

博士論文

下部マントル条件下における MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の熔融関係

Melting relations in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system under the lower mantle conditions

愛媛大学 理工学研究科 博士後期課程

先端科学特別コース

大西 里佳

## 目次

### Abstract

## 1 章 序論

1. 地球内部と熔融の関係
2. 先行研究
3. 研究目的

## 2 章 MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の熔融関係

1. はじめに
2. 実験方法
  - 2.1 出発物質の準備
  - 2.2 ダイヤモンドアンビルセル
  - 2.3 断熱材
  - 2.4 サンプルリング方法
  - 2.5 圧力測定方法
  - 2.6 高温発生
    - 2.6.1 DAC を用いた高温発生方法

2.6.2 CO<sub>2</sub>レーザーを用いた加熱方法

2.6.3 温度測定

2.6.4 加熱条件

2.6.5 温度測定条件

2.7 回収試料の分析

2.8 熱圧力の効果

3. 実験結果

3.1 回収試料テクスチャーからの溶融判断

3.2 リキダス相の決定

3.3 メガバール領域における溶融実験

3.4 断熱材アルゴンの影響

3.5 メルトの組成

3.6 リキダス相及びメルト組成の圧力依存性

4. 考察

4.1 共融温度の制約

4.2 圧力の不確定性

4.3 共融組成の制約

4.4 熱力学的考察

4.4.1 理想溶液を仮定した場合

4.4.2 非理想溶液の場合

4.5 先行研究との比較

4.6 メルト相内テクスチャー

4.6.1 TEM 分析用薄膜の作成

4.6.2 TEM によるテクスチャーの観察

4.6.3 TEM による電子線回折

4.7 ソーレー効果の影響

5. 地球内部への応用

5.1 マグマオーシャンの結晶化プロセス

5.2 ULVZ の組成

6. 結論

### 3章 他成分の影響

1. はじめに

2. MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系の熔融関係

2.1. 先行研究

2.2. 先行研究と本研究の比較

### 2.3. Feによる共融組成への影響の原因

#### 3. 多成分系の溶融関係

#### 4. 結論

謝辞

参考文献

表

図

## **Abstract**

Melting mechanism has important implication for chemical evolution of the Earth. Knowledge of the melting phase relation in the lower mantle is a key to understand the chemical differentiation in the early Earth and the nature of the ultralow-velocity zones (ULVZs) at the base of the mantle. While melting relations of mantle materials at relatively low pressure (below 30 GPa) have been extensively studied using a multi-anvil apparatus, the melting experiments at higher pressures are still limited. Only in a few model rock compositions, such as peridotite and mid-oceanic ridge basalt (MORB), the experiments were conducted under the CMB conditions using a laser-heated diamond anvil cell (LHDAC). Since chemical heterogeneity of both major elements and minor ones should have a large effect on the melting behavior, the melting phase diagrams as a function of composition are fundamental to understand the detail of the early melting history of the Earth and the nature of the ULVZs. In this study, we determined the melting relations in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system, which is a major component in the lower mantle. In addition, the effects of other elements (e.g. Al and Fe) were also examined under the lower mantle condition.

Melting experiments in a binary system MgO-MgSiO<sub>3</sub> were performed up to 115 GPa using a CO<sub>2</sub> laser heated diamond anvil cell. The quenched samples were polished and analyzed by a dualbeam focused ion beam (FIB) and a field emission scanning electron microscope (FE-SEM),

respectively. The eutectic compositions and liquidus phase were determined on the basis of chemical and textural analyses of sample cross sections. Our experimental results show that the eutectic composition is Si/Mg molar ratio of  $\sim 0.76$  at around 35 GPa and it decreases with increasing pressure below 45 GPa. Above 45 GPa, it becomes relatively constant at about 0.64-0.65 Si/Mg molar ratio. Additionally, the eutectic composition was described by thermodynamic calculation under the whole lower mantle conditions. We obtained the Si/Mg molar ratio of  $\sim 0.64$  at the base of the mantle. The liquidus phase changes from MgO-periclase to MgSiO<sub>3</sub>-bridgmanite at around 35 GPa in the Fe-free simplified pyrolite composition ( $\sim 0.7$  Si/Mg molar ratio). In the other model rock composition such as chondrite ( $\sim 0.84$  Si/Mg molar ratio), MgSiO<sub>3</sub>-bridgmanite becomes the liquidus phase in the entire lower mantle. Thus MgSiO<sub>3</sub>-bridgmanite should be the dominant phase to crystallize from a deep global magma ocean in the lower mantle. The generated melt could have the MgO-rich composition with  $\sim 0.64$  Si/Mg molar ratio at the base of the mantle. Several previous studies (e.g. Nomura et al. 2011; Tateno et al. 2014) reported that iron prefers the melt compared to solid (bridgmanite). Therefore this MgO-rich partial melt become dense and the ferropericlase-rich melt may explain the ULVZ.

## 1 章 序論

### 1. 地球内部と溶融の関係

地球内部の進化を考える上で下部マントル物質の溶融関係を明らかにすることは非常に重要である。初期地球において、月の形成起源と考えられているジャイアントインパクト (Fig.1) によりマントルは全体的にもしくは部分的に溶融し、マグマオーシャンが形成されたと考えられている (Caupn 2004)。マグマオーシャンからの冷却過程における結晶分化により、マントルは化学的な成層構造を形成した可能性が考えられる。また、現在の地球内部を探る直接的な方法である地震波学的観測により、核-マントル境界 (core-mantle boundary: CMB) 付近に化学的不均質な構造が存在していることが明らかになった (Fig.2)。特に、CMB 直上に地震波超低速度領域 (ultra-low velocity zones: ULVZ) と呼ばれる P 波 10%、S 波 30%が減少する領域が存在することが確認されている (e.g. Wen and Helmberger 1998; Garnero and Helmberger 1998)。この ULVZ は下部マントル物質の部分溶融により形成されていると考えられている (Williams and Garnero 1996)。しかし、原因の解明には未だ至っていない。このような初期地球におけるマグマオーシャンからの結晶化プロセス、及び ULVZ の性質を理解する上で、下部マントル物質の溶融関係を明らかにすることは極めて重要である。



## 2. 先行研究

これまで上部マントルに相当する圧力条件下 (約 30 GPa 以下) での溶融実験はマルチアンビル型高圧発生装置 (Fig.3) を用いて、比較的広い組成範囲で行われている (e.g. Ohtani 1979, 1987; Takahashi 1986; Inoue et al. 1994; Ito et al. 2004; Litasov and Ohtani 2002, 2005)。一方、下部マントルに相当するような超高压条件下(約 30-140 GPa) では、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (laser heated diamond anvil cell: LHDAC) (Fig.4) を用いたパイロライトや中央海嶺玄武岩 (mid-oceanic ridge basalt: MORB) のようないくつかのモデル岩石組成における溶融実験のみにとどまっている (e.g. Fiquet et al. 2010; Nomura et al. 2011; Tateno et al. 2014; Andrault et al. 2014; Pardhan et al. 2015)。また、これらの研究は超高温高压という実験的に非常に発生困難な条件下での実験ということもあり、先行研究でいくつか矛盾した結果が報告されている。まず、融点に関して比較してみると、パイロライト組成では Fig.5 に示す通り先行研究の違いによって CMB 圧力下で約 600 K もの差が存在している。また、MORB に関しても次のように全く異なる結果が報告されている (Fig.6)。Andrault et al. (2012) では 120 GPa で液相に Si、固相に Fe が濃集するのに対し、Pardhan et al. (2015) では 101 GPa で液相に Fe、固相に Si の濃集が見られた。このように下部マントル物質の溶融関係はモデル岩石組成に関してさえも未だに不明な点が多い。また、わずかな組成の違いが溶融関係に大きな影響を及ぼす可

能性がある (e.g. Inoue 1994; Boukaré et al. 2015)。従って、下部マントル物質の溶融関係を明らかにする上での基本となる、組成を関数とした溶融関係の相図を決定することは極めて重要である。

### 3. 研究目的

本研究では、下部マントルの溶融関係を考える上で最も重要で基本的な組成である MgO-MgSiO<sub>3</sub>系の溶融関係を明らかにすることを目的に研究を行った。そして、得られた結果をもとにマグマオーシャンからの結晶化プロセス及び ULVZ の性質についての考察を行った。また、他の元素の影響についての議論も行った。

## 2 章 MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の溶融関係

### 1. はじめに

本論文 1 章に示した通り、下部マントル物質の溶融関係を理解することは極めて重要であり、基本となるのは組成を関数とした溶融関係の相図である。Fig.7 にマントルのモデル物質であるパイロライトの高圧下における鉱物比を示す(Irifune et al. 2010)。下部マントル条件下ではマグネシオウスタイト (Mg, Fe) O とブリッジマナイト (Mg, Fe) SiO<sub>3</sub> が大部分 (約 90%体積) を占める。つまり、この Mg 端成分である MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系は、下部マントルを考える上で最も基本的な系である。MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の溶融関係はこれまで、実験的にマルチアンビル型高圧発生装置を用いて 26 GPa まで決定されている (Fig.8) (e.g. Taylor 1973; Chen and Prescarr 1975; Kato and Kumazawa 1985;1986; Presnall and Gasparik 1990; Liebske and Frost 2012)。しかし、これは下部マントルの最上部に相当する圧力であり、それ以上の圧力では数値計算による研究のみにとどまっている (Liebske and Frost 2012; de Koker et al. 2013)。

本研究では以下の 7 点を主な目的とした。

- ① MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系における共融温度の発生
- ② 融解判断方法の確立
- ③ リキダス相判断方法の確立

- ④ リキダス相の組成依存性及び圧力依存性の解明
- ⑤ メルトの組成依存性及び圧力依存性の解明
- ⑥ 共融温度の決定
- ⑦ 共融組成の決定

## 2. 実験方法

### 2.1 出発物質の準備

本研究では出発物質として均質な組成を得るためにガラスを用いた。一般的にガラスを作成する場合、粉末試料をるつぼ等の容器に入れ、電気炉等で熔融させ、その後急冷することでガラス化させる。 $\text{SiO}_2$ に富んだ組成のケイ酸塩ガラスは比較的容易に作成可能である。一方、 $\text{MgO}$ に富むケイ酸塩ではガラス化が困難である。このように組成の違いによるガラス化の困難さについては、近年 Kohara et al. (2011) によって研究が進められ、ケイ酸塩の場合、 $\text{SiO}_4$ 四面体のネットワーク構造の程度依存していることが明らかになった。ガラス化が困難な試料において、従来の方法では液体が容器と接している壁面で結晶核が形成され、結晶成長するためガラスは形成されない。そこで本研究では核生成を抑制させるために、容器を使わずガラスを作成する無容器浮遊法を用いた。無容器浮遊法とは粉末試料をペレット状に固め、下方からガスを流すことで試

料を空気中に浮遊させたままレーザーで加熱し、熔融後、急冷させることでガラスを作成する方法である。本研究では東京大学生産技術研究所および SPring-8 の無容器浮遊法装置を用いてガラスを作成した。Fig.9 は SPring-8 BL04B2 設置の無容器浮遊法装置である。レーザーには CO<sub>2</sub> レーザーを用い、集光させることで 2000℃以上の高温発生が可能である。ガラス化に用いた粉末試料は炭素等のコンタミネーションを防ぐため、あらかじめ 1000℃で長時間脱ガスを行った。脱ガス後の試料をペレット状に形成し、無容器浮遊法装置を用いて加熱を行った。温度は 2000℃以上が必要であった。作成できるガラスの大きさには組成依存性があり、MgO-MgSiO<sub>3</sub>系に関しては最大 2 mm 程度のガラス作成に成功した。作成後のガラスが完全に無水であることは、フーリエ変換赤外分光分析 (fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR) により確認した。Fig.10 及び Table 1 に合成したガラス試料の様子及び組成を示す。定量分析により非常に均質な組成であることを確認した。定量分析のスタンダードには引き上げ法により合成した単結晶フォルステライト Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を用いた。また、これらのガラスは微小部 X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) により、完全にガラス化していることを確認した (Fig.11)。

## 2.2 ダイヤモンドアンビルセル

高圧発生には対称型 DAC を用いた (Fig.4)。二つのダイヤモンドアンビルの間に試料を挟み、ネジの開け閉めで圧力を調整する。ダイヤモンドアンビルは可視光やレーザー光等を透過することから、高圧下でのその場観察やレーザー加熱を用いた高温実験が可能である。ダイヤモンドアンビルは先端のキュレット部分の直径が小さいほど高圧発生が可能である。本研究では目的の圧力に応じてキュレット径が 300  $\mu\text{m}$  と 200  $\mu\text{m}$  (ベベル付き) のダイヤモンドアンビルを用いた。ガスケットにはレニウムを用いた。ガスケットはレーザー加工機を用いて 4 mm 角の正方形に切り出した。ガスケットは加圧時のガスケット材の塑性流動による試料室の広がり及び試料のリークを防ぐため、あらかじめ加圧を行った (プレコンプレッション、以下プレコンと略す)。ガスケットの厚みはプレコン前が 250  $\mu\text{m}$ 、プレコン後が 40  $\mu\text{m}$  から 60  $\mu\text{m}$  程度である。プレコン後、レーザー加工機を使用し、キュレット径の 1/3 程度の直径の穴をあけ、試料室とした。

## 2.3 断熱材

LHDAC 実験の場合、ダイヤモンドと試料の境界で熱の逃げが生じる。そこで試料を超高温に保つには断熱材が必要となる。断熱材は試料と接するため、高

温高圧下で試料と反応しない物質を選択する必要がある。そこで、本研究では反応性に乏しい希ガスであるアルゴンを断熱材として用いた。アルゴンは常温常圧下で気体であるため、試料室内部への充填が非常に困難である。気体の充填には高圧ガス充填法と低温液化充填法がある。高圧ガス充填法は室温で150-200 MPa まで圧縮し、密度を上げて充填する方法である。しかし、100 MPa 以上の高圧ガスを扱う装置の取扱いは非常に危険である。一方、低温液化充填法は気体を冷却し液化させ、試料室に流し込む方法である。アルゴンの沸点は常圧下で約 87 K であるため、液体窒素 (約 77 K) を用いて液化させることが可能である。液体窒素は取扱いに注意が必要であるが、比較的安全性の高い物質である。本研究では、より安全に充填可能な低温液化充填法を選択した。本研究で用いた低温液化充填装置を Fig.12 に示す。液体窒素充填方法を下記に示す。

- ① サンプリング後、ピストン-シリンダー間にバルサを挟む。加圧ネジを締めることで、ダイヤモンド間の隙間を約 50-100  $\mu\text{m}$  に調整する。
- ② 耐熱チューブの先端に銅箔を巻きつける (Fig.13a)。
- ③ 缶にチューブを巻きつけ、アルミテープで固定する。
- ④ 缶の底に両面テープで発泡スチロールを固定する。
- ⑤ 発泡スチロールの逆面に両面テープを貼り付け、ステンレスデュワーの底に固定する。

⑥ セルのストッパーネジ (いもねじ) を外側に出す。

(セルが凍って缶の底とくっつくことを防ぐ)

⑦ 缶に網杓子を入れ、その上にセルを乗せる (Fig.13b)。

(網杓子はセルを引き上げるのに必要)

⑧ 置換のためにアルゴンを流す。

⑨ 漏斗を用いて、液体窒素をデュワーに入れる。

⑩ アルゴンを流しながら、チューブ最上部に触れる程度まで液体窒素の液面を上げる。

⑪ アルゴンが液化し始め、液面がセルを覆うまで待つ (Fig.13c)。

⑫ 速やかに加圧し、終わったら網杓子を使ってセルを引き上げる。

これは本研究室でアルゴンを充填するために自ら立ち上げた装置である。短時間で複数個のセルのアルゴン充填が可能である。

## 2.4 サンプルング方法

合成したガラス試料はサンドペーパー (#240-2000) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のラッピングフィルムを用いて 15-50  $\mu\text{m}$  の厚さに研磨した。試料の厚さは目標温度及び圧力に応じて変更した。研磨後、コンタミネーションを防ぐため、アセトンでの洗浄を行った。試料はニードルを用いて試料室内部へ入れた。試料は加熱効率を



高めるため、ガスケットに接している面が少ないことが望ましい。しかし、完全に接していない試料は実験後の回収が困難となる。また、アルゴン充填中において試料流出のリスクが増す。そのため数か所のエッジでガスケットに試料を引っ掛ける形でのサンプリングを心掛けた。試料の吸着水は溶融関係に大きな影響を及ぼす。そこで、できる限り脱水させるために、試料を設置した後のDACを110°Cの真空オーブンで6時間以上加熱した。その後、アルゴンの低温液化充填を行った。一部の実験は断熱材アルゴンと試料の反応が無いことを確認するために、断熱材無しで行った。

## 2.5 圧力測定方法

圧力はダイヤモンドドラマン法 (Akahama and Kawamura 2004) を用いて、加熱前後に室温下で測定した。この方法を用いて、ダイヤモンドアンビル自身のラマンスペクトルの変化から圧力を求めることが可能である。圧力は次式で計算することが可能である。

$$P=66.9 (7) - 0.5281 (4) \nu + 3.585 \times 10^{-4} \nu^2$$

$P$ : 圧力 (GPa)

$\nu$ : ダイヤモンドドラマンシフトの波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )

## 2.6 高温発生

### 2.6.1 DAC を用いた高温発生方法

DAC を用いた高温実験では一般的に、外熱法・レーザー加熱法の 2 種類の加熱方法が広く用いられている。外熱法は DAC をバンドヒーターなどで覆い、熱伝導によって加熱する方法である。外熱法は比較的安定した加熱を行うことができる一方、本研究の目的である下部マントル物質の融点のような非常に高い温度条件を発生させることは困難である。より高い温度を発生させるために有効な方法がレーザー加熱法である。レーザー加熱法はダイヤモンドを通して直接試料にレーザーを照射し加熱する方法である。レーザー加熱は試料の状態や圧力にも依存するが、2000 K 以上の温度を比較的容易に発生させることができ、下部マントル物質の熔融実験に適している。本研究ではレーザー加熱法を採用した。

### 2.6.2 CO<sub>2</sub> レーザーを用いた加熱方法

Fig.14 に LHDAC で用いられるレーザーの波長と、主な物質の吸収波長領域を示す。DAC の加熱に一般的に用いられるレーザーは YAG レーザーや YLF レーザー、ファイバーレーザーなどの比較的波長の短い (約 1  $\mu\text{m}$ ) 近赤外レーザーである。金属の吸収波長領域がこれらのレーザー波長に近く、地

球の核の主成分である鉄などの加熱に適している。一方、無色のケイ酸塩鉱物や酸化物などの吸収波長領域は近赤外レーザーの波長と大きく異なるため、直接加熱することが困難である。これまで無色のケイ酸塩鉱物・酸化物の加熱を行うには、金などの金属を熱吸収体として用いた間接加熱が用いられてきた。レーザー吸収が可能な物質を試料内に混合し、レーザーを熱吸収体に照射することにより熱伝導で試料自体を加熱する方法である。そのため、高温高圧下での、試料と熱吸収体の反応や温度勾配が生じる危険性がある。レーザー吸収体の溶融が生じると表面張力等により試料室内を移動し、分布が不均質になるため温度勾配が非常に大きくなる。特に広く用いられている金の融点は 20 GPa で約 2000 K (Hieu and Ha 2013) であり、それ以上の高温発生には適していない。温度勾配による原子の拡散 (ソーレー効果) は溶融関係に大きな影響を与える。Fig.15 に温度勾配による固体試料内における原子拡散を調べた先行研究 Sinmyo and Hirose (2010) の結果を示す。回収試料断面の反射電子像及び元素マッピングから、試料中で温度勾配が大きい場合、原子の移動が著しく、組成に偏りが生じていることが分かる。高圧下における下部マントル物質の正確な溶融関係を決定するには、熱吸収体を必要としない試料の直接加熱が有効であると考えられる。10.6  $\mu\text{m}$  の長波長を持つ  $\text{CO}_2$  レーザーはケイ酸塩鉱物や酸化物から主に構成されている下部マント

ル物質、特に本研究の目的である金属を含まない無色の  $\text{MgO-MgSiO}_3$  系の直接加熱が可能であり、熱吸収体を試料に混合する必要がないため、非常に適したレーザーである。そこで本研究では愛媛大学設置の  $\text{CO}_2$  レーザー加熱装置 (Kimura et al. 2014) を用いて実験を行った (Fig.16)。 $\text{CO}_2$  レーザーの加熱軸構築には  $\text{ZnS}$  のミラーやレンズ (光学素子) を用いた。これは通常、観察系に使用する主成分  $\text{SiO}_2$  の光学素子の吸収波長領域が  $\text{CO}_2$  レーザーに近く、加熱系に用いるとレーザーを吸収するためである。それゆえ、 $\text{CO}_2$  レーザーは試料に対して斜めから入射されている。 $\text{CO}_2$  レーザーは肉眼による直接観察ができないため、 $\text{CO}_2$  レーザーの光軸と同期させた赤色ガイドレーザー (波長 633 nm) を用いて光軸調整を行った。観察系の光軸調整には青色ガイドレーザー (波長 473 nm) を用いた。また、加熱前には実験用試料とは別に  $\text{H}_2\text{O}$  を封入した DAC を 2 GPa 程度まで加圧し、氷 VI 又は VII に相転移させ、氷が溶けた領域を観察することで加熱位置の調整を行った。

### 2.6.3 温度測定

温度は分光放射法 (spectroradiometric method) を用いて測定した。分光器で試料両面から放射された輻射光を取得し、分光後プランクの輻射則に従ってフィッティングを行った。プランクの輻射則を下記に示す。

$$I(\lambda) = \frac{\epsilon c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1}$$

$T$ : 温度 (K)

$I$ : 強度 ( $\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$\lambda$ : 波長 (m)

$C_1$ : 放射の第一定数

$C_2$ : 放射の第二定数

$\epsilon$ : 放射率

この式から導き出される黒体放射スペクトルを Fig.17 に示す ( $\epsilon=1$ )。3500 K から 500 K 毎のスペクトルを比較している。温度上昇に伴い強度は高くなり、ピークトップは短波長方向へシフトする。実際の試料は黒体ではないため、試料を灰色体として仮定し、放射率を考慮する。灰色体は放射率を 1 よりも小さい定数として考える、黒体よりも現実的なモデルである。本研究における温度は 550-750 nm の波長範囲でのフィッティングにより算出した。典型的なフィット結果を Fig.18a に示す。このとき得られた温度は 3133 K であった。この温度はフィッティング波長の違いによって 2986-3133 K の範囲で変化する(Fig. 18b-d)。そこで本研究では温度のフィッティングによる誤差は  $\pm 150\text{K}$  であると考えた。この誤差の見積もりは Fiquet et al. (2010)と一致している。

#### 2.6.4 加熱条件

本研究で用いた CO<sub>2</sub> レーザー加熱装置 (Fig.16) では、片側 100 W ずつ、合計 200 W まで出力を上げることができる。レーザー出力は片側ずつ独立してコントロール可能である。本研究で発生させる MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融温度は 3000 K 以上の超高温であるため、必要な出力も高い。長時間の加熱はダイヤモンドへの負荷となる。割れるもしくは燃えることを避けるため、加熱は 1 秒以下の短時間で行った。Nomura et al. (2011) では加熱時間の違いによるソーレー効果の影響について議論されている (Fig.19)。加熱時間が長いほどソーレー効果の影響が大きく組成が不均質になる。これを避けるためにも短時間での加熱が有効である。一方、1 秒という非常に短い時間で平衡状態に達する必要がある。MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系におけるメルト中の Mg, Si, O 各原子の拡散係数は de Koker et al. (2009) で報告されている (Fig.20)。この値を用いてそれぞれの原子における 1 秒間での拡散距離を計算した (Table 2)。最も拡散係数が小さい、つまり拡散速度が遅いのは Si である。本研究の *P-T* 条件と近い 30-50 GPa、4000 K の場合、Si の 1 秒間での拡散距離は 63-50 μm である。これは本研究で得られた典型的なメルトサイズ直径 20 μm より長い。さらに、この拡散係数を用いてフィックの第二法則に従い、1 秒間で化学平衡に達する距離を計算した。その結果、70 GPa・4000 K において 1 秒間で

25  $\mu\text{m}$  が化学平衡に到達することが分かった。これもメルトサイズの直径より大きい値である。一方、固相の拡散係数は液相に比べて非常に小さい。しかし、リキダス相である固相は、液相と接しているため化学平衡に達しているはずである。加えて、いくつかの先行研究 (e.g. Nomura et al. 2011; Tateno et al. 2014) でも同様の加熱時間での溶融実験に成功し、1秒で十分平衡に達することが報告されている。このことから、本研究は1秒間での加熱でも平衡状態に到達していると判断した。

#### 2.6.5 温度測定条件

本研究の目標温度は 3000 K 以上の超高温である。そこで、分光器直前に ND (neutral density) フィルターを設置し減光を行った。分光器のスリットは 50  $\mu\text{m}$  で統一した。露光時間は 50-100 msec. で加熱効率、目標温度に応じて変更した。

### 2.7 回収試料の分析

融解の判断及び溶融関係の決定は、回収試料のテクスチャー変化及び、化学組成分析から行った。回収試料断面の研磨には、デュアルビーム集束イオンビーム (focused ion beam: FIB) (FEI Scios) (Fig.21)を用いた。dual beam FIB は走査

型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) と FIB が備わっている装置である。電子線に対して Ga イオンビームが 52°傾いているため、Ga イオンで試料断面を加工しながら、その断面を SEM で観察することが可能である。蒸着には Os 蒸着(メイワフォーシス Neoc-STB) を用いた。Os 蒸着は炭素蒸着及び金蒸着と比べ、凹凸のある試料でも均質な厚さに蒸着することが可能である。電界放出型走査型電子顕微鏡 (field emission scanning electron microscope: FE-SEM) (JEOL JSM-7000F) (Fig.22) を用いて定量分析 (加速電圧 15 kV、ビーム電流 1 nA)、及び元素マッピング (加速電圧 5 kV、ビーム電流 3 nA) を行った。また、一部試料の分析に透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) (Fig.23) を用いた。TEM 分析の詳細については 4.6 に示す。

## 2.8 熱圧力の効果

体積一定の場合、温度上昇に伴い圧力が増加する (熱圧力)。この現象は LHDAC を用いた先行研究でよく見られている。そのため、本研究でも熱の効果による圧力補正が必要であると考えた。本研究ではレーザー加熱中の圧力測定を行っていない。加熱中の圧力測定には主に二つの方法がある。一つ目は加熱システムに RAMAN 分光装置を組み込むダイヤモンドラマン法 (Akahama and Kawamura 2004) もしくは、ルビー蛍光法 (e.g. Mao et al. 1978) で加熱中の



圧力を測定する方法である。二つ目は SPring-8 などの大型放射光施設で加熱中に XRD による分析を行い、既知である物質の状態方程式から圧力を算出する方法である。このような in situ XRD を併用した熔融実験はいくつかの先行研究で行われている。Fiquet et al. (2010) では、+10-15%の熱圧力補正がなされた。この実験は本研究に近い温度圧力条件である (e.g. 61 GPa、4200 K)。また Nomura et al. (2014) では、1000 K で+5%の圧力増加が報告されている。本研究ではこれらの結果を元に、+15%の熱圧力の効果による補正を施した。

### 3. 実験結果

実験条件を制約するために、単結晶フォルステライト  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  を出発物質に用いて予備実験を行った。Fig.24 及び Table 3 に圧力 35 GPa におけるレーザー出力と温度の関係を示す。各出力で 1 秒以下の加熱を行った。その結果、9.5-19.5 W、約 2800 K で停滞していた温度が 20 W で急激に上昇し、4000 K 以上となった。これは試料の熔融によるレーザー吸収率の変化によって生じたと考えられる。Zerr and Boehler (1993) ではこのような急激な温度上昇から熔融の判断が行われた。加熱後の試料断面の様子を Fig.25 に示す。後に述べるメルトのテクスチャーは見られたが、メルト中の組成は非常に不均質であった。これは複数回加熱したことが原因と考えられる。そこで本研究では各実験において、高出力での加熱は

1 回のみとした。そのため、レーザー出力と温度の関係からではなく、加熱前後の試料の形状変化からの熔融判断を試みた。露光時間 1 sec. で分光器の CCD によって輻射光が観察され始めるレーザー出力と、実際に高出力で加熱した場合の温度の関係を経験的に明らかにした。全ての実験前に低出力での加熱デモを行い、目的の温度になるような出力の見積もりを行った。例えば、7.0 W 程度で輻射光が分光器 (1 sec.) で観察された場合、4000 K 以上発生させるには 50 W 以上が必要であった。

### 3.1 回収試料テクスチャーからの熔融判断

MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系のガラスを熔融させた場合、下部マントル圧力下では理想的には Fig.26 のように低温側から未反応なガラス、ペリクレス(MgO) 及びブリッジマナイト(MgSiO<sub>3</sub>) に固相反応した領域、リキダス相、メルト相の順番で層構造を形成する。このような結晶化順序による化学的分離は、マルチアンビル型高圧発生装置を用いた熔融実験で多く報告されている (e.g. Ito et al. 2004; Liebske and Frost 2012)。また近年報告された LHDAC を用いた熔融実験でも観察されている (e.g. Tateno et al. 2014; Pardhan et al. 2015)。

本研究では、まず加熱前後の試料の違いについて着目した。Table 4 に各実験の詳細をまとめる。Fig.27 に run #1 の加熱前後の光学写真を示す。断熱材アル

