

地球マントル深部におけるマグマの浮沈 ～ SiO₂ ガラスの超高压条件下その場実験からの考察～

船守展正¹, 佐藤友子²

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 東京大学物性研究所

Buoyancy of magma in the Earth's deep mantle: Implications from high-pressure in-situ X-ray observations of SiO₂ glass

Nobumasa FUNAMORI¹ and Tomoko SATO²

¹Department of Earth and Planetary Science, University of Tokyo

²Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

1. はじめに

地球や惑星の内部のダイナミクスは、重力場中における物質とエネルギーの輸送によって支配される。したがって、地球史（過去、現在、そして、未来）における固体地球のダイナミックな振る舞いを理解する上で、ケイ酸塩のメルト（マグマ）と結晶（鉱物・岩石）の密度の関係は、極めて重要である（Fig.1）。上部マントルを対象とした研究は、これまでに数多く実施され、上部マントル深部の条件下において、メルトの密度が平衡に共存する結晶の密度を上回ること、すなわち、密度逆転が起こることが明らかにされてきた[1]。一方、下部マントルを対象とした研究は少ない。原始地球において、マグマオーシャンの冷却に伴って生成した結晶は、コア・マントル境界に向かって沈降していったのであろうか？あるいは、地表に向かって浮上していったのだろうか？現在の地球のコア・マントル境界の直上には、地震波の超低速度領域が存在することが報告されているが、これは、結晶よりも密度の大きいメルトが滞留していることに起因するのだろうか？我々は、下部マントルにおける密度逆転の可能性に関する議論に制約を与えることを目的として、本稿で紹介する SiO₂ ガラスの構造と密度の超高压条件下その場測定に取り組んできた。

ケイ酸塩ガラスは、高温下のメルトの構造や密度の情報を凍結したアナログ物質として、地球物理学的に重要である。その中でも、最も単純な組成の SiO₂ ガラスは、固体物理学や材料科学の観点からも重要であり、P. W. Bridgman 教授（1946 年ノーベル物理学賞受賞者）のグループによって、加圧処理による永久高密度化や高压下における弾性定数のソフト化などの特異な現象が発見されて以降、半世紀以上の長きに亘って、数多くの研究が継続的に実施されてきた [2]。しかし、その多くは 10 GPa 以下の圧力領域に限定され、下部マントルに相当する 24 GPa から 136 GPa の圧力領域における SiO₂ ガラスの構造と密度については、推測の域を出ないという状況が続いてきた。これは、SiO₂ 結晶の構造と密度が 300 GPa までの圧力領域で解明されていること [3] と対照的である。

1980 年代の PF の創成期に始まった放射光利用の超高压実験は、X線回折測定によって比較的容易に構造と密度を同時に決定することが可能な結晶を主な研究対象として大きく発展してきた [4, 5]。一方、ガラス（などの非晶質）は、結晶のような強くシャープな回折線ではなく、弱くブロードな回折パターンを示すため、放射光を利用しても、超高压条件下に保持された微小なガラス試料の構造を決定することは容易ではない [6]。さらに、回折測定によって密度を決定することは事実上不可能である。特に、SiO₂ ガラスのように X線との相互作用の小さい軽元素のみから構成される試料を対象とした測定は困難を極める。我々は、S/N 比の向上を目的として、ダイヤモンドアンビル超高压発生装置の改良を行い、100 GPa 領域において、従来比 5 倍程度の試料容積（厚み）を実現させた。さらに、X線回折と X線吸収に関する技術開発を行い、SiO₂ ガラスについて、100 GPa 領域までの構造と 50 GPa 領域までの密度を測定することに成功した。

SiO₂ ガラスの構造の圧力変化について 2 章で、密度の圧力変化について 3 章で、そして、それらに基づく地球マントル深部におけるケイ酸塩のメルトと結晶の密度逆転の可能性に関する考察について 4 章で、それぞれ簡単に紹介する。技術的な内容については Rev. Sci. Instrum. 誌 [7-9] に、高压下における SiO₂ ガラスの振る舞いについては

