

APR 14 1975

Yu. Harigis

The Role of Water in the Upper  
Mantle: The Stability of Hydrous  
Silicate Minerals.

いての  $\delta D$  を測定することは極めて重要なことである。

ここでは流体包有物に関するわれわれの試みを述べることにしよう。よく知られているように、ペグマタイトや熱水性脈などの石英には多くの包有物があり、その気相、液相あるいは固相などが均一化する温度をもって、その鉱物の生成温度を推定している。その流体相を取り出して、水の  $\delta D$  を測定すればそのような火成作用の末期における熱水の性質を探る手掛かりとなるであろう。

そこで、いくつかの鉱床の石英について試みてみた。ただ、そのような石英の包有物は割合に大きいし、かつ普遍的に存在しているので、石英をあまり細粉化してしまうと、包有物の水や気体が逃げてしまう。そこで、厚さ 1 mm ~ 0.5 mm の石英短冊や、0.3 mm 前後の粒にした石英について真空中で 1,400°C 以上に加熱してデクレピテーションにより水を取り出してみた。かなりの量の水 (0.02 ~ 0.23 wt %) が得られ、その  $\delta D$  を測定したら -52.5 ~ -71.8% という値が得られた。しかし、実験後の石英を顕微鏡下で調べてみると、包有物が壊れているものもあるが、完全に残されたままのものもあり、半分壊れかかったようなものもあった。したがって、これらは全部を取り出したということにはならなかったことは明らかである。同じように、オリビンノジュールのオリビンについてもデクレピテーション法で水をとってみたら、0.022% (wt) がとれ、その  $\delta D$  は -55.1% という値が得られた。これも実験後の試料を鏡下でみると、かなりの包有物が残っており、得られた  $\delta D$  値は信頼し得るものとはいえない。

流体包有物を完全に抽出するには、試料を完全に融解するか、化学的に分解するのがよい。オリビンは高融点であるために、これを融解することは容易ではない。そこで、雲母・角閃石などについて比較的よい結果の得られている真空内における  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶融の方法 (Suzuki・Epstein, 未発表) を適用した。しかし、この方法もなかなか一定の信頼性のある値が出てこないし、含水量が少ないため大量の試料 (1 ~ 5 g) を処理しなければならないために、実験手続き上、炭酸ガスの発生、反応容器内壁への  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の蒸着など不都合なことが多い。しかし、今のところ、不十分ではあるが、オリビンノジュールのオリビンについて収量が 0.027 ~ 0.038% で、 $\delta D$  が -21 ~ -34% という値が出てきている。これは先に述べた花崗岩マグマの水や超塩基性~塩基性岩の水の  $\delta D$  と比較的近い値である。

それに関連して、日高帯幌満のかんらん石について行なってみたら、水の収量は 0.44 ~ 0.58% で、 $\delta D$  は -81 ~ -88% という軽い値が得られている。これは、幌満のかんらん岩は地殻中の再結晶作用によるだろうという考えに都合のよいことかもしれない (黒田,

1972; Kuroda・Igi, 1973)。

しかし、これらも、まだまだ水の収量、 $\delta D$  値に幅があり、あまり信頼性のあるものとはいえない。そこで、融剤を使わず、モリブデンのつばで 1,900°C 以上で融かしてしまっただろうかということ、その方法を開発しようとしているがいまだに成功していない。

さて、-30% という  $\delta D$  値を持った水としては、大洋底の粘土 (イライトだとして) がそうであろうという考えもある。大洋の水はもちろん  $\delta D=0\%$  であるが、大洋底に粘土が堆積する時、海水と粘土との間で水素同位体交換平衡が成立するならば、粘土鉱物の水の  $\delta D$  は -55 ~ -87% であろうという意見もある (Savin・Epstein, 1970)。粘土鉱物中の水が統成作用の過程でどうなるかはよくわからないが、堆積物間を埋めている層間水がしぼり出されてしまい、その時の粘土がほとんどイライトだとすると、その結晶構造中の水の  $\delta D$  は -30% 前後であろうという推定がある。そしてそれ以後は、あまり水素同位体的には変化がないとすると、花崗岩マグマの 1 例で推定された -29 ~ -37% という値との一致性は極めて暗示的である。そういう点で、今後、島弧と安定楯状地の岩石の含水鉱物の  $\delta D$  を意識的にかつ地質学的な条件を調べながら検討することが有意義な課題であろう。

## 7. 謝 辞

この研究を進めるにあたっては、多くの方々から試料や器具の提供を受けた。いちいちお名前を上げきれないぐらいであるが、特にこの論文で使わせて頂いたものを下さったの方々として、次の方々には特に深いお礼を申し上げる次第である。東北大学蟹沢聡史博士、大貫仁博士、岡山大学温泉研究所田崎市博士、東京大学武内宿弥博士、地質調査所柴田賢博士。