ゴンは使用せず、直詰めで行った。出発組成は 0.83 Si/Mg モル比であり 33 GPa、3050 K で加熱を行った。加熱前は非常に均質な透過性の高い試料である。一方加熱後は、加熱中心に不透明な物質が濃集し、外側に大きな曲線を示すテクスチャーが見られた。次に、加熱中心の断面の観察を行った。二次電子像 (secondary electron image: SEI) を Fig.28 に示す。試料の表面付近に結晶の集合体が見られた。一方、試料の中心部分 (試料表面から離れた領域) は非常に均質な出発試料のガラスと同じ組成、及び同じテクスチャーであった。これは MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の加熱ではレーザーの吸収率が高いことにより、試料がダイヤモンドに接している状況にもかかわらず、試料表面からわずかに潜り込んだ領域が最高温に達することを示唆している。定量分析の結果、大きな MgSiO<sub>3</sub> の結晶の間を埋めるように MgO の結晶が存在していることが明らかになった。加熱中心で粒成長は見られたが、融解の痕跡は見つけられなかった。そこで、同じ圧力で温度をさらに上げた実験を行った。Fig.29 に run #2 の加熱前後の様子を示す。run #1 同様、断熱材アルゴンを使用せず直詰めで行った。出発組成は 0.76 Si/Mg モル比であり 35 GPa、5600 K で加熱を行った。加熱前は非常に均質な透過性の高い試料であった。一方、加熱後の試料は加熱中心から二重の同心円状のテクスチャーが見られた。内側の円の縁に沿うように不透明な物質の濃集が見られた。減圧後の試料表面の SEI 及び反射電子像 (backscatter

electron image: BEI)、凹凸像 (topographic: TOPO)を Fig.30a-c に示す。TOPO 像で明瞭な二重円のテクスチャーが観察された。この外側の円は、出発物質のガラスと  $\text{MgO} + \text{MgSiO}_3$  固相反応物質との境界、内側の円は固相とメルト相の境界であると予想された。しかし、BEI で見て取れるように試料表面には組成の変化が見られなかった。そこで、試料断面の観察を行ったところ、run #1 とは明瞭に異なるテクスチャーが観察された (Fig.31)。最高温度領域に楕円形の凹凸の少ない領域が見られた。また、その外側には  $\text{MgSiO}_3$  と  $\text{MgO}$  の結晶が、さらに外側には凹凸、及び粒界のない出発物質と同じ組成の相が観察された。

Fig.26 の関係から、中心の楕円形テクスチャーは融解の痕跡であると判断された。つまり、Fig.29 で見られた二重の円形テクスチャーは、外側が未反応のガラスと  $\text{MgO} + \text{MgSiO}_3$  に固相反応した相との境界、内側が固相反応相もしくはリキダス相とメルト相との境界である。一方、Fig.32 は run #6 における加熱後の様子である。断熱材アルゴン用いた。加熱前の試料は、大きなクラックはあるが、比較的均質な透過性の高い状態である。加熱後の試料は加熱前の様子とは明らかに異なるが、Fig.29 のような円形のテクスチャーは観察されなかった。Fig.33 は run# 6 の断面を観察したものである。試料表面が湾曲しておりそれに沿うように凹凸が少なく、気泡の入ったテクスチャーが形成されている。

その外側には  $\text{MgSiO}_3$  と  $\text{MgO}$  に分解した領域、さらに外側には未反応のガラス

と考えられる領域が存在している。最も表面に近い領域は Fig.31 のメルト領域とよく似た粒界のない相であり未反応のガラス領域と最も離れた最高温領域であるため、メルト相であると判断できる。

このように、断熱材アルゴンを用いた場合は、試料表面の様子からの溶融判断は困難であるが、断面観察からは比較的容易に行うことが可能であった。そこで、本研究では全ての実験において、試料断面の観察から溶融の判断を行った。

### 3.2 リキダス相の決定

リキダス相を決定するために試料の元素マッピングを行った。Mg と Si の濃度からリキダス相が MgO と MgSiO<sub>3</sub> のどちらかを判断することが可能である。Fig.34 に run #2 の SEI と元素マッピングの結果を同時に示す。メルト相の縁に Si が存在せず、Mg が濃集しているため、この相は MgO である。その外側は MgO と MgSiO<sub>3</sub> が混在している。このことから、出発組成 0.76 Si/Mg モル比は圧力 35 GPa の時、リキダス相が MgO であると判断できる。Fig.35 は、ほぼ同じ温度圧力条件で出発組成を 0.83 Si/Mg モル比に変えた実験結果である (run# 3)。run# 2 同様、加熱中心に楕円形のメルト相が形成された。元素マッピングの結果、メルトの縁を沿うように MgSiO<sub>3</sub> が卓越して存在しており、run #2

で見られた MgO の層は形成されなかった。このことから、出発組成 0.83 Si/Mg モル比において圧力 35 GPa の時、リキダス相が MgSiO<sub>3</sub> であると判断できる。このように試料断面の元素マッピングの結果からリキダス相を判断することが可能となった。

### 3.3 メガバール領域における溶融実験

本研究ではメガバール領域での溶融実験も試みた。出発組成には 0.64 Si/Mg モル比を用いた。Fig.36a に run#16 の加圧中 (30 GPa) における試料の様子を示す。プレコン後のガスケット厚は約 40 μm である。試料の厚さは 30 μm であるため、断熱材アルゴン上下約 5 μm ずつであると考えられる。実験後に試料回収を行うため、試料はガスケットに引っ掛ける形でサンプリングした。加圧前の試料室の直径は約 60 μm である。加圧後の様子を Fig.36b に示す。加圧による試料室の変形は最小限に抑えられた。まず、出力 80 W で片側加熱を行った結果、最高温度は約 4380 K であった。この場合、加熱後の試料に大きなクラックが入ったもののそれ以外の変化は観察されなかった。そこで、より高い温度が発生できると期待される両側加熱に切り替え、再度加熱を行った。両側 85 W ずつ、合計 170 W で加熱を行った結果、最高温度は約 5100 K であった。加熱後の試料の様子を Fig.37 に示す。両側加熱により加熱効率の向上は見られ

たが、加熱中心にいくつかの大きなクラックが見られるだけで、それ以外に大きな変化は確認されなかった。これまでの実験で、断熱材アルゴンを用いて溶融させた場合は、Fig.32のように明らかに加熱前と異なる変化もしくは、Fig.38のように加熱中心に湾曲したテクスチャーが見られることが分かっていた。そのため、この試料は溶融前であると判断した。また、試料のエッジは中心と比較するとわずかに薄く、加熱効率が低いのではないかと考えられたため試料エッジにおける両側加熱を試みた。出力 140、160 及び 190 W でそれぞれ場所を変化させて加熱を試みた。しかし、温度は最高 5188 K で試料中心を加熱した場合とほぼ変わりなかった。加熱後の様子を Fig.39 に示す。試料自体に変化はほとんど見られなかった。減圧前に XRD による分析を行った。加熱中心では全て MgO ペリクレーズ、MgSiO<sub>3</sub> ブリッジマナイト 及び Ar のピークが検出されたため、この結果からも溶融は生じていない可能性が高いと判断した。減圧後、回収試料断面の分析を行った (Fig.40)。全体的に非常に小さな結晶に分解しているように見える。また、クラックの周辺では結晶の粒成長が見られた。クラック付近の元素マッピングを行った結果を Fig.41 に示す。MgO と MgSiO<sub>3</sub> に分解し、わずかに分離している様子が確認された。しかし、このテクスチャーからは融解の痕跡が観察されなかった。この実験では、投入できる最大出力でも溶融しなかった。そこで、加熱効率を高めた実験を行う必要があると考え

た。加熱効率を高め、試料を熔融させるための方法には下記の4点が挙げられる。

- ① 圧力を下げる (融点を下げる)。
- ② 試料の厚さを薄くする。
- ③ 試料をガスケットから完全に離す。
- ④ レーザーの集光性を高める。

試料をガスケットから完全に離す方法は試料の回収が非常に困難になる。また、レーザーの集光性を高めるには光学系を新たに再構築する必要があるため、時間とコストがかかる。そこで、①圧力を下げ、②試料の厚さを薄くするという方法を用いて加熱効率の向上を図った。Fig.42a に run# 17 の加圧前の様子を示す。試料の厚さは 10-15  $\mu\text{m}$  である。加熱は両側から行った。片側 85 W ずつ、合計 170 W で加熱した結果、約 5550 K であった。run# 16 と run# 17 における加熱時のデータを Table 5 にまとめた。加熱後の試料の様子を Fig.42b に示す。加熱中心付近の試料が断熱材アルゴンに巻き込まれサイズが小さくなり、加熱前とは明らかに異なる様子が確認された。そこで、加熱は 1 回のみで終了し、減圧後の試料断面の観察を行った。試料断面の SEI を Fig.43 に示す。右側が高温領域、左側が低温領域である。低温側には非常に粒径の小さな結晶が存在し、高温になるにつれて粒径が大きくなっていることが確認された。高温領域の元素マッ



ピングの結果を Fig.44 に示す。粒径の大きな領域と最も高温側のわずかな相の間に MgO の層が存在することがわかる。Fig.34-35 の結果と比較し、これは高温側からメルト相、リキダス相 MgO、固相であると判断した。つまり出発組成 0.64 Si/Mg モル比の 115 GPa におけるリキダス相は MgO であることが明らかになった。

### 3.4 断熱材アルゴンの影響

断熱材アルゴンを用いた場合 (Fig.33) のメルト相には多くの気泡が見られた。出発物質のガラスにも気泡は存在するが、集中的にメルト相に存在していることから試料が溶融した際、断熱材であるアルゴンを取り込み、減圧回収時に気体のアルゴンが抜けだしたために形成されたテクスチャーであると予想される。また、試料表面 (メルト相表面) が湾曲している (凹んでいる) ように見える。これは断熱材アルゴンを使用していない場合では見られなかったテクスチャーである。そのため、これは高温高圧下で超臨界流体であるアルゴンによって形成されたと考えられる。このような、試料表面が凹んだテクスチャーは、アルゴンを用いた他の実験でも観察された。アルゴンは希ガスであり、反応性に乏しいが溶融関係に影響を及ぼす可能性がある。しかし、45 GPa 以上では断熱材無しでは加熱効率が非常に悪く、溶融温度まで発生させることができな

った。そこで、溶融関係に対するアルゴンの影響がないことを確認するために直詰めでも溶融実験が可能な 35 GPa で比較を行った。その結果、同じ出発組成に対するリキダス相は同じであった(run# 3, 6 及び 2,7)。また、後に述べるように測定したメルトの組成もほぼ同じであった (run# 4-6)。これらの結果は、アルゴンによるリキダス相、及びメルト組成への影響が小さく、無地できることを示唆している。

### 3.5 メルトの組成

45 GPa 以上の全ての実験で断熱材アルゴンを用いた。しかし、アルゴンへのメルトの溶け込みにより、回収できるメルト量が激減し、いくつかの実験でメルト組成を測定することができなかった。

Table 4 にメルトの組成を示す。メルトの Si/Mg モル比は 35 GPa の時、約 0.76 であった。また、45 GPa では 0.66、70 GPa では 0.65 であった。メルトの組成は各実験において、メルト領域中の場所によらず、非常に均質であった。

### 3.6 リキダス相及びメルト組成の圧力依存性

本研究では 127 GPa までの実験を行った。全ての結果を Table 4 と Fig.45 にまとめる。リキダス相が MgO から MgSiO<sub>3</sub> に変化する出発組成の Si/Mg 比は圧力

増加に伴い小さくなった。また、45 GPa 以上ではほぼ一定の値を示した。測定されたメルト組成も共に Fig.45 に示す。メルト組成もリキダス相の変化同様、45 GPa 以下では圧力増加に伴い Mg に富み、45 GPa 以上ではほぼ一定の値を示すことが見て取れる。

## 4. 考察

### 4.1 共融温度の制約

前述の通り、回収試料における断面テクスチャーの観察から熔融の判断が可能となった。そこで、回収試料断面におけるメルトテクスチャーの有無から共融温度の制約を試みた。共融温度での実験では熔融度が小さく、熔融の判断が困難となるため、本研究ではメルトのテクスチャーが形成されなかった温度を共融温度の下限、形成された温度を共融温度の上限として見積もった。各実験における最高温度をプロットしたものを Fig.46 に示す。56 GPa で 3500 K が共融温度の上限となる (run #9) 一方、35 GPa では 4350 K (run #5) と、低圧の方が高い。圧力増加に伴い融点は高くなるため、これは 35 GPa での実験 (run #5) の熔融度が高いことを示している。実際、35 GPa の run #5 で得られたメルト部分は 56 GPa (run #9) に比べて広範囲に渡っていた (35 GPa (run #5): 直径~20  $\mu\text{m}$ 、56 GPa (run #9): 数  $\mu\text{m}$ )。そこで、より共融温度に近い上限を与えるため、

固相-液相境界における温度の見積もりを行った。

#### (1) 温度プロファイル

本研究で用いた加熱システムでは圧縮軸に垂直な方向における温度プロファイルの取得が可能である。本研究では各実験において、加熱前の光学調整により加熱中心と温度測定位置 (分光器 CCD カメラの中心) を  $2\ \mu\text{m}$  以内で合うように調整した。その結果、Fig.47 のような温度プロファイルの取得に成功した。

#### (2) 加熱中心から固液境界までの距離

加熱後試料の光学観察及び、試料断面の SEM 観察から固液境界の位置を見積もった。Fig.47 に加熱中心の光学写真を示す。直径 $\sim 20\ \mu\text{m}$  のメルト領域が確認された。加熱中心はメルト領域の中心であるため、加熱中心から固液境界までの距離は約  $10\ \mu\text{m}$  である。

これらの温度プロファイルの最高温部とメルト領域の中心を一致させた。その結果、固液境界の温度は run # 5 において約  $3800\ \text{K}$  であることが明らかになった。この値は加熱中心の温度と比べて約  $500\ \text{K}$  低い。温度プロファイルから固液境界位置の見積もりが  $4\ \mu\text{m}$  ずれることで最大  $300\ \text{K}$  の誤差が生じる。そこで、この見積もりによる温度の不確定性は $\pm 300\ \text{K}$  であると見積もった。また、温度算出におけるフィットの誤差は約 $\pm 150\ \text{K}$  と見積もられているため (2.6.3

温度測定、及び Fig. 18 参照)、この誤差も考慮して本研究における温度見積もりの誤差は $\pm 450$  K とした。

同様の見積もりを各実験で行った。56 GPa 以上の実験により得られたメルト領域は非常に小さいため、最高温度が固液境界の温度と近いものとした。Fig. 48 固液境界の温度によって見積もった共融温度を示す。約 30 GPa では約 3000 K、約 130 GPa で約 5100 K である。この結果を Liebske and Frost (2012) で熱力学計算によって得られた共融温度と比較すると、全圧力領域において非常に良い一致を示した。すなわち、本研究での共融温度の見積もり法は妥当なものであると考えられる。本研究により、世界で初めて実験的に MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融温度を下部マントル全圧力領域において明らかにすることに成功した。

Fig. 49 に先行研究で報告された下部マントルのモデル組成パイロライトのソリダス温度と、本研究で得られた MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融温度の比較を示す。パイロライト同士でも先行研究間で違いがあるものの (Fiquet et al. 2010; Nomura et al. 2014)、MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融温度は下部マントルモデル組成のソリダス温度より優位に高いことが分かる。これは Fe を含むことで融点は著しく低下する (e.g. Liebske and Frost 2012) ため傾向としては問題なく、本研究によって得られた MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融温度は下部マントルモデル組成のソリダス温度とも整合的である。

## 4.2 圧力の不確定性

前述通り、本研究では熱圧力の効果を+15%として圧力の補正を行った。この補正した圧力は (1) 先行研究 (実験条件) 間の違い、(2) 断熱材の有無及び (3) 加熱によるサンプル室の形状変化によって誤差が生じる。

### (1) 先行研究 (実験条件) 間の違い

熱圧力の程度はいくつかの *in situ* XRD を用いた実験で報告されている。Fiquet et al. (2010) は 10-15%の熱圧力であると報告している。彼らの温度圧力条件は本研究と非常に近い (e.g. 61 GPa, 4200 K)。Nomura et al. (2014) では 1000 K で 5%の圧力増加が確認されている。また、Ozawa et al. (2009) では+22%の熱圧力が報告されている。本研究の最高温度は約 5550 K である。また、本研究で見積もった温度の不確定性は $\pm 450$  K である。これは固液境界位置の見積もり及び温度算出における不確定性を合わせたものである。つまり、本研究の最高温度は 6000 K に達している可能性がある。この条件で各先行研究の熱圧力を比較すると、温度依存を考慮していない先行研究は Fiquet et al. (2010) : +10-15%、Ozawa et al. (2009) : +22%であるのに対し、温度依存性を考慮した Nomura et al. (2014) では+30%である。つまり、本研究で補正した+15%に対し先行研究 (実験条件) 間の違い及び、温度の不確定性を考慮しすると $\pm 15\%$ の不確定性が見積もられる。

## (2) 断熱材の有無

本研究では断熱材アルゴンを用いずに一部の実験を行った。断熱材の有無は熱圧力補正に影響を及ぼす可能性がある。しかし、Nomura et al. (2014)で断熱材アルゴンの有無による熱圧力の変化は小さいと報告されているため、この効果は無視できると判断した。

## (3) 加熱によるサンプル室の形状変化

本研究では室温下での加熱前後の圧力を測定した。その結果、70 GPa 以下の実験で加熱前後の圧力変化は $\pm 2$  GPa 以下であった。特に圧力変化が大きく見られた run #4 では加熱前の圧力に対して-1.9 GPa の変化が見られた。つまり、35 GPa で $\pm 6\%$ の圧力の不確実性が存在する。また、メガバール領域での実験は加熱前後で最大 4 GPa の変化が見られた。つまり 115 GPa で $\pm 3.5\%$ の圧力の不確実性が存在する。これらの結果から、加熱前後のサンプル室の形状変化による圧力の不確実性は最大 $\pm 6\%$ であると見積もった。

(1)-(3)の不確実性はそれぞれ独立であると仮定し、本研究の圧力不確実性は合わせて約 $\pm 20\%$ と見積もった。

## 4.3 共融組成の制約

本実験結果を Fig.45 にまとめる。これらの結果から共融組成の制約を試みた。

MgO-MgSiO<sub>3</sub>系は単純な2成分共融系を形成する。そのため、本研究では2つの方法で共融組成の決定を試みた。一つ目がリキダス相 MgO から MgSiO<sub>3</sub> への変化である。Fig.50 のように出発組成の Si/Mg モル比が共融組成より高いか低いかどうかでリキダス相が変わる。本研究では出発物質に非常に均質な組成のガラスを用いたため、出発物質の組成を変化させ、それぞれのリキダス相を調べることで、リキダス相の変化から共融組成を制約することができる。しかし、温度勾配が大きく生じた場合、ソーレー効果によってバルク組成が変化する可能性がある。そのため、リキダス相の変化だけでは共融組成に不確定性を多く残す。二つ目はメルトの組成から共融組成を制約する方法である。メルトの組成は Fig.50 のように出発組成より共融組成に近い値を示すはずである。しかし、平衡状態に到達していない場合、メルトの組成が共融組成に近い値を示さない可能性がある。また、本研究において一部の実験ではメルトの組成を測定することができなかった。そのため、メルトの組成からだけでは共融組成に不確定性を多く残す。そこで、本研究ではそれぞれの不確定性を小さくするために、これら2つの方法からの共融組成を制約した (Fig. 45)。

35 GPa ではリキダス相は 0.76-0.83 Si/Mg モル比の間で変化する。またメルトの組成はリキダス相が MgO、MgSiO<sub>3</sub> 両方の場合で約 0.76 Si/Mg モル比であった。このメルトの組成はリキダス相から決定した共融組成と良い一致を示して



いる。そのため、35 GPa での共融組成は約 0.76 Si/Mg モル比であると判断できる。45 GPa で出発組成 0.76 Si/Mg モル比の場合、リキダス相が  $\text{MgSiO}_3$  であった。またメルトの組成は 0.66 Si/Mg モル比であった。そのため、共融組成の Si/Mg モル比は 0.66 より小さいと見積もることができる。約 60 GPa の場合、リキダス相は 0.64-0.69 Si/Mg モル比の間で変化する。そのため共融組成は 0.64-0.69 Si/Mg モル比であると見積もることができる。約 70 GPa では、リキダス相は 0.64-0.69 Si/Mg モル比の間で変化する。また、メルトの組成はリキダス相が  $\text{MgSiO}_3$  の場合 0.65 Si/Mg モル比であった。そのため、共融組成は 0.64-0.65 Si/Mg モル比であると推定できる。115 GPa において出発組成が 0.64 Si/Mg モル比の場合、リキダス相は  $\text{MgO}$  であった。つまり、共融組成の Si/Mg モル比は 0.64 より大きいはずである。これらの考察によって得られた共融組成を Fig.45 に示す。その結果、45 GPa 以下では圧力増加に伴い Si/Mg モル比が減少する。45 GPa 以上ではほぼ一定の値 0.64-0.65 Si/Mg モル比を示すことが明らかになった。

#### 4.4 熱力学的考察

前述通り本実験の結果、45 GPa 以上の条件下において共融組成はほぼ一定の値を示すと推測された。しかし、マントル最下部圧力条件では実験的に一点で

しか制約できていないため、共融組成の Si/Mg モル比が増加する可能性もある。de Koker et al. (2013) では第一原理計算により共融組成の Si/Mg モル比がマン  
トル最下部でわずかに  $\text{MgSiO}_3$  に富むことが報告されている。本実験で得られ  
た共融組成はパイロライト組成 (~0.7 Si/Mg モル比) に近い。そのため、最下  
部マントル条件で更に制約条件を与えることは、極めて重要である。本研究で  
は熱力学的考察を行うことで最下部マントル条件下での共融組成の制約を試  
みた。

#### 4.4.1 理想溶液を仮定した場合

理想溶液を仮定すると共融組成は主に端成分  $\text{MgO}$  及び  $\text{MgSiO}_3$  の融点から  
制約することができる。この仮定の場合、45 GPa 以下では圧力増加に伴い  
共融組成が  $\text{MgO}$  に富むように変化する本実験の結果から、 $\text{MgO}$  の  $dT/dP$  ス  
ロープは  $\text{MgSiO}_3$  のそれよりも小さい値を示すと考えられる。この結果と先  
行研究の結果とを比較すると、1990 年代に Zerr and Boehler により報告され  
た  $\text{MgO}$ 、 $\text{MgSiO}_3$  の融解曲線の傾きは本研究の結果と良い一致を示す  
(Fig.51)。しかし、彼らの融点は、他の最近報告された融点とは著しく異な  
っており、特に  $\text{MgO}$  の融点は異常に低い値を示している。最近報告された、  
他の多くの先行研究による  $\text{MgO}$  の  $dT/dP$  スロープは  $\text{MgSiO}_3$  のそれよりも

大きい、もしくはほぼ同じ値を示している (e.g. Alfe 2005; Stixrude and Karki 2005; Zhan and Fei 2008; de Koker et al. 2009; Du and Lee 2014)。これは MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系が単純な理想溶液として解釈することが難しいことを示唆している。

#### 4.4.2 非理想溶液の場合

本研究では非理想溶液として扱うため、正則溶液モデルを考える。正則溶液は理想溶液に次いで単純な関数形を持つ溶液である。このモデルは Liebske and Frost (2012) でも MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系に適用され、CMB 圧力条件までの共融組成の制約が行われている。しかし、彼らの実験点は CMB 圧力より非常に低い 26 GPa までに限られている。そこで、本研究では新たに実験を行った高压のデータを用いて共融組成の制約を行った。下記に詳細を示す。

共融系において、MgO と MgSiO<sub>3</sub> それぞれにおける固相、液相の化学ポテンシャルは等しい。

$$\mu_{MgO}^{solid} = \mu_{MgO}^{liquid} \quad (1)$$

$$\mu_{MgSiO_3}^{solid} = \mu_{MgSiO_3}^{liquid} \quad (2)$$

$\mu_{MgO}^{solid}$  : 固相における MgO の化学ポテンシャル (J/mol)

$\mu_{MgO}^{liquid}$  : 液相における MgO の化学ポテンシャル (J/mol)

$\mu_{MgSiO_3}^{solid}$  : 固相における  $MgSiO_3$  の化学ポテンシャル (J/mol)

$\mu_{MgSiO_3}^{liquid}$  : 液相における  $MgSiO_3$  の化学ポテンシャル (J/mol)

(1) (2) 式は活量を用いて下記のように拡張できる。

$$\mu_{MgO}^{solid} = \mu_{MgO}^{o,liq} + RT \ln(a_{MgO}) \quad (3)$$

$$\mu_{MgSiO_3}^{solid} = \mu_{MgSiO_3}^{o,liq} + RT \ln(a_{MgSiO_3}) \quad (4)$$

$\mu_{MgO}^{o,liq}$  : 単相 MgO の液相における標準状態化学ポテンシャル (J/mol)

$\mu_{MgSiO_3}^{o,liq}$  : 単相  $MgSiO_3$  の液相における標準状態化学ポテンシャル (J/mol)

$a_{MgO}$  : MgO の活量

$a_{MgSiO_3}$  :  $MgSiO_3$  の活量

また、活量は組成と活量係数の積で表される。

$$a_{MgO} = X_{MgO} \gamma_{MgO} \quad (5)$$

$$a_{MgSiO_3} = X_{MgSiO_3} \gamma_{MgSiO_3} \quad (6)$$

$X_{MgO}$  : MgO のモル分率 (mol)

$X_{MgSiO_3}$  :  $MgSiO_3$  のモル分率 (mol)

$\gamma_{MgO}$  : MgO の活量係数

$\gamma_{MgSiO_3}$  :  $MgSiO_3$  の活量係数

ここで  $X_{MgSiO_3}$  は  $1 - X_{MgO}$  である。また、正則溶液モデルにおいて Margules

相関パラメーター  $W_{MgO-MgSiO_3}$  を用いると、下記の式が与えられる。

$$RT \ln \gamma_{MgO} = W_{MgO-MgSiO_3} (1 - X_{MgO})^2 \quad (7)$$

$$RT \ln \gamma_{MgSiO_3} = W_{MgO-MgSiO_3} (1 - X_{MgSiO_3})^2 \quad (8)$$

これらの関係から(3)(4)式は下記のように変形することができる。

$$\mu_{MgO}^{solid} = \mu_{MgO}^{O,liq} + RT \ln(X_{MgO}) + W_{MgO-MgSiO_3} (1 - X_{MgO})^2 \quad (9)$$

$$\mu_{MgSiO_3}^{solid} = \mu_{MgSiO_3}^{O,liq} + RT \ln(X_{MgSiO_3}) + W_{MgO-MgSiO_3} (1 - X_{MgSiO_3})^2 \quad (10)$$

(9)(10) 式を解くために端成分の化学ポテンシャルを導く。端成分の化学ポテンシャルは 1 mol あたりのギブスの自由エネルギーである。固相と単相における液相のギブス自由エネルギーを求める熱力学計算を下記にまとめる。

ギブス自由エネルギーは下記(11)式で与えられる。

$$G = F + PV \quad (11)$$

$G$  : ギブスの自由エネルギー (J/mol)

$F$  : ヘルムホルツの自由エネルギー (J/mol)

$P$  : 圧力 (Pa)

$V$  : 体積 (m<sup>3</sup>/mol)

まず、液相について考える。液相のヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F(V, T) = F_0 + F_c(V, T_0) + F_{th}(V, T) \quad (12)$$

で導かれる。まず、 $F_c$  はバーチの有限歪理論から計算できる。

$$F_c = 9K_0V_0 \left[ \frac{1}{2}f^2 + \frac{1}{3}af^3 \right] \quad (13)$$

$$f = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (14)$$

$$a = \frac{3}{2} (K' - 4) \quad (15)$$

$K_0$  : 体積弾性率 (Pa)

$K'$  : 体積弾性率の圧力微分

$V_0$  : 標準状態における体積 ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )

続いて圧力を下記の式により導く。

$$P = P_{BM} + P_{th,liq} \quad (16)$$

$$P_{BM} = 3K_0 f (1 + 2f)^{\frac{5}{2}} (f + af^2) \quad (17)$$

$$P_{th,liq} = \frac{\gamma}{V} C_v (T - T_0) \quad (18)$$

$$\gamma = \gamma_0 + \gamma' \left( \frac{V}{V_0} - 1 \right) \quad (19)$$

$C_v$  : 熱容量 (J/K/mol)

$\gamma_0$  : 標準状態のガウシアンパラメーター

$\gamma'$  : ガウシアンパラメーターの体積微分

また  $F_{th}$  は、下記 (20) 式で与えられる。

$$F_{th} = -S_0 (T - T_0) - C_v \left[ T \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - (T - T_0) \right] - C_v (T - T_0) \left[ (\gamma_0 - \gamma') \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) + (\gamma - \gamma_0) \right] \quad (20)$$

$S_0$  : エントロピー (J/K/mol)

以上の(11)-(20)式で液相におけるギブスの自由エネルギーは与えられる。単

一固相におけるギブス自由エネルギーを計算する場合、 $F_c$  は(13)-(15)式で与えられる一方、(16) の  $P_{th,liq}$  は下記式で与えられる  $P_{th,sol}$  に置き換わる。

$$P_{th,sol} = \frac{\gamma}{V} [E_{th}(V, T) - E_{th}(V, T_0)] \quad (21)$$

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^q \quad (22)$$

$$D(t) = 9nRT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^t \frac{t^3}{(e^t - 1)} dt \quad (23)$$

$$t = \frac{\theta}{T} \quad (24)$$

$$\theta = \theta_0 \exp[(\gamma_0 - \gamma)/q] \quad (25)$$

$E_{th}$  : デバイ温度エネルギー (J/mol)

$q$  : 定数

$n$  : 単位化学式あたりの原子の数

$\theta$  : デバイ温度 (K)

固相における温度効果を加味したヘルムホルツ自由エネルギーは下記式で表される。

$$F_{th}(V, T) = 9nRT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^t t^2 \ln[1 - e^{-t}] dt \quad (26)$$

$$\int_0^t t^2 \ln[1 - e^{-t}] dt = \left(\frac{t^3}{3}\right) \ln[1 - e^{-t}] - \frac{1}{3} D(t) \quad (27)$$

$$D(t) = \frac{3}{t^3} \int_0^t \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (28)$$

また、固相のトータルのヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F(V, T) = F_0 + F_c(V, T_0) + [F_{th}(V, T) - F_{th}(V, T_0)] \quad (29)$$

である。故に (11) 式に従ってギブスの自由エネルギーが計算できる。固相、液相における MgO、MgSiO<sub>3</sub> のギブス自由エネルギー計算に用いたパラメーターを Table 6-7 に示す。これらのパラメーターは de Koker and Stixrude (2009) 及び Liebske and Frost (2012) を元に、Liebske and Frost (2012) で計算に用いられた値である。このうち液相の Fo は de Koker and Stixrude (2009) で与えられていない。そこで、固相のギブス自由エネルギー及び de Koker and Stixrude (2009) 融点 (MgO : 3070 K , 0GPa 及び MgSiO<sub>3</sub> : 2900 K, 25 GPa) を用いて、 $G^{0,liquid} - G^{solid} = 0$  が成り立つような F<sub>0</sub> を見積もった。