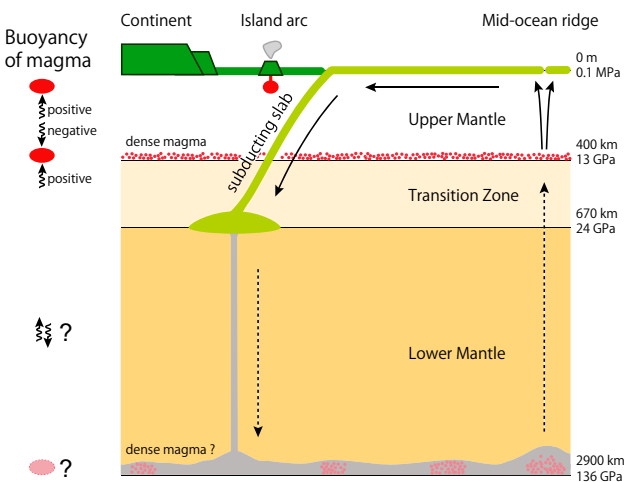


Figure 1
A model of the Earth's mantle. The purpose of this work is to clarify the buoyancy of magmas in the deep mantle.

Phys. Rev. Lett. 誌 [10] に、地球マントル深部における密度逆転の可能性については Earth Planet. Sci. Lett. 誌 [11] に、それぞれ公表されている（一部は、投稿準備中 [12]）。詳細については、それらの原著論文を参照して頂きたい。

2. SiO₂ ガラスの構造の圧力変化

SiO₂ ガラスに対する超高压条件下その場構造測定は、PF の BL-14C2（垂直ウィグラービームライン）において、20-65 keV の白色 X 線を用いて、Ge-SSD を検出器としたエネルギー分散型回折法によって実施された。超高压の発生には、試料厚みを最大化するため、立方晶窒化ホウ素をガasket 材としたダイヤモンドアンビル装置を用いた。高エネルギーの X 線を試料サイズに切り出すため、直径 30 ミクロン、厚さ 10 ミリのタングステンカーバイド製入射コリメータを特別に用意した。受光側にスリット光学系を用いることでダイヤモンドからのコンプトン散乱の影響を低減し、また、その影響を実測して補正した。

Fig. 2 に、100 GPa 領域までの SiO₂ ガラスの構造因子と二体分布関数の測定結果を示す [10, 12]。二体分布関数の第一ピークは、最近接の Si-O 結合によるものである。ピークの位置と面積から求めた結合距離と配位数を Fig. 3 に示す [10, 12]。Fig. 3 には、米国 APS のグループによる最新の結果 [13] も併せて示されている。結合距離に関する我々の結果との相違については、次章で述べる構造の緩和の有無によるところが大きい（我々の試料は緩和してより安定な状態になっている）。米国 NSLS で 20 年近く前に実施された先駆的な測定の結果 [14] との相違については、その後の実験解析技術の進歩によるところが大きい。20 GPa までの低圧領域では、配位数と関係する短距離構造ではなく、主に中距離構造に関する変化が起こった。4

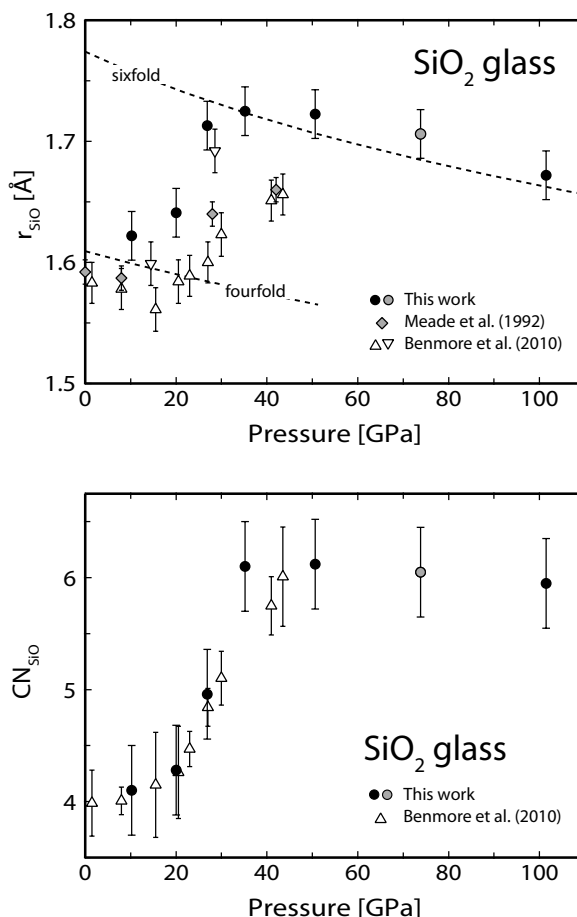


Figure 3 Pressure dependence of Si-O bond length r_{SiO} and coordination number CN_{SiO} of SiO₂ glass. The gray and inverted-triangle data of this work and Benmore et al. [13] were measured during decompression. All the other data were measured during compression. Estimated Si-O bond lengths of fourfold- and sixfold-coordinated crystalline phases are shown as dotted lines for comparison.

