面を描いた図であ る。地表にあるプレートは温度が低く、マントル中に潜っ て行っても,岩石の低い熱伝導率のため,プレート内の温 度は同じ深さの周囲のマントルよりも数百度低い。そのた め,通常は深さ660 km (23 GPa)で起こるγ ペロブスカ イト型+岩塩型の相転移は,その相境界線の負勾配のため に, プレート内部では660 kmより数十km深いところで起 こることになる。γ相はペロブスカイト型+岩塩型より約 10%密度が低いので,プレートが沈み込んで行っても, Fig.4の灰色部分には相対的に軽いスピネル型相が常に存在 することになる。このスピネル型相の部分には周囲に比べ て浮力が働き,図から分かるように,プレートが660 km より深く沈み込むことを妨げる役割をする。そしてその役 割の大きさはγ型 ペロブスカイト型+岩塩型の相境界線の 勾配, factored fact一方, α β相転移とβ γ相転移の相境界線の勾配は正で あり,逆にプレートの沈み込みを促進する。そのため,全 体としてみると、プレートはやや抵抗を受けながらも、660 kmより深い下部マントルにまで沈み込んでゆくことになる。 プレートの沈み込みはマントルの物質移動の一環であり, これについてコンピュータ・シミュレーションによる多く の研究がなされている。それらの研究によって,ここに述 べたように,鉱物の相転移境界線の勾配の大小がマントル での物質循環に大きな影響を及ぼすことが今日では明確に なっている。



**Fig.5** Phase relations in the system Mg<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> at 1900 K: Px, pyroxene; Gt, garnet; St, stishovite;  $\beta$ ,  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>;  $\gamma$ ,  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>; Il, ilmenite; Pv, perovskite; Cor, corundum.

### 3. マントル岩石の相変化

前節ではマントル中のオリビンの相転移を詳しく述べた が、マントルにはオリビン以外にオルソパイロキシン、ク リノパイロキシン,ガーネットが合計約40%を占めている。 これらの鉱物も高温高圧下で相変化を起こす。上部マント ルのオルソパイロキシンはMgSiO3成分以外に少量のFeSiO3 成分を含み,クリノパイロキシンもMgSiO3成分以外に CaSiO3成分と少量のFeSiO3成分を含む。またガーネット の組成は(Mg, Fe, Ca)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>であるが,主要な成分は Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>である。ここで最も多いマグネシウムで二価 陽イオンを代表させることにして,二種類のパイロキシン の組成を $MgSiO_3$ とし,ガーネットの組成を $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ とみなすことは可能であろう。これら端成分の組成式では, 酸素原子と金属原子の数は3:2である。そのため高圧下で は同じ構造になりうる。実際にMgSiO3パイロキシンは高 温高圧下でガーネット型Mg<sub>3</sub>(MgSi)Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>に転移し、 Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>ガーネットと固溶体を作る。さらに高圧にな ると、このMg4Si4O12-Mg3Al2Si3O12系ガーネット固溶体の 一部がイルメナイト型固溶体に転移し,より高圧ではペロ ブスカイト型固溶体になる。これらの一連の複雑な相転移 の様子をFig.512-16)に示す。上部マントルのパイロキシンと ガーネットの組成をそれぞれ $Mg_4Si_4O_{12}$ と $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ と 近似するとき,両者のモル比は約3:2になる。そこで,Fig.5 でMg4Si4O12成分が60 mol%の組成の相変化を考えること にしよう。まず約5 GPa以上でMg4Si4O12パイロキシンが



Fig.6 Mineralogical constitution of the earth's mantle. Proportions of minerals are shown in volume %. In the transition zone at depths of 400 ~ 660 km, most of minerals transform to denser phases. In the D" layer, a CaIrO<sub>3</sub>-structured phase is suggested to be stable rather than Mg-rich perovskite.

Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>に富むガーネット中に固溶してゆき,15 GPa で完全に一相のガーネット固溶体が形成される。さらに高 圧になると,ガーネット固溶体の一部がイルメナイト固溶 体になるが,約27 GPaで一相のペロブスカイト固溶体に転 移する。このペロブスカイト固溶体は,ペロブスカイト型 MgSiO<sub>3</sub>にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が固溶したものである。この系のガー ネット固溶体,<sup>12)</sup>イルメナイト固溶体,<sup>15)</sup>ペロブスカイト固 溶体<sup>16)</sup>のエンタルピーが測定され,それらのデータを使っ て相境界線が熱力学的に計算されている。Fig.5の相境界線 は,高温高圧実験と熱力学計算の両方の結果に基づいてい る。

先に述べたオリビンの相転移とパイロキシン,ガーネットの相転移を組み合わせると,上部マントルの岩石が相変化によって遷移層と下部マントルでどのような鉱物の組み合わせになるかを推定することができる。Fig.6には,そのようにして推定したマントル構成鉱物の深さに対する変化が示されている。すなわち,深さ400~660 kmの遷移層において主要な構成鉱物が相の変化を起こす結果,下部マントルではMgSiO3に少量のFeSiO3成分とAl2O3成分を固溶したペロブスカイト相が最も豊富に存在する鉱物であり,ついで岩塩型(Mg,Fe)O(マグネシオウスタイト)が主要な鉱物である。なお上部マントルで(Ca,Mg,Fe)2Si2O6クリノパイロキシンと(Mg,Fe,Ca)3Al2Si3O12ガーネットに含まれていたカルシウム成分は,遷移層でガーネットに固溶

し,さらに約20 GPa以上ではペロブスカイト型CaSiO<sub>3</sub>と してガーネット固溶体から分離し,下部マントルの深部ま で安定に存在することが超高圧高温実験で確かめられてい る。以上では,マントル中の鉱物の組成をMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgSiO<sub>3</sub>,Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>などに単純化して議論してきたが, 平均的なマントルの組成かそれに近い化学組成を持つ天然 の超塩基性岩を試料にした高温高圧実験によって,それら の岩石の相関係を調べる研究も盛んに行われてきた。<sup>17-19)</sup> その結果明らかになった相変化は**Fig.6**とほぼ同様である。

下部マントルが外核に接する深さ2890 km からすぐ上の 厚さ数百kmの部分はD"層と名づけられている。この層で は,地震波速度の増加率が小さく,特異な地震学的特徴を 示すことが古くから知られていた。この層の物質科学的な 実態については多くの議論がされてきた。例えば,先に述 べたプレートの一部がマントル中を沈み込み,マントルの 底に堆積しているとの説や,核の金属とマントルのケイ酸 塩との反応などの説である。最近,2000 付近,圧力約 125 GPaで, MgSiO3ペロブスカイト相が従来知られてい なかった相転移を起こすことが超高圧高温実験20)によって 明らかにされた。この高圧相はCaIrO3の常圧相と同じ結晶 構造を持っていることが,高圧X線回折データの解析や第 一原理計算から示された。20,21) この新しい高圧相では, Mg とSiの配位数がそれぞれ8と6であり, MgSiO3ペロブスカ イトと同じである。これらの研究から,D"層に最も多い鉱 物は, MgSiO3に富むペロブスカイトではなく, CaIrO3型 のマグネシウムケイ酸塩である可能性が高いと考えられる。 このペロブスカイト型 CaIrO3型の相転移境界線20)は実験 によって正の勾配を持つと推定されたが,その正確な決定 やCaIrO3型MgSiO3の物性測定は今後の重要な課題である。

### 謝 辞

この小論を書くことを勧めて下さった編集委員長の小國 正晴教授と,分かりやすい解説にするために適切なコメン トを寄せられた匿名の査読者に感謝致します。

### 文 献

- A. E. Ringwood, Composition and Petrology of the Earth's Mantle, McGraw, p.618 (1975).
- 2) A. Dziewonski and D. L. Anderson, *Phys. Earth Planet. Inter.* 25, 297 (1981).
- 3) 松井義人, 坂野昇平, 岩波講座「地球科学」4巻, p.1 (1979).
- 4) T. Katsura and E. Ito, J. Geophys. Res. 94, 15663 (1989).
- M. Akaogi, E. Ito, and A. Navrotsky, J. Geophys. Res. 94, 15671 (1989).

