

含水カンラン岩の相関係と地球内部における水循環への応用

駒 林 鉄 也*

Phase Relations of Hydrous Peridotite: Implications for Water Circulation in the Earth's Mantle

Tetsuya KOMABAYASHI*

Abstract

Using recent results from high-pressure experiments and thermodynamic calculations, phase diagrams of simplified hydrous peridotite in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ have been constructed to lower mantle conditions. Possible water subduction and circulation processes in the deep mantle are discussed on the basis of the constructed phase relations. For water transportation by subduction of peridotites, important phase relations are: (1) of antigorite (serpentine) at lower pressures (less than 10 GPa), and (2) of seven different high-pressure hydrous phases at higher pressures. In cold subducting slabs, water in antigorite is partially transferred to the hydrous phase A at depths greater than 160 km. With further subduction, water in phase A may be transported to the bottom of the transition zone via solid-solid reactions among seven high-pressure hydrous phases. If the slab temperature at 30 GPa is lower than 1000 °C, hydrous phase D will carry water into the deep lower mantle. Along the cold slab geotherm, large fluid fluxes are predicted at shallow (~ 300-km depth) and deep (~ 700-km depth) levels, depending on the slab temperature. The depth distributions of dehydration reactions suggest that observed subduction zone seismicity could be related to dehydration reactions in the slab. The lower water activities in the fluid phases at deep mantle conditions imply that such fluid phases could dissolve significant amounts of silicate components. Therefore, fluid phases released by dehydration reactions at deeper levels should have different physical properties from those at shallower levels.

Key words : hydrous phase, phase relation, high-pressure, fluid, water, water circulation, deep-focus seismicity

キーワード : 含水相, 相関係, 高圧, 流体, 水, 水循環, 深発地震

I. 序 論

マントル深部における水の循環を議論するためには、含水カンラン岩の系における正確な相関係の理解が必要である。単純化した含水カンラン岩の系である $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MSH) 系は現在まで 40 年間研究されてきた (Ringwood and Ma-

jor, 1967; Yamamoto and Akimoto, 1977; Akaogi and Akimoto, 1980; Liu, 1987; Kanzaki, 1991; Gasparik, 1993; Inoue, 1994; Luth, 1995; Bose and Navrotsky, 1998; Frost and Fei, 1998; Irifune *et al.*, 1998; Shieh *et al.*, 1998; Wunder, 1998; Ohtani *et al.*, 2000; Angel *et al.*, 2001; Komabayashi *et al.*, 2004; Komabayashi *et al.*,

* 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻

* Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology

2005a; Komabayashi *et al.*, 2005b) カンラン岩の系における水の循環は大きく以下の三つのプロセスに分けることができる。(1) 沈み込みによるマントルへの水輸送, (2) マントル中の水貯蔵, (3) マントルから大気への水の放出。本論では、沈み込み帯におけるマントル深部への水の輸送に焦点を当てて議論したい。

沈み込むスラブ中の含水鉱物によって水はマントル深部へと輸送されるため、水の沈み込みプロセスを議論するうえで含水鉱物の安定関係の理解がもっとも重要である。歴史的に、MSH 系は含水鉱物の安定圧力によって二つの領域に分けられてきた。10 GPa まで(蛇紋石鉱物の一つアンティゴライトの安定関係)と 10 GPa 以上(高压含水相の安定関係)である。ここで高压含水相とは、高压型含水マグネシウム珪酸塩(dense hydrous magnesium silicates (DHMS))と、含水ワズリアイト、含水リングウッドイトである。アンティゴライトの相関係は高压実験、熱力学解析の両面から研究されてきたのに対し(Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997; Bose and Navrotsky, 1998; Bromiley and Pawley, 2003; Komabayashi *et al.*, 2005a) 高压含水相の相関係は経験的な高压実験の研究によってのみ研究されてきた。後で示すように、高压含水相の相関係は非常に複雑なため従来の経験的な方法ではその理解は完全には不可能である。複雑な相関係を記述するためには熱力学による相平衡計算がもっとも有力な手段であるが、非常に複雑ゆえにそのような含水相に対する熱力学データセット構築の試みはなされていなかった。しかも、高温高压下では流体が純粋な H₂O ではなく、相当量の固相成分が溶け込むことが知られており、そのことも系の熱力学モデリングを困難にしている理由の一つである。したがって、高压含水相の安定関係を理解するためには、そのようなマグマ様の流体の熱力学モデルも必要である。それらの理由のために、40 年以上にわたり MSH 系は精力的に研究されてきたにもかかわらず、マントル深部条件までの包括的な相関係はいまだに十分に理解されていなかった。

本論では、筆者らが行ってきた X 線その場観察実験結果と熱力学計算結果を組み合わせ、MSH 系における含水カンラン岩の相平衡図を構築する。上に述べた流体組成の問題については、マントル条件における流体相中の水の活動度を見積もった。ここでは、水の活動度見積もりに対する流体 H₂O の状態方程式の効果も簡単に評価する。構築した相平衡図に基づき、マントル中の水の循環を議論する。最後に、スラブ中の脱水反応と沈み込み帯の地震の関係についても議論する。本論中で現れる相は図 1 に示してあり、略称は以下のとおりである。アンティゴライト (Atg)、A 相 (phA)、クリノヒューマイト (cHu)、E 相 (phE)、D 相 (phD)、スーパーハイドラス B 相 (shB)、含水ワズリアイト (hy-Wad)、含水リングウッドイト (hy-Rin)、フォルステライト (Fo)、無水ワズリアイト (dry-Wad)、無水リングウッドイト (dry-Rin)、エンスタタイト (En)、アキモタイト (Aki)、マグネシウムペロブスカイト (Pv)、ペリクレス (Pc)、ブルーサイト (Br)、スティショバイト (St)、流体 (Fl)、高压氷 (ice VII, ice X)。簡単のために、本論では化学反応の係数は省略した。係数については Komabayashi and Omori (2006) を参照されたい。

II. アンティゴライトの相関係

地表では含水カンラン岩は主に蛇紋石鉱物からなる蛇紋岩である。ここで、含水カンラン岩とは含水鉱物を含む超塩基性岩のことであり、蛇紋岩とは蛇紋石鉱物を主体とする含水カンラン岩のことである。蛇紋石鉱物にはクリソタイル、リザーダイト、アンティゴライトの 3 種類ある。沈み込み帯において、含水カンラン岩は深さ 30-km 付近でアンティゴライト蛇紋岩になる (Evans *et al.*, 1976)。アンティゴライトの脱水反応は島弧マグマ活動と関連があると考えられており、その安定性について数多くの研究がなされてきた (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997; Bose and Navrotsky, 1998; Bromiley and Pawley, 2003)。また最近では、アンティゴライトの脱水反応は二重深発地震の起源と

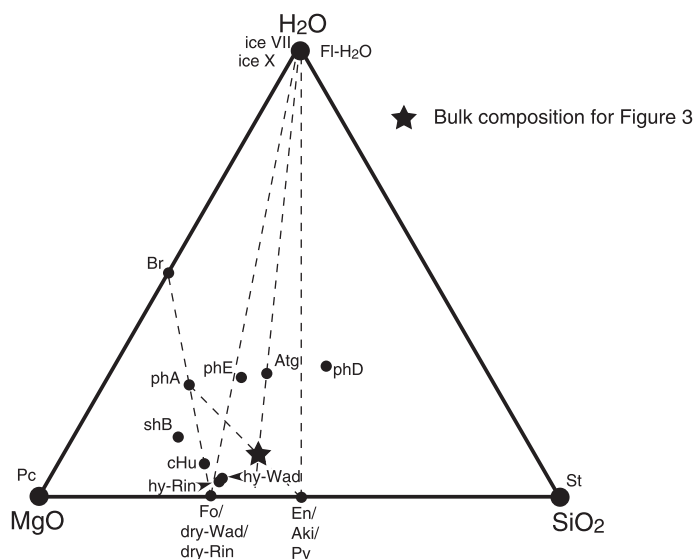


図 1 MgO-SiO₂-H₂O 系に現れる相の組成 (Komabayashi and Omori (2006) を一部改変). 黒丸が相の組成を示す. 図 3 の相関係の全岩組成を星印で示してある. Atg, アンティゴライト; phA, A 相; phE, E 相; phD, D 相; shB, スーパーハイドラス B 相; cHu, クリノヒューマイト; Br, ブルーサイト; hy-Wad, 含水ワズリアイト; hy-Rin, 含水リングウッドイト; Pc, ペリクレーズ; Fo, フォルステライト; dry-Wad, 無水ワズリアイト; dry-Rin, 無水リングウッドイト; En, エンスタタイト; Aki, アキモトアイト; Pv, マグネシウムペロプスカイト; St, スティショバイト; Fl-H₂O, 流体 H₂O; ice VII, 氷 VII; ice X, 氷 X. 流体の組成は高温高压においては純粋な H₂O ではない. 詳細は本文参照.

Fig. 1 Compositions of phases in the system MgO-SiO₂-H₂O modified after Komabayashi and Omori (2006). Filled circles denote the composition of the various phases. The bulk composition of the phase relations in Fig. 3 is shown by the star. Phases are Atg, antigorite; phA, phase A; phE, phase E; phD, phase D; shB, superhydrous phase B; cHu, clinohumite; Br, brucite; hy-Wad, hydrous wadsleyite; hy-Rin, hydrous ringwoodite; Pc, periclase; Fo, forsterite; dry-Wad, dry wadsleyite; dry-Rin, dry ringwoodite; En, enstatite; Aki, akimotoite; Pv, magnesium-perovskite; St, stishovite; Fl-H₂O, fluid-H₂O; ice VII; ice X. Note that the composition of the fluid phase at higher-P-T conditions is not pure H₂O. See text for details.