続いて、(9)(10) 式を用いて Margules 相関パラメーターの計算を試みた。

X<sub>MgO</sub> には Liebske and Frost (2012) で得られた共融組成のデータセットに更に本研究で得られた高圧における新しい結果を加えた。温度には Liebske and Frost (2012) で得られた共融温度を使用した。彼らの共融温度は、

$$T_E(P) = 1259.1496545023929 + 81.67078299455709P - 0.9476610399176579P^2 + 0.0061669743986747065P^3 - 0.000016354384688405462P^4 + 1.122968328964751 \times 10^{-9}P^5$$

で多項式フィットできる。誤差は先行研究で報告されている最大値±6%を全圧力条件に反映した。これらの値を用いて求めた Margules 相関パラメーターを Fig. 52 及び Table 8 に示す。この各実験点における Margules 相関パラメーターから修正 Marquardt 法を用いて非線形関数の最小二乗法を行った。



Liebske and Frost (2012) 同様に、Margules 相関パラメーターを  $W_{MgO-MgSiO_3} = A + \frac{B}{P}$  でフィットすると  $A=-42$  (6) kJ/mol、 $B=303$  (141) kJ GPa/mol であった。括弧内はそれぞれのエラーを示す。先行研究 Liebske and Frost (2012) で得られたフィッティングパラメーターはそれぞれ  $A=-43$  kJ/mol、 $B=110$  kJ GPa/mol である。本研究の結果と B 値にわずかな違いが見られるが、オーダーとしては整合的である。また、圧力が十分高い場合、B 値の違いによる影響は十分小さいと考えられる。フィットした Margules 相関パラメーターを Fig.52 に示す。フィットにより得られた Margules 相関パラメーターから最終的に、各圧力における共融組成  $X_{MgO}$  を求めた。Fig.53 に得られた共融組成 Si/Mg モル比 ( $=1-X_{MgO}$ )を示す。その結果、80 GPa 以上においてほぼ一定の値~0.64 Si/Mg モル比の共融組成が得られた。

熱力学フィットによって得られた共融組成の誤差をモンテカルロシミュレーションによって決定した。用いたエラーソースは実験値の  $X_{MgO}$ 、Liebske and Frost (2012) で得られた共融温度  $T_E$  及び圧力の見積もりの誤差である。フィットに用いた先行研究の結果はマルチアンビル型高压発生装置による実験であるため、圧力エラーは無視できると考えた。25 GPa から 10 GPa 毎にそれぞれの圧力で 500 回ずつ計算を行った。計算回数が多ければ多いほど正確なデータは得られるが 500 回の計算で、十分信頼できる正規分布が得ら

れた。この結果、フィットによって得られた共融点組成の誤差は $\pm 10\%$  Si/Mg モル比であることが明らかになった。Liebske and Frost (2012) の結果と比較すると、共融組成の誤差はほぼ同じであった (Fig. 54)。

#### 4.5 先行研究との比較

Fig.55 に本研究と先行研究で得られた共融組成を示す。まず、先行研究の実験で決定された共融組成との比較を行う。Liebske and Frost (2012) ではマルチアンビル型高圧発生装置を用いて熔融実験が行われた。この研究では出発物質の組成を変化させ、回収試料の定量分析から得られたメルト組成を用いて共融組成の決定がなされている。先行研究の回収試料の一部を Fig.56 に示す。出発組成の違いにより異なるリキダス相がメルト相に接して形成されている。この研究では 16-26 GPa における共融組成の決定が行われた。最高圧 26 GPa での共融組成は 0.74 Si/Mg モル比である。本研究で得られた 35 GPa の共融組成は約 0.76 Si/Mg モル比であり、本研究の共融組成がわずかに  $\text{MgSiO}_3$  に富む結果となったが、この違いは実験誤差範囲内である。先行研究では誤差が $\pm 0.03$  Si/Mg モル比であると報告されている。Fig.56 から見てとれるように、マルチアンビル型高圧発生装置における熔融実験では急冷速度が比較的遅いため、針状結晶 (デンドライト) が形成される。そのため、メルト組成からの共融組成の制約に

は大きな誤差が含まれる。また、Liebske and Frost (2012) では実験結果をもとに熱力学計算を用いて、深部マントル条件下における共融組成の制約が行われている。本研究と Liebske and Frost (2012) の外挿結果と比較すると、下部マントル上部では圧力増加に伴い共融組成は MgO に富み、深部マントル条件下ではほぼ一定の値を示すという傾向が非常に良い一致を示している (Fig.55)。また、第一原理計算により MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融組成を制約した de Koker et al. (2013) においても同様に、傾向は非常に良い一致を示している。ただし、本研究で得られた共融組成は CMB 圧力条件下において Liebske and Frost (2012) や de Koker et al. (2013) よりも MgO に富んだ値を示した。そのため、これまで想定されていた組成より広い組成範囲でリキダス相が MgSiO<sub>3</sub> であることが明らかになった。

#### 4.6 メルト相内テクスチャー

前述の通り、メルト相内の組成は比較的均質であった。しかし、Fig.34-35 を詳しく観察するとメルト相内にテクスチャーの違いが存在している。また Run# 5 に関してはメルト相に 2 種類のテクスチャーが存在する (Fig.57)。中心部は粒界と思われる組織が見られるが外側は非常に均質である。FE-SEM を用いて測定したこれらの組成は、それぞれ内側 0.753 (5) Si/Mg モル比、外側 0.757

(25) Si/Mg モル比であり、違いが見られなかった。そこで、これらの組織の違いを明らかにするためにより微細な構造を観察できる TEM を用いた分析を行った。

#### 4.6.1 TEM 分析用薄膜の作成

TEM を用いることで数百倍~数百万倍の高い倍率で試料の投影拡大像を得ることができる。試料に電子線を照射し、透過して観察するため、できるだけ薄い試料が必要である。そのため、dual beam FIB を用いて厚さ 100-300 nm 程度の薄膜を作成した。まず、残したい領域を含む厚さ 5-10  $\mu\text{m}$  程度の領域を Pt で保護し、その周囲を大きくくり抜く (Fig.58a)。一部分を残して側面、及び下側も切り離す。針を試料の端に近づけ、Pt で固定した後、残った部分を切り離す。回収後、TEM 専用グリッドに乗せ試料を Pt で固定する (Fig.58b)。針を切り離し、SEM で観察しながら慎重に加工することで厚さ 200 nm 程度の薄膜を作成することに成功した。

#### 4.6.2 TEM によるテクスチャーの観察

TEM による組織の観察を行った。試料の様子を Fig.59-60 に示す。メルト内部の中心部と外側で明らかに異なる組織が観察された。中心部には 200 nm

以下の粒径をもつ物質の集合体が見られた。一方、外側では粒径等が全く見られない相が観察された。TEM による観察は試料の電子線回折によって像が得られ、回折がより強めあっている結晶が黒く見える。つまり、メルト内の中心部は結晶の集合体であり、外側相は結晶ではなくアモルファス状の領域であると予測される。

#### 4.6.3 TEM による電子線回折

これらの相の詳細を明らかにするためにそれぞれの領域での電子線回折パターンを取得を行った。メルト相の内側、外側の電子線回折パターンを Fig.61 に示す。内側は回折スポットが見られたことから結晶であると判断できる。また、アモルファス起因と思われるハロー状 (ぼやけたリング状) のパターンが見られた。一方、外側では全く結晶のスポットが見られずハロー状のパターンのみが見られた。これらの結果により、メルト相の内側が 200 nm 以下の結晶で、外側がアモルファス、つまり急冷ガラスから主に形成されていることが明らかになった。このような組織は急冷速度の違いにより形成されたと考えられる。

比較のため、リキダス相 MgO (ペリクレーズ) の電子線回折パターンの取得を行った(Fig.62)。このとき、メルト相で見られたハロー状のパターンは

見られなかった。

#### 4.7 ソーレー効果の影響

ソーレー効果とは温度勾配によって原子が移動する熱拡散のことである。

LHDAC 実験は非常に高い温度圧力を発生させられる一方、マルチアンビル型高圧発生装置に比べて試料内の温度勾配が大きい。このような LHDAC の温度勾配によるソーレー効果については、これまで Sinmyo and Hirose (2010) で報告されている (Fig.15)。その結果、試料室内の温度が不均質な場合、顕著な原子の熱拡散が生じることが明らかになった。特に鉄など比較的重い原子が低温側へ移動している。本研究においてこのような原子の熱核散が生じた場合、熔融関係にも大きな影響を及ぼすと考えられる。Nomura et al. (2011) で加熱時間が長いほど、ソーレー効果が生じると報告されており (Fig.19)、本研究ではこれを避けるために1秒以下という非常に短い時間での熔融実験を行った。また、試料断面におけるメルト相及び、周囲の  $\text{MgO}+\text{MgSiO}_3$  の混合領域の定量分析を行った。メルト相の組成は非常に均質であった。 $\text{MgO}+\text{MgSiO}_3$  の混合領域において、粒成長は生じているがバルク組成としては出発組成とほぼ同じ値を示した。

ソーレー効果が生じた場合、 $\text{MgO}-\text{MgSiO}_3$  2 成分系においてリキダス相が変化

する可能性がある。共融組成は一定の圧力下で変化しない。本研究では共融組成が部分熔融メルトに近い組成を示していると判断した。つまり、ソーレー効果が生じた場合、リキダス相が  $\text{MgO}$  から  $\text{MgSiO}_3$  に変化する出発組成と部分熔融メルトの組成から決定した共融組成が異なるはずである。しかし、本研究におけるこれらの共融組成は非常に良い一致を示した。そのため、リキダス相で決定した共融組成の不確定性から、ソーレー効果による化学組成への影響は  $0.05 \text{ Si/Mg}$  モル比より小さいと推定できる。なぜ、温度勾配が大きな本研究でソーレー効果の影響が小さいのか。原因としては2つ考えられる。一つは前述の通り、非常に短い加熱時間での実験を行ったことである。もう一つは鉄やアルミニウムを含まない系であることである。一般的にソーレー効果は原子量の違いにより生じていると考えられている。 $\text{Mg}$  と  $\text{Si}$  の原子量はそれぞれ  $24.3 \text{ g/mol}$ 、 $28.1 \text{ g/mol}$  であり、本研究で用いた組成中の原子は比較的近い原子量を持つ。これらの条件から、本研究ではソーレー効果の影響を最小限に抑えることができたと考えられる。

## 5. 地球内部への応用

初期地球におけるマグマオーシャンからの結晶分化過程において、分別結晶作用によるマンツルの化学分化が生じた可能性がある。そのため、マンツル物

質の溶融関係、特に共融組成及び結晶化順序の理解はマンツルの進化過程を考  
える上で非常に重要である。マグマオーシャンの結晶分化の結果生じるメルト  
は、共融組成に近づくよう変化していく。また、マンツル物質の溶融関係は現  
在の地球内部構造、特に部分溶融により生じている可能性がある ULVZ (e.g.  
Williams and Garnero 1996; Lay et al. 2004) の性質を理解する上でも重要である。  
下部マンツルの組成及び、共融組成は、マンツル最下部における化学分化に大  
きな影響を与える。上部マンツルはパイロライト (約 0.7Si/Mg モル比) で構成  
されている (Ringwood 1962) 一方、下部マンツルの組成は未だ制約に至ってい  
ない。先行研究 (e.g. Irifune et al. 2010; Tange et al. 2012; Murakami et al. 2012;  
Wang et al. 2015) でいくつかの異なるモデル組成が提案されている。これらの  
モデル組成におけるリキダス相はいくつかの高圧実験で明らかにされている  
(e.g. Fiquet et al. 2010; Andrault et al. 2014; Tateno et al. 2014)。しかし、共融組成  
は未だ明らかにされていない。

本研究で、下部マンツルの最も単純な系である MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融組成を  
115 GPa (深さ約 2500 km) まで実験的に決定することに成功した。また、熱力  
学モデルに基づいて、全下部マンツル条件下における制約を行った。その結果、  
共融組成の Si/Mg モル比は 80 GPa まで圧力上昇と共に減少し、それ以上では  
ほぼ一定の値 (約 0.64) を示すことが明らかになった。



## 5.1 マグマオーシャンの結晶化プロセス

マグマオーシャンの結晶化がどの深さから始まるかは、バルク組成のリキダス温度及びマグマオーシャンの冷却に伴う地温勾配に依存する。これに関して、Thomas et al. (2012) で、下部マントルの代表的なモデル組成であるコンドライトマントル組成 (約 0.84Si/Mg モル比)、及びパイロライト組成 (約 0.7Si/Mg モル比) について議論されている。Fig.63 に示す通り、コンドライト的な組成を持つマグマオーシャンの場合、Andrault et al. (2011) で報告されたリキダス曲線とマグマオーシャンの温度勾配がマントル最下部で最初に交差する。そのため、最下部マントルから結晶化が始まり、上方へ広がると考えられる。一方、パイロライト的なマグマオーシャンの場合、Fiquet et al. (2010) で報告されたリキダス曲線とマグマオーシャンの温度勾配がマントル中間部、約 85 GPa で最初に交差する。そのため、約 2000 km の深さ (約 85 GPa) から結晶化が始まり、上方及び下方へ広がる。このように、マグマオーシャンのバルク組成の違いにより、結晶化の始まる深さが異なる可能性がある。そこで、このようなマグマオーシャンのバルク組成の違いにおいて、マントルの化学分化の違いが生じるかについて、本研究の結果を元に議論していく。コンドライト的組成のマグマオーシャン (約 0.84Si/Mg モル比) の場合、本研究の結果からリキダス相が全下部マントル領域でブリッジマナイト ( $\text{MgSiO}_3$ ) であると考えられる(Fig.64)。

Thomas et al. (2012) の結果を考慮すると、マグマオーシャンの冷却過程において、最下部マントルでブリッジマナイトが最初に結晶化する (Fig.65)。また、結晶分別作用により残りのメルトは共融組成に近づく。Fig.64 に示すように、共融組成はコンドライト組成よりも MgO に富むため、最下部マントルで最も MgSiO<sub>3</sub> に富み、上部になるにつれて MgO に富むように変化すると考えられる。さらに最上部では共融組成が圧力減少に伴い、SiO<sub>2</sub> に富むように変化するため、マントル上部はパイロライト組成に近づくと考えられる。一方、パイロライト的組成のマグマオーシャンの場合、本研究の結果からリキダス相はマントル深部でブリッジマナイトであり、40 GPa 付近でクロスオーバーが生じるため、比較的浅い領域ではリキダス相はペリクレーズ (MgO) に変化すると考えられる (Fig.66)。Thomas et al. (2012) の結果を考慮すると、パイロライト的なマグマオーシャンでは約 2000 km の深さ (約 85 GPa) から結晶化が始まり、上方及び下方へ広がる。そのため、最初に結晶化が始まるマントル中間部では MgSiO<sub>3</sub> に富んだ組成となる (Fig.67)。また、結晶分別作用により残りのメルトは共融組成に近づく。そのため、マントル最下部ではコンドライト組成の場合とは異なり、MgO に富むように変化する。また、2000 km よりも浅い領域では、最初 MgO に富むメルトが形成されるが、共融組成が圧力減少に伴い、SiO<sub>2</sub> に富むように変化するため、マントル上部ではパイロライトに近いメルトが形成され

る。もちろん、実際のマグマオーシャンからの結晶化過程を考えるためには FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO など、他の成分の影響を考える必要がある。また、最も影響が大きいと考えられる液相-固相間の密度差についても議論していく必要がある。

## 5.2 ULVZ の組成

CMB 圧力条件下での熔融順序は ULVZ の性質を理解する上で重要である。本研究の結果から、CMB 圧力においてパイロライト (0.7 Si/Mg モル比) やコンドライト (0.84 Si/Mg モル比) のような共融組成より MgSiO<sub>3</sub> に富んだ組成では MgO に富んだメルトが形成されることが明らかになった。いくつかの先行研究でブリッジマナイトよりフェロペリクレーヌ (Mg,Fe) O に富んだメルトに鉄が濃集すると報告されている(e.g. Nomura et al. 2011; Tateno et al. 2014)。このような高密度の MgO に富んだメルトが ULVZ を形成している可能性がある。

## 6. 結論

本研究で行った MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の熔融実験の結果、共融組成は 35 GPa で 0.76 Si/Mg モル比であり、圧力増加に伴い MgO に富み、45 GPa 以上で 0.64 Si/Mg モル比のほぼ一定の値を示すことが明らかになった。また、熱力学計算によって 80 GPa から CMB 圧力条件まで共融組成はほぼ一定であることが明らかになった。

この結果は、これまで想定されていた組成よりも広い組成範囲でリキダス相が  $\text{MgSiO}_3$  であることを示唆している。本研究は下部マンツルの溶融関係を理解する上での基礎的情報を与え、地球の進化過程及び現在の地球内部構造、特に溶融・分別に関して極めて重要な制約条件を提供する。

### 3章 他成分の影響

#### 1. はじめに

2章では下部マントルの構成成分として、最も基本となる MgO-MgSiO<sub>3</sub>系の溶融関係を明らかにした。本章では他元素の影響について考える。

#### 2. MgO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系の溶融関係

Fe は下部マントルの主要鉱物ブリッジマナイト (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>、フェロペリクレーズ (Mg,Fe)O 中で Mg と固溶体を形成する主要な元素である。また、密度を考える上でも非常に重要である。Fe を含む場合、一般的に LHDAC 実験で広く用いられている YAG、YLF レーザーなどの近赤外レーザーで直接加熱することが可能であり、これまでマルチアンビル型高圧発生装置だけでなく LHDAC を用いた実験も行われている。本研究では、Fe を含む系に関する先行研究の結果と、本研究 (MgO-MgSiO<sub>3</sub>系) の結果を比較することで Fe の効果について考える。

##### 2.1. 先行研究

Liebske and Frost (2012) においてマルチアンビル型高圧発生装置を用いて MgO-MgSiO<sub>3</sub>系及び、MgO-MgSiO<sub>3</sub>-FeO 系の溶融実験が 24 GPa で行われた。得られた結果の違いを Fig.68 に示す。0.5 Si/(Mg+Fe) モル比の場合、リキダス

相はフェロペリクレースであった。また、メルトの組成は 2764 K の場合 0.68 Si/(Mg+Fe) モル比、2873 K の場合 0.64 Si/(Mg+Fe) モル比であった。共融温度は約 250 K 下がると報告されている。

Nomura et al. (2011) において LHDAC を用いてオリビン ( $\text{Mg}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}$ )<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の溶融実験が行われた。約 35 GPa でリキダス相のフェロペリクレースからブリッジマナイトへの変化が観察された。また、メルトの組成についても測定された。メルトの組成 Si/(Mg+Fe)モル比は Fig. 69 に示すように、~0.65 以下を示し、圧力増加に伴い、更に小さくなったと報告されている。

ここで示す先行研究のメルト組成は共融組成を示してはいないが、この組成から共融組成の上限もしくは下限を制約することができる (4.3 共融組成の制約、及び Fig. 50 参照)。これらの結果、35 GPa 以下ではリキダス相がフェロペリクレースであり、メルトの組成から共融組成 Si/(Mg+Fe) モル比の下限は約 0.65 である。35 GPa 付近では、リキダス相がフェロペリクレースからブリッジマナイトへ変化するため、このときのメルト組成約 0.65 Si/(Mg+Fe) モル比 が共融組成である。35 GPa 以上ではリキダス相がブリッジマナイトであり、メルトの組成から共融組成 Si/(Mg+Fe) モル比の上限は約 0.65 で、圧力増加に伴い更に MgO に富むことが明らかになった。

## 2.2. 先行研究と本研究の比較

本研究で決定した MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系と先行研究で決定された MgO-MgSiO<sub>3</sub>-FeO 系の比較を行う。Fig.69 に圧力変化に伴うリキダス相及びメルト組成の変化を示す。本研究で得られた MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融組成は 35 GPa で約 0.7 Si/Mg モル比であり、圧力増加に伴い MgO に富むようになるが最も MgO に富む下部マントル深部条件でも 0.64 Si/Mg モル比である。この値は MgO-MgSiO<sub>3</sub>-FeO 系の結果と比較すると、かなり大きい。言い換えれば、Fe を含む場合、MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融組成よりもかなり MgO に富むことが見てとれる。

## 2.3. Fe による共融組成への影響の原因

前述の通り、Fe を含むことで共融組成は非常に MgO に富んだ組成となる。Sakai et al. (2009) によると Fe はブリッジマナイトよりフェロペリクレースに濃集する。また、Nomura et al. (2011) においてもブリッジマナイトと共存するフェロペリクレースに富んだメルトに Fe が多く分配されると報告されている。フェロペリクレース中の Fe の増加は融点を著しく減少させる (e.g. Zhang and Fei 2008)。その結果、フェロペリクレースの融点降下が生じ、Fe を含む系では共融組成が MgO に富むと考えられる。

### 3. 多成分系の溶融関係

これまで単純な組成 MgO-MgSiO<sub>3</sub> 及び MgO-MgSiO<sub>3</sub>-FeO 系の溶融関係について明らかにしてきた。次に、より現実系に近い組成 (より複雑な組成) である パイロライトやコンドライトなどの溶融関係について議論する。

本研究で得られた MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融組成と多成分系における先行研究の結果との比較を行う。Ito et al. (2004) においてコンドライト組成 (約 0.84Si/Mg モル比) の溶融実験が行われた。彼らは 28 GPa 以上でのリキダス相がブリッジマナイトであると報告している。MgSiO<sub>3</sub> に富むコンドライトにおいて、比較的低い圧力条件からリキダス相がブリッジマナイトであることは、本研究の結果とよく一致している。パイロライト組成 (~0.7 Si/Mg モル比) を用いた溶融実験は、いくつかの先行研究で行われている (e.g. Ito et al. 2004; Tateno et al. 2014)。Fig. 69 に MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融組成と先行研究で報告されているパイロライト組成におけるリキダス相と、共存したメルト組成の比較を示す。前述の通り、これらのメルト組成は共融組成の上限もしくは下限を示す。Ito et al. (2004) によるとパイロライト組成において、リキダス相は約 30 GPa でフェロペリクレースからブリッジマナイトに変化する。この結果は共融組成が約 30 GPa で ~0.7 Si/(Mg+Fe) モル比であることを示唆しており、本研究の結果とよく一致している。一方、この値は (Mg,Fe)O-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> 系 (Nomura et al. 2011) より SiO<sub>2</sub> に富んだ組成である。



これは Al や Ca 等の Fe 以外の元素の影響で共融組成が SiO<sub>2</sub> に富むことを示唆している。この原因としてブリッジマナイトの融点降下が可能性として挙げられる。Al を含むことでフェロペリクレスよりもブリッジマナイトに Fe が濃集されることが報告されている (Wood and Rubie 1996)。また、Irifune et al. (2010) では、パイロライトにおいて、Fe-Mg の分配係数  $K_D = (Fe/Mg)_{Br} / (Fe/Mg)_{Fp}$  が 30-40 GPa で最も大きくなり、40 GPa 以上では著しく減少することが報告されている。しかし、40 GPa 以上においても、San Carlos オリビンのそれより大きい値を示す (e.g. Murakami et al. 2005)。これらの結果は、パイロライトにおけるブリッジマナイトに Fe が多く濃集することを示唆している。実際、Tateno et al. (2014) において、部分溶融メルトの組成は 40-80 GPa で 0.63 Si/(Mg+Fe) モル比のほぼ一定の値を示すことが報告されている。これは本研究で決定された高圧下における MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の共融組成 0.64 Si/Mg モル比と非常に良く一致しており、オリビンのメルト組成よりも SiO<sub>2</sub> に富んでいる。このように、共融組成は Fe や Al などの元素によって変化する。そのため、今後他の元素の影響についても考慮していく必要がある。

#### 4. 結論

本研究で明らかにした MgO-MgSiO<sub>3</sub> 系の溶融関係をもとに、多成分の結果と比

較を行うと、Feを含むオリビンの場合、著しく共融組成がMgOに富むことが分かった。一方、FeとともにAl、Ca等を含むマントルモデル組成の場合、Feを含むにもかかわらず、MgO-MgSiO<sub>3</sub>系の溶融関係と似た挙動を示すことが明らかになった。この違いの原因は端成分の著しい融点降下が影響していることが可能性として考えられるが、明らかにするためには成分を増やした溶融実験を行う必要がある。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの井上徹教授には指導教官として、全面的なご指導を賜りました。深く御礼申し上げます。同センターの桑山靖弘助教には実験を行うにあたっての数多くのご助力と有益な議論を頂きました。大藤弘明教授には TEM 観察を行うにあたり、ご指導頂きました。出倉春彦講師には熱力学計算の議論及びプログラム作成に関してご指導、ご協力を頂きました。入船徹男教授、西原遊准教授、境毅講師、西真之助教、野村龍一助教、小島洋平研究員、新名亨ラボマネージャーにはセミナー等において様々なアドバイスをいただきました。深く御礼申し上げます。

本研究では愛媛大学設置の CO<sub>2</sub> レーザー加熱装置を使用いたしました。立ち上げには東北大学地球惑星物質科学科の木村友亮研究員、総合科学研究機構中性子科学センターの町田真一研究員、北海道大学地球惑星科学部門地球惑星システム科学分野の篠崎彩子助教、立正大学環境惑星学研究室の平井寿子特任教授に数多くのご支援、ご協力と貴重なアドバイスを頂きました。本研究をまとめるにあたり、岡山大学惑星物質研究所の舘野繁彦准教授、理化学研究所中島陽一特別研究員には貴重なアドバイスを頂きました。深く御礼申し上げます。出発物質の作成にあたり、JASRI 利用研究促進部門の尾原幸治研究員ならびに弘前大学理工学研究科の増野敦信准教授にご支援を頂きました。感謝申し上げます。

愛媛大学理工学研究科門林宏和氏、谷内聖氏には実験及び計算手法に関して様々なアドバイスを頂きました。また、周祐黙氏、有本岳史氏、柿澤翔氏、浅野奈津子氏、土田真愛氏には様々なご支援とアドバイスを頂きました。愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの各教官、研究員の皆様、事務、学生の皆様には温かい励ましと様々なご支援を頂きました。そのほか、本研究を進めるにあたりご支援頂いた皆様に深く御礼申し上げます。

## 参考文献

Akahama Y, Kawamura H (2004) High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: method for pressure determination in the multimegabar pressure range. *J Appl Phys* 96:3748–3751. doi: 10.1063/1.1778482

Alfe D (2005) Melting Curve of MgO from First-Principles Simulations, *Phys Rev Lett* 94–235701. doi:10.1103/PhysRevLett.94.235701

Andrault D, Petitgirard S, Lo Nigro G, Devidal JL, Veronesi G, Garbarino G, Mezouar M (2012) Solid-liquid iron partitioning in Earth's deep mantle. *Nature* 487:354–357. doi: 10.1038/nature11294.

Andrault D, Pesce G, Bouhifd MA, Bolfan-Casanova D, Hénot JM, Mezouar M (2014) Melting of subducted basalt at core-mantle boundary. *Science* 344:892–985. doi: 10.1126/science.1250466

Boukaré CE, Ricard Y, Fiquet G (2015) Thermodynamics of the MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> system up to 140 GPa: Application to crystallization of Earth's magma ocean. *J Geophys Res* 120:6085–6101.

doi: 10.1002/2015JB011929

Canup RM (2004) Simulation of a late lunar-forming impact. *Icarus* 168:433–456. doi:  
10.1016/j.icarus.2003.09.028

Chen CH, Presnall DC (1975) The system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--SiO}_2$  at pressures up to 25 kilobars. *Am Mineral* 60:398–406.

de Koker N, Stixrude L (2009) Self-consistent thermodynamic description of silicate liquids, with application to shock melting of MgO periclase and  $\text{MgSiO}_3$  perovskite. *Geophys J Int* 178: 162–179. doi: 10.1111/j.1365-246X.2009.04142.x

de Koker NP, Stixrude L, Karki BB (2009) Thermodynamics, structure, dynamics, and freezing of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  liquid at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72:1427–1441. doi: 10.1016/j.gca.2007.12.019

de Koker N, Karki BB, Stixrude LN (2013) Thermodynamics of the MgO-SiO<sub>2</sub> liquid system in Earth's lowermost mantle from first principles. *Earth Planet Sci Lett* 361:58–63.

doi:10.1061/j.epsl.2012.11.026

Du Z, Lee KKM (2014) High-pressure melting of MgO from (Mg,Fe)O solid solutions.

Geophys Res Lett 41:1–6. doi:10.1002/2014GL061954

Fiquet G, Auzende AL, Siebert J, Corgne A, Bureau H, Ozawa H, Garbarino G (2010) Melting

of peridotite to 140 gigapascals. *Science* 329:1516–1518. doi: 10.1126/science. 1192448

Hieu H, Ha N (2013) High pressure melting curves of silver, gold and copper. *AIP Advances* 3:

112125 doi:10.1063/1.4834437

Garnero EJ, Helmberger DV (1998) Further structural constraints and uncertainties of a thin

laterally ultralow-velocity layer at the base of the mantle. *J Geophys Res* 103:12495–12509.

doi: 10.1029/98JB00700

Inoue T (1994) Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system

Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-MgSiO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O up to 15 GPa. *Phys Earth Planet Inter* 85:237–263. doi:

10.1016/0031-9201(94)90116-3

Irifune T, Shinmei T, McCammon CA, Miyajima N, Rubie DC, Frost DJ (2010) Iron partitioning and density changes of pyrolite in earth's lower mantle. *Science* 327:193–195. doi: 10.1126/science.1181443

Ito E, Kubo A, Katsura T, Walter MJ (2004) Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. *Phys Earth Planet Inter* 143–144:397–406. doi: 10.1016/j.pepi.2003.09.016.