## 参考文献

- [1] 青木謙一郎: 科学, 42, 615~621 (1972).
- [2] H. Craig: Nucl. Geol. Geotherm. Areas, Ed. Tongiorgi, 17~53 (1963).
- [3] 牛来正夫: 火成作用, 共立出版 (1973).
- [4] N. Kokubo et al.: Geoch. Cosmoch. Acta, 21, 247~256 (1961).
- [5] 黒田吉益: 海洋科学, 4, 340~346 (1972).
- [6] Y. Kuroda and S. Igi: Coll. Abstract Int. Sympo. "Ophiolite in the Earth's Crust" (1971). In: *Mass in the Earth's Crust*, p. 107.
- [7] 黒田吉益・鈴置哲朗・松尾禎士: マグマ, No. 33, 15~19 (1973).
- [8] Y. Kuroda et al.: Jour. Jap. Ass. Min. Pet. Econ. Geol., 69, (1974).
- [9] 久城育夫: 科学, 38, 630~635 (1968).
- [10] 松尾禎士・北野康治: Via Origino, 2, 9~20 (1973).
- [11] Y. Miyake and S. Matsuo: Papers Meteorol. and Geophys., 13, 245~259 (1962).
- [12] M. Ozima and K. Kudo: Nature Phys. Sci., 239, 23~24 (1972).
- [13] S.M. Savin and S. Epstein: Geoch. Cosmoch. Acta, 34, 43~64 (1970).
- [14] C.B. Sclar et al.: Amer. Geophys. Un. Trans., 49, 356 (1968).
- [15] S.M.F. Sheppard and S. Epstein: Earth Planet. Sci. Lett., 9, 232~239 (1970).
- [16] 鈴置哲朗・S. Epstein: 地球化学, 5, 38~44 (1972).
- [17] T. Suzuki and S. Epstein: Geoch. Cosmoch. Acta, 1974 (in press).

## SYMPOSIUM

マントル/3

## 上部マントル中の水 —特に含水珪酸塩鉱物の安定領域 の考察から—

針 谷 宥

北大理学部助教授

### The Role of Water in the Upper Mantle —The Stability of Hydrous Silicate Minerals—

Yu Hariya

Associate Professor, Faculty of Science, Hokkaido University

Water in the upper mantle occurs predominantly in magmas or in hydrous minerals, principally amphiboles and micas. Under the upper mantle condition, some hydrous silicate minerals may persist to greater depths and its breakdown may provide water that would play an important role in magma generation and low velocity zone.

高温・高圧実験による含水珪酸塩鉱物の安定領域の研究から、地球内部のどれくらいの深さまで水は存在するかを検討した。水の存在はマントルで起こる現象にどのような影響を及ぼすであろうか。

## 1. はじめに

鉱物の生成や、地球内部におけるいろいろな岩石の生成に  $H_2O$  や  $H_2O-CO_2$  系,  $H_2O-NaCl$  系あるいは  $H_2O-SO_2$  系が複雑な高温・高圧流体として大きな影響を及ぼしていることは、いろいろな地質現象から推定される。近年、高温・高圧実験が進歩し、流体、ガス体中での鉱物・岩石の安定領域の研究や、地球深部から由来したと思われる物質の研究から、地球内部の水の問題を解き明かす試みが多くなされてきつつある。地球の表面、あるいは地殻の中には、かなり多量の水が存在する。地球深部から由来する物質は、多かれ少なかれ、これらの水の影響を受けるであろう。そこでその物質が存在していた地下深部の水の量や状態をそのまま示すとはかぎらなくなる。しかし、地球深部の物質を直接観察できない現在、地表に露出する岩石や鉱物の研究と、高温・高圧実験で得られた情報から推定する以外に方法はない。このように地球深部の水の問題を取り扱うには、いろいろな困難な問題が横たわっている。ここでは最近の含水珪酸塩鉱物の高温・高圧実験の結果から、上部マントルにおける水の存在の可能性について述べることにする。

## 2. 地球の水と他の惑星の水

水は、われわれの生活に欠かすことのできない物質であるが、その性質となると他の液体に比べて特異で、複雑な性質をもっている。そして案外われわれは、その性質について知らないことが多い。われわれの住んでいる地球は全く例外といってよいほど水に恵まれた惑星である。いったいこの水はどうしてできたのであろうか。他の惑星にも水は存在するのであろうか。水の成因を考える時には当然その惑星の生成の歴史をたどってみなければならないであろう。

地球の過去のマントルに水が存在していたであろうことは、海水の水が地球深部から供給されたであろうとの確かな推論に基づくと、次のようになる。宇宙塵の集積によってできた原始地球が、内部に含まれている放射性元素の熱によって岩石中の溶けやすい成分が溶けてマグマになる。このマグマの中には水蒸気やガスが含まれており、マグマの上昇とともに地球内部からでてきた水蒸気が冷えて地表に集まり、ごく原始的な海ができた。ガスは、大気をつくり、つまり海の誕生は大気の生成とともに開始されると考えられる。そして幸いなことに地球の大きさが適当であって、その引力によって

水蒸気やその他の重いガスを引き止めておくことができ、太陽からの距離が適当であるため、地球の表面温度は水が固相、液相、気相といろいろな形で存在するのに都合がよい。この意味で地球は、全く幸運な惑星といえるであろう。現在、あるいは現在に近い時期において、地球深部に多量の水が存在したであろうか。それは全く否定的な可能性が強い。しかしながら、その量についての明確な議論はできないが、少なくとも上部マントルには少量の水が存在するにちがいない。地下深部に水が存在する時、その存在状態には2つの可能性がある。1つは深部を構成する物質に含水鉱物があるかどうか、すなわち、鉱物の結晶構造中に  $(OH)^-$  イオンあるいは結晶水として存在し得るかどうかである。2つめには、結晶の間隙や包有物として、 $H_2O$  分子を含み得るかどうかである。