しても注目を集めている (Seno and Yamanaka, 1996; Peacock, 2001; Omori *et al.*, 2002)。

アンティゴライトによる深部マントルへの水輸送にとってもっとも重要な温度圧力が 5 GPa, 550 付近である。Bose and Ganguly (1995) は熱力学計算によりアンティゴライトの脱水反応が別の反応 $\text{Fo} + \text{Fl-H}_2\text{O} = \text{phA} + \text{En}$ と交点を持つことを示した。この交点是不変点であり Atg, Fo, En, phA, Fl-H₂O が安定である (図 2 中の大きな星印)。沈み込むスラブの圧力 温度 (P-T) パスがこの不変点の低温側を通過する場合のみ、

アンティゴライトは水を A 相に渡すことが可能である (反応式は $\text{Atg} = \text{phA} + \text{En} + \text{Fl-H}_2\text{O}$ であり、一部の水は流体として放出される)。反対に、P-T パスが不変点の高温側を通る場合は、アンティゴライトは脱水して $\text{Fo} + \text{En} + \text{Fl-H}_2\text{O}$ の組み合わせになり、固相組み合わせとしては無水になってしまう。したがって、この不変点の温度圧力位置は沈み込む水の運命を決定しているクリティカルポイント (臨界点) である。また、 $\text{Fo} + \text{Fl-H}_2\text{O} = \text{phA} + \text{En}$ の反応は “water-line” と呼ばれている (Liu, 1987)。この反応は上部マン

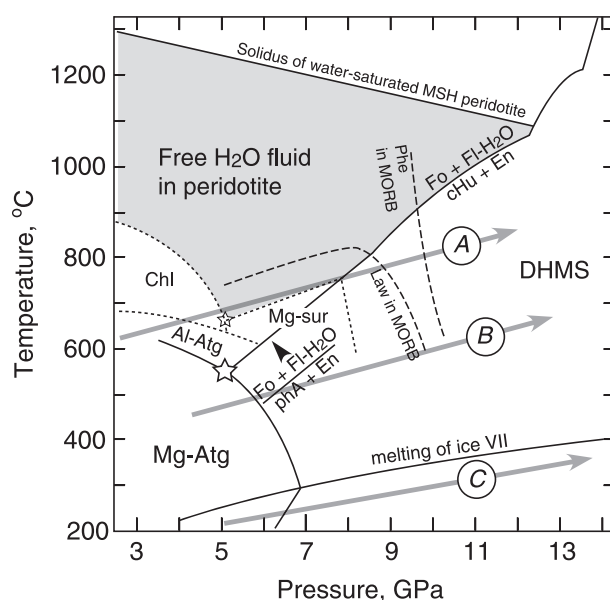


図 2 含水カンラン岩および MORB の相関係 (Komabayashi *et al.* (2005a) を一部改変). 氷 VII の融解曲線より高温での Mg-端成分アンティゴライトの分解曲線と "water-line" 反応 $\text{Fo} + \text{Fl-H}_2\text{O} = \text{phA} + \text{En}$ は Komabayashi *et al.* (2005a) から引用. 氷 VII の融解曲線より低温でのアンティゴライトの分解曲線は暫定的に仮定した. MSH カンラン岩のソリダス曲線は Inoue (1994) から. MORB 地殻中のローソン石 (Law) とフェンジャイト (Phe) の安定領域は破線で示してある (Schmidt and Poli, 1998). MASH 系 (3 wt. % Al_2O_3) におけるクロライト, Mg-サーササイト, Al-アンティゴライトの安定領域は Bromiley and Pawley (2002), Pawley (2003), Bromiley and Pawley (2003) を改変して点線で示してある. 影つきの領域は系の H_2O 成分すべてが流体として振舞う領域である. 相対的に, 熱い, 冷たい, 非常に冷たい, 沈み込むスラブの温度圧力軌跡をパス A, B, C でそれぞれ示した. 星印は沈み込み帯カンラン岩中の含水鉱物の安定性についてのクリティカルポイントを示している (大: Mg-端成分系, 小: Al を含む系). 詳細は本文を参照. Atg, アンティゴライト; Fo, フォルステライト; En, エンスタタイト; phA, A 相; DHMS, 高圧型含水マグネシウム珪酸塩; Chl, クロライト; Mg-sur, Mg-サーササイト.

Fig. 2 Phase relations for hydrous peridotite and MORB modified after Komabayashi *et al.* (2005a). The stability of Mg-end member antigorite above the melting temperature of ice VII and the "water-line" reaction $\text{Fo} + \text{Fl-H}_2\text{O} = \text{phA} + \text{En}$ are from Komabayashi *et al.* (2005a). The stability of antigorite below the melting temperature of ice VII is tentatively assumed. The solidus curve for water-saturated MSH peridotite is from Inoue (1994). The stability limits of lawsonite (Law) and phengite (Phe) in the hydrous MORB are shown by broken lines (Schmidt and Poli, 1998). The stability of chlorite, Mg-sursassite, and Al-antigorite in the system MASH (3 wt. % Al_2O_3), which were modified after Bromiley and Pawley (2002), Pawley (2003), and Bromiley and Pawley (2003), are shown by dotted lines. Shaded region denotes the region where all of the H_2O in the system is a free fluid. Relatively hot, cold, and very cold temperature profiles in subducting slabs are shown as profiles A, B, and C, respectively. Large and small stars indicate the critical conditions for hydrous phase stability in the peridotites in the subduction zone in Mg-end member and Al-bearing systems, respectively. See text for details. Atg, antigorite; Fo, forsterite; En, enstatite; phA, phase A; DHMS, dense hydrous magnesium silicates; Chl, chlorite; Mg-sur, Mg-sursassite.

トルでの流体の安定領域(系の H_2O 成分がすべて流体として振舞う領域)の圧力上限を決定している。これより高压では DHMS が安定になるので、系に数 wt.% の H_2O 成分があってもそれらは DHMS に固定されてしまい、流体が存在できない領域である。また、Komabayashi *et al.* (2005b) は $\text{Fo} + \text{Fl-H}_2\text{O} = \text{cHu} + \text{En}$ も “water-line” であると報告している(図 2)。

その重要性にもかかわらず、アンティゴライトの脱水反応曲線と “water-line” に関する既報の高压実験結果には大きな不一致が見られていた(Luth, 1995; Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997; Bose and Navrotsky, 1998; Wunder, 1998; Bromiley and Pawley, 2003)。その不一致は、クリティカルポイントの温度圧力位置にして 4.5–6.2 GPa, 550–620 の範囲に及ぶ。不一致の原因として、実験の出発物質に用いた天然のアンティゴライトの組成や実験方法の違いなどが挙げられてきた(Wunder and Schreyer, 1997; Mysen *et al.*, 1998; Bromiley and Pawley, 2003)。Komabayashi *et al.* (2005a) は X 線その場観察実験により “water-line” 反応 $\text{Fo} + \text{Fl-H}_2\text{O} = \text{phA} + \text{En}$ の温度圧力位置を決定した。また、彼らは既報の実験で用いられていた熱電対の熱起電力に対する圧力依存性を考慮することにより、アンティゴライトの安定性に関する従来の不一致の一部を解消した。精密に決定されたクリティカルポイントの位置は MSH 系において 5.1 GPa, 550 である(Komabayashi *et al.*, 2005a)(図 2)。

ところで、MSH 系にアルミニウムを加えるとアンティゴライトの安定領域は広がることが知られている(Bromiley and Pawley, 2003)。加えて、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (MASH) 系において、アルミナス含水相であるクロライトと Mg-サーサイトがポストアンティゴライト含水相として現れる(Bromiley and Pawley, 2002; Bromiley and Pawley, 2003; Pawley, 2003)。“water-line” 反応以上の圧力では、Mg-サーサイトから A 相に固相-固相反応により水が渡される(Mg-サーサイト + フォルステライト = A 相 + パイロープ +

エンスタタイト)(Bromiley and Pawley, 2002)。図 2 は以上の相関係をまとめたもので、Mg-端成分系と 3 wt.% の Al_2O_3 を含む系についてのものである。MASH 系における含水鉱物のクリティカルポイントの温度は、MSH 系に比べて高いことがわかる。MASH 系におけるクリティカルポイントは、5.1 GPa, 660 になる。

蛇紋石の相関係に關連して、もう一つ別の重要な相関係が Bina and Navrotsky (2000) によって提案されている。非常に低温では(7 GPa のとき 300 以下)アンティゴライトの脱水反応は氷 VII の融解曲線(例えば、Fei *et al.*, 1993)と交点を持つ。この交点より低温では、アンティゴライトの分解反応は $\text{Atg} = \text{phA} + \text{En} + \text{iceVII}$ になる(図 2)。この反応は流体生成反応ではなく固相-固相反応である。したがって、もしアンティゴライトが分解する際にスラブの温度が氷 VII の融点より低い場合には、アンティゴライト中のすべての水が A 相と氷 VII に受け渡され、そのままマントル深部へと運搬される(Bina and Navrotsky, 2000)。

III. DHMS を含む高压含水相の相関係

MSH 系において 10 GPa 以上(深さ 300-km 以深)の圧力で現れる含水相は、DHMS, 含水ワズリアイト, 含水リングウッドイトである。先に議論したように、スラブの温度に依存して、ポストアンティゴライト, またはポスト Mg-サーサイト含水相として A 相が安定になる。ここでは、この A 相が安定になってからの高压含水相の相関係について議論したい。高压含水相の安定関係は、従来その複雑さから経験的な高压実験によって研究されてきた(Liu, 1987; Kanzaki, 1991; Ohtani *et al.*, 1995; Frost and Fei, 1998; Irifune *et al.*, 1998; Ohtani *et al.*, 2000)。

Komabayashi *et al.* (2004) は従来報告されている高压実験結果に対してシュライネマーカーズ¹⁾の束の方法を適用することにより、ケモグラフィック²⁾に矛盾のない(つまり、束のトポロジー¹⁾に矛盾のない)反応曲線網を 30 GPa, 1600 までの範囲にわたり構築した。Kom-

abayashi *et al.* (2004, 2005b)によると、カンラン岩の全岩組成(つまり, Mg/Si ~ 1.4)において, 30 GPa, 1600 °C までに出現する含水相は次の7つである: A 相, クリノヒューマイト, E 相, スーパーハイドラス B 相, D 相, 含水ワズリアイト, 含水リングウグダイト。