Kato T, Kumazawa M (1985) Effect of high pressure on the melting relation in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgSiO}_3$  part I. Eutectic relation up to 7 GPa. *J Phys Earth* 33:514-254. doi: 10.4294/jpe1952.33.513

Kato T, Kumazawa M (1986) Melting and phase relation in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--MgSiO}_3$  at 20 GPa under hydrous conditions. *J Geophys Res* 91:9351–9355. doi: 10.1029/JB091iB09p09351

Kimura T, Kuwayama Y, Yagi T (2014) Melting temperatures of  $\text{H}_2\text{O}$  up to 72 GPa measured in a diamond anvil cell using  $\text{CO}_2$  laser heating technique. *J Chem Phys* 140:074501. doi:



10.1063/1.4865252

Kohara S, Akola J, Morita H, Suzuya K, Weber JKR, Wilding MC, Benmore CJ (2011)

Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses. PNAS 14780–14785 doi: 10/1073/pnas.1104692108

Liebske C, and Frost DJ, (2012) Melting phase relations in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system between

16 and 26 GPa: Implications for melting in Earth's deep interior. Earth Planet Sci Lett 345-348:159–170 doi: 10.1016/j.epsl.2012.06.038

Litasov K, Ohtani E (2002) Phase relations and melt compositions in CMAS–pyrolite–H<sub>2</sub>O

system up to 25 GPa. Phys Earth Planet Inter 134:105-127. doi: 10.1016/S0031-9201(02)00152-8

Litasov KD, Ohtani E (2005) Phase relation in hydrous MORB at 18-28 GPa: Implications for

heterogeneity of the lower mantle. Phys. Earth Planet Inter. 150:239–263 doi: 10.1016/j.pepi.2004.10.010

Mao HK, Bell PM, Jephson D (1978) Steinberg, Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby  $R_1$  fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *J. Appl. Phys.* 49: 3276–3283.

Murakami M, Hirose K, Sata N, Ohishi Y (2005) Post-perovskite phase transition and mineral chemistry in the pyrolitic lowermost mantle. *Geophys Res Lett* 32:L03304. doi: 10.1029/2004GL021956

Murakami M, Ohishi Y, Hirao N, Hirose K (2012) A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature* 485:90–94. doi:10.1038/nature11004

Nomura R, Ozawa H, Tateno S, Hirose K, Hernlund J, Muto S, Ishii H, Hiraoka N (2011) Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle. *Nature* 473:199–202. doi:10.1038/nature09940

Nomura R, Hirose K, Uesugi K, Ohishi Y, Tsuchiyama A, Miyake A, Ueno Y (2014) Low core-mantle boundary temperature inferred from the solidus of pyrolite. *Science* 343: 522–525.

doi:10.1126/science.1248186

Ohtani E (1979) Melting relation of  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  up to about 200 kbar. *J. Phys. Earth* 27:189–208.

doi: 10.4294/jpe1052.27.189

Ohtani E (1987) Ultrahigh-Pressure Melting of a Model Chondritic Mantle and Pyrolite Compositions, in *High-Pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syun-iti Akimoto* (eds M. H. Manghnani and Y. Syono), American Geophysical Union, Washington, D.

C.. doi: 10.1029/GM039p0087

Ozawa H, Hirose K, Mitome M, Bando Y, Sata N, Ohishi Y (2009) Experimental study of reaction between perovskite and molten iron to 146 GPa and implications for chemically distinct buoyant layer at the top of the core. *Phys Chem Miner* 36:355–363.

doi:10.1007/s00269-008-0283-x

Pradhan GK, Fiquet G, Siebert J, Auzende AL, Morard G, Antonangeli D, Garbarino G (2015) Melting of MORB at core–mantle boundary. *Earth Planet Sci Lett* 431:247–251. doi:

10.1016/j.epsl.2015.09.034

Presnall DC, Gasparik T (1990) Melting of enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) from 10 to 16.5 GPa and the forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )–majorite ( $\text{MgSiO}_3$ ) eutectic at 16.5 GPa: implications for the origin of the mantle. *J Geophys Res* 95:15771–15777. doi: 10.1029/JB095iB10p15771

Ringwood AE (1962) A model for the upper mantle. *J Geophys Res* 67:857–867. doi: 10.1029/JZ067i002p00857

Sakai T, Ohtani E, Terasaki H, Sawada N, Kobayashi Y, Miyahara M, Nishijima M, Hirao N, Ohishi Y (2009) Fe-Mg partitioning between perovskite and ferropericlase at the lower mantle. *Am Mineral* 94:921–925. doi: 10.2138/am.2009.3123

Sinmyo R, Hirose K (2010) The Soret diffusion in laser-heated diamond-anvil cell. *Phys. Earth Planet Inter.* 180:172-178. doi: 10.1016/j.pepi.2009.10.011

Stixrude L, Lithgow-Bertelloni C (2011) Thermodynamics of mantle minerals - II. Phase equilibria. *Geophys J Int* 184:1180-1213. doi: 10.1111/j.1365-246X.2010.04780.x

Takahashi E (1986) Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *J Geophys Res* 91:9367–9382. doi: 10.1029/JB091iB09p09367

Tange Y, Kuwayama Y, Irifune T, Funakoshi K, Ohishi Y (2012) P-V-T equation of state of MgSiO<sub>3</sub> perovskite based on the MgO pressure scale: A comprehensive reference for mineralogy of the lower mantle. *J Geophys Res* 117: B06201 doi: 10.1029/2011JB008988

Tateno S, Hirose K, Ohishi Y (2014) Melting experiments on peridotite to lowermost mantle conditions. *J Geophys Res* 119:4684–4694. doi: 10.1002/2013JB010616

Taylor HCJ (1973) Melting relations in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 15 kb. *Geol Soc Am Mem* 84:1335–1348. doi: 10.1130/0016-7606(1973)84<1335:MRITSM>2.0.CO;2

Wang X, Tsuchiya T, Hase A (2015) Computational support for a pyrolytic lower mantle containing ferric iron. *Nature Geo* 8:556–559. doi: 10.1038/ngeo2458

Wen L, Helmberge DV (1998) Ultra-low velocity zones near the core–mantle boundary from broadband *PKP* precursors. *Science* 279:1701–1703. doi: 10.1126/science.279.5357.1701

Williams Q, Garnero EJ (1996) Seismic evidence for partial melt at the base of Earth's mantle.

Science 273:1528–1530. doi: 10.1126/science.273.5281.1528

Wood BJ, Rubie DC (1996) The effect of alumina on phase transformations at the 660-kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments. Science 273:1522–1524.

doi: 10.1126/science.273.5281.1522

Zerr A, Boehler R (1993) Melting of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite to 625 kilobars: Indication of a high Melting temperature in the lower mantle. Science 262:553–555. doi:

10.1126/science.262.5133.553

Zerr A, Boehler R (1994) Constraints on the melting temperature of the lower mantle from high-pressure experiments on MgO and magnesiowustite. Nature 371:506–508.

doi:10.1038/37150610

Zhang L, Fei Y (2008) Melting behavior of (Mg,Fe)O solid solutions at high pressure. Geophys

Res Lett 35: L13302. doi:10.1029/2008GL034585

Table1 Glass compositions as the starting material.

Sample number	SiO <sub>2</sub> (mol%)	MgO (mol%)	Si/Mg molar ratio
1	37.1	62.9	0.590 (3)
2	38.9	61.1	0.637(3)
3	41.1	58.9	0.698(2)
4	43	57	0.754(1)
5	45.3	54.7	0.828(1)
6	47.7	52.3	0.912(1)
7	49.1	50.9	0.965(1)

Parentheses show the standard deviations from several EDS measurements.

Table 2 Diffusion coefficient and length of the liquid in the MgO-MgSiO<sub>3</sub>.

	Pressure (GPa)	3000 K		4000 K		6000 K	
		D <sub>N</sub> <sup>a</sup>	Diffusion length <sup>b</sup> (μm)	D <sub>N</sub> <sup>a</sup>	Diffusion length <sup>b</sup> (μm)	D <sub>N</sub> <sup>a</sup>	Diffusion length <sup>b</sup> (μm)
Mg	10	5.12E-09	72	1.29E-08	114	3.26E-08	180
	30	1.91E-09	44	6.34E-09	80	2.18E-08	148
	50	8.77E-10	30	3.82E-09	62	1.66E-08	129
	70	6.05E-10	25	2.55E-09	50	1.07E-08	104
	90	1.97E-10	14	1.09E-09	33	6.93E-09	83
	110	1.27E-10	11	7.03E-10	27	4.95E-09	70
	130	4.58E-11	7	4.24E-10	21	3.54E-09	59
Si	10	1.64E-09	41	5.59E-09	75	2.10E-08	145
	30	8.64E-10	29	3.99E-09	63	1.55E-08	125
	50	4.87E-10	22	2.49E-09	50	1.23E-08	111
	70	2.74E-10	17	1.50E-09	39	8.78E-09	94
	90	1.60E-10	13	9.67E-10	31	6.71E-09	82
	110	7.85E-11	9	6.24E-10	25	4.79E-09	69
	130	3.26E-11	6	4.02E-10	20	3.67E-09	61
O	10	2.84E-09	53	1.07E-08	103	3.40E-08	184
	30	1.50E-09	39	5.63E-09	75	2.19E-08	148
	50	8.13E-10	29	3.51E-09	59	1.79E-08	134
	70	4.13E-10	20	2.34E-09	48	1.20E-08	109
	90	2.33E-10	15	1.41E-09	38	8.55E-09	92
	110	1.18E-10	11	7.94E-10	28	6.54E-09	81
	130	5.44E-11	7	4.95E-10	22	4.22E-09	65

<sup>a</sup> Self-diffusion coefficient of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> liquid.

<sup>b</sup> Diffusion length in 1 second



Table3 Power-Temperature relation of the preliminary experiment at 35 GPa.

Power (W)	Temperature (K)
9.6	2500
10.0	2500
10.6	2700
11.0	2500
11.6	2700
12.0	2700
12.6	2800
13.0	2800
13.6	2700
14.0	2800
14.6	2800
15.0	2800
15.6	2800
16.0	2700
16.6	2700
17.0	2800
17.6	2800
18.0	2800
18.6	2700
19.0	2800
19.6	2800
20.0	4200

Table 4 Experimental conditions, liquidus phases and melt compositions

Run	Pressure (GPa)	Maximum temperature (K)	Corrected Temperature (K)	Starting composition Si/Mg molar ratio	Liquidus phase	Melt composition Si/Mg molar ratio	Thermal insulator
#1	33	3050	3050	0.83	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	none
#2	35	5600	3900	0.76	MgO	— <sup>c</sup>	none
#3	35	5050	3950	0.83	MgSiO <sub>3</sub>	— <sup>c</sup>	none
#4	35	— <sup>a</sup>	— <sup>a</sup>	0.91	MgSiO <sub>3</sub>	0.766(6)	none
#5	35	4350	3650	0.69	MgO	0.757(25)	none
#6	35	5200	4050	0.83	MgSiO <sub>3</sub>	0.754(6)	Ar
#7	35	— <sup>a</sup>	— <sup>a</sup>	0.76	MgO	— <sup>c</sup>	Ar
#8	45	— <sup>a</sup>	— <sup>a</sup>	0.76	MgSiO <sub>3</sub>	0.661(34)	Ar
#9	56	3500	3500	0.64	MgO	— <sup>d</sup>	Ar
#10	46	2600	2600	0.64	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	Ar
#11	59	— <sup>a</sup>	— <sup>a</sup>	0.59	MgO	— <sup>d</sup>	Ar
#12	61	5150	5150	0.69	MgSiO <sub>3</sub>	— <sup>d</sup>	Ar
#13	69	3950	3950	0.69	MgSiO <sub>3</sub>	0.653(28)	Ar
#14	70	4250	4250	0.64	MgO	— <sup>d</sup>	Ar
#15	68	3150	3150	0.64	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	Ar
#16	127	5100	5100	0.64	— <sup>b</sup>	— <sup>b</sup>	Ar
#17	115	5550	5550	0.64	MgO	— <sup>d</sup>	Ar

<sup>a</sup> Temperature was not measured because heating duration was too short.

<sup>b</sup> Samples were not melted.

<sup>c</sup> A sample was lost before measurement of a melt composition.

<sup>d</sup> The melt composition was not measured because melt pocket was too small.

Table 5 Experimental conditions in run# 16 and 17.

	run# 16	run# 17
Starting composition	0.64 Si/Mg molar ratio	0.64 Si/Mg molar ratio
Sample thickness	30 $\mu\text{m}$	15 $\mu\text{m}$
Pressure	114 GPa	100 GPa
Power	170 W	170 W
Temperature	5100 K	5550 K

Table 6 Thermodynamic properties of MgO and MgSiO<sub>3</sub> liquids

	MgO liquid	MgSiO <sub>3</sub> liquid
T <sub>0</sub> [K]	3000	1773
V <sub>0</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	16.46	37.2
K <sub>0</sub> [GPa]	34	27.3
K'	4.5	5.7
γ <sub>0</sub>	0.96	0.6
γ'	-0.37	-1.24
C <sub>v</sub> [kJ/K/mol]	56 × 10 <sup>-3</sup>	173 × 10 <sup>-4</sup>
S <sub>0</sub> [kJ/K/mol]	173.5 × 10 <sup>-3</sup>	333 × 10 <sup>-4</sup>
F <sub>0</sub> [kJ/mol]	-852.49	-1716.03

Table 7 Thermodynamic properties of periclase and MgSiO<sub>3</sub> bridgmanite

	Periclase	MgSiO <sub>3</sub> bridgmanite
T <sub>0</sub> [K]	300	300
V <sub>0</sub> [cm <sup>3</sup> /mol]	11.24	24.45
K [GPa]	164	251
K prime	3.9	4.1
γ <sub>0</sub>	1.36	1.57
q	1.7	1.1
θ <sub>0</sub> [K]	767	905
F <sub>0</sub> [kJ/mol]	-569	-1368

Table 8 Magules interaction parameters at the experimental point

P (GPa)	$W_{\text{MgO-MgSiO}_3}$	W error
16	-25.499	6.448
20	-27.001	6.597
23	-26.174	6.838
24	-30.420	6.715
26	-33.075	6.756
35	-21.448	5.577
51	-42.912	8.079
70	-39.040	10.415

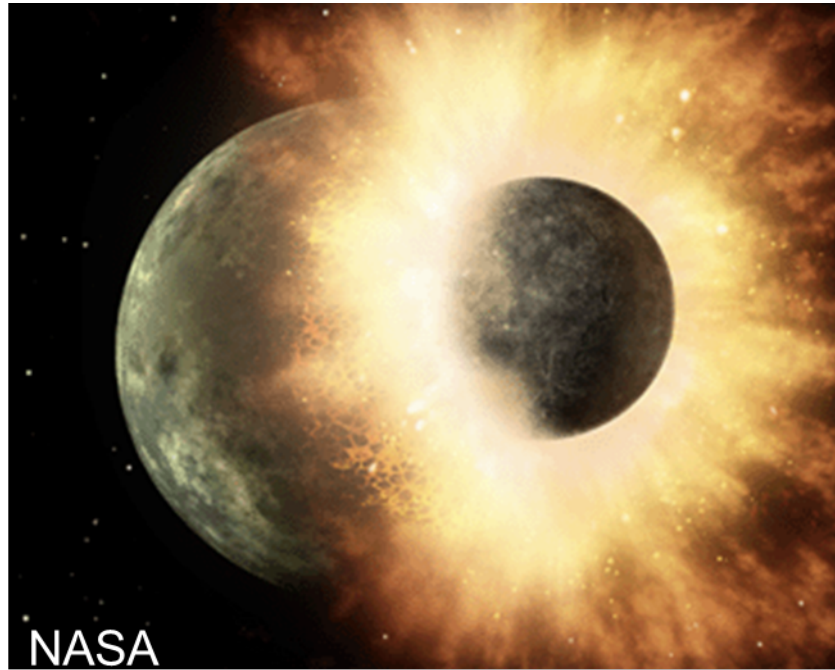


Fig.1 Moon-forming giant impact (NASA)

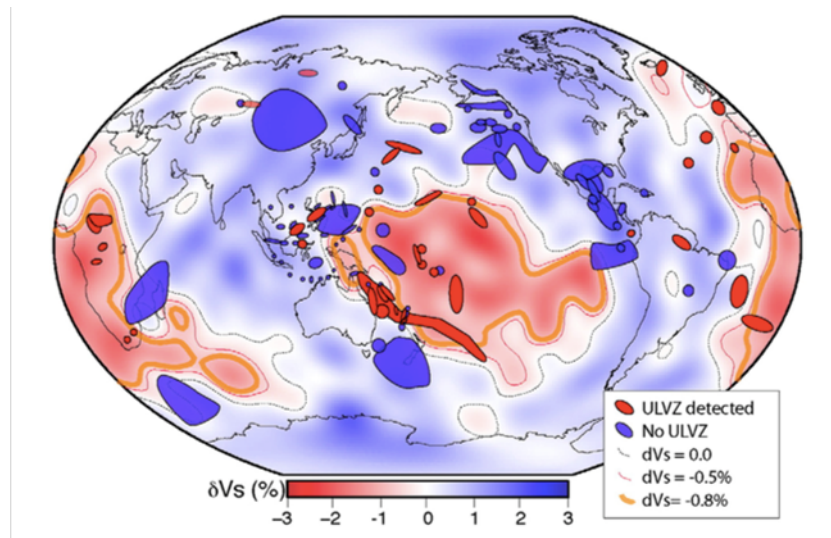


Fig.2 Seismic anomalies just above the core-mantle boundary  
(McNamara et al. 2010)





Fig.3 Multi-anvil apparatus at Ehime University (ORANGE-3000)

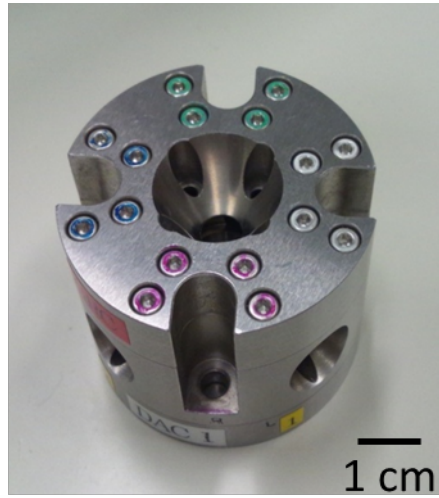


Fig. 4 Diamond anvil cell (symmetric type)

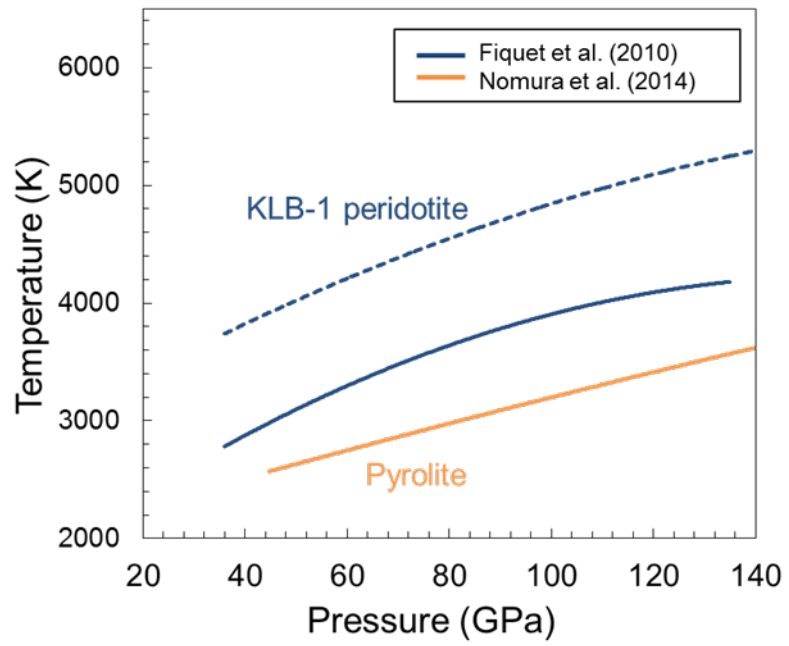
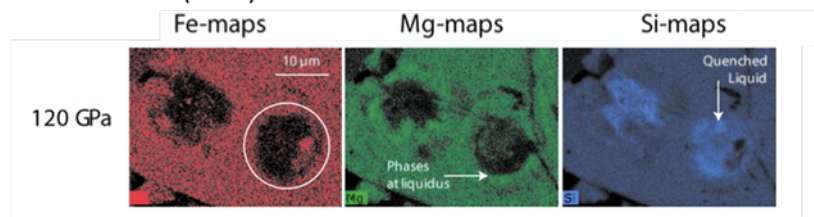


Fig. 5 Melting curve of the pyrolitic composition determined by previous experiments (Fiquet et al. 2010; Nomura et al. 2014). Solid and dashed lines show solidus and liquidus, respectively.

Andrault et al. (2014)



Phardhan et al. (2015)

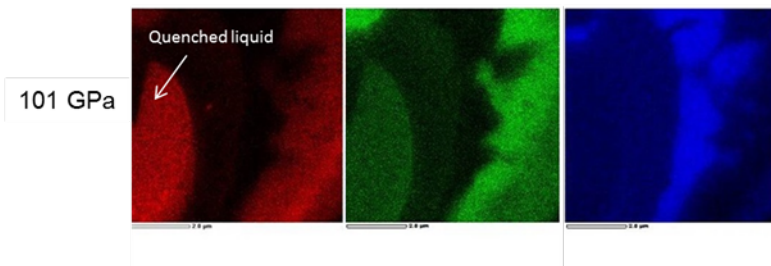


Fig.6 Elemental maps of the recovered sample obtained by the previous studies (Andrault et al. 2014; Phardhan et al. 2015). The starting material was MORB.

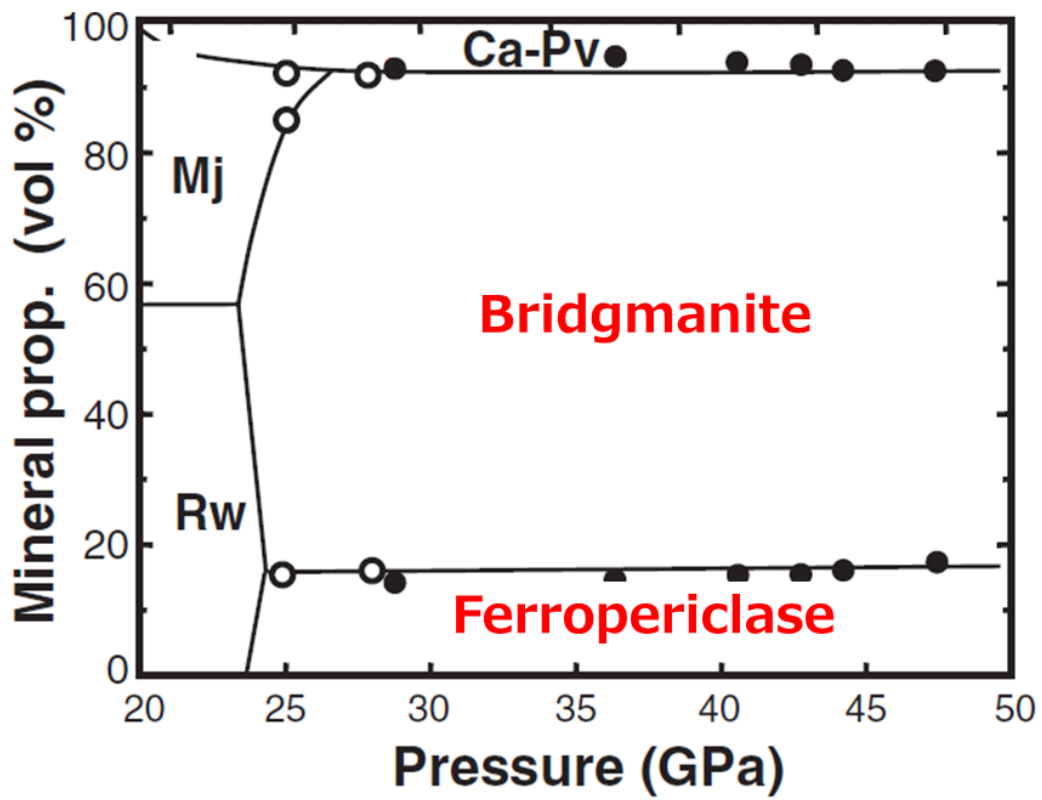


Fig.7 Proportion of mineral phases in pyrolite with pressure (Irifune et al. 2010).

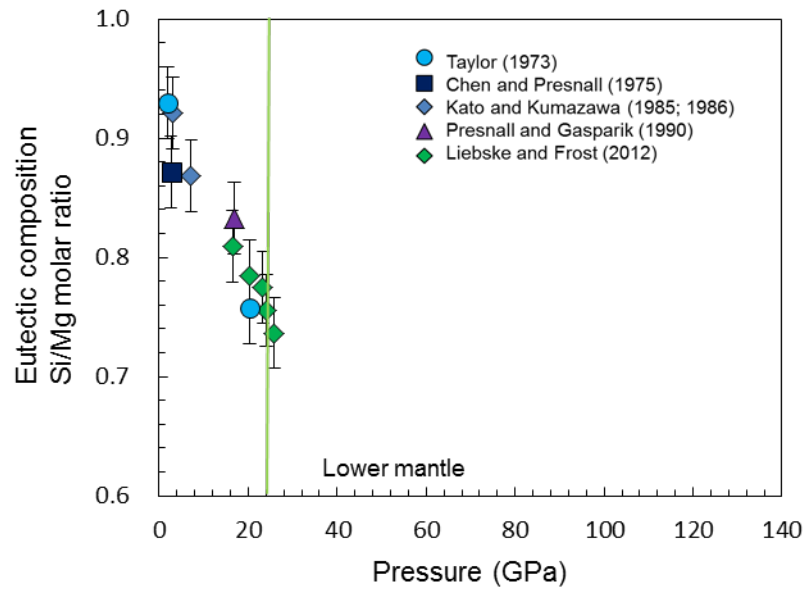


Fig.8 Pressure dependence of the eutectic composition in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system determined by previous studies (Taylor 1973; Chen and Presnall 1975; Kato and Kumazawa 1985;1986; Presnall and Gasparik 1990; Liebske and Frost 2012). Green line shows the boundary between the upper and the lower mantle.

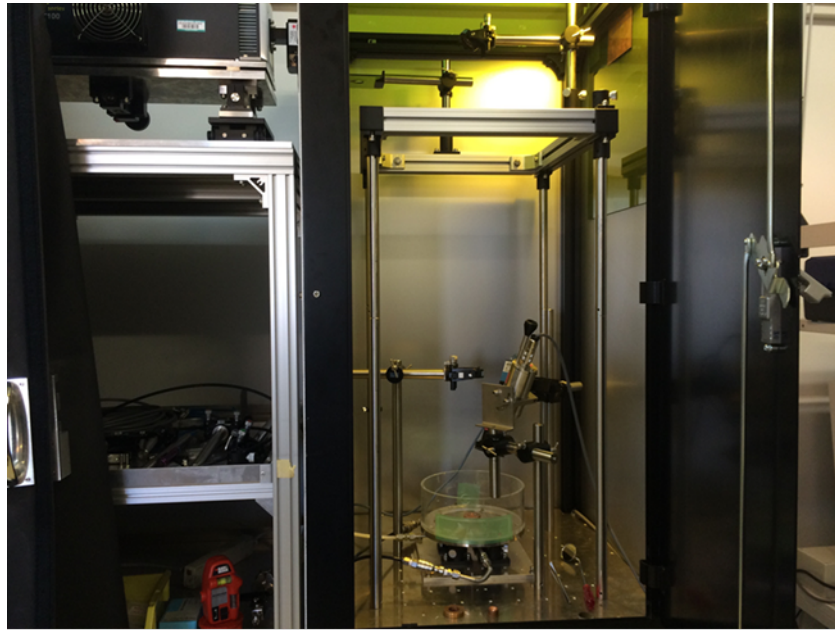


Fig.9 Containerless processing installed at Spring8.

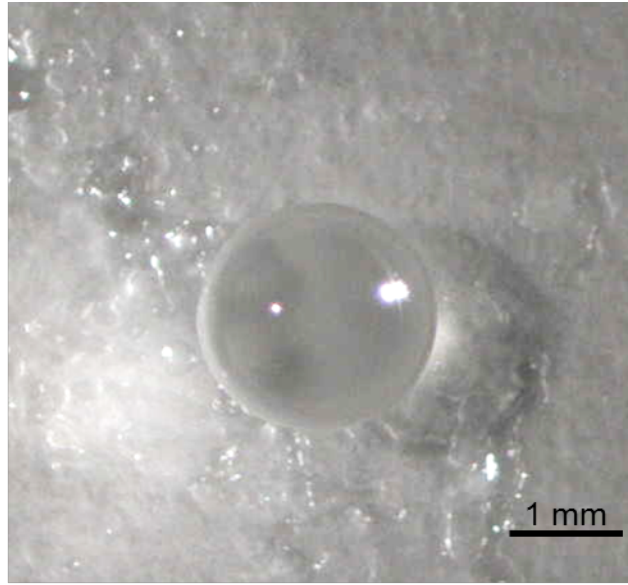


Fig. 10 A glass synthesized using the containerless processing.



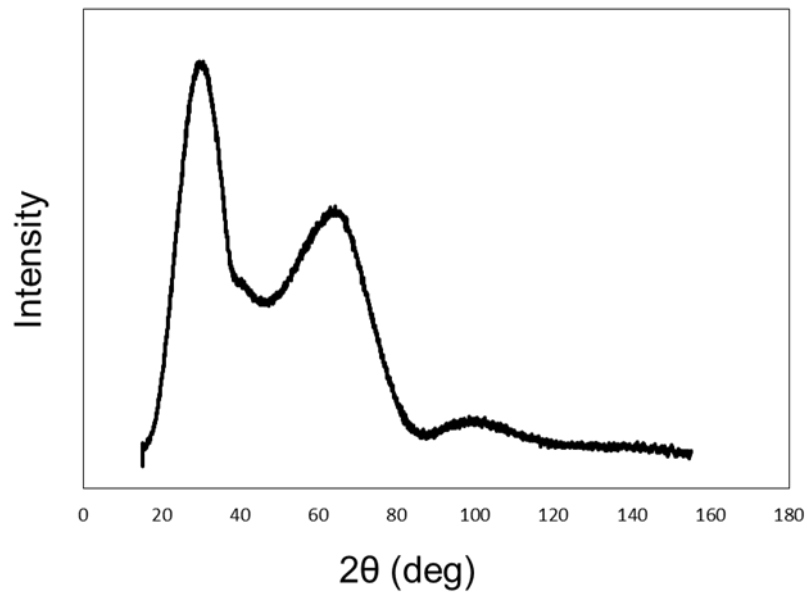


Fig.11 XRD pattern of the glass.



Fig.12 A loading system for liquid Ar into the DAC under low temperature.