月や他の惑星（隕石）に水が存在するかどうかの検討には、含水鉱物の有無を調べることが最も重要である。もし、その含水鉱物が月や隕石の中での初成鉱物であるならば、水の存在を予知することができよう。現在までに知られている月の含水鉱物は、goethite  $[FeO(OH)]$  のみであり、この含水鉱物は2次的に容易に生成するので、これだけで水の存在を予想することは困難である。隕石中には角閃石類の Richterite  $[Na_2CaMg_3Si_8O_{22}(OH)_2]$  や Serpentine  $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ 、含水硫酸塩鉱物が見つかったが、これは、炭素質コンドライトからで、隕石の大部分のものには構造中に水分子や水酸基  $(OH)^-$  を含むような鉱物がないと考えられている。このような含水鉱物の存在は、水の挙動を推定するための重要な材料となることは疑いのないところである。そこで、ここでは地球深部に安定に存在すると思われる含水珪酸塩鉱物の分解の最近の実験事実から、どのくらいの深さまで水の存在を見積もれるかを示すことにする。

### 3. Serpentine $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ の安定領域

1959年、Hessは海洋地域の地殻のおもな構成物は、Serpentineであると考えた。もし、Hessの考えが正しいとすれば、Serpentineは、13 wt % の水を含んでいることから海洋地域の地殻には 10 wt % の水が含まれていることになる。Serpentineの高圧下における安定領域は、1949年、BowenとTuttleによって3 kbまで決定され、その後、Pistorius(1963)、Kitahara et al. (1966)、ScarfeとWyllie (1967)らによって最高30 kbまで決定された。筆者も近年天然のSerpentineの高圧実験を試み、現在までのデータとよい一致をみる結果を得ている。その1部を第1図(左)に示した。いま、地球深部の温度分布にRingwoodの値を取れば、Serpentineの存在し得る深さの下限は、海洋地域で9.5 kb(約30 km)、大陸

地域で15 kb(50 km)となる。もし、海洋地域の地殻が、Serpentineのように多量の水を含む鉱物で形成されているならば、第1図(左)Dで示されて温度分布を取るのかもしれないことをHessは示した。この深さは、ちょうど海洋地域のモホ面の深さになる。もちろん、 $P_{H_2O} < P_{total}$ であれば、安定に存在する下限はもっと浅くなるにちがいない。そこでSerpentineが海洋地域の上部マントルを構成しているものとしても、ほんのごく浅い部分にのみしか存在し得ない。また、上部マントルのごく浅い部分の地震波の速度は、約8.0 km/secであるので、もし、Serpentineが存在していたとしてもその量は少なく、最大10 wt % と考えられる。

### 4. Amphibole の安定領域

角閃石族の鉱物は、 $(Si, Al)_2O_4$ 四面体の複鎖で形づくられるイノ珪酸塩鉱物であって、多くの鉱物種が知られ、また、複雑な固溶体を成していることが多い。角閃石の高圧下における研究はおもにhydrothermal bombによって行なわれてきた。もちろん、水を含んだ鉱物というばかりでなく、多くの角閃石の分解反応の研究は、低圧側にその興味を中心があったからである。ある程度高圧まで安定に存在するであろうと思われる角閃石についての実験は、1963年Ernstによって行なわれた。かれは、Glaucophaneが30 kb、600°CまでPhase-IIとして安定に存在し、また、Crossiteが36 kb、520°CでII-formの形で安定に存在することを確めた。しかし、これらの鉱物は高圧変成帯の中に見出されるもので、直接地下深部より由来したものは考えられない。

上部マントルから由来したと思われる玄武岩中のカンラン岩包有物や、ダイヤモンドの母岩であるキンバレー岩の中の包有物に少量の角閃石や雲母が含まれていることは古くから知られていた。これらの含水珪酸塩鉱物が、マントルで生成したものであれば、マントル中に水が存在するはずである。1947年、Tilleyは、大西洋St. Paul's rocksのカンラン岩の中に、また、1967年、久野によって秋田県一の目瀧の凝灰岩中のカンラン岩包有物から角閃石が見出された。マントルの化学組成は、カンラン岩に相当すると考えられている。特に上部マントルはカンラン岩そのものである可能性が強い。とすると、これらの角閃石は、上部マントルの条件で生成された可能性が強くなる。このような角閃石は、いずれもPargasiteに近い組成のものである。そこでPargasiteの安定領域の研究は上部マントルの水を考える場合に重要になってくる。

#### (1) Pargasite $[NaCa_2Mg_4AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2]$

純粋のPargasiteの安定領域は、1959年、Boydによって1.5 kbまで決められている。また、1969年、Gilbertによって38.7

kb までの実験が行なわれたが、分解曲線を適確に決めたものではなかった。1970年、久城は、Lherzolite+H<sub>2</sub>O の高温・高圧実験の中で、Amphibole-Lherzolite の安定領域を決定し、この角閃石はおそらく Pargasitic なものであろうことを推定した。この実験は、上部マントルの温度・圧力条件下でなされ、高圧まで安定に存在するらしい Pargasitic amphibole の分解曲線を検討した点の意義は大きい。ほとんどの角閃石の分解曲線は高圧で負の傾斜をもつ。このため安定領域の範囲は高圧下で圧力の増加とともに狭くなる。このことは第1図(中)に示されている。