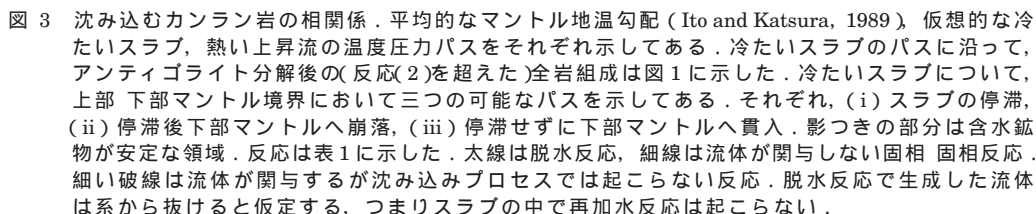
近年, 我々のグループによりこれらの高圧含水相に対する熱力学データセットが 35 GPa, 1600 °C までの範囲にわたり構築され, 整備されつつある (Komabayashi, 2005; Komabayashi *et al.*, 2005b; Komabayashi and Omori, 2006)。ここで, 熱力学データの見積もりは, 高圧実験結果の「温度 圧力 鉱物組み合わせ」に基づいて線形計画法により各相の標準生成エンタルピー, 標準エントロピーを求めることで行なわれた。その際に相の体積のデータは既報の実験データによる。我々が線形計画法を行なった際の重要な点は, 実験で制約された固相 固相反応の温度圧力位置から相の熱力学データを決定していることである。つまり流体 H₂O のパラメータとは無関係に7つの含水鉱物の熱力学データが決定されている。この固相のデータセットにそれとは独立な流体 H₂O のデータを加えることで脱水反応が計算される。これらのデータセットを用いて, 高圧含水相の相関係を熱力学計算することが可能になった。

図3はその計算結果の相平衡図である。仮定した全岩組成は, カンラン岩組成 (Mg/Si = 1.4) で水の量は 3.66 wt.% であり, これはポストアンティゴライト相組み合わせとしての A 相 (Mg₇Si₂O₈(OH)₆) + エンスタタイト (MgSiO₃) (phA: En = 7 : 71, モル比) の全岩組成に対応している。図3の反応は表1に載せてある。ここで, 脱水反応の計算に必要な流体 H₂O の状態方程式について, 我々は既存の流体 H₂O 状態方程式の中で, Brodholt and Wood (1993) のものがもっとも信頼しうることを提案してきた (Komabayashi *et al.*, 2005b)。これは後に述べるようにこの状態方程式が従来の高圧実験結果のほとんどすべてを再現可能なためである。ところで, これも後に述べるが, 高温高圧下では流体は

純粋な H₂O ではなく, 相当量の固相成分を溶かし込んでいる。そのため, 図3中の脱水反応は水の活動度を適当に調整して計算されている。

D 相, E 相, 含水ワズリアイト, 含水リングウグダイトは組成バリエーションを持つことが知られている。これは, 温度, 圧力, 全岩組成の関数としての固溶体を形成していると考えられている (例えば, Frost, 1999)。しかしながら, Komabayashi and Omori (2006) はこれらの相の組成バリエーションがギブスエネルギーに与える影響は小さいと議論している。これは, 彼らの熱力学データセットではそれらの相の組成を固定しているにもかかわらず, 幅広い温度圧力範囲で既報の高圧実験結果 (反応の温度圧力位置, 鉱物組み合わせ) を再現しているからである (Kanzaki, 1991; Gasparik, 1993; Luth, 1995; Ohtani *et al.*, 1995; Irifune *et al.*, 1998; Higo *et al.*, 2001; Ohtani *et al.*, 2001; Ohtani *et al.*, 2003)。

“water-line” 反応 (3) (図3) 以上の圧力では, A 相 + エンスタタイトの組み合わせがマントル遷移層 (~ 410 km) まで安定である。12 ~ 17 GPa (反応 15, 17, 23) 以上では, 1200 °C 以下の場合 25.5 ~ 29 GPa (反応 38) までの広範囲で shB + St のタイライン (連結線) が安定である。マントル遷移層では, DHMS の高温限界は 1200 °C であり圧力にほとんど依存しない。それは, 遷移層上部 (< 17 GPa) では E 相の脱水分解反応 (19, 22) で定義され, 遷移層下部ではスーパーハイドラス B 相, または D 相の分解反応 (24, 28, 31, 34) で定義される。1200 °C 以上では, 含水ワズリアイトまたは含水リングウグダイトが圧力に応じて安定になる。下部マントルでは, DHMS の安定領域は反応 (39) と (41) で定義される。反応 (41) は DHMS (D 相) の下部マントル条件での高圧安定限界を決定している。この反応の温度圧力位置はレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験により調べられており, D 相 + ペリクレースの組み合わせが 44 GPa, 1200 °C まで安定であると報告されている (Shieh *et al.*, 1998)。Shieh *et al.* (1998) の実験では, 反応 (41) においてカンラン岩組



成ではポスト D 相となる含水相は観察されなかったが、さらなる高圧含水相の探査が必要であろう。ところで、D 相の分解反応が氷 X の安定領域 (Lin *et al.*, 2005) で起きる場合には脱水反応ではなく、固相 固相反応 $\text{phD} + \text{Pc} = \text{Pv} + \text{ice X}$ になり、流体は放出されない。この場合は、核 マントル境界まで水は沈み込んでいくだろう。

トの脱水反応になる。ここで、オリビンの最大含水量について言及しておく。従来、オリビンにはほとんど水が固溶しないと考えられてきたが、近年、実は相当量の水（0.9 wt.%程度）が410-kmの温度圧力条件下で固溶できるという報告がなされている（Chen *et al.*, 2002; Mosenfelder *et al.*, 2006; Smyth *et al.*, 2006）。それに加えて、高温（～1400）での含水ワズリアイトの最大含水量は比較的少ない（約1 wt.%）（Demouchy *et al.*, 2005）。したがって、オリビンの最大含水能力がワズリアイトのそれに近い温度圧力条件では、反

表 1 岩石成因論的グリッド中の化学反応 .

Table 1 Chemical reactions in the petrogenetic grid.

No.	Chemical Reaction ^a	No.	Chemical Reaction ^a
1	Atg = Fo + En + Fl	26	hy-Rin + St + Fl = hy-Wad
2	Atg = phA + En + Fl	27 ^b	hy-Wad + St = Aki + Fl
3	phA + En = Fo + Fl	28	shB + St = hy-Rin + Fl
4	phA + En = cHu + Fl	29	hy-Rin + St = Aki + Fl
5	cHu + En = Fo + Fl	30 ^b	hy-Rin + St = Aki + shB
6	phE = cHu + En + Fl	31	shB + Aki = hy-Rin + Fl
7	phA + En = cHu + phE	32	shB + St = Aki + Fl
8	cHu + En = phE + Fo	33	Aki = Pv
9	phE = Fo + En + Fl	34	shB + Pv = hy-Rin + Fl
10	hy-Wad = Fo + En + phE	35	shB + St = Pv + Fl
11	phA + En = hy-Wad + phE	36	hy-Rin = Pv + Pc + Fl
12	hy-Wad = Fo + En + Fl	37	shB + phD = Pv + Fl
13	phD + shB = phE + En	38	shB + St = phD + Pv
14	shB + phD = phA + En	39	shB = Pv + Pc + Fl
15	shB + St = En + phD	40 ^b	shB = Pv + Pc + phD
16 ^b	phA + En = shB + phE	41	phD + Pc = Pv + Fl
17	shB + St = phE + En	42 ^b	phA + En + Fl = phE
18 ^b	shB + En = hy-Wad + St	43	phA + phD + Fl = phE
19	phE = hy-Wad + En + Fl	44	shB + Fl = phA + phD
20	hy-Wad + St = phE + En	45	shB + phD + Fl = phE
21	hy-Wad + St = En + Fl	46	shB + St + Fl = phE
22	phE = hy-Wad + St + Fl	47	phD = shB + St + Fl
23	shB + St = phE + hy-Wad	48	phD + Br = phA + Fl
24	shB + St = hy-Wad + Fl	49	phD + Br = shB + Fl
25	hy-Rin + shB + St = hy-Wad		

^a 反応の左辺が平衡の低温側 . Atg, アンティゴライト ; Fo, フォルステライト ; En, エンスタタイト ; phA, A 相 ; phE, E 相 ; cHu, クリノヒューマイト ; phD, D 相 ; shB, スーパーハイドラス B 相 ; hy-Wad, 含水ワズリアイト ; hy-Rin, 含水リングウッドイト ; Br, ブルーサイト ; St, スティショバイト ; Aki, アキモトアイト ; Pv, Mg-ペロプスカイト ; Pc, ペリクレーズ ; Fl, 流体 .

^b 左辺が平衡の低压側 .

^a Left term is low-temperature side of equilibrium. Atg, antigorite ; Fo, forsterite ; En, enstatite ; phA, phase A ; phE, phase E ; cHu, clinohumite ; phD, phase D ; shB, superhydrous phase B ; hy-Wad, hydrous wadsleyite ; hy-Rin, hydrous ringwoodite ; Br, brucite ; St, stishovite ; Aki, akimotoite ; Pv, Mg-perovskite ; Pc, periclase ; Fl, fluid.

^b Left term is low-pressure side of equilibrium.