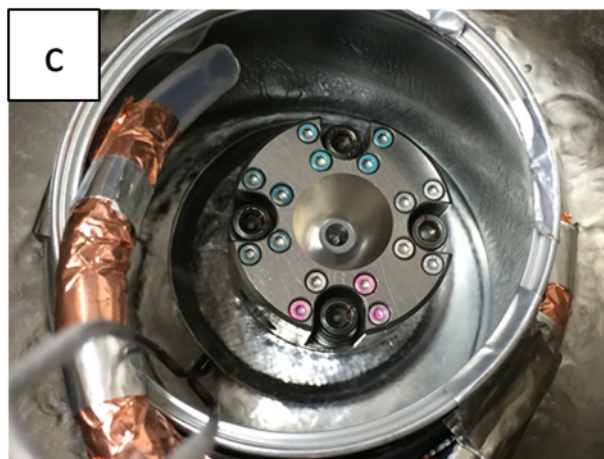
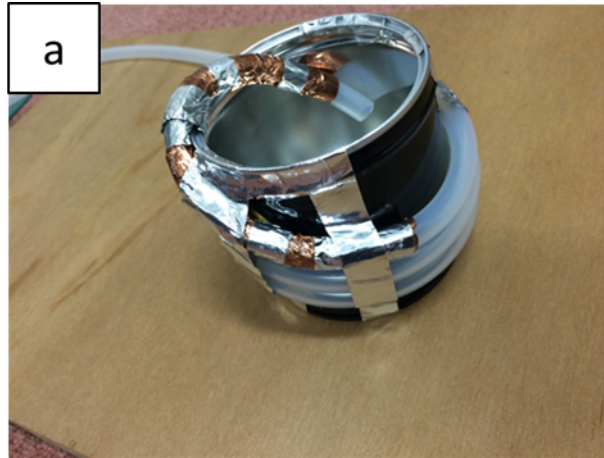


Fig.13 Loading systems for liquid Ar into the DAC under low temperature.

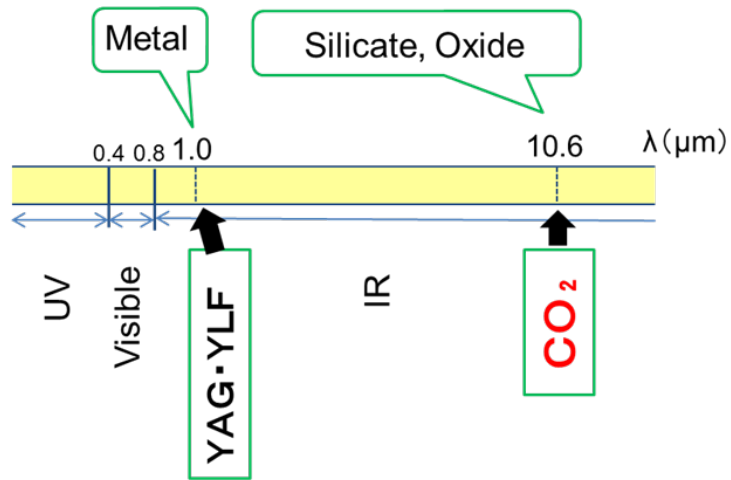


Fig. 14 Laser type for DAC experiments and absorption wavelength of materials.

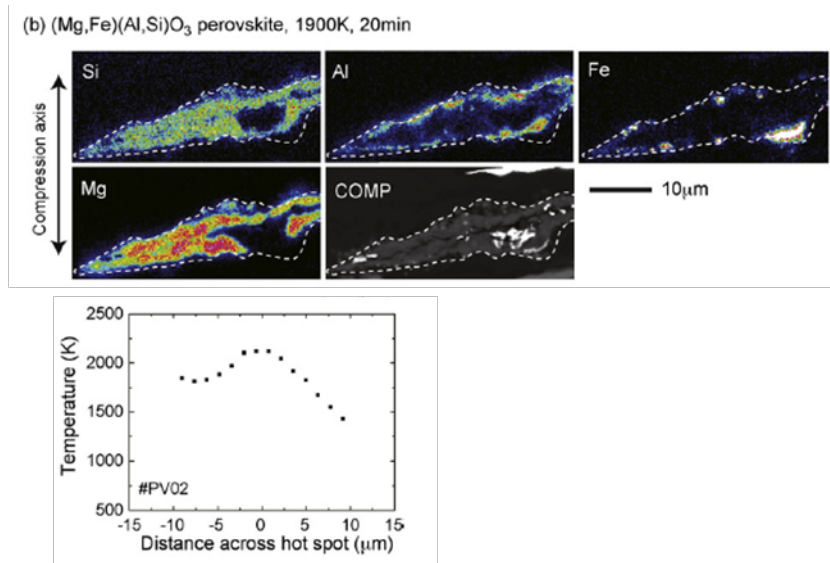


Fig.15 Elemental maps and temperature profile. (Sinmyo et al. 2010)

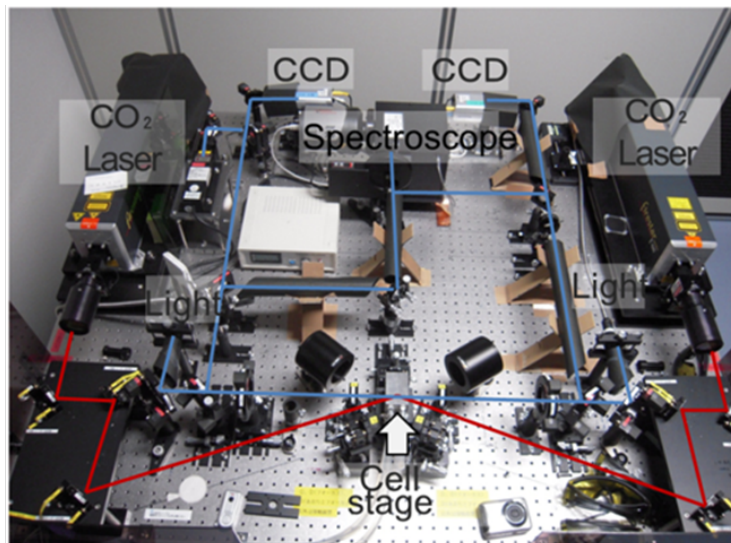


Fig. 16 The double-sided CO<sub>2</sub> laser heating system in Geodynamics Research Center at Ehime University.

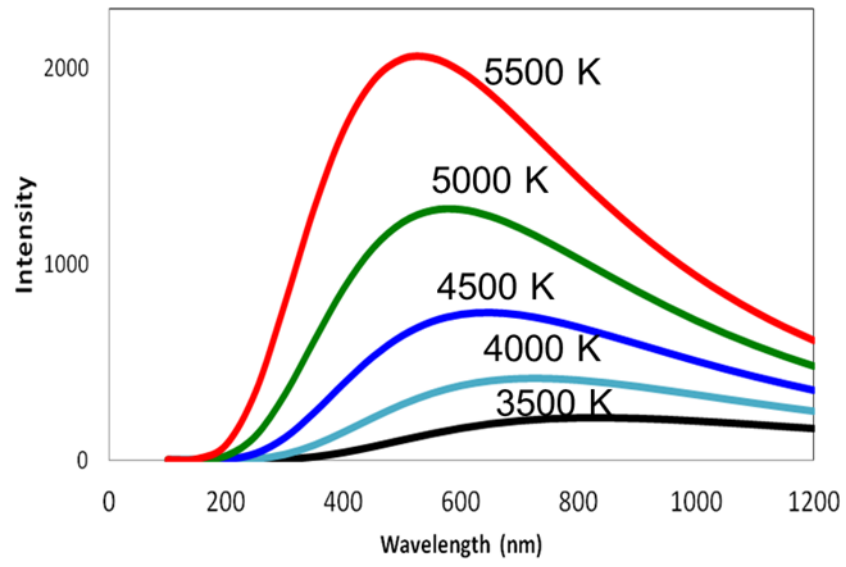


Fig. 17 Brack-body radiation

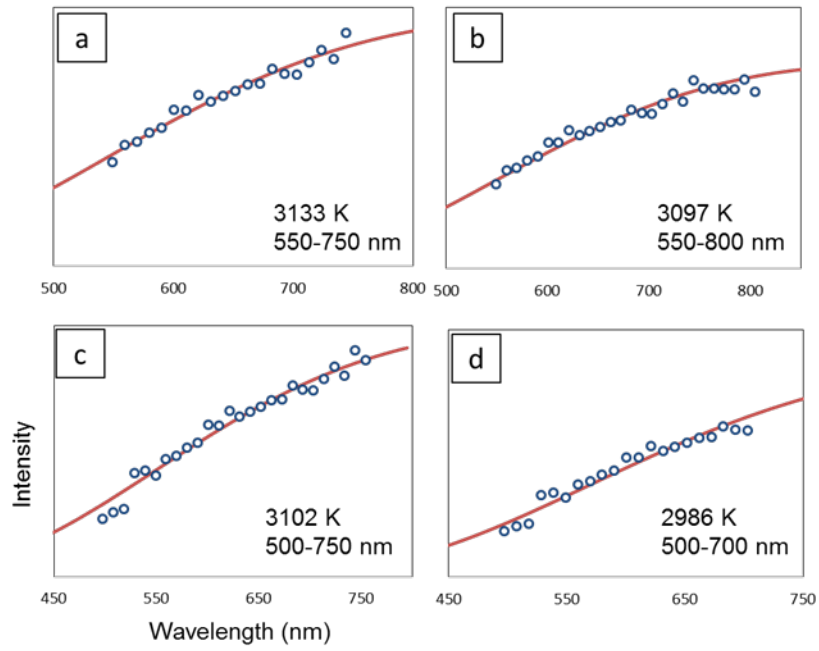


Fig. 18 Typical example of the thermal emission spectrum. The circles and curve represent the radiation data and curve fitted for the Plank formula, respectively.



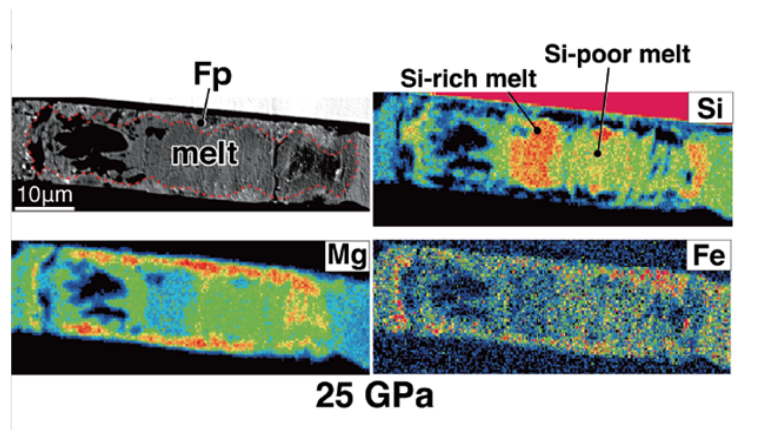


Fig.19 Elemental maps and BSE of the recovered sample, which the starting material was olivine. The sample was heated above solidus at 25 GPa. Heating duration is 10 second (Nomura et al. 2011).

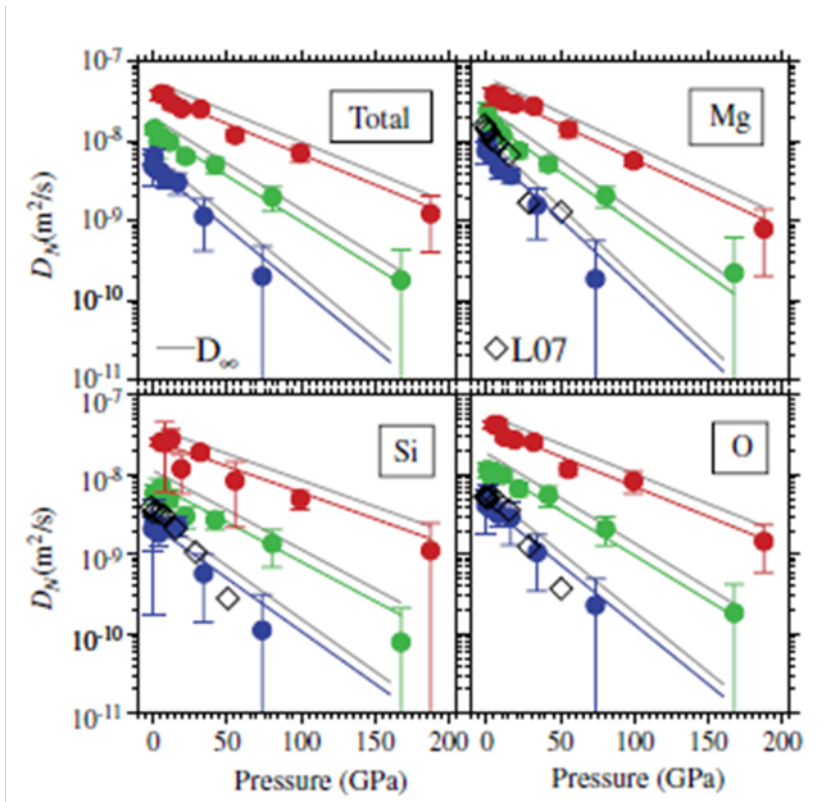


Fig.20 Self-diffusion coefficient ( $D_N$ ) of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  liquid (de Koker et al. 2009). Colors show the temperature condition (blue: 3000 K, green: 4000 K, red: 6000K).

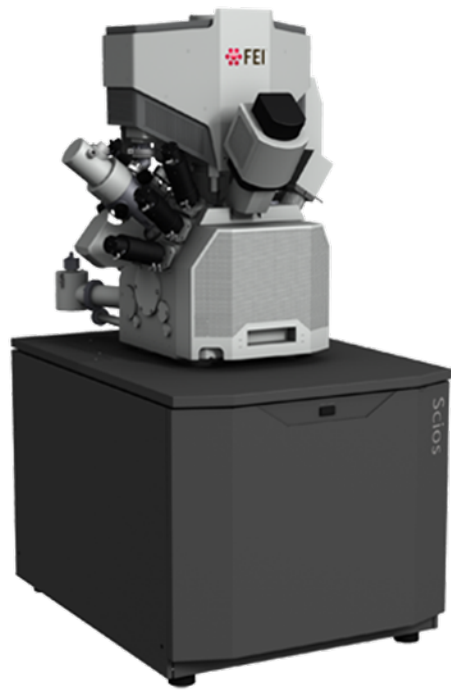


Fig.21 FIB (FEI Scios) installed at the Ehime University, Geodynamics Research Center.



Fig. 22 FE-SEM ( JEOL JSM-7000F) in the Geodynamics Research Center, Ehime University.

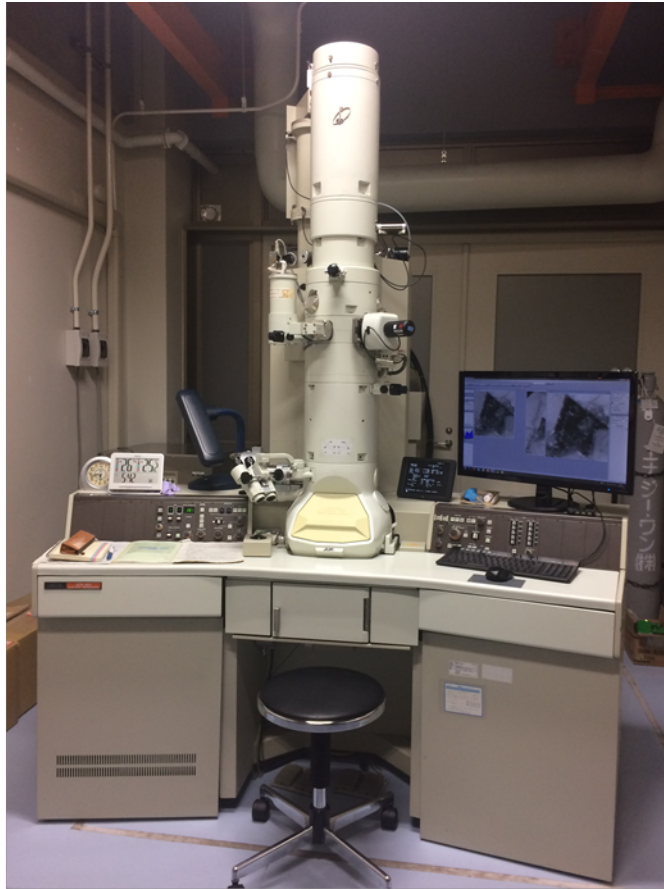


Fig. 23 TEM (JEOL JEM-2010) in the Geodynamics Research Center, Ehime University.

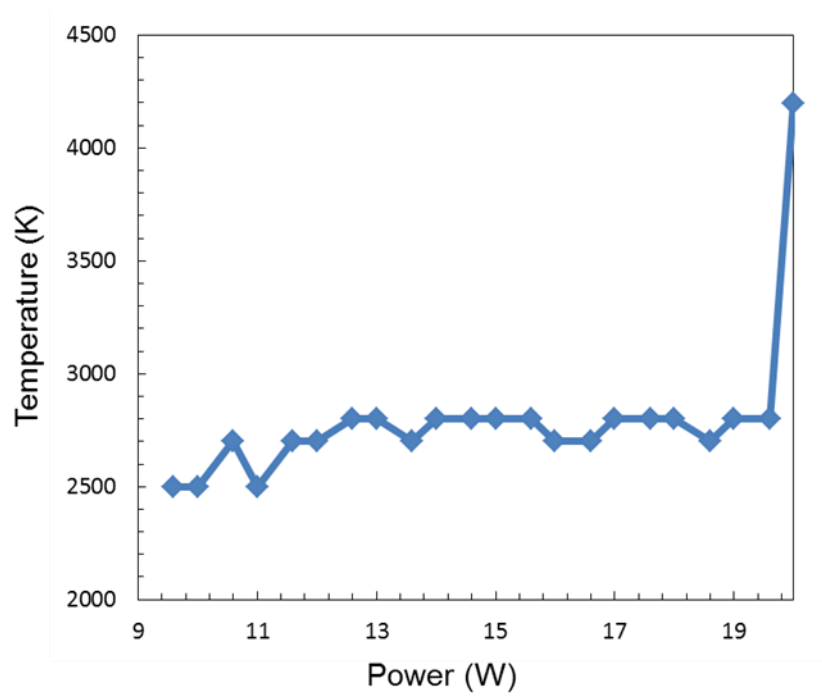


Fig.24 Power-Temperature relation of the preliminary experiment at 35 GPa. Sample was forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ).

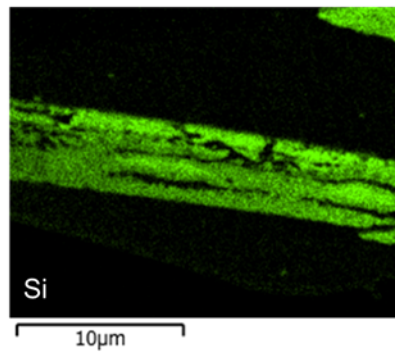
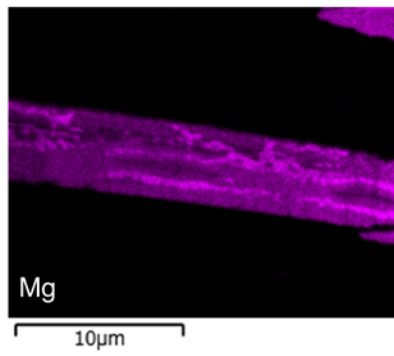
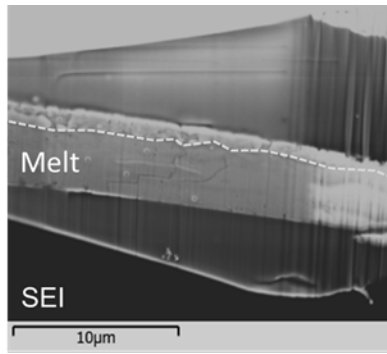


Fig. 25 Secondary electron image (SEI) and elemental maps of the recovered sample at the preliminary experiment.

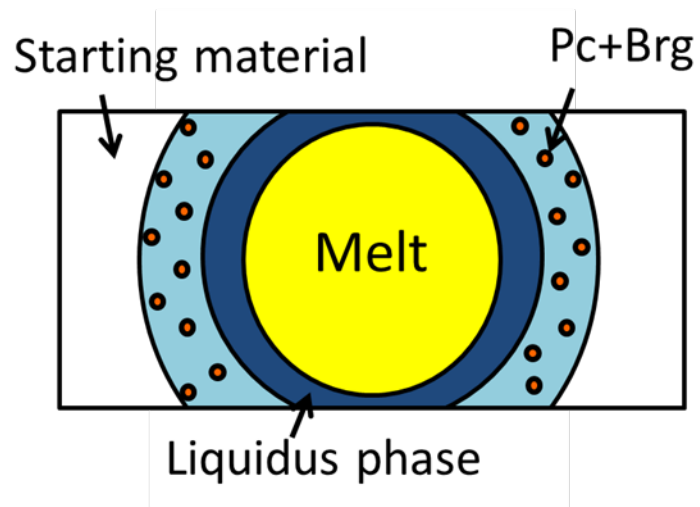


Fig.26 Schematic melting sample image in the ideal system.  
Abbreviations: Pc-periclase, Brg-bridgmanite.



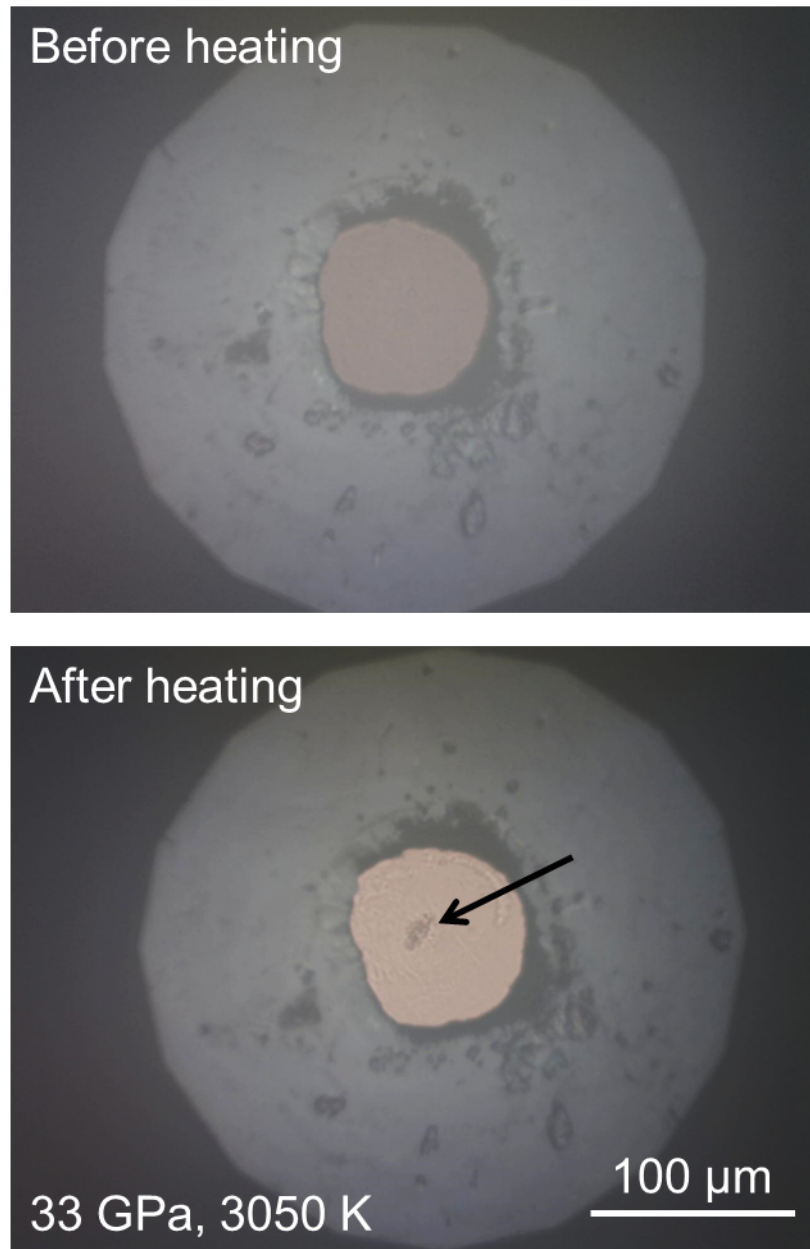


Fig. 27 Optical images of the sample before and after heating (run# 1). An arrow shows the center of the heating spot.

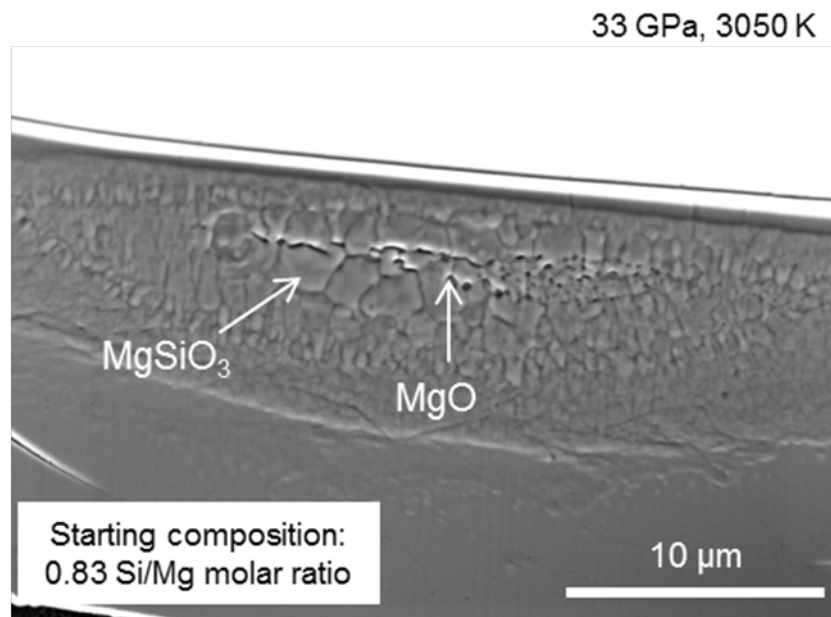


Fig.28 SEI of the recovered sample at 33 GPa, 3050 K (run# 1).

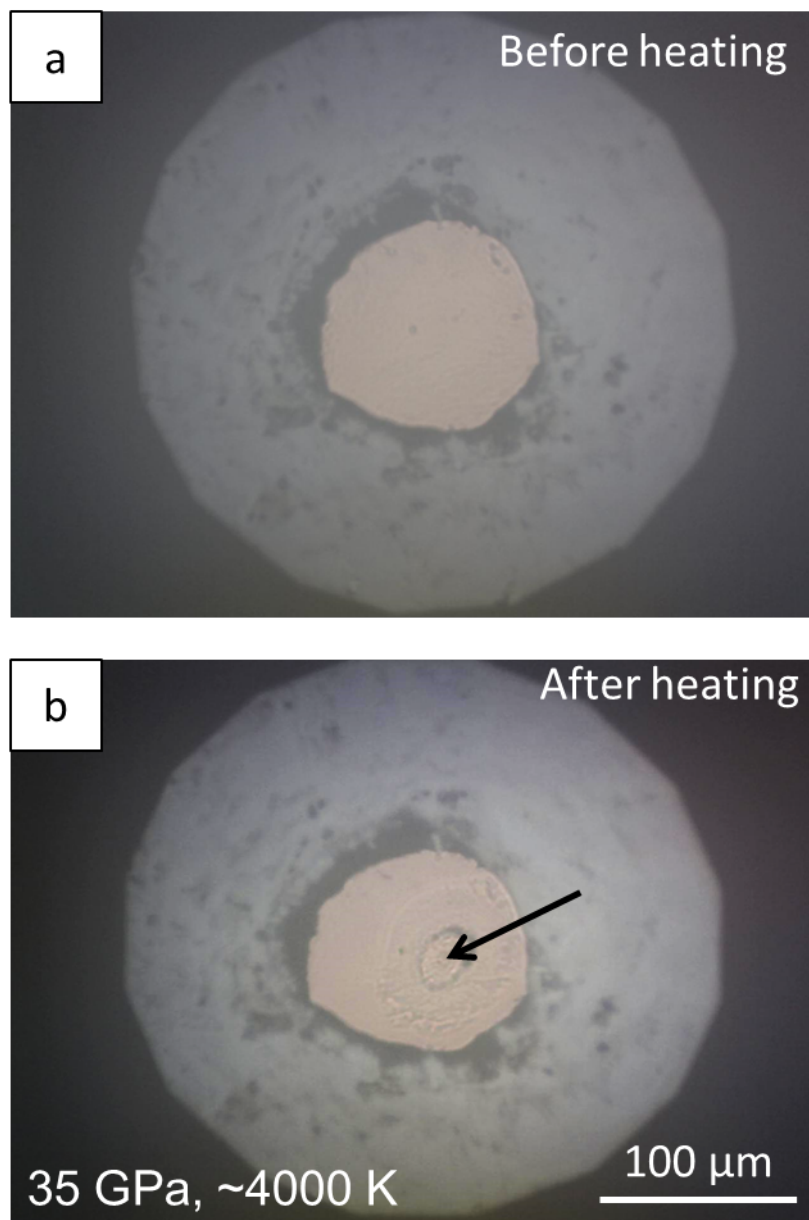


Fig.29 Optical images of the sample before and after heating (run# 2). An arrow shows the center of the heating spot.