地下深部の温度分布として前述の Ringwood の値をとると、この Lherzolite 中の Pargasitic amphibole は、20 kb, 27 kb すなわち海洋地域で 60 km, 大陸地域では 85 km の深さまで安定に存在し得る。もちろん、この値は P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=P<sub>total</sub> の値で、水の圧力が全圧より小さければ安定に存在する深さの下限はもっと浅くなる。

(2) Hornblende の安定領域

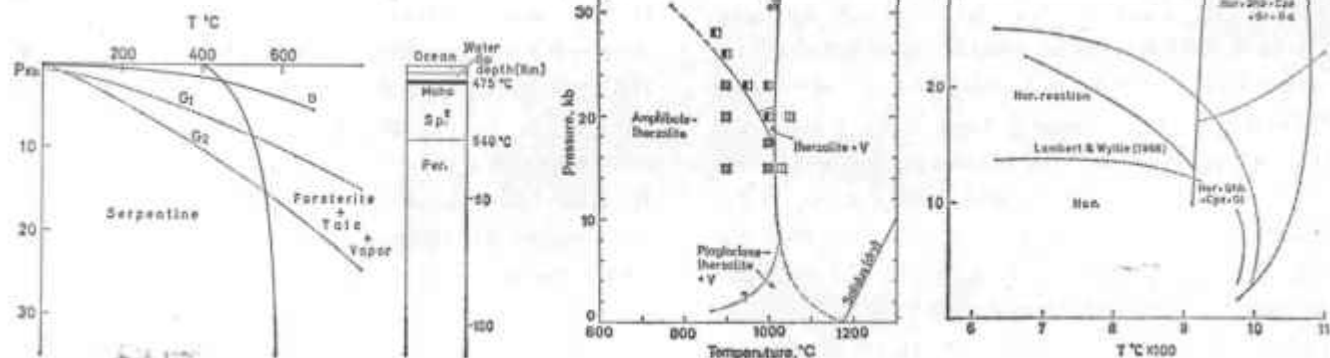
上部マントルに Hornblende 組成の角閃石が存在するらしいことは、多くの研究者によって指摘されている。1968年、Lambert と Wyllie によって実験的にその安定領域が決定され、また、1971年には西川らによって鳥羽の Hornblende gabbro 中の Hornblende を出発物質として高温・高圧実験が行なわれた。両者の実験結果にはわずかの違いが認められるが、これは、Hornblende の組成による安定領域の違いか、圧力の見積もりによる誤差の違いかはさだかでない。いずれにしても P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=P<sub>total</sub> とし、温度分布に Ringwood の値をとると、Lambert と Wyllie のデータでは海洋地域で 60 km, 大陸地域で 80 km, また、西川らによると 70~110 km の深さまで