応 (12) は脱水反応ではなくなる可能性がある (Hirschmann *et al.*, 2005) 。しかし、我々の熱力学モデルではいわゆる無水鉱物は第一近似として完全に無水として取り扱っている。将来、これらの無水鉱物に対する水の溶解度を考慮した熱力学モデルの構築が必要であろう。また一方では、後に述べるように、ワズリアイトの脱水反応を示

唆するような地震学的観測が報告されている (Revenaugh and Sipkin, 1994; Song *et al.*, 2004; Chambers *et al.*, 2005) 。

図 3 では、含水リングウッドイトの高圧安定限界は反応 (36) で定義されている。含水ワズリアイトの場合と同様にこの反応は脱水反応である。下部マントルの鉱物組み合わせである Mg-

ペロブスカイトとペリクレーズは、MSH 系では、ほとんど水を含まないことが知られている (Bolfan-Casanova *et al.*, 2000)。しかし、鉄やアルミニウムを含む多成分系では、これらの無水鉱物にも数千 ppm 程度の水が固溶できることが報告されている (Murakami *et al.*, 2002; Litasov *et al.*, 2003)。

IV. マントル条件下での流体相中の水の活動度

水に飽和した含水カンラン岩の系における高温高压実験結果を見ると、マントル鉱物と共に、オリビン、A 相、E 相などの鉱物からなる樹枝状の組織がしばしば観察される。これは、急冷する際に流体から急冷結晶が析出したものであり、高温条件では流体に相当量のシリケート成分が溶け込んでいたことを示している (Irifune *et al.*, 1998; Ohtani *et al.*, 2000; Stalder and Ulmer, 2001; Mibe *et al.*, 2002; Schmidt and Ulmer, 2004; Komabayashi *et al.*, 2005b)。したがって、脱水反応を計算する際には流体相のギブスエネルギーに対するこのシリケート成分の効果を考慮する必要がある。Komabayashi *et al.* (2005b) は純粋な H_2O を仮定して計算した脱水反応は高压実験結果 (およそ 10 GPa, 1000 以上) よりも高温側に位置し、高压実験結果と一致しないことを示した。このような温度圧力下では流体中にシリケート成分が溶け込んでいるために、流体中の水の活動度は低い。ここでは、流体相中の水の活動度について議論したい。

流体相中の水の活動度は以下の式で定義される。

$$a(H_2O) = \gamma X(H_2O)$$

ここに $a(H_2O)$ は流体相中の水の活動度、 $X(H_2O)$ は流体相中の水のモル分率、 γ は活動度係数である。図 4 は水の活動度と脱水反応の関係を模式的に示したものである。低温低压では、純粋な H_2O を仮定 ($a(H_2O) = 1$) して計算した脱水反応と実験結果は一致する。温度圧力の上昇と共に、純粋な水を仮定した計算は高压実験結果と一致しなくなり、高温側にずれる (図 4)。この実験と計算のずれは水の活動度の減少の効果である

(Komabayashi *et al.*, 2005b)。このずれから、つまり、流体に飽和した実験結果と計算による脱水反応の温度圧力位置を比較することで、流体相中の水の活動度を見積もることが可能である。先に述べたように、我々の含水鉱物の熱力学データは、固相 固相反応から見積もられており、それとは独立な流体 H_2O のデータを組み合わせることで脱水反応が計算されている。この方法により、流体相中の水の活動度が決定できるようになり、温度圧力面に水の活動度をマッピングすることが可能になった (図 5) (Komabayashi *et al.*, 2005b; Komabayashi and Omori, 2006)。図 5 ではより幅広い温度圧力で水の活動度を見積もるために図 3 に示されている以外の脱水反応も計算してある (42 ~ 49)。X 線その場観察により決定された反応 (3) (water-line) も図 5 に示してある (Komabayashi *et al.*, 2005a)。Brodholt and Wood (1993) による流体 H_2O の状態方程式を用い、純粋な H_2O を仮定して計算した反応 (3) はその場観察を再現している (Komabayashi *et al.*, 2005b) (図 5a)。

図 5a を見ると、水の活動度は 700 以下では 25 GPa まで 1 である。高温高压では水の活動度は次のように見積もられる、13.5 GPa, 1200 では $a(H_2O) = 0.60$; 17 GPa, 1100 では $a(H_2O) = 0.54$; 20 GPa, 1200 では $a(H_2O) = 0.13$; 25 GPa, 1200 では $a(H_2O) = 0.1$; 24 GPa, 1600 では $a(H_2O) = 0.012$ (Komabayashi *et al.*, 2005b; Komabayashi and Omori, 2006)。より高压では水の活動度はさらに減少するだろう。このように、図 3, 図 5a 中の脱水反応は実験結果に合うように水の活動度を適当に調整して計算されたものである。この一連の手続きの中で重要な点は、流体組成を求める高压実験結果 (例えば, Stalder *et al.*, 2001; Mibe *et al.*, 2002) とは独立に水の活動度を決定、つまり流体の熱力学モデリングができることである。

Komabayashi *et al.* (2005b) は Brodholt and Wood (1993) の流体 H_2O の状態方程式が、反応 (3) についてその場観察実験を再現することを示した。しかし、筆者が後に行った計算で、別の

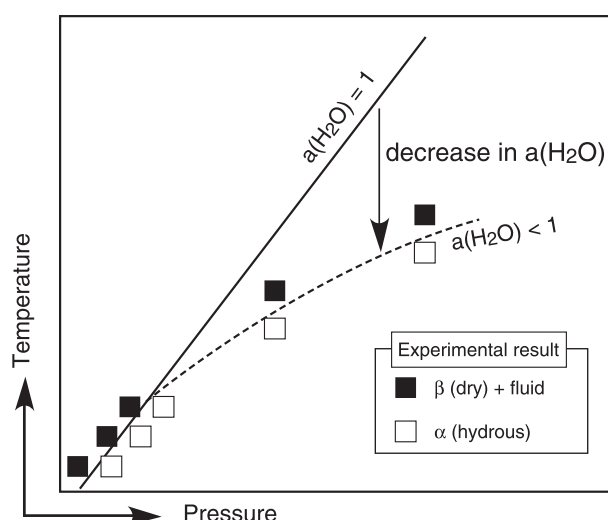


図 4 流体相中の水の活動度と脱水反応の模式的関係。実線と破線は $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ および < 1 をそれぞれ仮定して計算した脱水反応。純粋な H_2O を仮定して、つまり $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ 、計算した脱水反応は高圧実験結果と高温高圧では一致しなくなる。流体中に固相成分が溶け込むことによって水の活動度が下がる。詳細は本文を参照。

Fig. 4 Schematic relationship between water activity in fluid phase and dehydration reaction. Solid and broken lines denote dehydration reactions calculated with $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ and < 1 assumed, respectively. The dehydration reaction calculated with pure H_2O , i.e., $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, does not match the fluid-present experiments at higher P-T conditions. Dissolution of silicate components into the fluid phase at higher P-T conditions decreases water activity in the fluid phase. See text for details.

状態方程式, Pitzer and Sterner (1994) の式もその場観察実験を再現することがわかった (図 5b)。ここでは、状態方程式の違いによる水の活動度マップへの影響を見るために、Pitzer and Sterner (1994) の式を用いた水の活動度マップを作成した (図 5b)。図 5 は二つの流体 H_2O 状態方程式による水の活動度マップの比較である (a) Brodholt and Wood (1993), (b) Pitzer and Sterner (1994)。脱水反応のトポロジーは二つのマップとも同じである。しかし、Pitzer and Sterner (1994) の状態方程式を用いた場合の水の活動度は Brodholt and Wood (1993) の場合に比べて高い。これは、前者のほうが低い水のフガシティーを与えるためである。また、Pitzer and Sterner (1994) の場合には 1150 で 17 から 20 GPa の間で水の活動度に急激な変化 (0.81

から 0.21) が見られる。さらに重要なことに、Pitzer and Sterner (1994) の式では反応 (49) $\text{pHd} + \text{Br} = \text{shB} + \text{Fl}$ を高圧実験結果と整合的に再現できない。この反応は 26 GPa で 800 以上に位置しなくてはならない (Irifune *et al.*, 1998; Komabayashi *et al.*, 2004)。しかし、Pitzer and Sterner (1994) の式ではたとえ純粋な H_2O を仮定した場合 (つまり、脱水温度最高) でも、この反応は 20 GPa のときに 300 以下に計算される。一方、Brodholt and Wood (1993) の式の場合は、この反応を実験の誤差の範囲内で再現する (Komabayashi and Omori, 2006)。本論では以上の議論に基づいて、既報の高圧実験による相関係数すべてを再現する Brodholt and Wood (1993) の状態方程式を採用している (図 5a)。