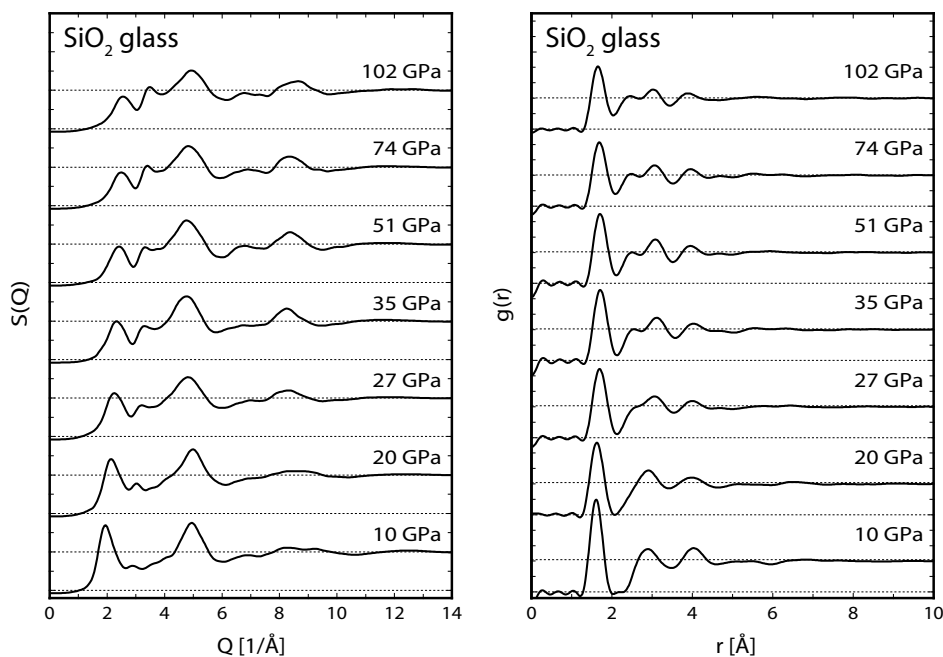


Figure 2 Pressure dependence of the structure factor $S(Q)$ and the pair-distribution function $g(r)$ of SiO₂ glass.

配位⇄6配位の短距離構造の変化は、20-35 GPaの圧力領域で起こり、その後、100 GPaまでの圧力領域では6配位の非晶質相として振る舞うことが明らかになった。これらの結果は、最新のブリルアン散乱測定からの推定 [15] とも整合的である。

3. SiO₂ ガラスの密度の圧力変化

SiO₂ ガラスに対する超高压条件下その場密度測定は、PFのBL-18C（偏向電磁石ビームライン）において、10 keVの単色X線を用いて、フォトダイオードを検出器としたX線吸収法によって実施された。超高压の発生には、立方晶窒化ホウ素をガasket材としたダイヤモンドアンビル装置を用いた。密度既知のリファレンス物質（実際には、回折法により密度測定が可能な結晶物質）を2種類、試料と同時に加圧し、それら各々を透過したX線の強度の比から試料の厚みと密度を求めた。X線のエネルギーやリファレンス物質の選定、ダイヤモンドグリッチの影響やSi(111)モノクロメータからの高次X線の影響の回避などを行った。

Fig. 4に、50 GPa領域までのSiO₂ ガラスの密度の測定結果を示す [10, 11]。密度変化の結果からは、6配位への構造変化は、40-45 GPaまで続くことが示唆される。これは、前章で紹介したFig. 2およびFig. 3と、概ね一致しているものの、正確には一致していない。この不一致は、試料の構造が、白色X線の照射によって緩和するのに対して、単色X線の照射では緩和しないという違いに起因する。Fig. 3におけるAPSのグループの結果との相違の大部分は緩和の有無で説明可能である。構造と同様に、試料内の応力（非静水圧性）も白色X線の照射によって緩和し、単色X線の照射では緩和しない。応力の存在は、X線回折法を用いた結晶の密度測定において、深刻な系統誤差の原因となることが知られている [16]。幸いなことに、X線吸収法を用いた測定では大きな問題とはならない。