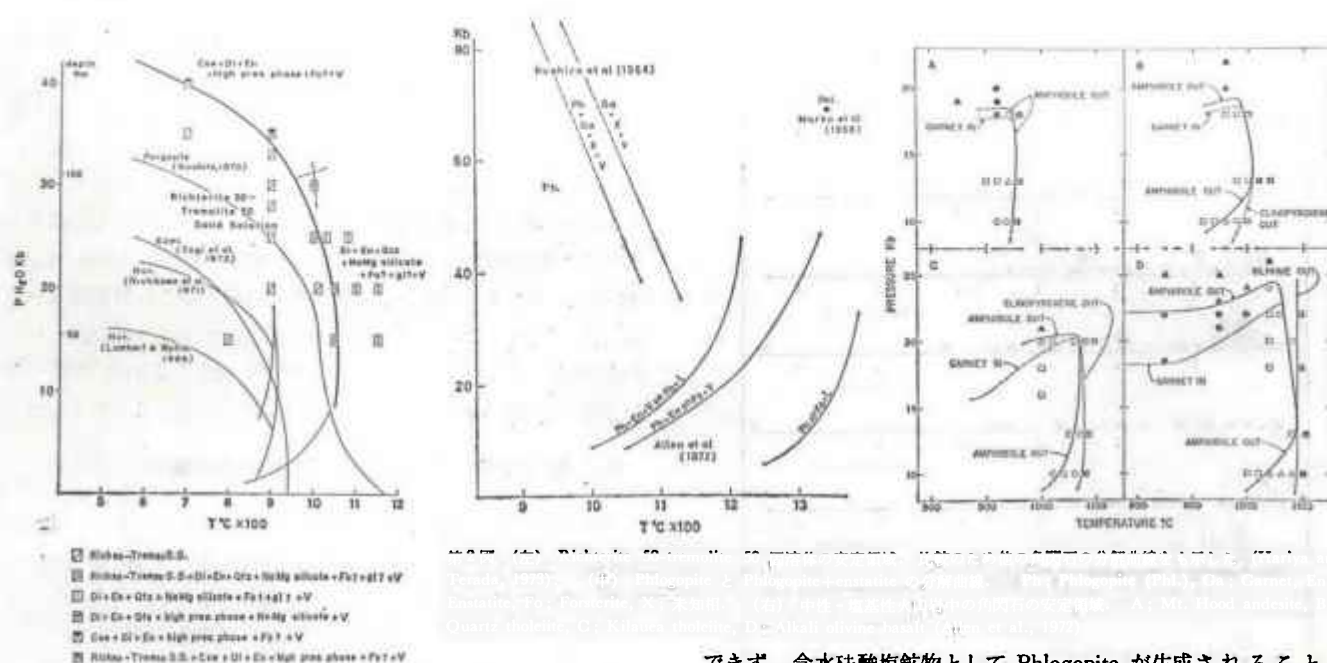
Hornblende は安定に存在することになる。

1972年、Allen らは、中性から塩基性火山岩の高温・高圧実験を水の存在下で酸素分圧をも制御しながら行ない、その中で角閃石の安定領域を決め第2図(右)に示されるような分解曲線を提出した。もちろん、岩石の組成によって生成される角閃石の組成も、その安定領域もたいへん違って来る。特に著しいことは、silica activity の増加とともに liquidus の温度は低下し、角閃石の安定領域も低くなることが知られた。図の中で、A の Andesite の SiO<sub>2</sub> は、59.10 wt %, B の Quartz tholeiite のそれは 50.71 wt %, C の Tholeiite は 49.11 wt %, D の Alkali olivine basalt は 46.01 wt % である。もちろん、含水珪酸塩鉱物が地下深部でそれ自身単独で存在するわけではなく、造岩鉱物の1つとして岩石中に含まれているので Allen らの実験結果は、その意味で興味がある。かれらは、これらの結果から地下深部の水の挙動について次のように結論した。角閃石の存在できる深さは 75 km までであり、さらに深部では水の大部分は雲母中に入るであろう。100~175 km の深さでは雲母も分解し、含水珪酸塩鉱物はもはや安定に存在しなくなる。175 km より深い所では、水の大部分は珪酸塩溶融体の中に溶け込んでいるにちがいない。ハワイ島沖の 500~5,000 m の海底から採集された非常に新鮮な玄武岩には、0.3~0.5% の水が含まれているという報告がある。玄武岩は、多くの場合含水鉱物を含んでいないが、ガラス質の部分がしばしば存在し、その部分に水が含まれている。かれらの推論とも関係し、マグマの成因にのっての水の役割を考えさせられる興味ある事実であろう。

(3) Richterite 系角閃石の安定領域

第1図 (左) Serpentine の分解曲線と大洋地域の1モデル。Sp; Serpentine, Sp\*; モホ面では鉱物が相転移していると考えられるので、Wyllie はこの層を Potential Serpentine と呼んでいる、Per; Peridotite, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, D は本文参照。(中) Lherzolite nodule の P-T 図。V; Vapor (Kushiro, 1970)。(右) Hornblende の高温・高圧下の分解曲線。Hor; Hornblende, Qhb; Hornblende 急冷相, Cpx; 単斜輝石, Ga; ゼクロ石, Gl; ガラス相





ダイヤモンドの母岩であるキンバーレー岩は、地球深部 110 km より深い所からもたらされたものであると考えられている。キンバーレー岩マグマが深部より上昇し、上部マントルや地殻を通過する時、捕獲岩として地球深部の物質を取り込んでくることが多い。特に上部マントルを構成していると考えられるレルゾライト類やエクロジイト類中の含水鉱物は水の挙動を知る上で特に注目に値する。ところで、これらの含水鉱物がすべて初成的であるとは限らない。一部のものは地殻内で2次的に生じた可能性があるが、しかし、あるものは少なくともマントル内で生じた可能性が強い。

1970年、ErlankとFingerは、南アフリカのキンバーレー岩パイプの中のMica pyroxenite noduleの中に角閃石を見出した。この鉱物は、 $K_2O$ を4.70%をも含むPotassic richteriteで初成的な角閃石であるとみられる。もし、そうだとすると相当の深さまでこの種の角閃石は安定に存在するにちがいない。同年、久城とErlankによって高温・高圧実験がなされ、

K-richterite	30 kb	1,000 と 1,100°C
K-richterite (1) + Diopside (1)	24 kb	1,000°C
K-richterite (2) + Garnet (Pyrope 2, Grossular 1) (1)	20 kb	1,000°C

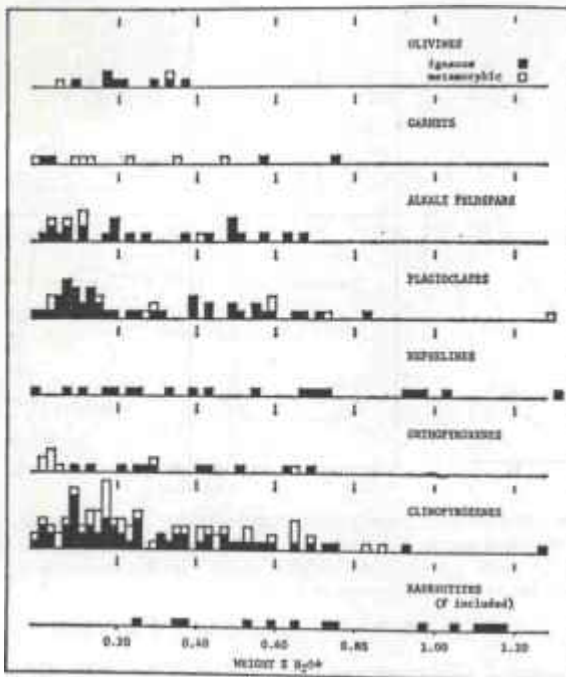
の条件下まで K-richterite が安定に存在することが確かめられた。そして K-richterite は、Garnet, Spinel あるいは Ca-Tschermak's 組成の輝石の存在下ではそう高い圧力下では安定に存在することが