ところで、両方の状態方程式に基づいて見積も

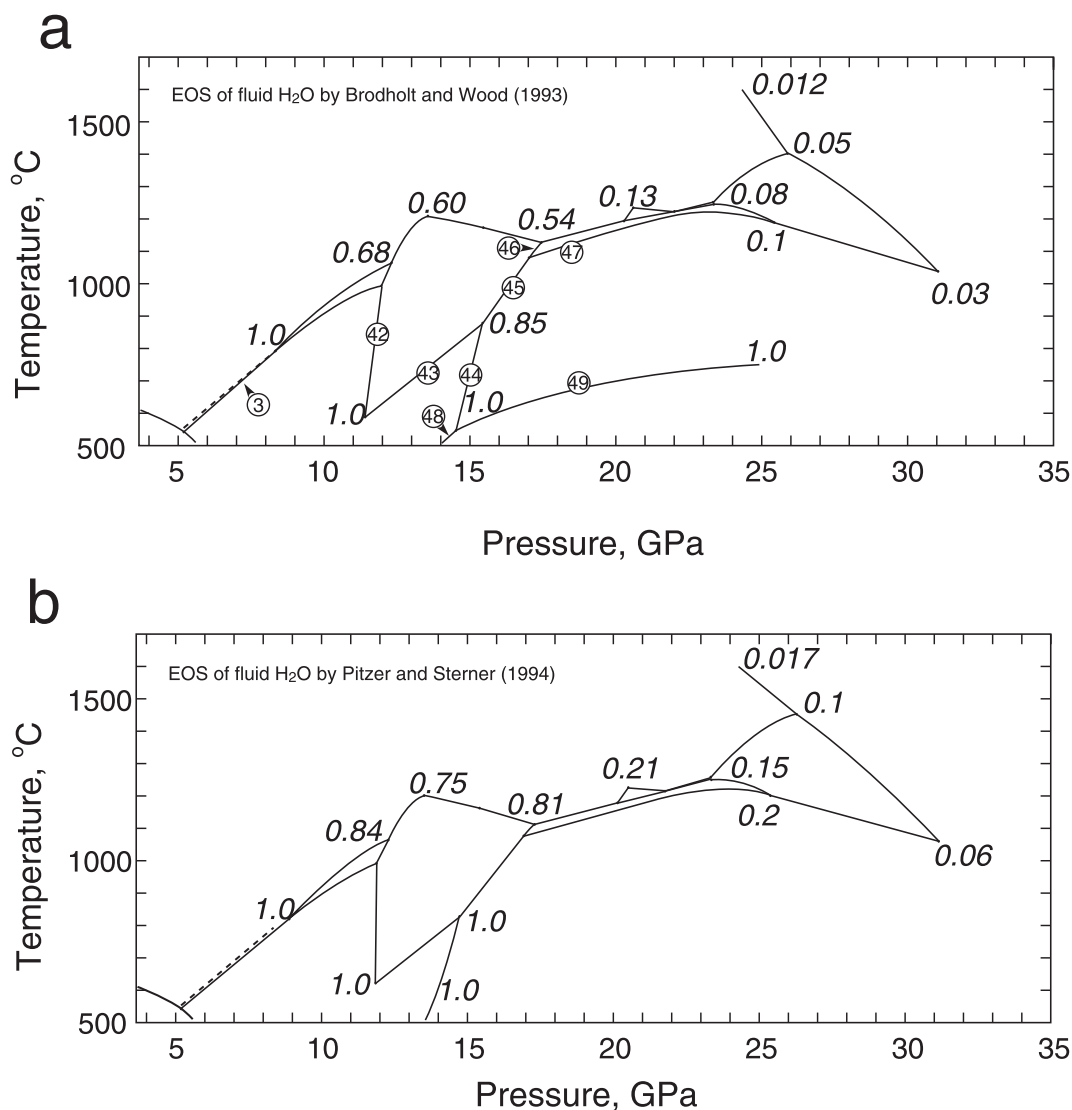


図 5 温度圧力面における流体相中の水の活動度マップ．水の活動度とそれを用いて計算された脱水反応を示す．計算に用いた流体 H₂O の状態方程式は (a) Brodholt and Wood (1993), (b) Pitzer and Sterner (1994)．(a) のマップは Komabayashi and Omori (2006) から引用．どちらのマップも反応のトポロジーは同じだが, Pitzer and Sterner (1994) の式を用いると, 反応 (49) は 20 GPa のときに 300 °C 以下に計算され, これは高压実験結果 (Irifune *et al.*, 1998) と比べて低すぎる．詳細は本文を参照．X 線その場観察により決定された反応 (3) が破線で示してある (Komabayashi *et al.*, 2005a)．

Fig. 5 Maps of water activity in the P-T space. Selected water-bearing reactions with water activities are shown. The equations of state (EOSs) of fluid H₂O used for the calculations are (a) by Brodholt and Wood (1993) and (b) by Pitzer and Sterner (1994). The map of (a) is after Komabayashi and Omori (2006). Note that both maps have the same topologies of reactions. However, the EOS by Pitzer and Sterner (1994) locates the reaction (49) below 300 °C at 20 GPa, which is too low from the high-pressure experiments by Irifune *et al.* (1998). See text for details. The reaction (3), which was determined by in-situ X-ray diffraction measurements (Komabayashi *et al.*, 2005a), is shown as a broken line.

られた水の活動度は温度圧力の上昇と共に同様の減少傾向を示している。それに加えて、どちらの場合にも高温高压では極めて小さい水の活動度が求められる。例えば、25 GPa, 1400 °C の水の活動度は, Brodholt and Wood (1993) では 0.05, Pitzer and Sterner (1994) では 0.1 である。それぞれの状態方程式のデータソースはまったく異なっており, Brodholt and Wood (1993) では彼らの分子動力学計算によるもの, Pitzer and Sterner (1994) は既存の H_2O の密度を測定する実験結果を多項式にフィッティングしたものである。したがって、異なるデータソースを持つ二つの状態方程式が、同程度の水の活動度を与えていることになる。このことは、その温度圧力での純粋な水のフガシティー（つまり水の活動度）が信頼しうるものであることを示唆している。

図 5 を見ると、700 °C 以下では水の活動度は 1 のまま 25 GPa まで一定であり、そのような低温条件では流体の組成が純粋な H_2O に近いことを示している。700 °C 以上では、温度または圧力の上昇と共に水の活動度は系統的に減少している。このことは流体の組成が温度または圧力の上昇と共に、シリケートに富むようになって（つまり、マグマに近くなって）いることを示唆している。そのような流体相に対する活動度 組成関係はまだ明らかにはされておらず、今後の大きな研究課題であろう。例えば、Komabayashi and Omori (2006) は、高压実験の出発物質の組成と水の活動度から、25 GPa, 1200 °C における流体相は理想溶液ではないと議論している。

また、水の活動度は熱力学計算と実験とのずれから見積もられるため、各相の熱力学パラメータの精度が非常に重要である。我々のデータセットでは、固相の各パラメータ（例えば、体積や熱容量）を見積もる際にいくつかの仮定をおいている。より正確な流体の熱力学モデリングのためには、これらのパラメータの精密決定が待たれるところである（Komabayashi *et al.*, 2005b; Komabayashi and Omori, 2006）。しかし、5–35 GPa, 500–1600 °C という広範囲にわたり、既報の高压実験結果と矛盾なく、計 17 相が関与する反応曲

線網を計算できる我々のデータセットは現時点では信頼できるものであろう。

V. マントルを通しての水循環

1) 多成分系における相関係

天然のカンラン岩は鉄、アルミニウム、カルシウムを含む多成分系である。先に述べたように、Bromiley and Pawley (2003) はアルミニウムがアンティゴライトの安定性に対して大きな効果を持つこと、また、ほかの MASH 系の含水鉱物をポストアンティゴライト相として安定化させることを示した（図 2）。ここでは、DHMS の相関係に対する多成分系の効果を議論しよう。Komabayashi and Omori (2006) はこの多成分系の効果を、MSH 系（図 5a）と多成分系カンラン岩（KLB-1 + H_2O ）の系（Kawamoto *et al.*, 1995; Kawamoto, 2004）の相関係を比較することで検討した。KLB-1 + H_2O 系では、11 GPa, 1000 °C 以下でコンドロダイトがクリノヒューマイト、E 相と共に出現する。MSH 系ではコンドロダイトは MgO に富む（ $\text{Mg}/\text{Si} > 2$ ）全岩組成でのみ確認されている（Wunder, 1998）。このことは、多成分系ではコンドロダイトが安定化されることを示しており、チタンがコンドロダイトにより分配されるためであろう（Kawamoto *et al.*, 1995）。より高温高压、つまりマントル遷移層条件では、KLB-1 + H_2O 系における DHMS の高温安定性は MSH 系のそれとほぼ同じである（Komabayashi and Omori, 2006）。このことは MSH 系に鉄、アルミニウム、カルシウムを同時に加えても DHMS の脱水反応の温度圧力位置に対するその効果が小さいことを示しており、マントル遷移層の DHMS の安定性は MSH 系で十分近似できることを示している（図 3）。

2) 沈み込み帯のカンラン岩の含水状態

沈み込み帯の水循環を議論するうえで、カンラン岩がどれだけ含水化しているかは非常に重要な問題である。マントルウェッジカンラン岩は沈み込む中央海嶺玄武岩質（MORB）地殻から放出される水によって含水化していると考えられている（例えば、Poli and Schmidt, 1995; Schmidt and

Poli, 1998; Okamoto and Maruyama, 1999)。このことは、島弧火山活動(例えば、Schmidt and Poli, 1998)や低温含水ブルーム(Gerya and Yuen, 2003)と関連付けて議論されてきた。対照的に、スラブのカンラン岩が沈み込み帯の入り口(海溝)で水を含んでいるかどうかは今なお議論がある(Kerrick, 2002)。従来の研究では、含水スラブカンラン岩の存在が暗黙のうちに仮定され、マントル深部への水輸送が議論されてきた(Frost and Fei, 1998; Irifune *et al.*, 1998; Shieh *et al.*, 1998; Frost, 1999; Ohtani *et al.*, 2000; Angel *et al.*, 2001; Ohtani *et al.*, 2001)。近年、二重深発地震の起源の議論から、プレート内部(表面から深さ 30–50-km)の含水カンラン岩の存在が示唆されている。プレート内部で起きている二重深発地震面の下面の起源がアンティゴライトの脱水反応であると仮定するなら、そのような深さまでスラブが水を含んでいることを示している(Seno and Yamanaka, 1996; Peacock, 2001; Omori *et al.*, 2002)。Omori *et al.* (2002)は、東京下の沈み込み帯のトモグラフィーを示し、ポアソン比に基づきスラブが内部まで一部蛇紋岩化している可能性を報告している。Ranero *et al.* (2003)は、海嶺に沿ってプレートが折れ曲がることで断層が発生し、プレート内部まで水が浸入する可能性を議論した。含水化のメカニズムはいまだ議論があるが、以下の議論では、プレート内部(30–50-km)まで含水していること(ただし、その含水化の分布は不均質であること)を仮定することにする。また、脱水反応により放出された流体は周囲の岩石より密度が低いために上方に移動して系から抜けてしまうこと、つまり、スラブ内で加水反応は起こらないことを仮定する。ただし、これらの仮定は自明ではないため今後検討されるべき問題である。

3) マントル内部の水循環

地球マントル内の水循環は含水鉱物の安定関係に基づいて議論される。ここまで含水カンラン岩の系の相関係について議論してきた。相関係が与えられると、水の沈み込む経路、そしてその量は沈み込みの温度圧力パスに依存することになる。

水の沈み込みにとって、最初の重要な温度圧力条件はアンティゴライトの脱水反応のクリティカルポイントである。MSH系では5.1 GPa, 550 °C, MASH系では5.1 GPa, 660 °Cである。この条件は水がマントル遷移層まで沈み込めるかどうかを決定している(図2)。

マントルウェッジや熱い(若い)スラブのカンラン岩はこのポイントをクリアできないと考えられている(例えば、Peacock and Wang, 1999; Iwamori, 2000)。熱い温度圧力パスに沿って、アンティゴライトは脱水して $For + En + H_2O$ の無水鉱物組み合わせになる(図2のパスA)。しかし、沈み込むMORBから流体がマントルウェッジに供給されて、もしそれが“water-line”よりも高圧であれば、フォーステライトの加水反応によりA相がマントルウェッジ内に形成される(図2のパスA)。その後、水はスラブに引きずり込まれるマントルウェッジ中の薄い層(およそ< 10 km)により深部マントルへと運搬されるだろう。図2を見ると、MORB中のローソナイト、フェンジャイトは800 °C以下であれば“water-line”よりも高圧で脱水分解することがわかる(Schmidt and Poli, 1998; Komabayashi *et al.*, 2005b)。