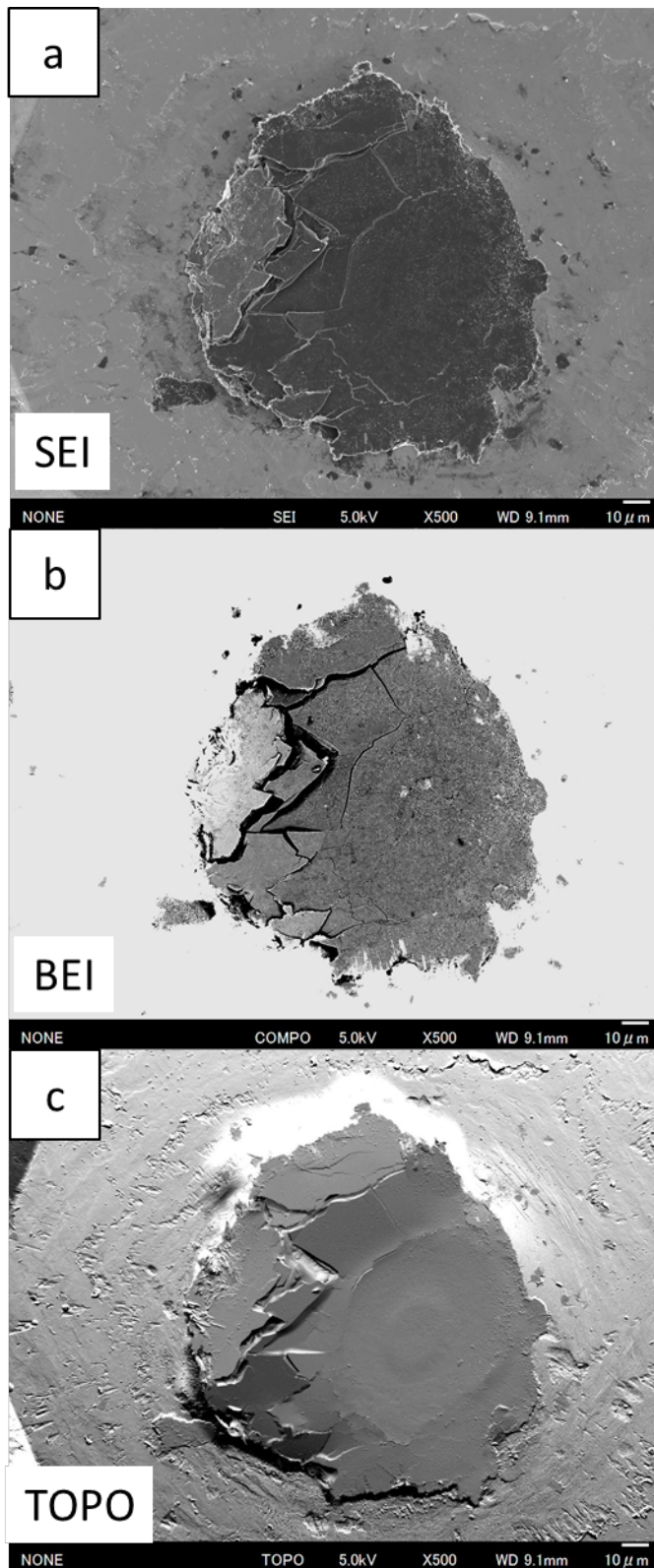


Fig.30 SEM images of the recovered sample surface (run# 2).  
(a) SEI (b)BSE (c)TOPO image.

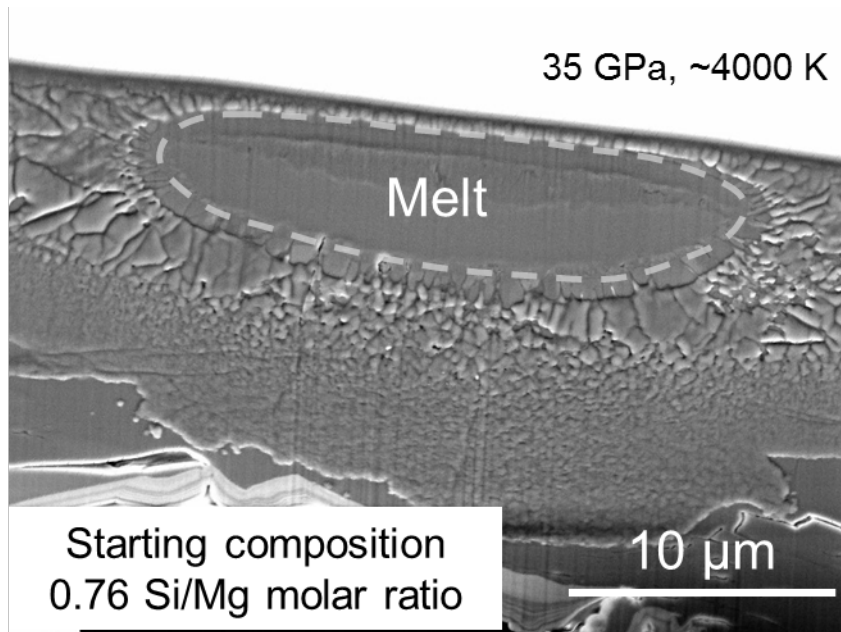


Fig. 31 SEI of the recovered sample cross section at the center of the heating spot (run# 2).

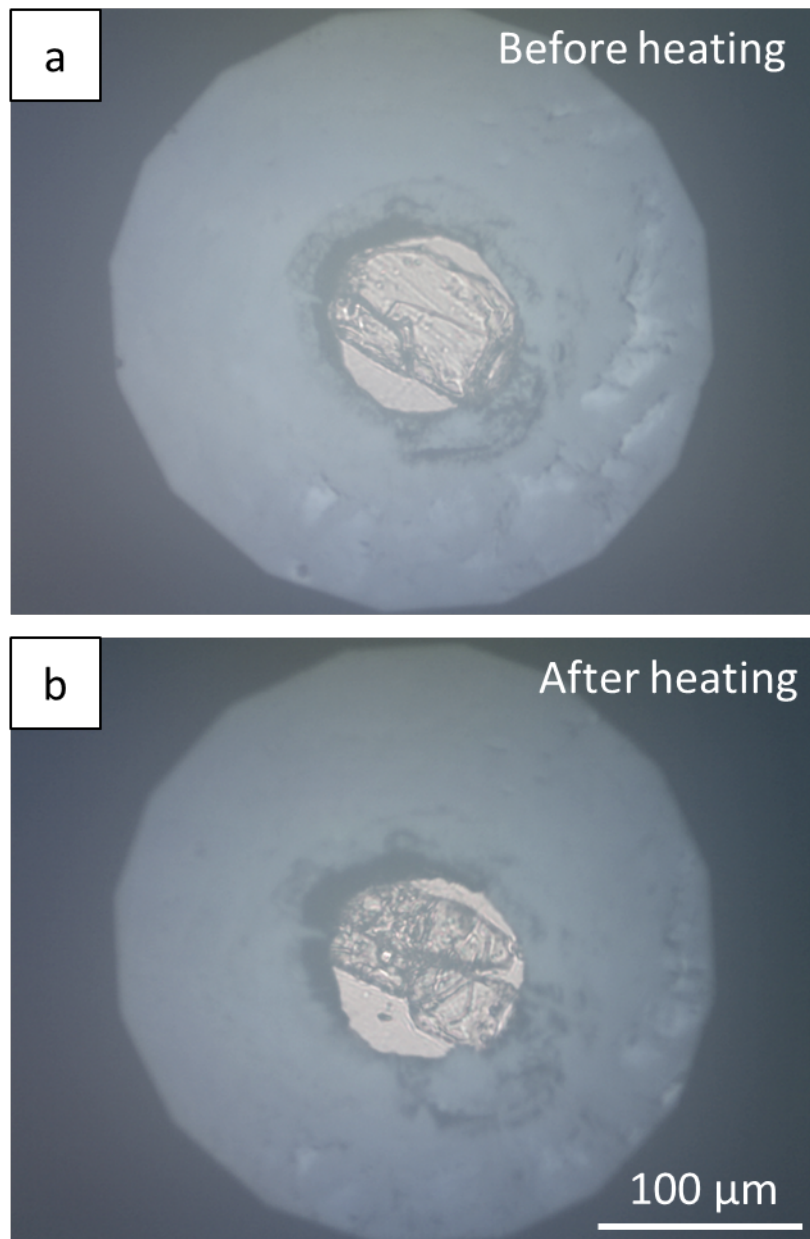


Fig. 32 Optical images of the sample before and after heating (run#6).

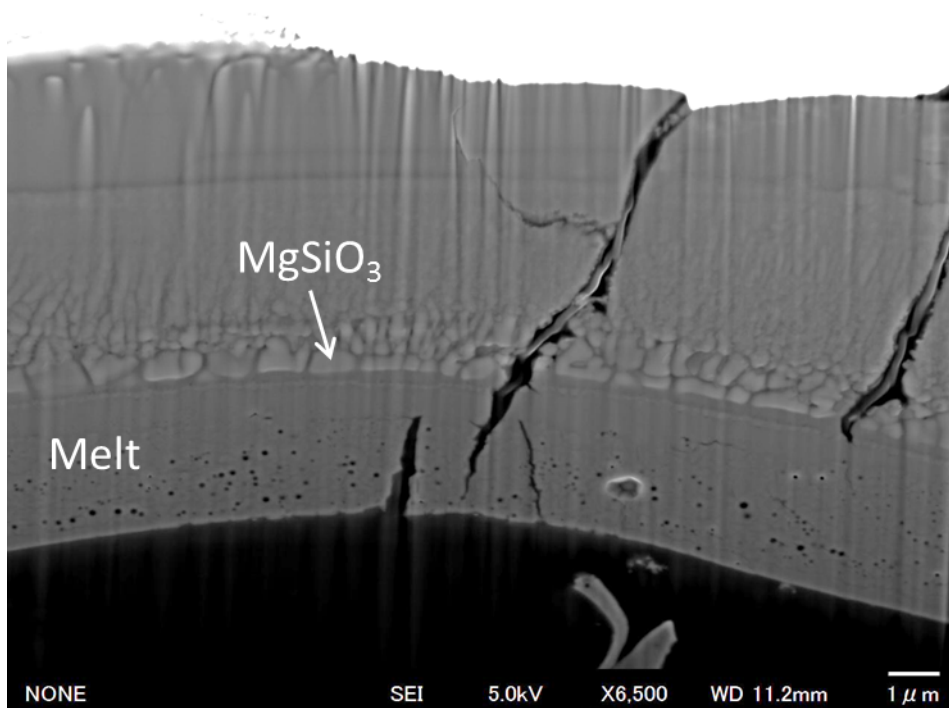


Fig.33 SEI of the recovered sample cross section at the center of the heating spot (run# 6).

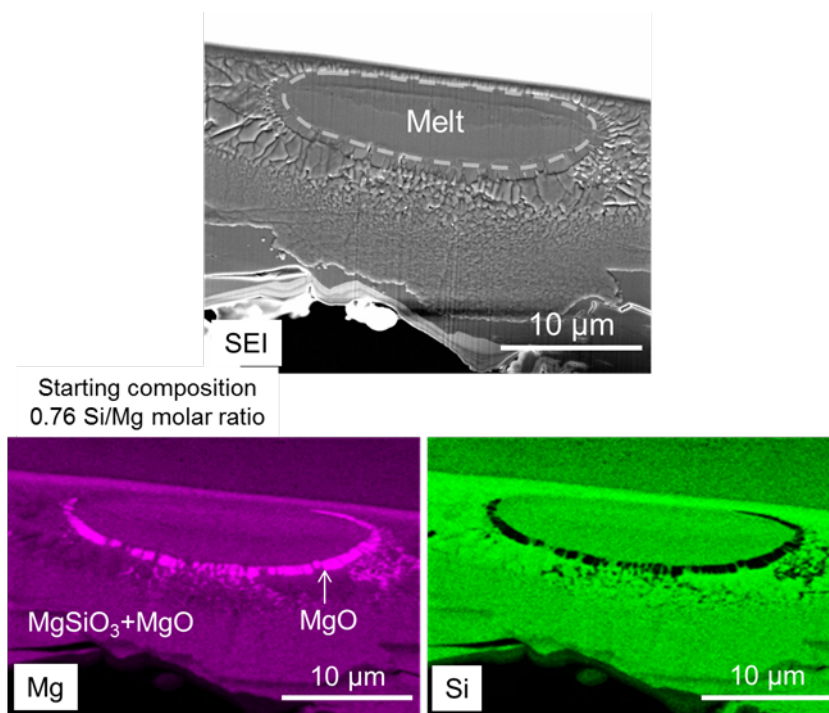


Fig.34 SEI and elemental maps (Mg,Si) of the recovered sample in run# 2.



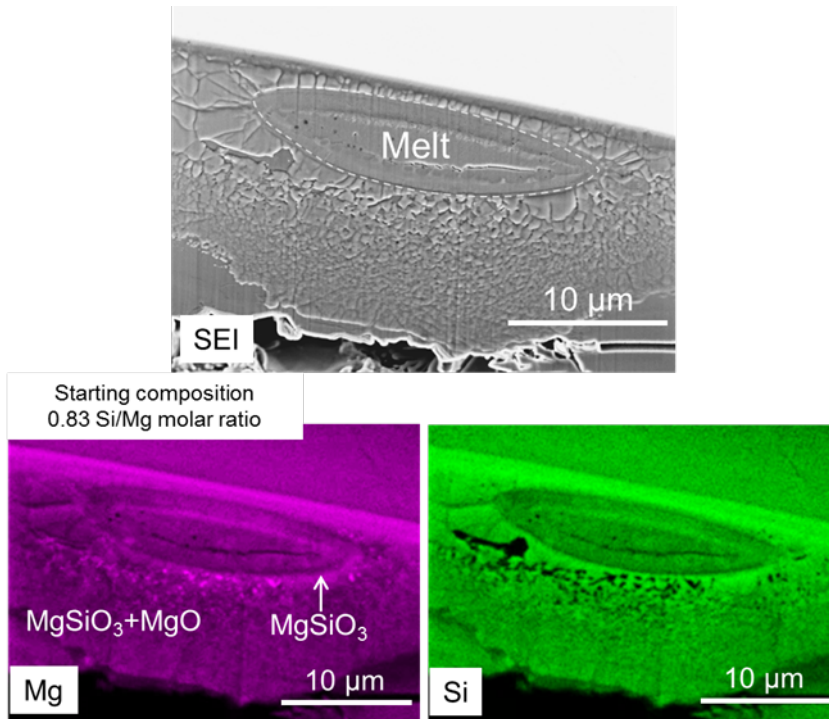


Fig.35 SEI and elemental maps (Mg,Si) of the recovered sample in run# 3.

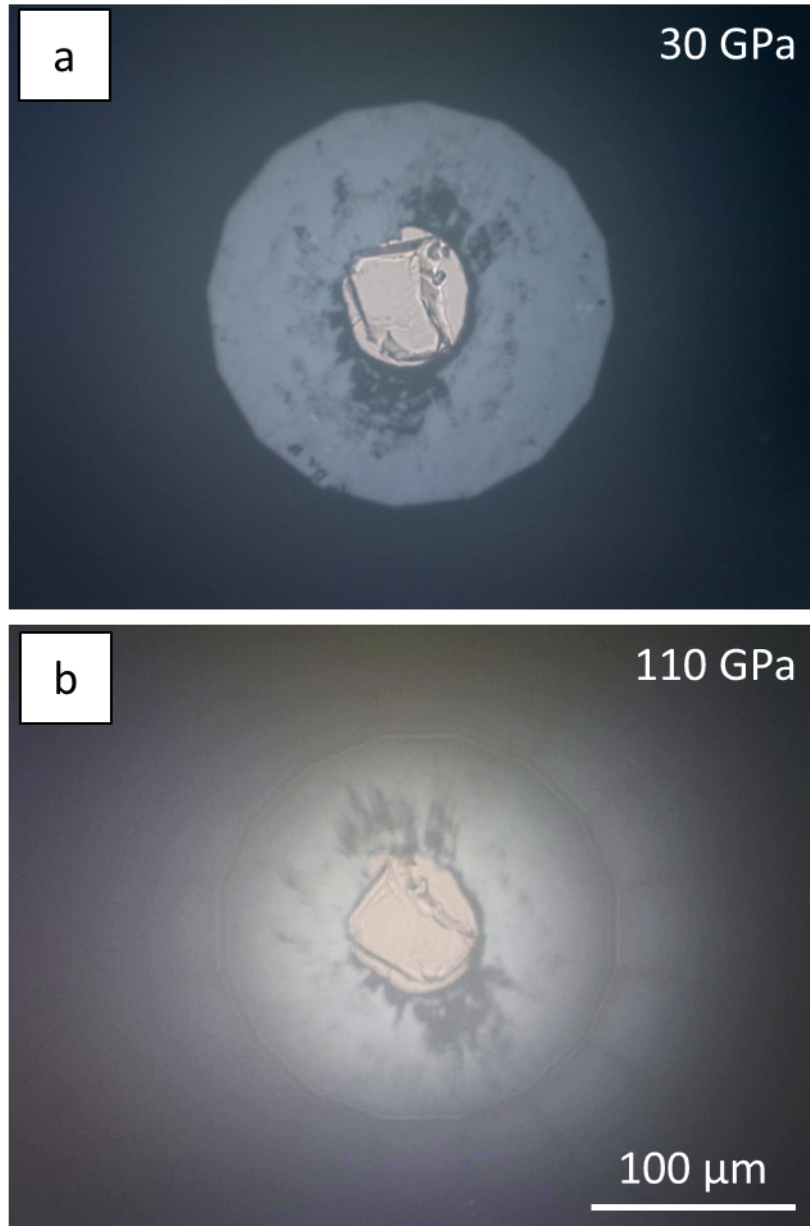


Fig.36 Optical images of the sample at 30 and 110 GPa before heating (run# 16).

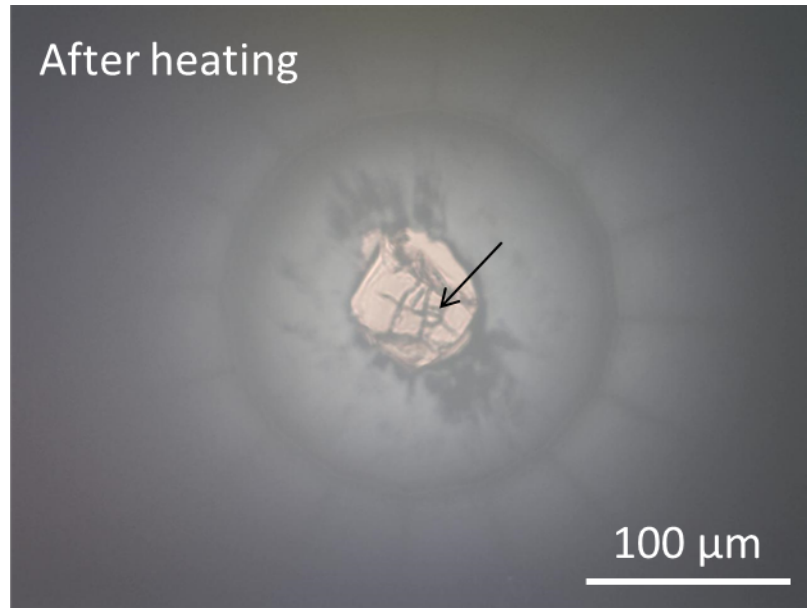


Fig.37 Optical images of the sample after heating (run# 16). An arrow shows the center of the heating spot.

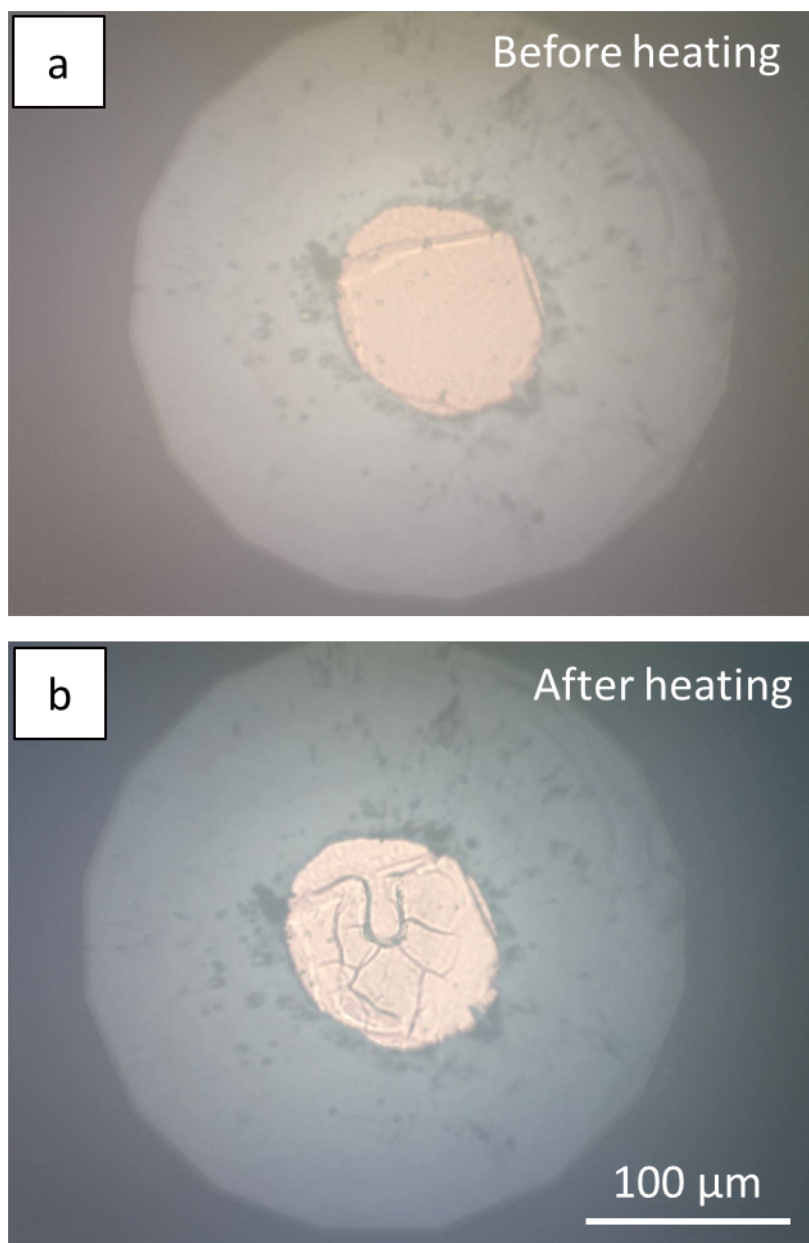


Fig.38 Optical images of the sample at 51 GPa before and after heating (run# 11).

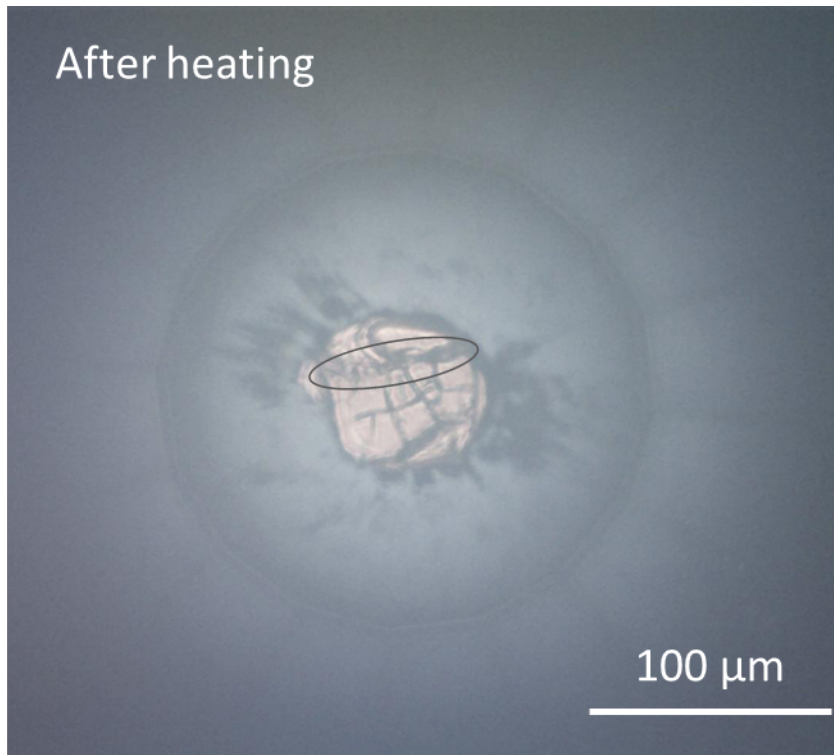


Fig.39 Optical images of the sample after reheating (run# 16). A circle shows the heating spot.

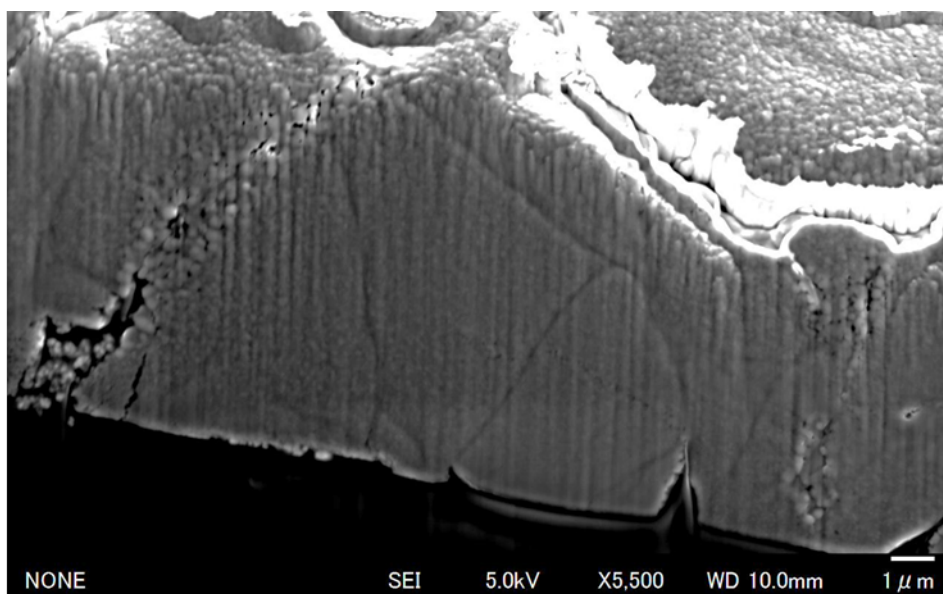


Fig.40 SEI of the recovered sample cross section at the center of the heating spot (run# 16).

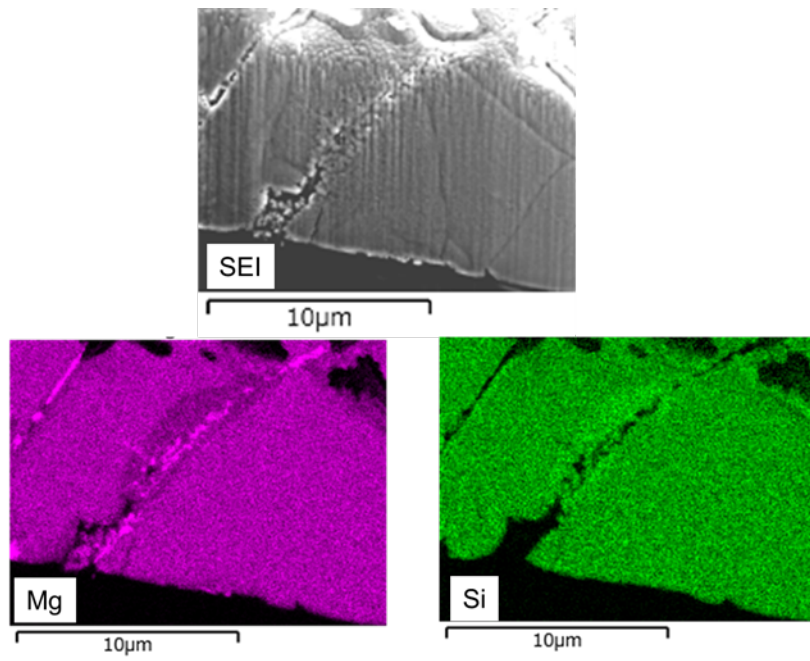


Fig.41 SEI and elemental maps of the recovered sample cross section in run# 16.

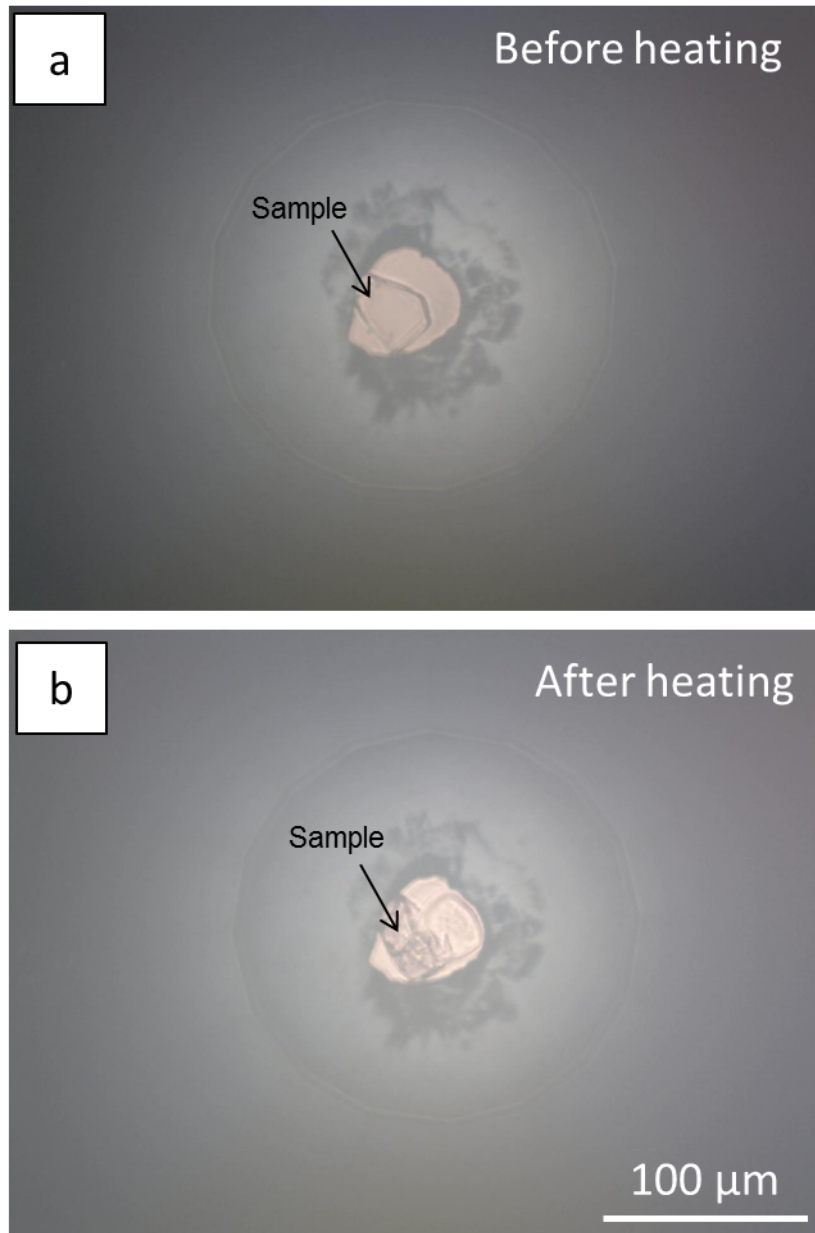


Fig.42 Optical images of the sample at 100 GPa before and after heating (run# 17).