できず、含水珩酸塩鉱物として Phlogopite が生成されること、Phlogopite と Clinopyroxene (Omphacite) の共生は広い温度、圧力のもとで安定に存在することも確かめられた。角閃石より雲母の方がもっと深部まで安定に存在することは確からしい。このことは後に述べる。1972年、青木らによって Richterite 分子を多く含む Tremolite がアリゾナのキンバーレー岩中から発見された。かれらは、この鉱物は上部マントルの条件下で Kimberlite magma から初成的に形成されたものであろうと考えた。

Tremolite の分解曲線は、2 kb まで Boyd によって決められ、また、それ以上の圧力での安定性は計算によって示されている。これらによれば、海洋地域で 50 km、大陸地域では 80 km の深さまで安定に存在するらしい。青木らによって発見された新しい組成の角閃石が、非常に深部の条件下で安定に存在するらしい証拠は実験的に 1973年、筆者によって確かめられた。第2図(左)には Pargasite, Hornblende の安定領域とともに Richterite-tremolite 固溶体の分解曲線を示した。この図からも知れるように、この組成の角閃石は現在知られているものの中でいちばん高圧まで安定に存在するものであるといえる。水の分圧が十分高ければ、120 km の深さまで安定に存在するであろう。

## 5. Phlogopite $[KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2]$ の安定領域

地球深部に安定に存在するであろう含水珩酸塩鉱物のもう一つは、雲母族の鉱物である。事実、マントルからの物質に雲母が含ま



第3図 火成岩、変成岩中の構造中に水を含まない造岩鉱物 (Kaersuite を除く) の含水量のヒストグラム (Martin and Donnay, 1972)

れている報告は多い。また、すでにふれたように角閃石が高圧下で分解して、雲母が生成されることは実験的に確かめられている。雲母族の鉱物の中でマントルに存在すると考えられているものは、Phlogopite である。純粋の Phlogopite の安定領域に関する実験は、Yoder と Engster (1954), Luth (1967) や Yoder と久城 (1968) によって 30 kb まで、また、天然に産出する Phlogopite については Markov et al. (1966) や久城 et al. (1967) によって 40~95 kb の範囲で行なわれている。これらの結果、純粋のものは 30 kb で 1,300°C まで、また、天然のものは Fe や Ti その他の成分を含んでいるので、その安定領域は純粋のものよりいくぶん低い。この Phlogopite の存在し得る深さの下限は、海洋地域で 80 km、大陸地域で 150 km となる。もし、純粋のものが存在すると 200 km の深さまで安定に存在し得ると推定される。

Phlogopite のこのような安定領域は、他の鉱物との共存によって当然変化することが予想される。Lambert と Wyllie は、1968 年に輝石が存在する条件下では、ずっと低い圧力で不安定となり、20 kb, 900°C の条件下ではもう安定に存在しないことを示した。同様な研究は、その後、久城や Allen ら (1972) によって行なわれている。久城によれば、Diopside + Phlogopite の共生は 32 kb,

1,000°C, そして、Phlogopite + Orthoenstatite の共生では 33 kb, 1,100°C まで安定に存在することを示し、Diopside や Enstatite の共生は Phlogopite の安定領域を著しく変えるものでないことを実験的に確かめ、100 km の深さで安定に存在することを示した。Allen らも Al-enstatite や Forsterite と共生するようなモデル的マントルの条件下で、Phlogopite は第2図中に示すような安定領域をもつことを実験的に確かめた。また、純粋なものは 35 kb, 1,325°C までのマントルの条件下まで安定に存在することが期待されることを示した。これらの結果からみれば、マントル組成の中で Phlogopite は 90 km まで、また、マントルがさほど高い温度でない部分では 175 km まで存在することが期待されることを示した。

## 6. 地球深部に期待されるその他の含水鉱物

地球深部に安定に存在するであろう他の含水鉱物の一つに Titanoclinohumite がある。1970 年、McGetchin らによって北米ユタの蛇紋岩化したキンパーレー岩の中から発見されたが、それ以外にはマントルから由来したと思われる岩石中に見出されてはいない。しかし、上部マントルの中に部分的に存在するのかもしれない。

1968 年、Sclar と Carrison は、35~65 kb, 1,175~1,325°C の範囲で生ずる水を含む輝石があることを実験的に確かめた。その組成は、 $Mg_2SiH_4O_6$  であるらしい。もし、この水を含む輝石がマントル条件下で安定に存在するとすれば、その深さは 150 km ということになる。しかし、Mordreski と Boettcher らは、Forsterite に水を加え、45 kb, 1,225°C の高温・高圧実験では Forsterite のほかに 10% の繊維状の層状珪酸塩鉱物  $(H_3O)_2Mg_3Si_5O_{20}(OH)_4$  が得られたのみで、水を含んだ輝石の相を合成することはできなかった。そこでみれば、Sclar らの合成したものは、実験後の急冷中に蒸気相から結晶化したものであろうことを指摘した。