対照的に、冷たいスラブの冷たい部分(つまりスラブの芯)であればアンティゴライトはクリティカルポイントの低温側を通れると考えられている(図2のパスB)(Bina and Navrotsky, 2000; Iwamori, 2000; Peacock, 2001; Omori *et al.*, 2002; Komabayashi *et al.*, 2005a)。アンティゴライト中の水はA相に反応(2) $Atg = phA + En + Fl$ によって渡される。さらに、もっと冷たいスラブの場合は(図2のパスC)、氷VIIがアンティゴライトの分解の際に形成される。Bina and Navrotsky (2000)の数値計算によるとトンガの沈み込み帯では5 GPaのときにスラブの最低温度は約200 °Cであり、氷VIIの形成には十分な冷たさである。その場合には、アンティゴライトのすべての水がA相と氷によって深部マントルへと運搬されるだろう(Bina and Navrotsky, 2000)。ではここから、冷たいスラブによるアンティゴラ

イト分解後の水輸送について議論しよう。平均的なマントル地温勾配 (Ito and Katsura, 1989) と模式的に仮定した冷たいスラブ、および上昇流の P-T パスを図 3 に示す。簡単のために氷を含む相関係はここでは示していないが、後に議論することにする。図 3 を見ると、アンティゴライト分解後は、冷たいスラブのパスに沿って DHMS が関与する固相 固相反応のみが、上部下部マントル境界 (深さ 660 ± 40 -km) までの間起こることがわかる。圧力の増加に伴い、固相 固相反応 (11) (20) (23) (25) (30) が起こる。固相の組み合わせはアンティゴライトの分解後、次のように変化する、 $\text{phA} + \text{En}$, $\text{phE} + \text{hy-Wad} + \text{En}$, $\text{phE} + \text{hy-Wad} + \text{St}$, $\text{shB} + \text{hy-Wad} + \text{St}$, $\text{shB} + \text{hy-Rin} + \text{St}$, そして、21 GPa で $\text{shB} + \text{hy-Rin} + \text{Aki}$ になる。固相 固相反応し起こらないということは、スラブカンラン岩中の水の量 3.66 wt.% はこの間まったく変化しないことを意味し、上部マントルを通過しマントル遷移層まで沈み込む間スラブは水を失わないことになる。

上部下部マントル境界で冷たいスラブに対して三つの P-T パスを考えよう (図 3): P-T パス (i), 停滞; P-T パス (ii), 下部マントルへの崩落; P-T パス (iii), 停滞せずに下部マントルへ貫入。P-T パス (i) では、二つの脱水反応が続けて起きる: 反応 (32) $\text{shB} + \text{St} = \text{Aki} + \text{Fl}$, 反応 (31) $\text{shB} + \text{Aki} = \text{hy-Rin} + \text{Fl}$ 。このパスで、スラブの温度が平均的なマントル温度に達しても含水リングウッダイトが含水鉱物として安定である。P-T パス (ii) では、反応 (32) と (31) に続いて別の脱水反応が起きる。それは反応 (36) $\text{hy-Rin} = \text{Pv} + \text{Pc} + \text{Fl}$ または (39) $\text{shB} = \text{Pv} + \text{Pc} + \text{Fl}$ であり、どちらが起きるかは温度に依存している。このパスでは下部マントルの最上部でスラブが完全に無水になってしまう。P-T パス (iii) では、脱水反応 (37) $\text{shB} + \text{phD} = \text{Pv} + \text{Fl}$ と (39) が起きる。このパスは反応 (39) を深さ約 800-km で横切る。したがって、流体が下部マントルの上部で放出される。

そして、さらに冷たい (深さ 660-km において

800) 沈み込みを考えよう (P-T パス (iv)) (図 3)。このパスでは、下部マントルに入る際に脱水反応をまったく起こさないために下部マントル深部へと水を運び込める。アンティゴライト分解後の最初の脱水反応は反応 (41) $\text{phD} + \text{Pc} = \text{Pv} + \text{Fl}$ で与えられ、約 50 GPa, 深さにして 1250-km (Shieh *et al.*, 1998) で起こる。しかし、先に述べたように、低温ではこの反応は氷 X を含む固相 固相反応になる可能性がある $\text{phD} + \text{Pc} = \text{Pv} + \text{ice X}$ 。この場合には、蛇紋石分解後は脱水反応が起こらずに、スラブ中のすべての水が核 マントル境界まで運搬されるであろう。

上記のケーススタディから、下部マントルへの水の移動は脱水反応 (39) (41) に強く依存することがわかる。P-T パス (iii) と (iv) は下部マントルに水を運搬できる。P-T パス (i), (ii), (iii) では、スラブの沈み込みに沿って 2 箇所流体の放出がある。それは沈み込み初期 (アンティゴライト) と上部 下部マントル境界 (DHMS) である。アンティゴライトの脱水反応で放出された流体は、ときには島弧火成活動を伴い地表へと循環するだろう (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997)。一方、DHMS から放出された流体はマントル遷移層のワズリアイト、リングウッダイトに固定されるだろう。

一方、マントル上昇流による水の移動はどうだろうか。もし、マントル遷移層のワズリアイトやリングウッダイトに水が含まれていれば、流体が脱水反応 (12) $\text{hy-Wad} = \text{Fo} + \text{En} + \text{Fl}$ によって 410-km 付近で放出される (図 3)。この流体は上部マントル中で上昇流の移動を促進するであろう。なぜなら水は岩石の粘性を大きく下げる効果を持つからである (例えば, Karato *et al.*, 1986)。上昇流が地殻の底に到達すると、部分融解液が分離上昇し火山となって噴出し、水は大気へと放出される。コマチアイトの火成活動はこのような含水ワズリアイトの脱水反応の結果であるといった議論もなされている (Kawamoto *et al.*, 1996; Shimizu *et al.*, 2001)。近年、沈み込み帯の上部マントルや 410-km 直上に地震波の低速度領域が報告されている (Nolet and Zielhuis, 1994;

Revenaugh and Sipkin, 1994)。地震学者たちはこれらの観測が沈み込み帯で得られることから、地表から沈み込んでマントル深部で放出された流体の水の存在を議論している。図3に示した相関係図はこのような議論にも有効である。冷たいスラブによってマントル遷移層に運ばれた水を考えてみよう。マントル遷移層において、停滞しているスラブが周りのマントルに温められることによりE相(19, 22)またはスーパーハイドラスB相(24, 28, 31)の脱水反応がまず起きる。次いで、含水ワズリアイトの脱水反応(12)が深さ410-kmで起き、流体の水が放出される。この水循環は島弧火成活動に似ているが、マントル中での流体の起源がより深部の脱水反応によっている点で違う。ところで、マントル上昇流における水循環について別のシナリオがBercovici and Karato(2003)により最近提案された。彼らは含水ワズリアイトの脱水反応により放出された流体が周囲のマントル鉱物よりも重い可能性を指摘した。つまり、流体は深さ410-kmで重力的に安定に存在可能というものである。

深部マントルで放出された流体は、水の活動度が低いことから相当量のシリケート成分を溶かし込んでいると考えられる(図5)。よって、そのような深部の流体はより浅部とは異なる物性(例えば密度)をもつと考えられる。

VI. 沈み込み帯地震の起源

沈み込み帯地震の起源の解明は地球のダイナミクス研究の中心課題の一つである。すでに述べたように、二重深発地震面はアンティゴライトの脱水反応と関連があると考えられている。蛇紋石の脱水反応はアコースティックエミッションを伴うことが実験的に調べられており、これが地震発生に関連するとの考えもある(Meade and Jeanloz, 1991; Dobson *et al.*, 2002)。

蛇紋石以外の含水鉱物、例えば、クロライトの脱水反応も地震との関連が指摘されている(Omori *et al.*, 2004; Komabayashi *et al.*, 2005a)。したがって、もしA相がポストアンティゴライト相としてスラブの中で形成されるのであれば、深

発地震の起源としてまず高圧含水相の脱水反応を考慮すべきであろう。脱水反応の温度圧力位置と沈み込み帯地震の震源との比較は、これまでに我々のグループによってなされてきた(Omori *et al.*, 2004; Komabayashi *et al.*, 2004)。しかし、それらは、既報の実験結果から予言した半定量的な状態図に基づいた議論であった。本論では、新しく定量的な状態図を構築したので、これに基づいて再考してみたい(図6)。

図6は含水カンラン岩および含水MORBの相関係、その相関係から予測される脱水反応の温度圧力位置、およびアラスカ、北部チリ、トンガ沈み込み帯の地震の深さ 頻度分布である。相平衡図には氷VIIの融解曲線も含まれている(Fei *et al.*, 1993)。氷の融解は脱水反応と同様に流体生成反応であり、地震を誘発すると仮定する。

図6中で、5つのP-Tパスを考える(A-E)。ここで、パスはスラブの最低温度部分を表している。例えば、海溝ではプレート表面であり、マントル遷移層においてはプレート表面から深さ30-50-kmの部分を表している。そのため、パスに沿って数百度の温度の幅が(高温側へ)ある。一つの脱水反応が起こる深さは温度に依存するため、スラブ内に温度勾配があると脱水反応が単変反応であっても、スラブの沈み込みに伴ってある深さの幅を持って起こると考えられる。MORB組成におけるローソン石とフェンジャイトの脱水反応はパスAに沿っては起こらない。なぜならMORB(プレート表面)の温度はパスAの300度程度高温でありこれらの含水鉱物の安定領域外だからである。

パスA(熱い、つまり若い沈み込みに相当)に沿って、スラブ内脱水反応はMg-サーサイトで止まる。アラスカの地震の頻度分布はこのパスの脱水反応の分布と調和的である。

P-TパスB(冷たい、つまり古い沈み込みに相当)はマントル遷移層の底でスラブの停滞を伴うが、この場合予測される脱水反応の分布はパイモータルになる。浅いところではアンティゴライト、クロライト、Mg-サーサイト、ローソナイト、フェンジャイトの脱水反応が起こり、深部で