6配位への構造変化の完了に伴い、SiO₂ ガラスの密度の

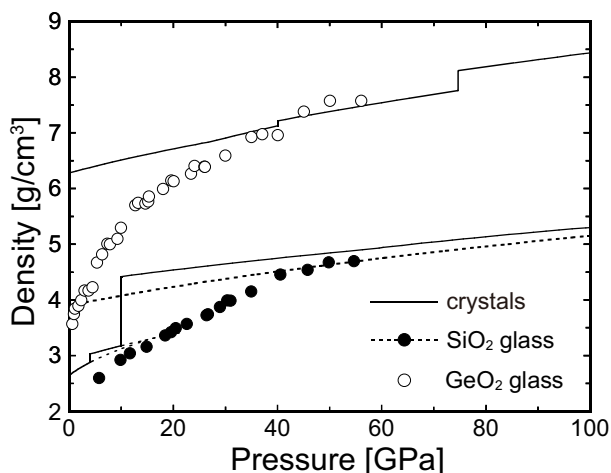


Figure 4
Pressure dependence of the densities of glassy and crystalline phases of SiO₂ and GeO₂. The dotted line represents the equation of state for the sixfold-coordinated amorphous phase of SiO₂.

圧力変化は明らかに小さくなっている。密度測定の圧力領域をさらに拡大し、100 GPa領域までSiO₂ ガラスの密度を測定することは、現在の技術水準では困難であり、更なる技術開発を要する。一方、状態方程式を用いて密度を推定することは、十分に可能である。6配位の非晶質相についての状態方程式を正確に決定するために、50 GPa領域における密度のデータとブリルアン散乱によるバルク音速の文献データ [17] を組み合わせて用いた（密度とバルク音速から圧縮率が求まる）。Fig. 4に示されるように、SiO₂ において、6配位の結晶とガラスの密度逆転は起こらないものと推定される。

4. マントル深部におけるマグマの浮沈

下部マントルの圧力領域においてSiO₂の結晶とガラスの密度逆転は起こらないものと推定された。一方、SiO₂のアナログ物質としても重要なGeO₂については、下部マントルの圧力領域で密度逆転が起こっている可能性が高い。Fig. 4には、我々の測定したSiO₂ ガラスの結果と共に、米国APSのグループによって測定されたGeO₂ ガラスの結果 [18] も併せて示されている。SiO₂とGeO₂における結晶とガラスの密度逆転の有無の違いを考察することは重要であろう。注目すべきは、下部マントルの圧力領域における結晶相の相転移に関する相違である。SiO₂には、大きな密度変化を伴う相転移はないが、GeO₂には、約5%の密度変化を伴う6配位のα-PbO₂相から8配位のパイライト相への相転移がある。上部マントルの圧力領域では、SiO₂にも極めて大きな密度変化を伴う6配位のスティショバイトへの相転移がある。実際、20 GPa領域において、SiO₂ ガラスの密度も4配位の準安定結晶相であるクォーツとコーサイトの密度を上回っている。

物質は、与えられた圧力温度条件下において、ギブスの自由エネルギー $G = U + PV - TS$ を最小にするように振る舞う。高压下においては、PV項が支配的であるため、結晶が相転移するのと同程度の圧力領域で液体も大きく構造を変化させるものと考えられる。液体には並進対称性（長距離秩序）の制約がないため、結晶の低压構造と高压構造に相当するような複数の局所構造を持つことが許され、また、その割合を連続的に変化させることが可能である（したがって、構造を連続的に変化させることが可能である）。複数の局所構造を持つことは、特に高温下において、-TS項を通じてギブスの自由エネルギーを低下させる方向に働く。結晶と液体（メルト）の密度逆転は、大きな体積減少を伴う構造変化が、液体において、結晶よりも低い圧力で十分に進行した場合に起こる。以上は、液体の構造変化に関する古典的な理論である二種混合モデル [19] の要点の一部である。このモデルによれば、結晶において大きな密度変化を伴う相転移がないならば、密度逆転は起こりえないことになる。Fig. 4に示されたSiO₂とGeO₂に関する結晶とガラス（メルトのアナログ物質）の密度の関係は、モデルからの要請と調和的である。