第3図は、Martin と Donnay (1972) によってまとめられた水を含まないとされている鉱物 (Kaersuite を除いて) 中の含水量を示したヒストグラムである。これらの水が鉱物の構造中に入っているかどうかは十分検討していかなければならないが、 $SiO_4$  tetrahedra と  $(OH)_4$  の substitution はすでに知られた事実である。今後はマントルの水の考察を進める上でこのような鉱物の高温・高圧研究が重要な課題となってくるであろう。

## 7. あとがき

いままで含水珪酸塩鉱物の高温・高圧実験の結果から、それらが安定に存在できる深さの下限を推定してきた。いずれにしても現在の知識では 200 km より深い部分のマントルでは、含水珪酸塩鉱物

は分解してしまう。もちろん、これらの鉱物は複雑な固溶体を形成したり、地球深部ではいろいろな鉱物と共生しているため、いままで述べた安定領域はいくぶん変更されるかもしれない。また、マントルにおける水の分圧が小さければ、安定に存在する下限の深さはもっと浅くなるに違いない。

マントルは、2,900 km の深さまで続くから、200 km というのはマントルの最上部ということになる。これより深いマントルで水が存在するとすれば、遊離した水として珪酸塩溶融体中に取り込まれているか、結晶の間隙か流体包含物として存在するのかもしれない。しかし、それらの水もそう深くまで存在するとは思われない。

上部マントルは地殻とは比較にならないほど体積・重量ともに大きく、含水鉱物の存在によって単位体積あるいは単位重量当たりごく少量の水が存在していても、全体としてはかなりの量の水になる。しかし、その水の量や、どの部分にどのくらいの水があるかはよくわかっていない。しかし、少量の水であっても上部マントル内の物質の移動や変形運動、あるいは上部マントルの熔融などに著しい影響を及ぼしているであろう。地表や地殻内での地質現象は、上部マントル内の物質の運動に密接に関係していると言って過言ではない。例えば、上部マントルにおけるマグマの発生やマグマの組成に水が大きな役割を果たしているであろうことはすでに知られていることである。地下 60 km から 200 km にわたる塑性層を特徴づけている特性は、各深さでの物質の融点に関係した温度と圧力によって決められていることは確実である。水の存在によって物質の融点は低下し、個々の結晶粒の間の境界が溶けて、それらが相互にすべり始めるであろう。地球深部における水の影響は重要な問題を含んでおり、さらに今後の研究が必要である。

この研究の一部は、伊藤科学振興会の助成金によって行なわれた。研究助成金を支給された当協会に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 紙面の都合で文献の一部を割愛いたしました。下記論文の References を参照下さい。
- [1] J.G. Allen and P.J. Modreski et al.: 24 th ICG (1972).
  - [2] K. Aoki, R.V. Fodor and K. Keil: Amer. Miner., 57, 1889 (1972).
  - [3] A.J. Frlank et al.: Carnegie Inst. Wash. Year Book, 68, 320 (1970).
  - [4] M.C. Gilbert: Carnegie Inst. Wash. Year Book, 67, 167 (1959).
  - [5] Y. Hariya and S. Terada: Earth. Planet. Sci. Letters, 18, 72 (1973).
  - [6] S. Kitahara et al.: Amer. J. Sci., 264, 223 (1966).
  - [7] H. Kuno: Ultramaphic and related rocks, John Wiley and Son Inc., 337 (1967).
  - [8] I. Kushiro: Carnegie Inst. Wash. Year Book, 68, 245 (1970).
  - [9] I. Kushiro and A.J. Erlank: Carnegie Inst. Wash. Year Book., 68, 231 (1970).
  - [10] I.B. Lambert and P.J. Wyllie: Nature, 291, 1240 (1968).
  - [11] R.F. Martin and G. Donnay: Amer. Miner., 57, 554 (1972).
  - [12] P.J. Modreski and A.B. Boettcher: Amer. J. Sci., 273, 385 (1973).
  - [13] M. Nishikawa et al.: Japan. J. Geol. Geogr., 41, 41 (1971).
  - [14] A.E. Ringwood: Advances in Earth Sci., MIT Press (1966).
  - [15] C.M. Scarfe and P.J. Wyllie: Nature, 215, 945 (1967).
  - [16] C.B. Scar et al.: Amer. Geophys. Un. Trans., 49, 356 (1968).
  - [17] C.E. Tilley: Amer. J. Sci., 246, 483 (1947).
  - [18] H.S. Yoder and I. Kushiro: Carnegie Inst. Wash. Year Book, 67 (1968).

## SYMPOSIUM

マントル/4

### マントルにおいて予期される鉱物相転移の再検討 —カリ長石からの考察—

木野村 暢

大阪大教養部地学教室

久米 昭

大阪大教養部教授

#### Reconsiderations of Phase Transformations of Minerals Predicted to Occur in the Mantle

Nobukazu Kinomura

College of General Education Osaka University

Shyoichi Kume

Professor, College of General Education, Osaka University

High pressure experiments have shown that K-feldspar either transforms to a denser phase or decomposes to a phase assemblage of several kinds of minerals. Among these phases, hollandite-type  $KAlSi_3O_8$  and wadeite-type  $K_2Si_2O_7$  appear. This report is focussed upon the crystallochemical discussions of these two substances. Some problems on the phase change of minerals, which arise from the results of the above discussions, are also introduced.