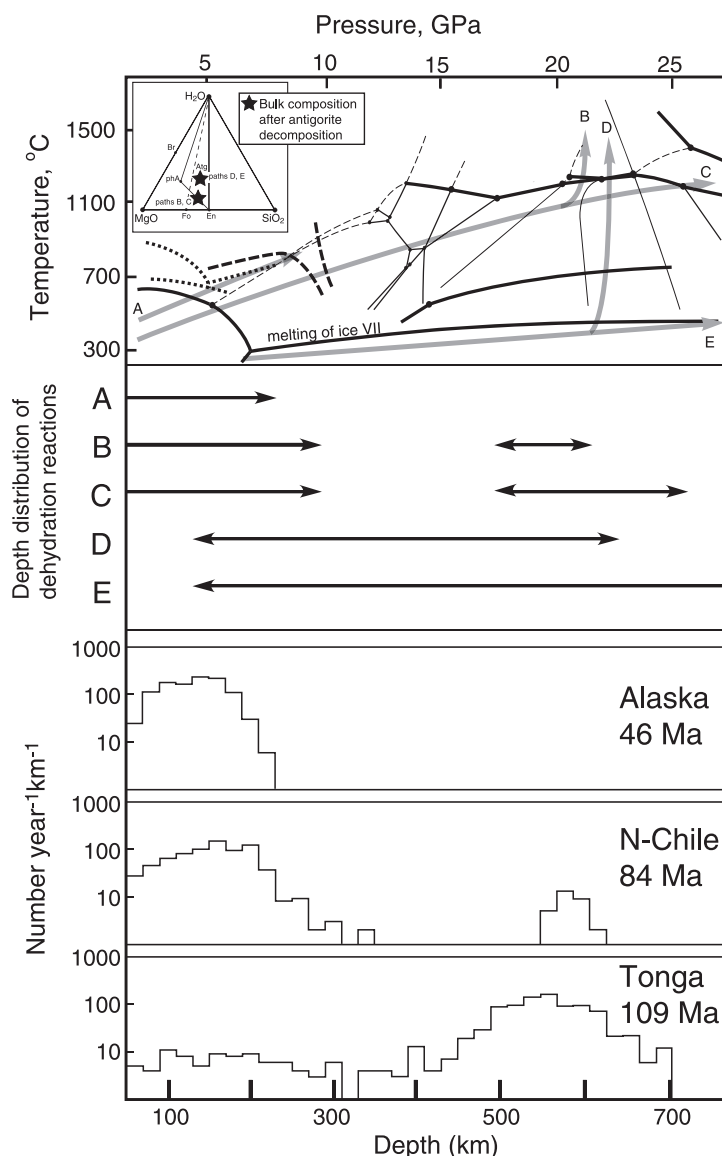


図 6 上段：含水カンラン岩の相関係（全岩組成は左上に表示）．中段：相平衡図上で A-E の沈み込むスラブのパスに沿って起こると予測される脱水反応の深さ分布．下段：アラスカ，北部チリ，トンガ沈み込み帯で観測される地震 ($M > 3$) の頻度分布 (Omori *et al.*, 2004)．相平衡図で太線，細線の意味は図 3 と同じ．太い点線および破線は MASH カンラン岩と MORB の系における脱水反応をそれぞれ示す．詳細は図 2 を参照．それぞれの P-T パスはスラブの最低温度を示す．詳細は本文を参照．

Fig. 6 Phase relations for the peridotitic bulk compositions represented in the ternary pictured inset at upper left. Middle panel shows the predicted distribution of dehydration reactions in the slab peridotite along each P-T path labeled A through E. Lower panel shows the frequency mode of subduction zone seismicity ($M > 3$) beneath Alaska, northern Chile, and Tonga after Omori *et al.* (2004). Thick solid and thin lines in the phase diagram are the same as in Fig. 3. Thick dotted and broken lines are dehydration reactions in the MASH (peridotite) and MORB systems, respectively, after Fig. 2. Each P-T path denotes the lowest-T portion in the slab. See text for details.

は DHMS の脱水反応が起こる。深部の脱水反応はスラブの停滞により 660-km 以浅で止まってしまう。北部チリの地震分布はこの脱水反応分布と調和的である。

P-T パス C はパス B と同様の軌跡をたどるが、マントル遷移層の底でスラブの停滞を伴わない。このパスに沿っても脱水反応分布はパイモデルになることが期待される。深部脱水反応は 700-km 以深まで拡張される。そのような脱水反応分布に調和的な頻度分布を示すような沈み込み帯地震は報告されていない。

P-T パス D と E は氷 VII の融解曲線に沿って沈み込む。パス D (非常に冷たい、つまり非常に古い沈み込みに相当) はスラブの停滞を伴うが、浅いところから 660-km 付近まで幅広い範囲で流体生成反応を起こす。トンガの地震の頻度分布はこのパスに沿った脱水反応の分布と調和的である。Zhao *et al.* (1997) は地震波 (P 波) の速度構造に基づいて、トンガの沈み込み帯ではスラブが 660-km で停滞していることを報告している。

最後に、P-T パス E はパス D と同様であるが、スラブの停滞を伴わない。流体生成反応はるか深部にまで及んでいるが、そのような地震の頻度分布を示すような沈み込み帯は報告されていない。

要約すると、定量的、かつ熱力学的に矛盾のない岩石成因論的グリッドを MSH 系に対して下部マントル条件まで構築した。グリッドは、固相固相反応と流体生成反応からなっている。さまざまな沈み込みの温度圧力軌跡をグリッド上で考慮した (図 6)。もし脱水反応が地震を誘発しうるのであれば、上で示した地震の頻度分布と脱水反応分布の比較結果は深発地震が脱水反応仮説で説明できることを示している。このことは、深発地震がマントル深部への水輸送の指標となりうることを示している。

謝 辞

大森聡一博士、丸山茂徳博士、廣瀬 敬博士、高橋栄一博士には本研究を通して議論をしていただいた。川本竜彦博士、Steven Jacobsen 博士、Suzan van der

Lee 博士、2 名の匿名の査読者からは有益なコメントをいただき、その結果本稿は改善された。本研究は日本学術振興会の特別研究員のサポートを受けた。以上の方々に謝意を表する。

注

- 1) シュライネマーカースの束: c 成分系において、 $(c + 2)$ 相が共存する不変点から射出する $(c + 2)$ 本の単変反応の集まりのことをシュライネマーカースの束と呼ぶ。不変点の周りを一周するときに出現する単変反応の順序 (束のトポロジー) は不変点に参加する相の組成だけから一義的に決定される。異なる不変点から射出する単変反応の束をつなぎ合わせることで単変反応で境された小さな温度圧力領域 (グリッド) が決定される。この束全体を岩石成因論的グリッド (petrogenetic grid) と呼ぶ。
- 2) ケモグラフィー (Chemography): 相の組成 共生関係を図的に表現したもの。シュライネマーカースの束の解析では、ケモグラフィーに矛盾が生じないように単変反応の配列が決定される。

文 献

- Akaogi, M. and Akimoto, S.-i. (1980) High-pressure stability of a dense hydrous magnesian silicate $\text{Mg}_{23}\text{Si}_8\text{O}_{42}\text{H}_6$ and some geophysical implications. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6944–6948.
- Angel, R.J., Frost, D.J., Ross, N.L. and Hemley, R.J. (2001) Stabilities and equations of state of dense hydrous magnesium silicates. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **127**, 181–196.
- Bercovici, D. and Karato, S.-i. (2003) Whole-mantle convection and the transition-zone water filter. *Nature*, **425**, 39–44.
- Bina, C.R. and Navrotsky, A. (2000) Possible presence of high-pressure ice in cold subducting slabs. *Nature*, **408**, 844–847.
- Bolfan-Casanova, N., Keppler, H. and Rubie, D.C. (2000) Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system up to 24 GPa: Implications for the distribution of water in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **182**, 209–221.
- Bose, K. and Ganguly, J. (1995) Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **136**, 109–121.
- Bose, K. and Navrotsky, A. (1998) Thermochemistry and phase equilibria of hydrous phases in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: Implications for volatile transport to the mantle. *J. Geophys. Res.*, **103**, 9713–9719.
- Brodholt, J. and Wood, B. (1993) Simulations of the structure and thermodynamic properties of water at high pressures and temperatures. *J. Geophys.*