Fig. 5に、SiO₂, MgSiO₃, およびMgOの結晶相の密度

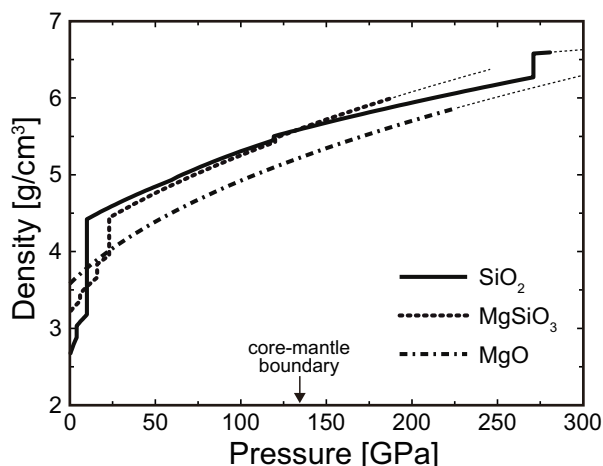


Figure 5
Pressure dependence of the densities of crystalline SiO₂, MgSiO₃, and MgO.

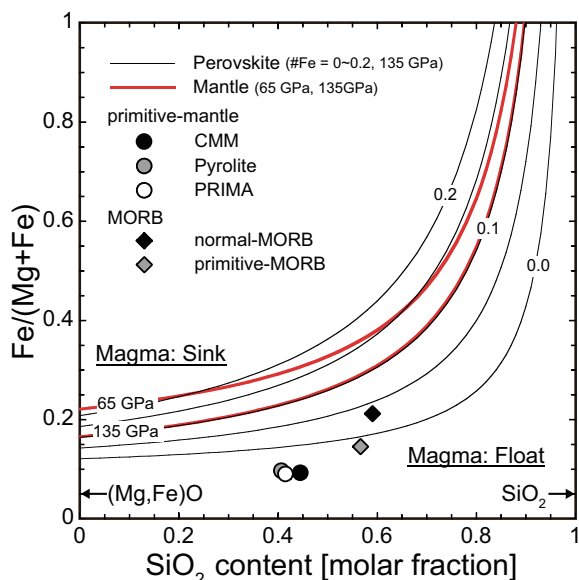


Figure 6
Chemical compositions of glasses having the same density as (Mg,Fe) SiO₃ perovskites at 135 GPa and the lower mantle at 65 and 135 GPa. This composition plot serves as a sink-float diagram of magmas in the deep mantle. The magmas with a composition below a composition curve are positively buoyant and those above it are negatively buoyant. The compositions of primitive-mantles and MORBs are simplified and are shown for comparison.

の圧力依存性について、放射光利用の超高压実験によって、これまでに得られている情報をまとめた [11]。マン
トル深部の圧力領域において、大きな密度上昇を伴う相転
移は報告されていない。したがって、前の段落の議論によ
れば、これらの組成の結晶とメルトについては、密度逆転
の起こる可能性は低いという結論になる(SiO₂については、
Fig. 4における GeO₂ と同種の相転移が 270 GPa で起こる
ため、この相転移に関連した密度逆転が 250 GPa 領域で起
こる可能性がある)。Fig. 5 からは、マン
トル深部において、MgSiO₃ 結晶の密度が SiO₂ 結晶と MgO 結晶の密度の平均
に比べて有意に大きいことが読み取れる。一方、MgSiO₃
メルトの密度は SiO₂ メルトと MgO メルトの密度の平均に

近いと推定されるため、MgSiO₃ 組成の結晶の密度はメルト
の密度に比べて著しく大きい可能性が高い。実際の地球
マン
トルは MgSiO₃ に近い組成であるため、結晶とメルト
が密度逆転を起こすには、結晶とメルトの間に、それを補
うだけの組成の違いがあることが必要となる。

Fig. 6 に、マン
トル深部におけるマグマの浮沈に関する
推定結果をまとめた [11]。従来の推定に比べ、マン
トル
深部の圧力領域において、SiO₂ 成分に富むマグマの圧縮
率が低いこと(密度が小さいこと)が考慮されているのが
特徴である。下部マン
トル(岩石)およびペロフスカイト
相(鉱物)に対して、中性浮力になると推定されるマグマ
の組成がプロットされている。密度逆転が起こるためには、
メルトの組成が、結晶に比べて著しく FeO 成分に富むか
SiO₂ 成分に乏しいことが必要となる。Fig. 6 には、原始
マン
トル(primitive-mantle)や中央海嶺玄武岩(MORB)の
組成もプロットされている。この図からは、原始マン
トル
組成のマグマオーシャンの冷却によって生成したペロフス
カイト相がコア・マン
トル境界に向かって沈降したことが
推定される。また、コア・マン
トル境界まで沈み込んだ中
央海嶺玄武岩が融解してもメルトとして滞留することは難
しいことが推定される。