- 6) 赤荻正樹、「熱量測定・熱分析ハンドブック」、日本 熱測定学会編、丸善、p.52 (1998).
- J. L. Holm, O. J. Kleppa, and E. F. Westrum, Geochim. Cosmochim. Acta 31, 2289 (1967).
- T. Atake, N. Inoue, H. Kawaji, K. Matsuzaka, and M. Akaogi, J. Chem. Thermodyn. 32, 217 (2000).
- E. Ito and E. Takahashi, J. Geophys. Res. 94, 10637 (1989).
- 10) M. Akaogi and E. Ito, Geophys. Res. Lett. 20, 1839 (1993).
- M. Akaogi, H. Kojitani, K. Matsuzaka, T. Suzuki, and E. Ito, Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature, edited by M. H. Manghnani and T. Yagi, Am. Geophys. Union, p.373 (1998).
- 12) M. Akaogi, A. Navrotsky, T. Yagi, and S. Akimoto, High-Pressure Research in Mineral Physics, edited by M. H. Manghnani and Y. Syono, Am. Geophys. Union, p.251 (1987).
- 13) T. Gasparik, J. Geophys. Res., 95, 15751 (1990).
- 14) A. Kubo and M. Akaogi, *Phys. Earth Planet. Inter.* 121, 85 (2000).
- 15) M. Akaogi, A. Tanaka, and E. Ito, *Phys. Earth Planet. Inter.* **132**, 303 (2002).
- M. Akaogi and E. Ito, *Phys. Earth Planet. Inter.* 114, 129 (1999).
- E. Takahashi and E. Ito, High-Pressure Research in Mineral Physics, edited by M. H. Manghnani and Y. Syono, Am. Geophys. Union, p.427 (1987).
- 18) T. Irifune, Island Arc 2, 55 (1993).
- 19) Y. Nishihara and E. Takahashi, *Earth Planet. Sci.* Lett. **190**, 65 (2001).
- 20) M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata,

and Y. Ohishi, Science 304, 855 (2004).

21) A. Oganov and S. Ono, Nature 430, 445 (2004).

### 要 旨

地球内部の高温高圧状態では,構成鉱物は相転移を起こ し,密度の高い構造に転移する。マントルでは複数の地震 波速度が急増する深さがあり,これらの深さでマントルに 最も豊富に存在する(Mg,Fe)2SiO4オリビンがスピネル構 造を経て,ペロブスカイト型(Mg,Fe)SiO3と岩塩型(Mg, Fe)Oに分解する。これらの高圧相転移に関する平衡相境界 線は,高温高圧実験によって,また熱測定データに基づく 熱力学計算により,正確に決められており,それからマン トルの温度分布が推定された。またオリビンに次いで豊富 に存在するパイロキシンとガーネットの高圧相関係も高圧 実験と熱力学計算により解明されており,これらを総合し てマントル遷移層と下部マントルの構成物質がほぼ明らか にされている。最近の超高圧実験では,マグネシウムに富 むペロブスカイトがマントル最下部でさらに相転移を起こ すことが強く示唆されている。

赤荻正樹 Masaki Akaogi
字習院大字埋字部化字科, Dept. of
Chemistry, Gakushuin Univ., TEL. 03-
3986-0221 ext.6462, FAX. 03-5992-
1029, e-mail: masaki.akaogi@gakushuin.
ac.jp
研究テーマ:ケイ酸塩鉱物の高圧相平衡
熱化学
趣味:歴史書やノンフィクションを読む

こと

Netsu Sokutei 32 (3) 2005