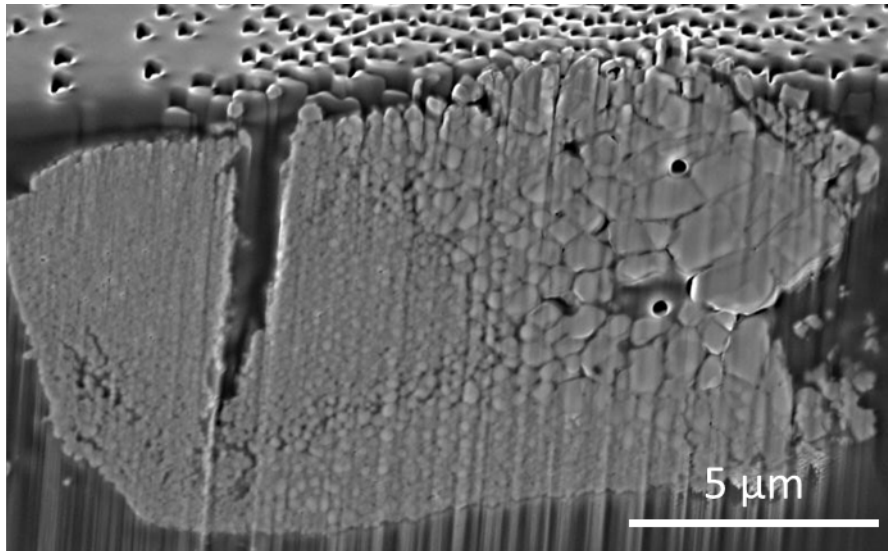


Fig.43 SEI of the recovered sample cross section (run# 17). Right side is the hottest part.

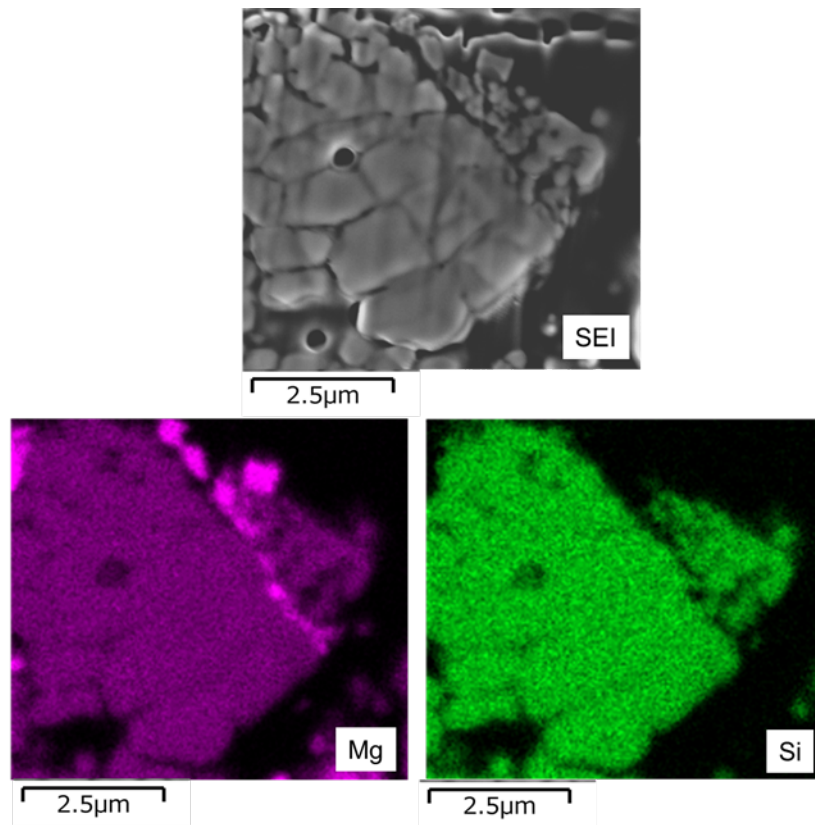


Fig.44 SEI and elemental maps of the recovered sample cross section in run# 17.

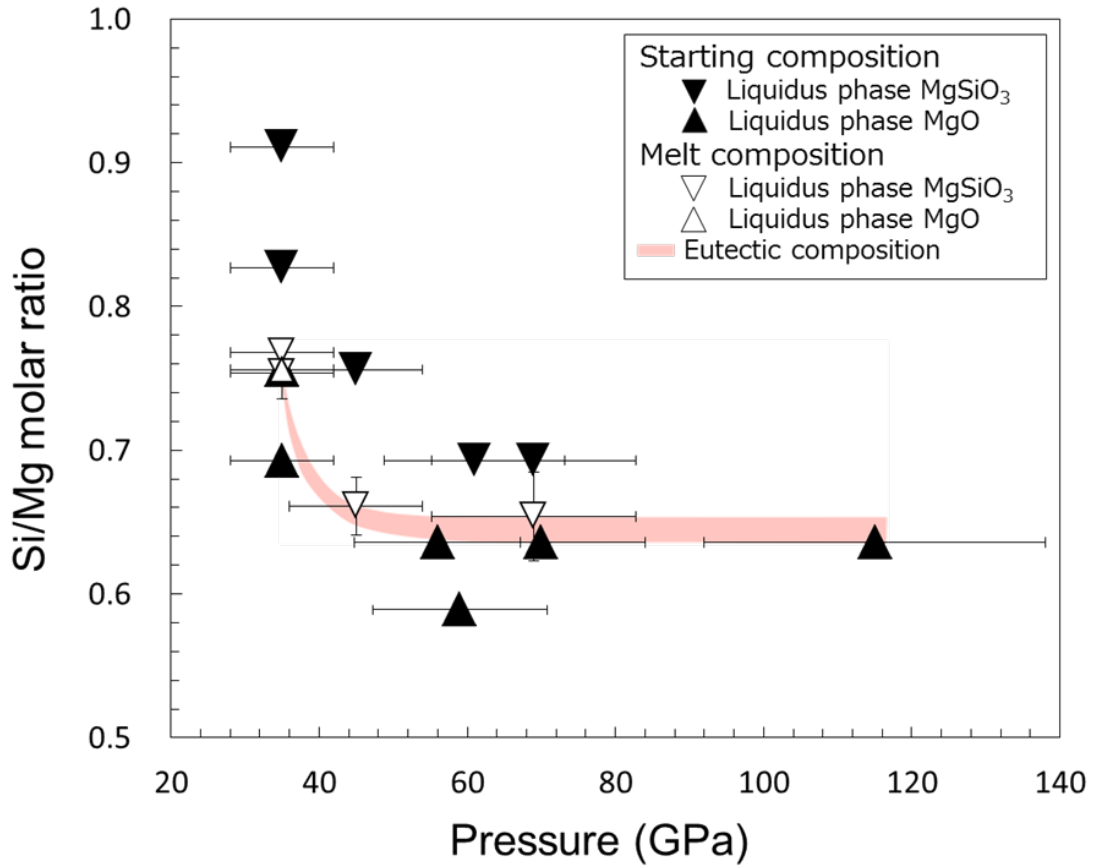


Fig.45 The eutectic composition in the system MgO-MgSiO<sub>3</sub> as a function of pressure. The solid triangles and inverse triangles show MgO and MgSiO<sub>3</sub>-as the liquidus phase, respectively, for each starting composition. Open symbols show the melt composition. The pink area shows the eutectic composition range determined by the change of the liquidus phase and the melt composition measurement. The pressure uncertainties was shown by the error bar

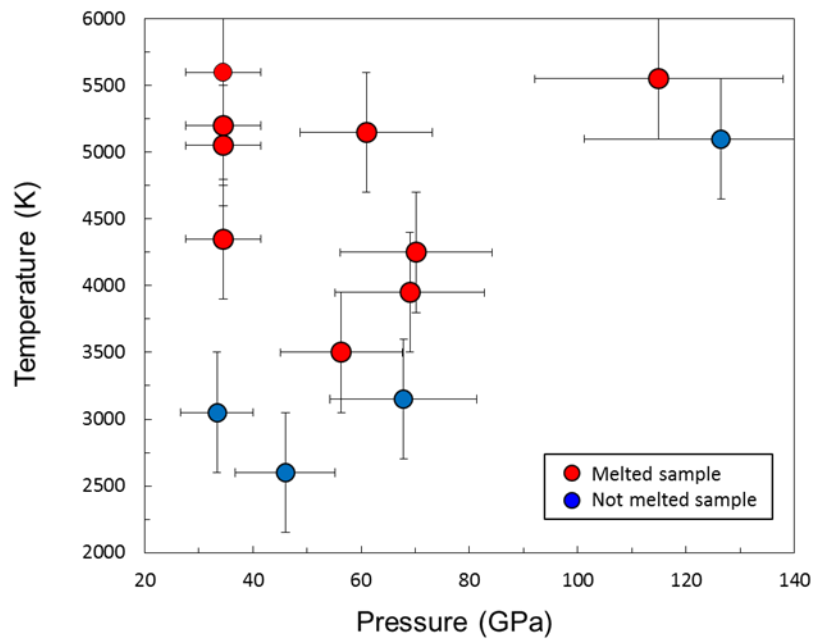


Fig.46 Pressure dependence of the melting temperature, which is measured at the center of the heating spot. Red and blue symbols show the melted and not melted temperature, respectively.

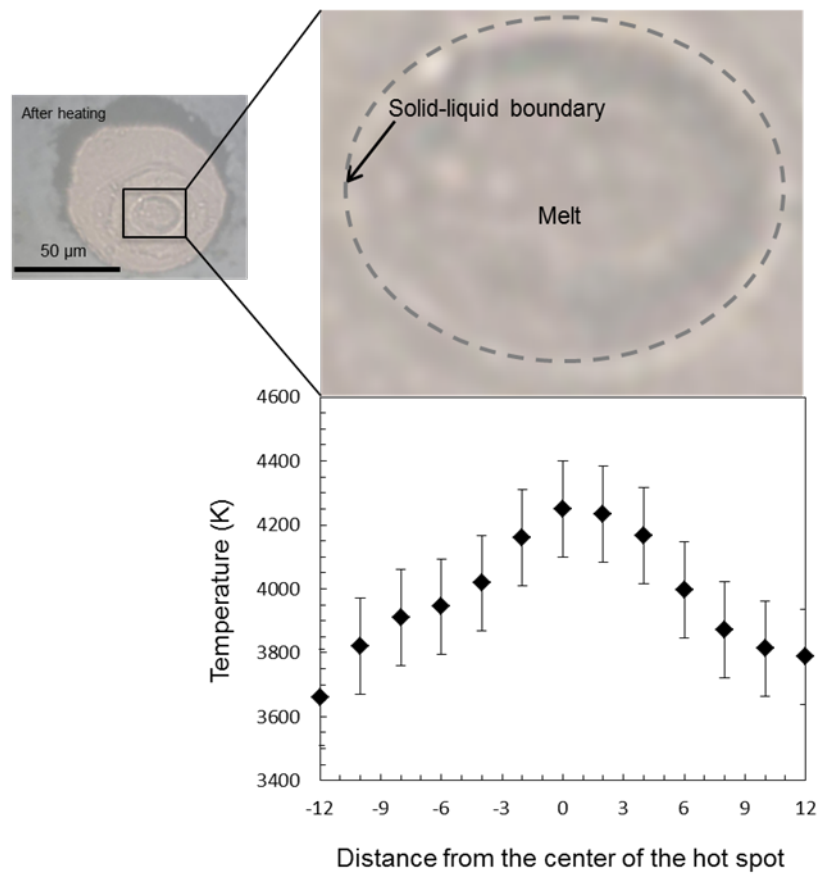


Fig.47 (Upper) Optical image of the sample after heating (run #5). (Lower) The temperature profile of the sample across the laser heated spot. Error bars show the temperature uncertainty from the wavelength range using the fitting ( $\pm 150$  K).

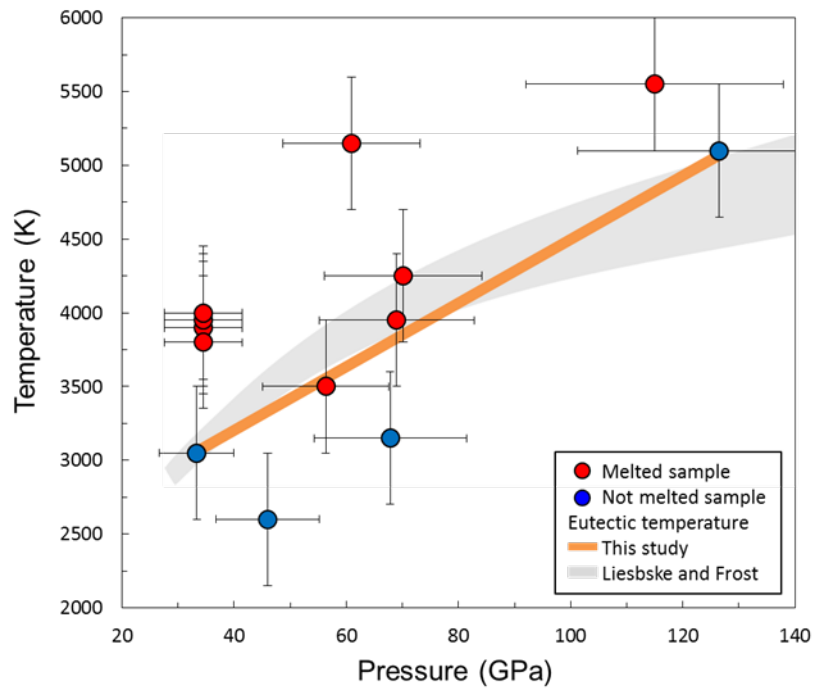


Fig.48 Pressure dependency of the melting temperature, which is measured boundary between the solid and liquid. Red and blue symbols show the melted and not melted temperature, respectively. Orange line and gray area show the estimated eutectic temperature in this study and previous study, respectively.

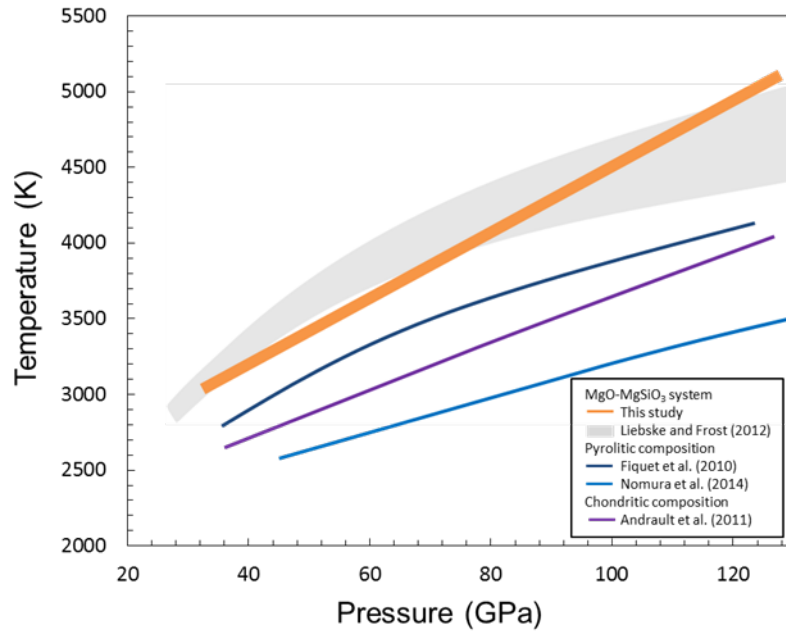


Fig.49 Comparison of the melting temperature with the previous studies. Orange line and gray area show the estimated eutectic temperature in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system determined by this study and Liebske and Frost (2012), respectively. Blue lines show the solidus temperature of the pyrolitic composition. Purple line is the solidus line of the chondritic composition.

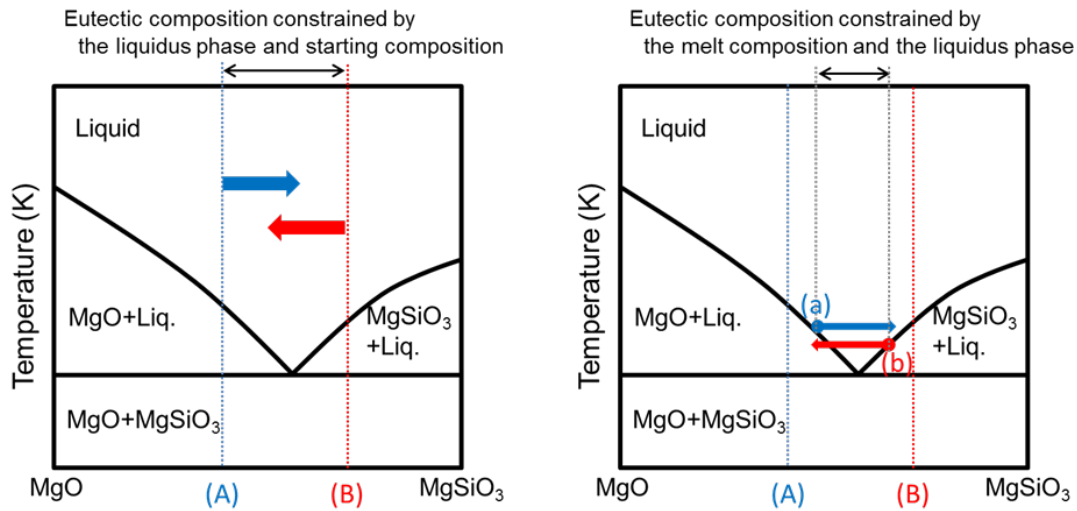


Fig.50 **(Left figure)** Bracket method. The eutectic composition is constrained by *the liquidus phase and the starting composition*. If the liquidus phase is MgO when the starting composition is (A), the eutectic composition should be MgSiO<sub>3</sub>-rich than the starting composition (A). On the other hand, if the liquidus phase is MgSiO<sub>3</sub> when the starting composition is (B), the eutectic composition should be MgO-rich than the starting composition (B). **(Right figure)** The eutectic composition is constrained by *the melt composition and the liquidus phase*. If the composition of the melt coexisting with MgO as a liquidus phase is (a), the eutectic composition is MgSiO<sub>3</sub>-rich than the melt composition (a). On the other hand, if the composition of the melt coexisting with MgSiO<sub>3</sub> as a liquidus phase is (b), the eutectic composition is MgO-rich than the melt composition (b), regardless of the melt fraction.



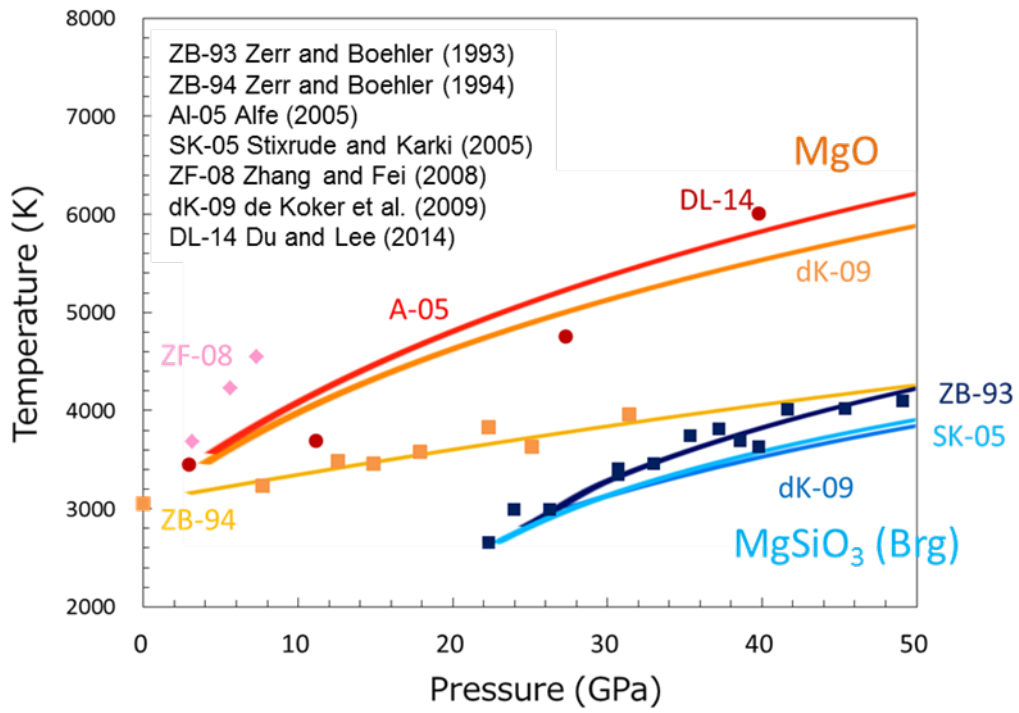


Fig.51 Melting curves of end-members MgO and MgSiO<sub>3</sub> determined by previous studies (Zerr and Boehler 1993,1994;Alfe 2005; Stixrude and Karki 2005; Zhan and Fei 2008; de Koker et al. 2009; Du and Lee 2014).

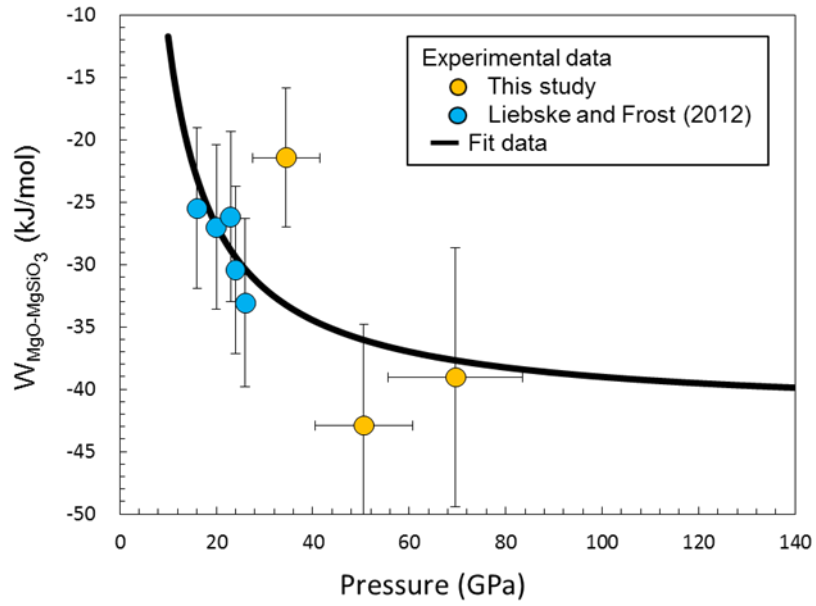


Fig.52 Pressure dependence of the Margules interaction parameters ( $W$ ). Orange and blue symbols show  $W$  at the experimental point determined by this study and the previous study (Liebske and Frost 2012), respectively. Black line is the fitted  $W$  using modified Marquardt method.

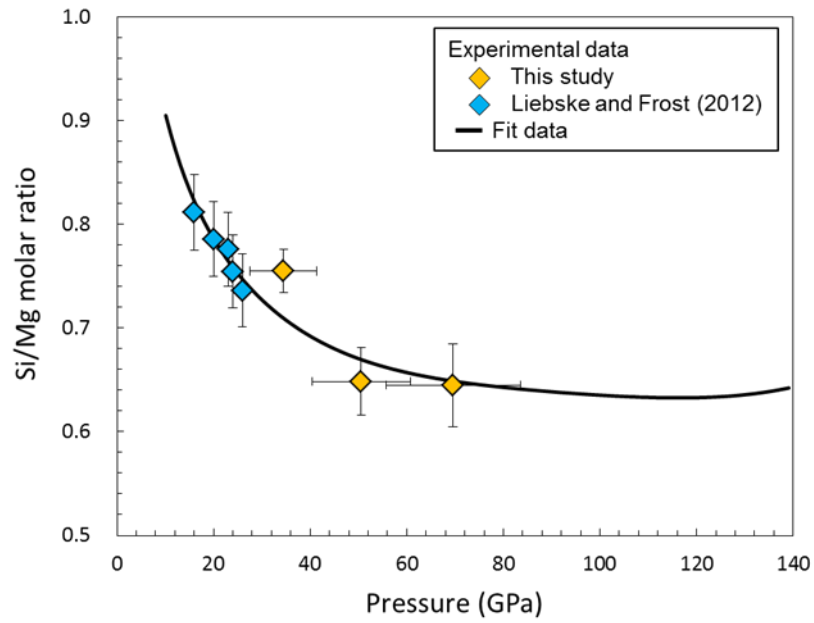


Fig.53 Pressure dependence of eutectic composition (Si/Mg molar ratio). Orange and blue symbols show the eutectic composition at the experimental point determined by this study and the previous study (Liebske and Frost 2012), respectively. Black line is the fitted the eutectic composition.

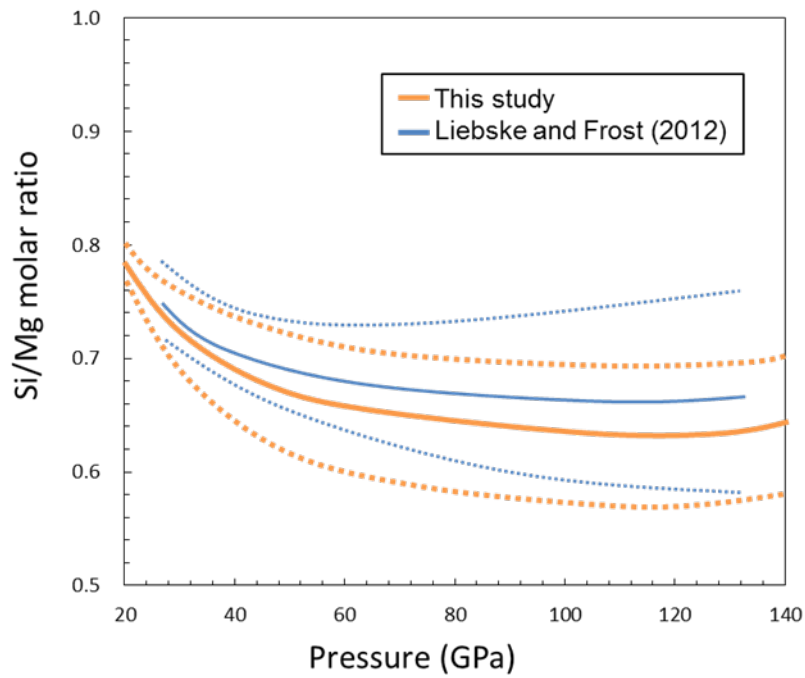


Fig.54 The uncertainty of the eutectic composition (Si/Mg molar ratio). Orange and blue lines show the eutectic composition determined by this study and the previous study (Liebske and Frost 2012), respectively. Solid and dashed lines are the average and uncertainty of the eutectic composition, respectively.

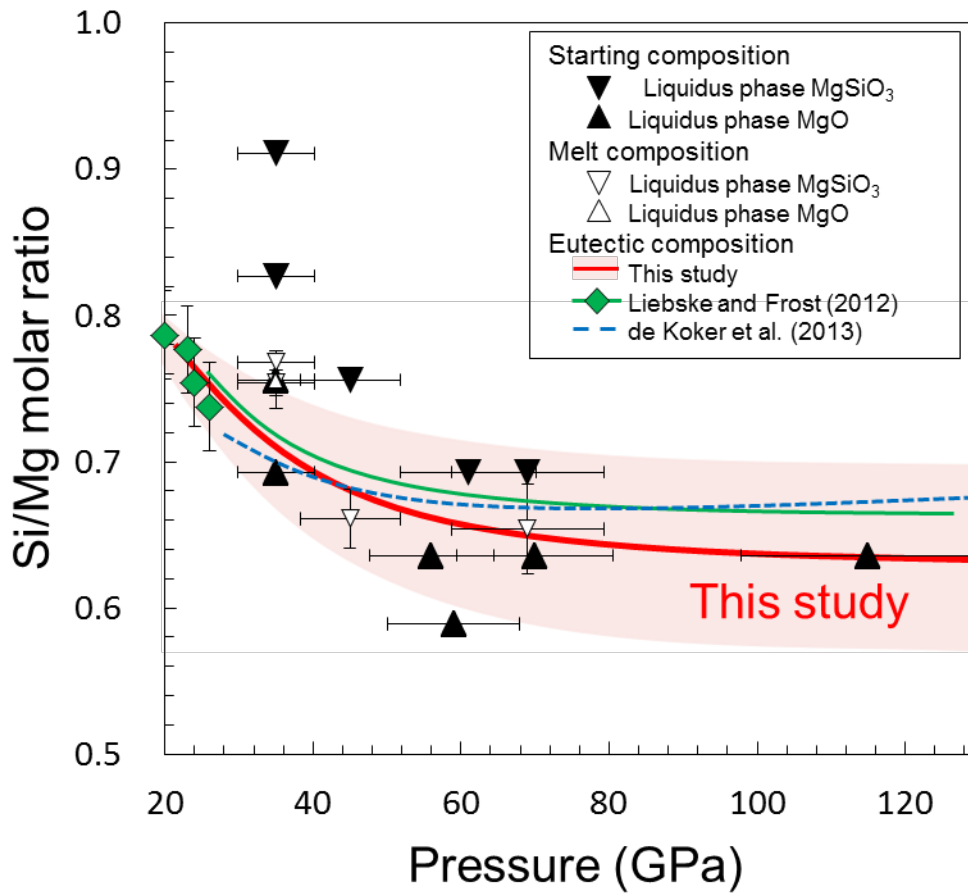


Fig. 55 The comparison of the eutectic composition in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system with previous results. The solid triangles and inverse triangles show MgO and MgSiO<sub>3</sub> as the liquidus phase, respectively. Open triangles show the melt compositions in this study. Diamond symbols show the eutectic composition determined by the multi anvil experiment (Liebske and Frost 2012). Red line is the eutectic composition determined by the thermodynamic calculation in this study. The pink area shows the model uncertainty of the eutectic composition (see text. Green line and blue dashed gray line show the eutectic composition determined by the previous thermodynamic and the ab initio calculations, respectively (Liebske and Frost 2012; de Koker et al. 2013)

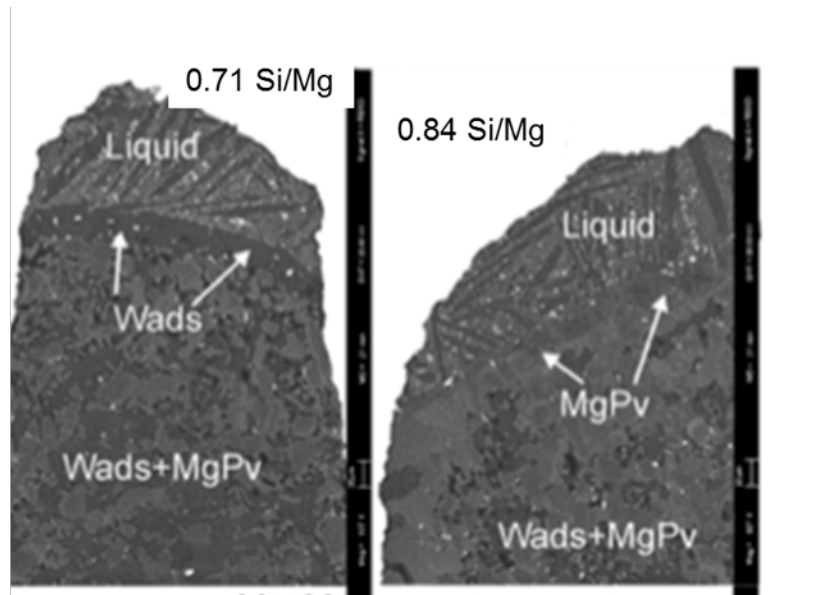


Fig.56 Back scattered electron images of recovered sample at 23 GPa (Liebske and Frost 2012).