5. おわりに

SiO₂ ガラスの構造と密度の超高压条件下その場測定に
よって得られた知見に基づいて、マン
トル深部におけるマ
グマの浮沈に関する一定の理解を得ることができた。しか
し、これで満足することはできない。十分な理解を得るた
めには、メルト試料の構造と密度についての直接的な測定
が不可欠である。また、マグマの浮沈を議論する時に決
定的に重要なメルトと結晶の間の FeO 成分の分配につ
いて、マン
トル深部の圧力温度条件における信頼性のある測定を
実施する必要がある。これらの測定には、技術水準の飛躍
的な向上が必要である。近い将来、それが実現するよう
に努力していきたい。

謝辞

本稿で紹介した SiO₂ ガラスの構造と密度の測定には、
そのための技術開発も含め、膨大なビームタイムが費や
された。それが許される環境が PF にあったからこそ、
SPring-8, APS, ESRF などでも実現されていないような研
究を遂行することができた。PF の良き伝統に感謝すると
ともに、今後も、その伝統が継続することを希望したい。
なお、本稿で紹介した研究は、科学研究費補助金を受けて
実施された。

引用文献

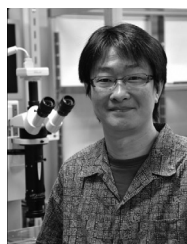
[1] 大谷栄治, 高圧力の科学と技術 **18**, 360 (2008).
[2] R. J. Hemley, C. T. Prewitt, and K. J. Kingma, in *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications* (Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1994), pp. 41 - 81.

- [3] 桑山靖弘, 高圧力の科学と技術 **18**, 3 (2008).
- [4] 下村理, 高圧力の科学と技術 **14**, 320 (2004).
- [5] 八木健彦, 高圧力の科学と技術 **18**, 160 (2008).
- [6] 辻和彦, 高圧力の科学と技術 **17**, 151 (2007).
- [7] N. Funamori and T. Sato, Rev. Sci. Instrum. **79**, 053903 (2008).
- [8] T. Sato and N. Funamori, Rev. Sci. Instrum. **79**, 073906 (2008).
- [9] T. Sato, N. Funamori, and T. Kikegawa, Rev. Sci. Instrum. **81**, 043906 (2010).
- [10] T. Sato and N. Funamori, Phys. Rev. Lett. **101**, 255502 (2008).
- [11] N. Funamori and T. Sato, Earth Planet. Sci. Lett. **295**, 435 (2010).
- [12] T. Sato and N. Funamori, in preparation.
- [13] C. J. Benmore, E. Soignard, S. A. Amin, M. Guthrie, S. D. Shastri, P. L. Lee, and J. L. Yarger, Phys. Rev. B **81**, 054105 (2010).
- [14] C. Meade, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Phys. Rev. Lett. **69**, 1387 (1992).
- [15] M. Murakami and J. D. Bass, Phys. Rev. Lett. **104**, 025504 (2010).
- [16] 船守展正, 高圧力の科学と技術 **12**, 153 (2002).
- [17] C. S. Zha, R. J. Hemley, H. K. Mao, T. S. Duffy, and C. Meade, Phys. Rev. B **50**, 13105 (1994).
- [18] X. Hong, G. Shen, V. B. Prakapenka, M. L. Rivers, S. R. Sutton, Rev. Sci. Instrum. **78**, 103905 (2007).
- [19] E. Rapoport, J. Chem. Phys. **46**, 2891 (1967).

(原稿受付日: 2010年6月21日)

著者紹介

船守展正 Nobumasa FUNAMORI



東京大学大学院理学系研究科 准教授
略歴: 1995年東京大学大学院理学系研究科地球惑星物理学専攻博士課程修了, 1994年東京大学物性研究所・日本学術振興会特別研究員, 1996年カリフォルニア大学バークレー校ミラー基礎科学研究所・ミラー研究員, 1998年慶應義塾大学理工学部・助手, 1999年東京大学大学院理学系研究科・講師, 2004年東京大学大学院理学系研究科・助教授。博士(理学)。

趣味: グライダー (自家用操縦士・操縦教育証明)

佐藤友子 Tomoko SATO



東京大学物性研究所 特任研究員
略歴: 2009年東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻博士課程修了, 2006年東京大学大学院理学系研究科・日本学術振興会特別研究員, 2009年東京大学物性研究所・特任研究員。博士(理学)。

趣味: 合気道 (初段)