- Res.*, **98**, 519–536.
- Bromiley, G.D. and Pawley, A.R. (2002) The high-pressure stability of Mg-sursassite in a model hydrous peridotite: A possible mechanism for the deep subduction of significant volumes of H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **142**, 714–723.
- Bromiley, G.D. and Pawley, A.R. (2003) The stability of antigorite in the systems MgO-SiO₂-H₂O (MSH) and MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (MASH) The effects of Al³⁺ substitution on high-pressure stability. *Am. Mineral.*, **88**, 99–108.
- Chambers, K., Deuss, A. and Woodhouse, J.H. (2005) Reflectivity of the 410-km discontinuity from PP and SS precursors. *J. Geophys. Res.*, **110**, B02301, doi:10.1029/2004JB003345.
- Chen, J., Inoue, T., Yurimoto, H. and Weidner, D.J. (2002) Effect of water on olivine-wadsleyite phase boundary in the (Mg, Fe)₂SiO₄ system. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 1875, doi:10.1029/2001GL014429.
- Demouchy, S., Deloule, E., Frost, D.J. and Keppler, H. (2005) Pressure and temperature-dependence of water solubility in Fe-free wadsleyite. *Am. Mineral.*, **90**, 1084–1091.
- Dobson, D.P., Meredith, P.G. and Boon, S.A. (2002) Simulation of subduction zone seismicity by dehydration of serpentine. *Science*, **298**, 1407–1410.
- Evans, B.W., Johannes, W., Oterdoom, H. and Trommsdorff, V. (1976) Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **56**, 79–93.
- Fei, Y., Mao, H.-k. and Hemley, R.J. (1993) Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H₂O-ice VII to 20 GPa. *J. Chem. Phys.*, **99**, 5369–5373.
- Frost, D.J. (1999) The stability of dense hydrous magnesium silicates in Earth's transition zone and lower mantle. in *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd* edited by Fei, Y., Bertka, C.M. and Mysen, B.O., Geochemical Society, 283–296.
- Frost, D.J. and Fei, Y. (1998) Stability of phase D at high pressure and high temperature. *J. Geophys. Res.*, **103**, 7463–7474.
- Gasparik, T. (1993) The role of volatiles in the transition zone. *J. Geophys. Res.*, **98**, 4287–4299.
- Gerya, T.V. and Yuen, D.A. (2003) Rayleigh-Taylor instabilities from hydration and melting propel 'cold plumes' at subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **212**, 47–62.
- Higo, Y., Inoue, T. and Irifune, T. (2001) Effect of water on the spinel-postspinel transformation in Mg₂SiO₄. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 3505–3508.
- Hirschmann, M.M., Aubaud, C. and Withers, A.C. (2005) Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **236**, 167–181.
- Inoue, T. (1994) Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg₂SiO₄-MgSiO₃-H₂O up to 15 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85**, 237–263.
- Irifune, T., Kubo, N., Isshiki, M. and Yamasaki, Y. (1998) Phase transformations in serpentine and transportation of water into the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 203–206.
- Ito, E. and Katsura, T. (1989) A temperature profile of the mantle transition zone. *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 425–428.
- Iwamori, H. (2000) Deep subduction of H₂O and deflection of volcanic chain towards backarc near triple junction due to lower temperature. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **181**, 41–46.
- Kanzaki, M. (1991) Stability of hydrous magnesium silicates in the mantle transition zone. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **66**, 307–312.
- Karato, S.-i., Paterson, M.S. and Fitz Gerald, J.D. (1986) Rheology of synthetic olivine aggregates-influence of grain-size and water. *J. Geophys. Res.*, **91**, 8151–8176.
- Kawamoto, T. (2004) Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H₂O-saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143–144**, 387–395.
- Kawamoto, T., Leinenweber, K., Hervig, R.L. and Holloway, J.R. (1995) Stability of hydrous minerals in H₂O-saturated KLB-1 peridotite up to 15 GPa. in *Volatiles in the Earth and Solar System* edited by Farley, K.A., American Institute of Physics, New York, 229–239.
- Kawamoto, T., Hervig, R.L. and Holloway, J.R. (1996) Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 587–592.
- Kerrick, D. (2002) Serpentinite seduction. *Science*, **298**, 1344–1345.
- Komabayashi, T. (2005) *Phase relations in the system MgO-SiO₂-H₂O up to 100 GPa: Implications for water circulation in the Earth's mantle*. Ph.D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, 168 p.
- Komabayashi, T. and Omori, S. (2006) Internally consistent thermodynamic data set for dense hydrous magnesium silicates up to 35 GPa, 1600 °C: Implications for water circulation in the Earth's deep mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **156**, 89–107.
- Komabayashi, T., Omori, S. and Maruyama, S. (2004) Petrogenetic grid in the system MgO-SiO₂-H₂O up to 30 GPa, 1600 °C: Applications to hydrous peridotite subducting into the Earth's deep interior. *J. Geophys. Res.*, **109**, B03206, doi:10.1029/2003JB002651.
- Komabayashi, T., Hirose, K., Funakoshi, K.-i. and Takafuji, N. (2005a) Stability of phase A in antigorite (serpentine) composition determined by in-si-

- tu X-ray pressure observations. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **151**, 276–289.
- Komabayashi, T., Omori, S. and Maruyama, S. (2005b) Experimental and theoretical study of stability of dense hydrous magnesium silicates in the deep upper mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **153**, 191–209.
- Lin, J.-F., Gregoryanz, E., Struzhkin, V.V., Somayazulu, M., Mao, H.-k. and Hemley, R.J. (2005) Melting behavior of H₂O at high pressures and temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L11306, doi:10.1029/2005GL022499.
- Litasov, K., Ohtani, E., Langenhorst, F., Yurimoto, H., Kubo, T. and Kondo, T. (2003) Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **211**, 189–203.
- Liu, L.-G. (1987) Effects of H₂O on the phase behaviour of the forsterite-enstatite system at high pressures and temperatures and implications for the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **49**, 142–167.
- Luth, R.W. (1995) Is phase A relevant to the Earth's mantle? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 679–682.
- Meade, C. and Jeanloz, R. (1991) Deep-focus earthquakes and recycling of water into Earth's mantle. *Science*, **252**, 68–72.
- Mibe, K., Fujii, T. and Yasuda, A. (2002) Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2273–2285.
- Mosenfelder, J.L., Deligne, N.I., Asimow, P.D. and Rossman, G.R. (2006) Hydrogen incorporation in olivine from 2–12 GPa. *Am. Mineral.*, **91**, 285–294.
- Murakami, M., Hirose, K., Yurimoto, H., Nakashima, S. and Takafuji, N. (2002) Water in Earth's lower mantle. *Science*, **295**, 1885–1887.
- Mysen, B.O., Ulmer, P., Konzett, J. and Schmidt, M.W. (1998) The upper mantle near convergent plate boundaries. in *Ultrahigh-Pressure Mineralogy* edited by Hemley, R.J., *Reviews in mineralogy*, 97–138.
- Nolet, G. and Zielhuis, A. (1994) Low S velocities under the Tornquist-Teisseyre zone: Evidence for water injection into the transition zone by subduction. *J. Geophys. Res.*, **99**, 15813–15820.
- Ohtani, E., Shibata, T., Kubo, T. and Kato, T. (1995) Stability of hydrous phases in the transition zone and the uppermost part of the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2553–2556.
- Ohtani, E., Mizobata, H. and Yurimoto, H. (2000) Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems Mg₂SiO₄-H₂O and MgSiO₃-H₂O at pressures up to 27 GPa. *Phys. Chem. Miner.*, **27**, 533–544.
- Ohtani, E., Toma, M., Litasov, K., Kubo, T. and Suzuki, A. (2001) Stability of dense hydrous magnesium silicate phases and water storage capacity in the transition zone and lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **124**, 105–117.
- Ohtani, E., Toma, M., Kubo, T., Kondo, T. and Kikegawa, T. (2003) In situ X-ray observation of decomposition of superhydrous phase B at high pressure and temperature. *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1029, doi:10.1029/2002GL015549.
- Okamoto, K. and Maruyama, S. (1999) The high-pressure synthesis of lawsonite in the MORB + H₂O system. *Am. Mineral.*, **84**, 362–373.
- Omori, S., Kamiya, S.-i., Maruyama, S. and Zhao, D. (2002) Morphology of the intraslab seismic zone and devolatilization phase equilibria of the subducting slab peridotite. *Bull. Earthq. Res. Inst. Univ. Tokyo*, **76**, 455–478.
- Omori, S., Komabayashi, T. and Maruyama, S. (2004) Dehydration and earthquakes in the subducting slab: Empirical link in intermediate and deep seismic zones. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **146**, 297–311.
- Pawley, A. (2003) Chlorite stability in mantle peridotite: The reaction clinocllore + enstatite = forsterite + pyrope + H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **144**, 449–456.
- Peacock, S.M. (2001) Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle? *Geology*, **29**, 299–302.
- Peacock, S.M. and Wang, K. (1999) Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from southwest and northeast Japan. *Science*, **286**, 937–939.
- Pitzer, K.S. and Sterner, S.M. (1994) Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H₂O and CO₂. *J. Chem. Phys.*, **101**, 3111–3116.
- Poli, S. and Schmidt, M.W. (1995) H₂O transport and release in subduction zones: Experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *J. Geophys. Res.*, **100**, 22299–22314.
- Ranero, C.R., Phipps Morgan, J., McIntosh, K. and Reichert, C. (2003) Bending-related faulting and mantle serpentinization at the Middle America trench. *Nature*, **425**, 367–373.
- Revenaugh, J. and Sipkin, S.A. (1994) Seismic evidence for silicate melt atop the 410-km mantle discontinuity. *Nature*, **369**, 474–476.
- Ringwood, A.E. and Major, A. (1967) High-pressure reconnaissance investigations in the system Mg₂SiO₄-MgO-H₂O. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2**, 130–133.
- Schmidt, M.W. and Poli, S. (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **163**, 361–379.
- Schmidt, M.W. and Ulmer, P. (2004) A rocking multi-anvil: Elimination of chemical segregation in fluid-saturated high-pressure experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1889–1899.

- Seno, T. and Yamanaka, Y. (1996) Double seismic zones, compressional deep trench-outer rise events, and superplumes. in *Subduction: Top to Bottom* edited by Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H. and Platt, J.P., AGU, Washington, D. C., 347-355.
- Shieh, S.R., Mao, H.-k., Hemley, R.J. and Ming, L.C. (1998) Decomposition of phase D in the lower mantle and the fate of dense hydrous silicates in subducting slabs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **159**, 13-23.
- Shimizu, K., Komiya, T., Hirose, K., Shimizu, N. and Maruyama, S. (2001) Cr-spinel, an excellent micro-container for retaining primitive melts-implications for a hydrous plume origin for komatiites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **189**, 177-188.
- Smyth J.R., Frost, D.J., Nestola, F., Holl, C.M. and Bromiley, G. (2006) Olivine hydration in the deep upper mantle: Effects of temperature and silica activity, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L15301, doi:10.1029/2006GL026194.
- Song, T.-R.A., Helmberger, D.V. and Grand, S.P. (2004) Low-velocity zone atop the 410-km seismic discontinuity in the northwestern United States. *Nature*, **427**, 530-533.
- Stalder, R. and Ulmer, P. (2001) Phase relations of a serpentine composition between 5 and 14 GPa: Significance of clinohumite and phase E as water carriers into the transition zone. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 670-679.
- Stalder, R., Ulmer, P., Thompson, A.B. and Guenther, D. (2001) High pressure fluids in the system MgO-SiO₂-H₂O under upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 607-618.
- Ulmer, P. and Trommsdorff, V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, **268**, 858-861.
- Wunder, B. (1998) Equilibrium experiments in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH) Stability fields of clinohumite-OH [Mg₉Si₄O₁₄(OH)₂] chondrodite-OH [Mg₅Si₂O₄(OH)₂] and phase A (Mg₇Si₂O₄(OH)₆) *Contrib. Mineral. Petrol.*, **132**, 111-120.
- Wunder, B. and Schreyer, W. (1997) Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH) *Lithos*, **41**, 213-227.
- Yamamoto, K. and Akimoto, S.-i. (1977) The system MgO-SiO₂-H₂O at high pressures and temperatures-stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10 Å-phase. *Am. J. Sci.*, **277**, 288-312.
- Zhao, D., Xu, Y., Wiens, D.A., Dorman, L., Hildebrand, J. and Webb, S. (1997) Depth extent of the Lau back-arc spreading center and its relation to subduction processes. *Science*, **278**, 254-257.

(2006 年 9 月 5 日受付, 2007 年 1 月 15 日受理)