カリ長石の加圧により生ずるいくつかの相のうち、ワデアイト型  $K_2SiSi_3O_8$  およびホーランドイト型  $KAlSi_3O_8$  を主として紹介する。合わせて長石の相転移から予想される今後の問題を考える。

## 1. はじめに

地球内部の物質の状態を知る手段の1つとして行なわれた鉱物の相平衡・相転移の実験は実に多い。そのうち、マンツルの主構成元素と考えられる Mg, Fe, Si を主成分とする鉱物、特に、カンラン石はその代表的なものとして注目されてきた。Mg・および Fe・カンラン石のスピンネル型構造への転移、さらにポストスピンネル相へ推移する過程に関して、興味深い実験が数多くなされたことは周知のとおりである。

この種の実験結果に対する考察もまた次第に精密となり、岩塩型 FeO が、下部マントルに存在した場合、この物質が取り得る電子エネルギー状態が議論できるほどまで、高度なものとなりつつある。このように地球の内部が明確に把握されようとしている時、いまさら鉱物の相転移について改めて考え直す必要があるのかどうか、疑問を感じられる向きもあるかもしれない。しかし、MgやFeからすこし離れて、このあたりで問題を再考してみるのも意味のないことではないと思えたので、長石を例として少し述べてみたい。

## 2. 長石とその高圧相

### (1) 長石：種類と構造

火成岩や変成岩は、生成した条件を反映する鉱物の組み合わせから成っている。したがって、それらの岩石の分類は、おもに基準となる鉱物の組み合わせによって分類される。長石は、広い範囲の条件下で生成し得るありふれた鉱物で、多くの岩石に含まれるので岩石を分類する際、重要な指標となる。したがって、長石についての研究は、古くから合成実験および構造解析などをとおして、他にその類をみないほど多くなされてきた (Barth, 1968)。

天然の長石は、その成分から分類して4つのグループ、カリ長石 ( $KAlSi_3O_8$ )、ソーダ長石 ( $NaAlSi_3O_8$ )、カイ長石 ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) およびバリウム長石 ( $BaAl_2Si_2O_8$ )、がある。これらの長石には、低温型、高温型などの多形が知られており、また、これらを端成分とする系は完全固溶体を形成するものから、ほとんど固溶体をつくらぬものまであり、相互関係は複雑である。

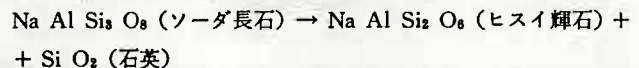
長石は、一般式  $A_2B_4O_{12}$  で表現され、前出の組成からわかるように A は K, Na, Ca および Ba, B は Al と Si である。B における Al と Si の比は、A を占める1価と2価の陽イオンの割合によって変化する。この鉱物は構造の上からは、 $SiO_4$  4面体が

$AlO_4$  4面体が、各頂点を共有することにより形成される3次元骨組構造を持つテクト珪酸塩に分類される。4面体の連なりによって形成される骨組構造には、かなり大きな隙間がありこの隙間の一部に大きな陽イオンである K, Na, Ca および Ba が位置している。このように、長石の構造は、すきまの多い構造であるので、比重も小さく、高圧力下ではもっと密な構造を持った比重の大きな相へ転移することが期待される。

### (2) 合成による長石の研究

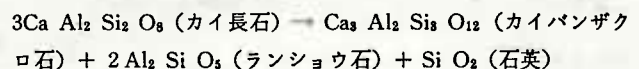
長石の合成については、固溶の問題、低温型と高温型などの多形の安定関係、および他の珪酸塩との共存関係などに関して研究が続けられた。しかしながら、先に述べたようにすきまの多い長石型構造の高圧力下における密な構造への転移という観点からの研究は、数えるほどしかない。したがって、地下深部でのアルカリの挙動を論じる基礎となるデータは乏しい。

これに対して、比較的浅い部分、圧力の大ききさで言えば20~30kbまでの範囲は、地表で見られる花崗岩や変成岩との関連性から、比較的多くの実験がなされており、長石の分解、固溶範囲の変化および分解溶解などの知見が得られている。例えば、ソーダ長石は、以下の反応式に従って高圧下で分解する (Birch et al., 1960)。

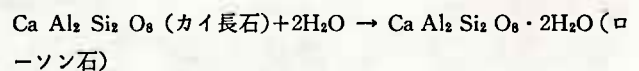


反応系内に水が存在する場合には、新たな水和した化合物が出現し、水のない場合と全然異なった相関係になることがあるが、上記の分解反応は、水の存在にかかわらず進行する (Baettcher et al., 1969)。

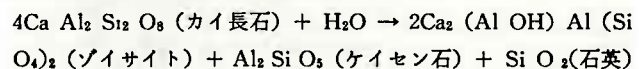
カイ長石の場合については、水が存在する、しないによって反応が異なる (Hays, 1967; Newton et al., 1963)。無水の状態ではカイ長石はカイバンザクロ石とランシヨウ石および石英に分解する。



30 kb 程度までの圧力下で水が存在する場合には、低温ではローソン石が生成する。



温度が高くなると、ローソン石は消失してゾイサイトとケイセン石と石英が出現する。



カリ長石については、以下の議論の中心となるので、この鉱物についてなされた高圧実験について少し詳しく述べてみたい。この鉱