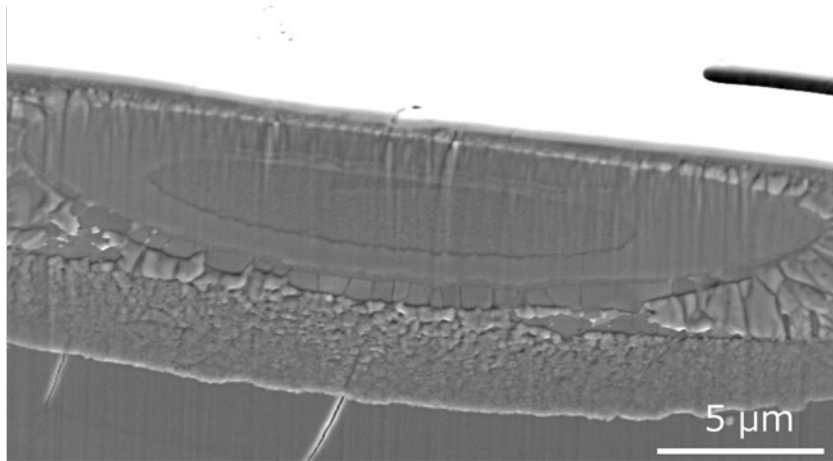


Fig.57 SEI of the recovered sample cross section at the center of the heating spot (run# 5).

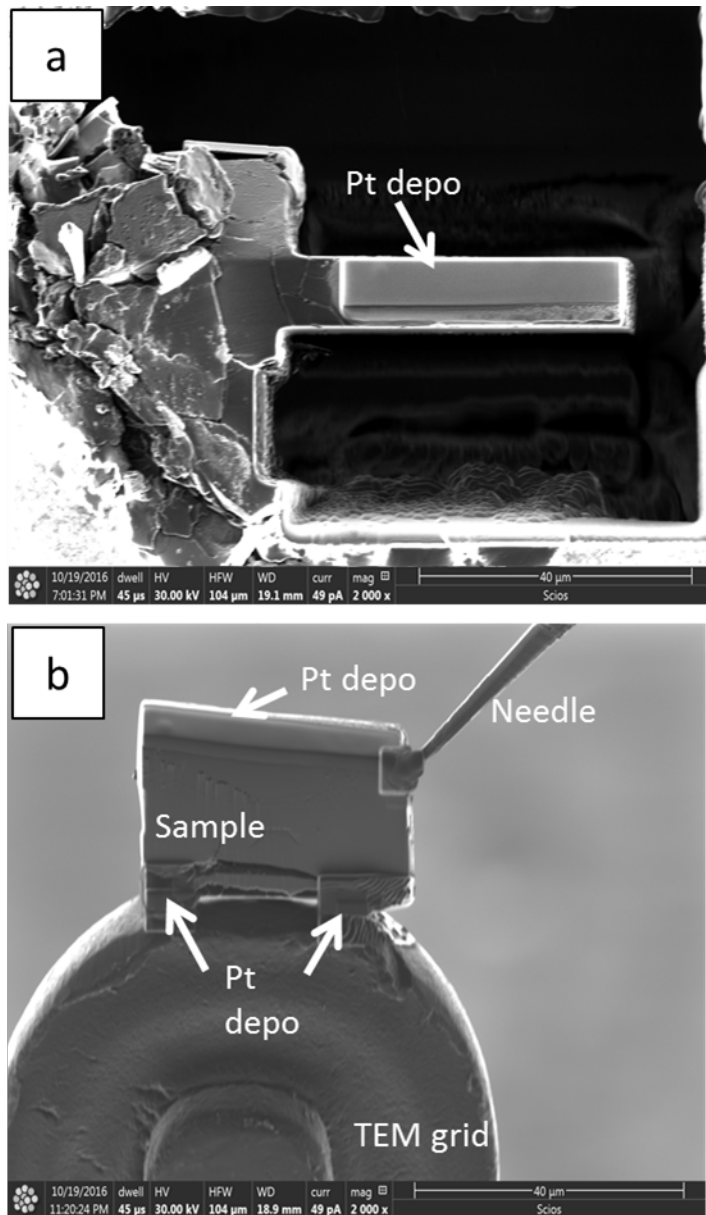


Fig.58 SEM image during preparation of a recovered sample for TEM analysis.



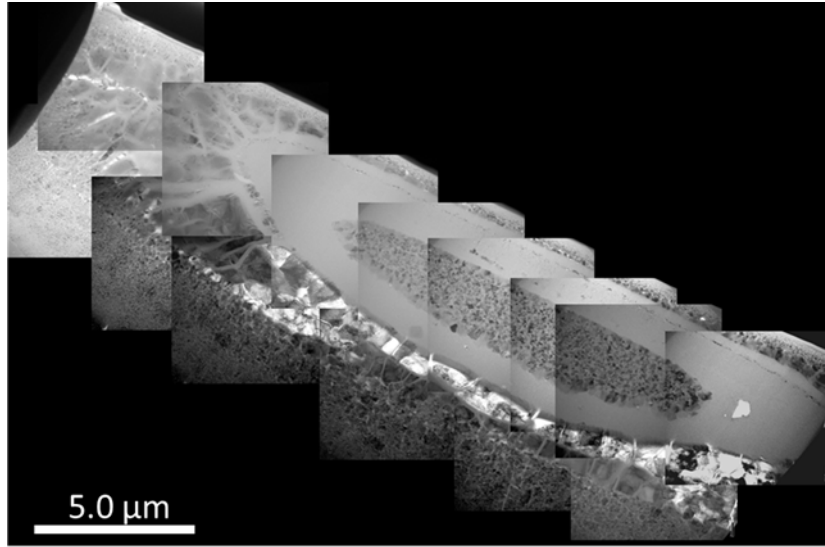


Fig.59 TEM image of the recovered sample (run #5).

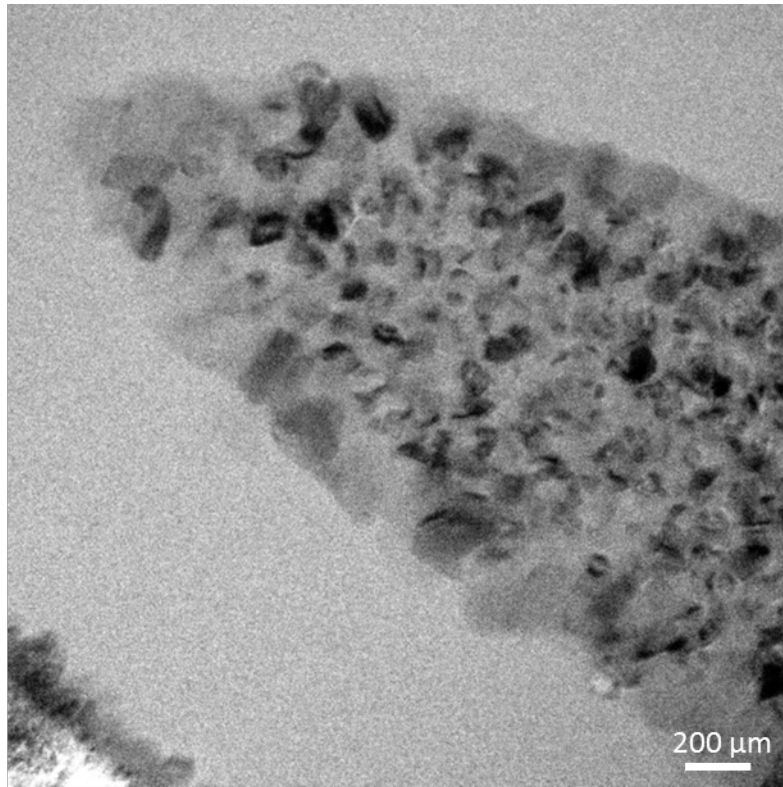


Fig.60 TEM image at the center of the heating spot (run# 5).

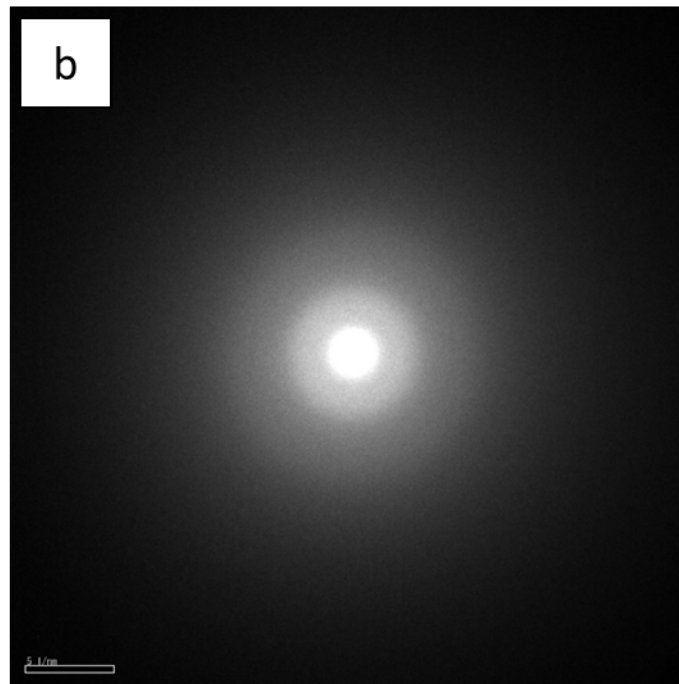
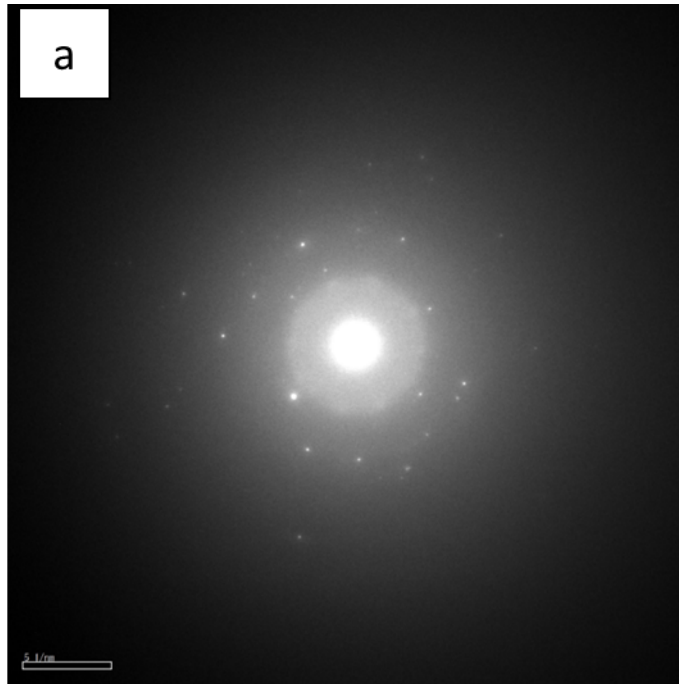


Fig.61 Electron diffraction patterns obtained in a TEM (a) nano-crystals (b) quenched glass.

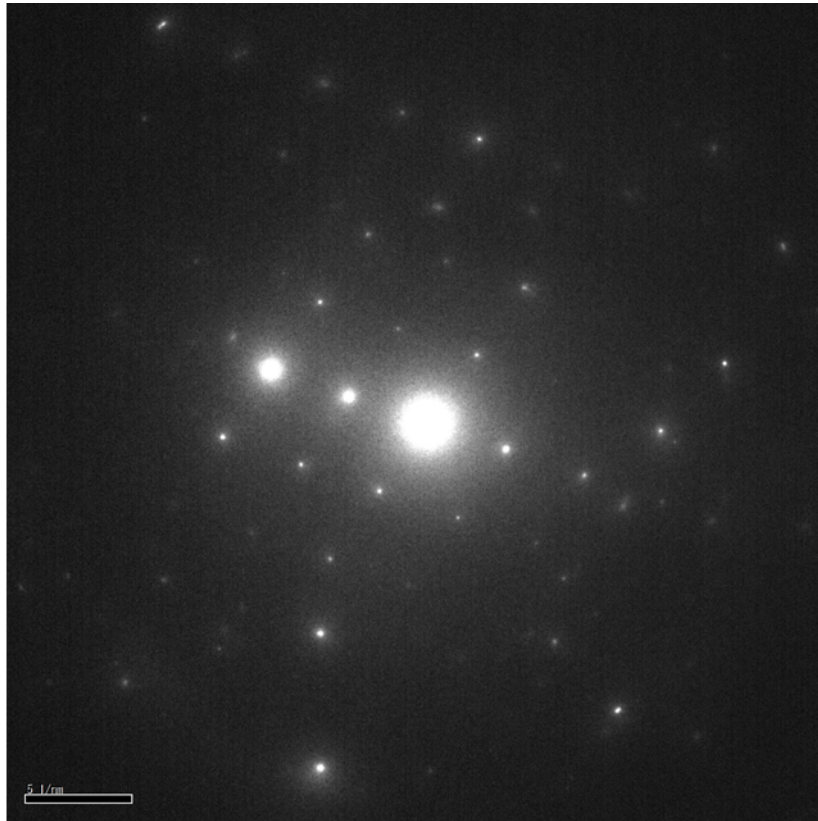


Fig.62 Electron diffraction pattern of the loquidus phase (periclase).

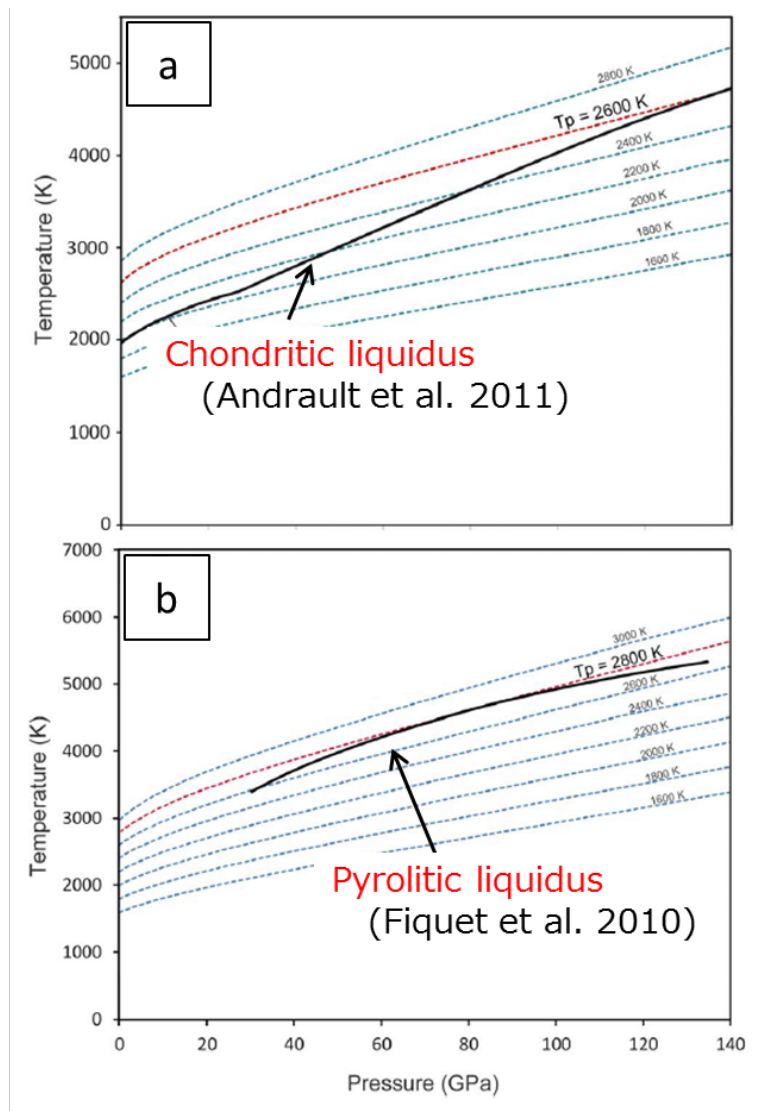


Fig.63 Models for the early mantle upon cooling showing the comparison of the liquidus curves (black solid line) with the isentropic temperature profile (dotted line) of the same composition (Thomas et al. 2012). (a) Chondritic composition and the liquidus curve from Andrault et al. (2011). (b) Peridotite KLB-1 composition and the liquidus curve from Fiquet et al. (2010). The critical isentrope with its mantle potential temperature is shown in red lines.

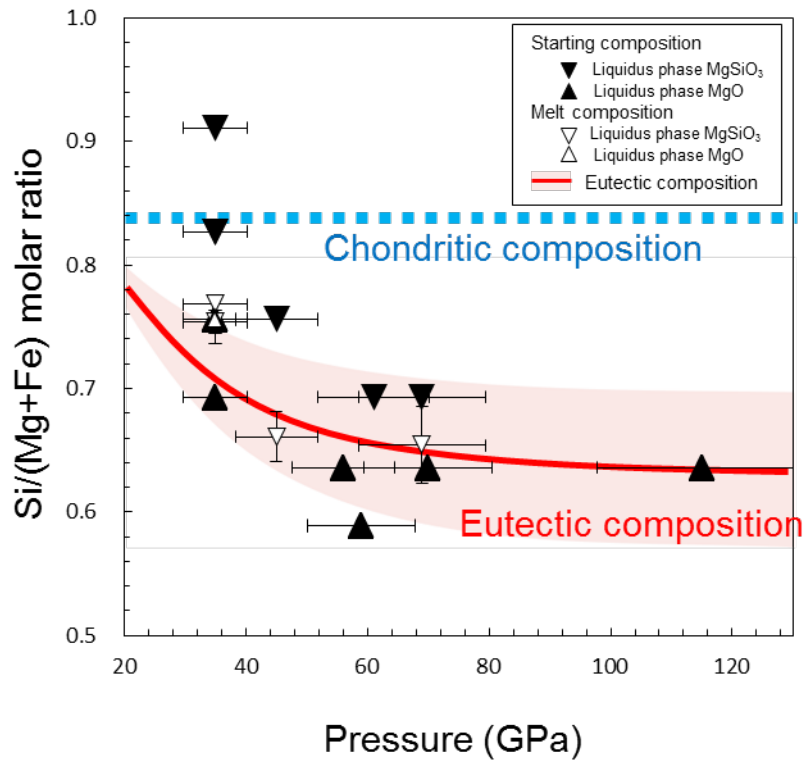


Fig.64 The comparison of the eutectic composition in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system (red line and area) with the chondritic mantle composition (blue dashed line).

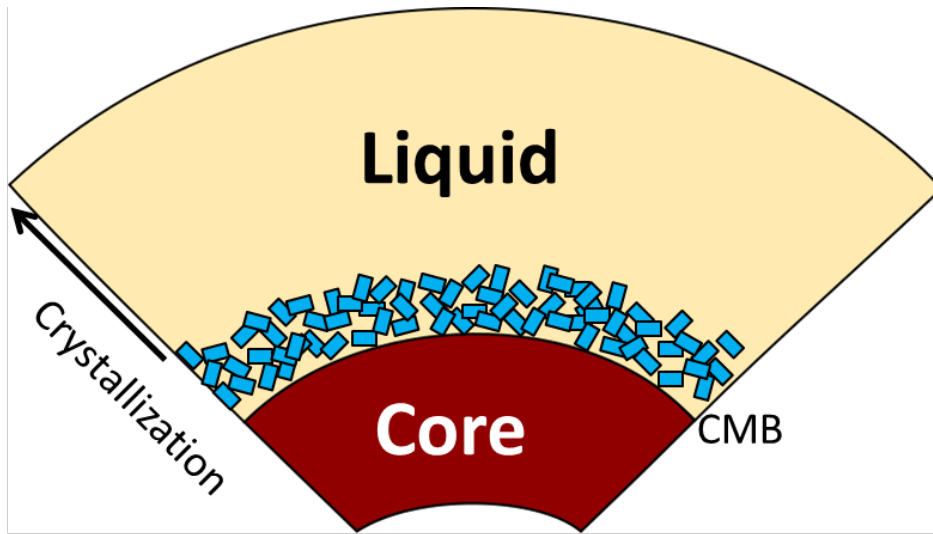


Fig.65 The freezing model from the global magma ocean of the chondritic composition.

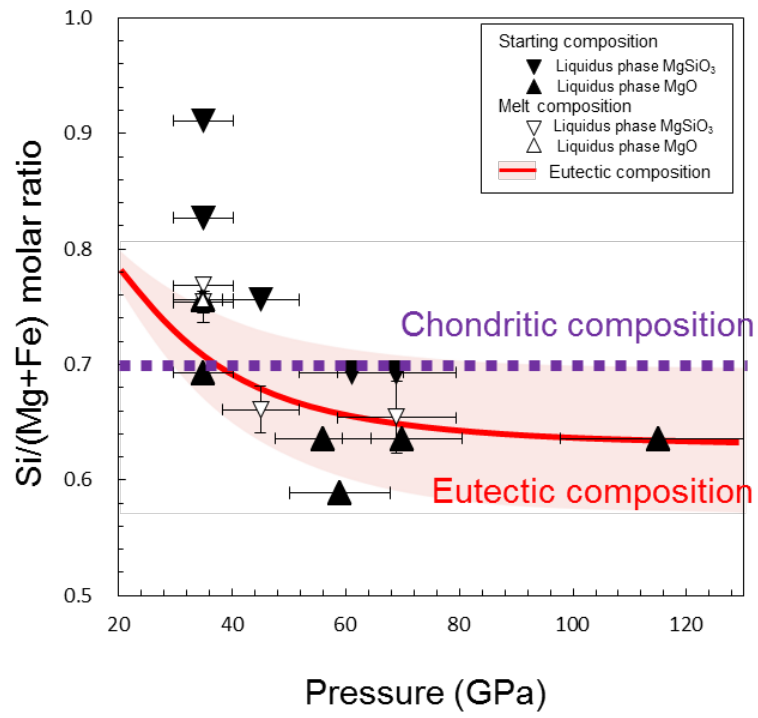


Fig.66 The comparison of the eutectic composition in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system (red line and pink area) with the pyrolitic composition (purple dashed line).



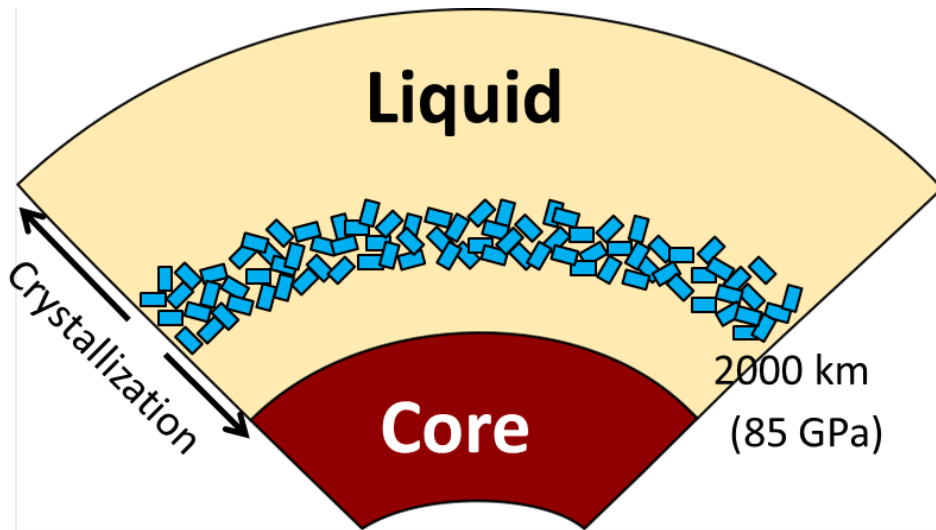


Fig.67 The freezing model from the global magma ocean of the pyrolitic composition.

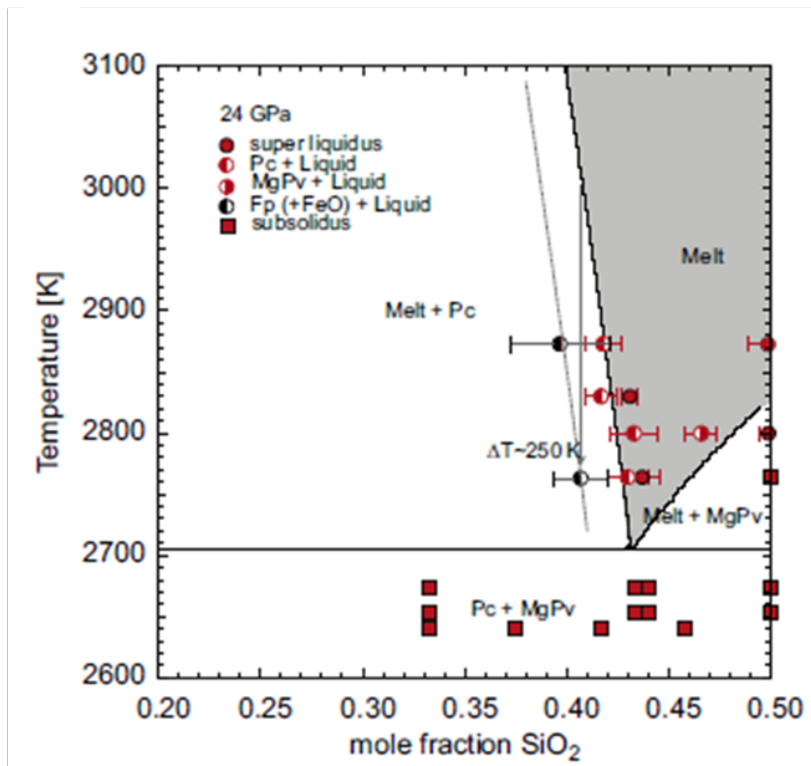


Fig.68 Melting phase diagram at 24 GPa determined by Liebske and Frost (2012)

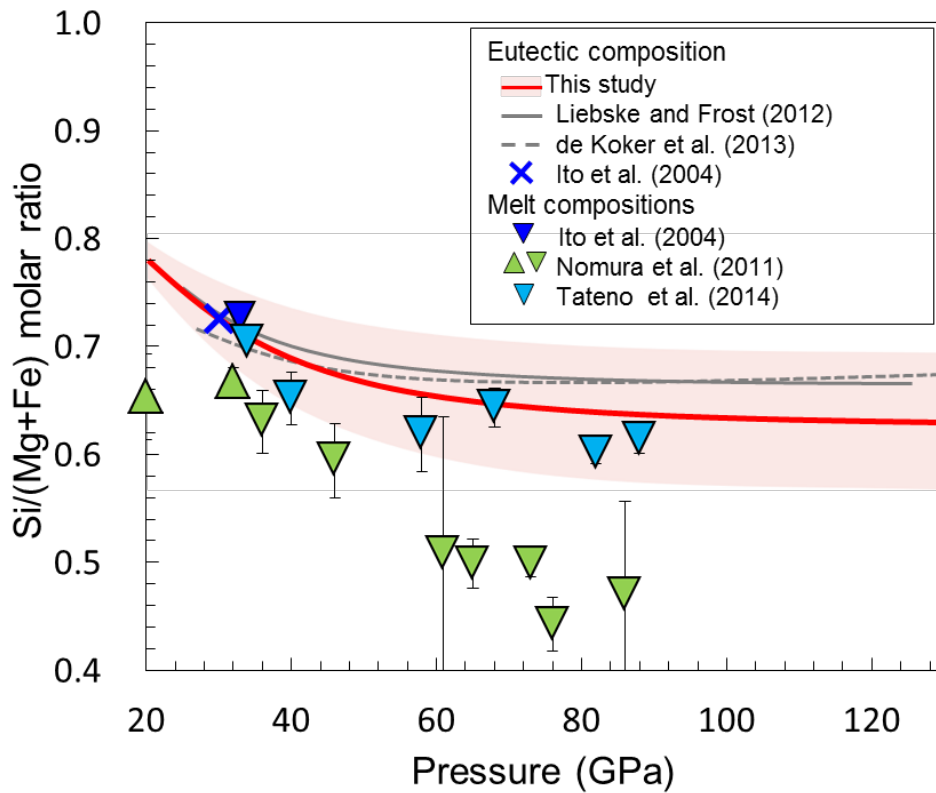


Fig.69 The comparison with the previous results in the multi component system. Red line shows the eutectic composition in the MgO-MgSiO<sub>3</sub> system. The pink area shows the uncertainty of the eutectic composition. Gray line and dashed gray line show the eutectic composition determined by the thermodynamic and the ab initio calculations, respectively (Liebske and Frost 2012; de Koker et al. 2013). Other symbols indicate the melt composition of the model rock composition in the lower mantle determined by previous studies. Triangles and inverted triangles are ferropericlase and bridgmanite as the liquidus phase, respectively. Blue symbols show the melt composition on the peridotitic starting composition (Ito et al. 2004). Light blue symbols show the melt composition on the peridotitic starting compositions (Tateno et al. 2014). Light green symbols show the melt composition, which was determined using olivine as a starting material (Nomura et al. 2011)