

主論文の内容の要旨

学位申請者 氏名	石井貴之	ローマ字 氏名	Takayuki Ishii
-------------	------	------------	----------------

論文題名

マントル岩石の高温高圧相関係とクロムスピネル系鉱物の高圧相転移・結晶化学

内容の要旨

地球内部は高温高圧状態であり、そこで起こる複雑な対流によって、地球規模での物質循環が起きていることが現在では明らかになっている。その物質循環は、地震や火山の噴火など、私たちが住む地球表層にまで様々な影響を及ぼしている。そのため、地球深部物質を研究することは、地球内部を理解することに止まらず、自然災害のメカニズムの解明にもつながる重要なテーマの一つである。

地球内部の構造は、地震波伝播速度の不連続な変化から地殻、マントル、核に分けられる。地球の大部分の体積を占めるマントルは、パイロライトと呼ばれるモデル岩石組成 (Ringwood, 1975) で近似されるとする説が広く受け入れられている。地震波伝播速度分布に見られる不連続な変化によって、マントルは上部マントル、遷移層、下部マントル、D"層に区分されており、この地震波速度の不連続な変化は高温高圧条件でのパイロライト中の鉱物の高圧相転移によるとされている。この中で最も密度変化が大きい不連続面が、深さ 660 km 付近にある遷移層と下部マントルの境界面 (660 km 不連続面) である。この大きな密度変化により、沈み込むスラブや上昇するプルームといったマントル物質の移動を妨げ、または促進する効果があるとされている。この 660 km 不連続面 (圧力は約 23 GPa) でのマントル物質の挙動がマントル全体の物質循環に大きく影響するため、それを解明することは重要である。また、マントルから上昇してきた超高压変成岩を調べることで、マントル内の物質循環を解明する一つの手がかりを得ることができる。最近、マントルの温度圧力条件でのみ安定な鉱物と共に高圧相を経たとされるクロムに富んだスピネル鉱物を主とするクロミタイトと呼ばれる岩石が発見され、マントル深部までの物質循環の挙動を解明する一つの指標となる可能性が提案されている (Yamamoto et al., 2009)。しかし、クロムスピネルの高圧相転移は詳細には明らかになっておらず、その相関係と高圧相の結晶構造を解明することは重要である。

そこで本研究では、660 km 不連続面付近の圧力温度条件において、マントル岩石として、平均的なマントル組成を表すパイロライト、沈み込むスラブのそれぞれ上部と中部を構成する中

央海嶺玄武岩 (MORB) とハルツバージャイトについての詳細な高圧相関係と各相の組成を調べた。それらの結果に基づいて、マンツルの温度圧力条件でのそれらの岩石の密度を計算し比較した。またクロムスピネル鉱物の端成分である FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の高圧相転移を明らかにし、新規ポストスピネル相の結晶構造について研究を行った。これらの結果を基に、マンツルにおけるスラブの沈み込みやプリューム上昇に伴う物質循環やクロミタイトの循環過程を議論した。

1. 660 km 不連続面付近のパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの高圧相転移

パイロライト、MORB、ハルツバージャイトの相関係を 20-28 GPa、1600~2200°C の範囲で、マルチセル法を用いて決定した。マルチセル法は、2~4 つの異なる試料を同じカプセルに入れ、同一の圧力温度条件下に置くことにより、異なる試料間で相関係や組成を精密に比較できる方法である (Ishii et al., 2011)。マンツル岩石に関する従来の多くの研究 (総説として Irifune and Tsuchiya, 2007) と異なる点は、2200°C に及ぶ高温領域までと従来より低圧側まで、マルチセル法で精密な比較を行ったことである。パイロライトでは、リングウッドイト (Rw) が約 1700°C 以上でガーネット (Gt) とマグネシオウスタイト (Mw) に分解しはじめ、約 2100°C 以上では Rw が消失し Gt + Mw へと変化すること、Gt + Mw の安定領域が従来の研究よりも遥かに低い圧力の遷移層にまで広がっており、遷移層の鉱物量比は温度の上昇とともに Gt 量が増加することも明らかになった (Fig. 1)。さらに、660 km 不連続面を形成する支配的な相転移が約 2050°C 以下ではポストスピネル転移であり、それ以上の温度ではポストガーネット転移であることが示された。この深さでのホットプリュームの温度が 1800~2000°C 程度であるとする、ホットプリューム内ではポストスピネル転移が支配的であり、660 km 不連続面の凸凹をポストガーネット転移によって説明することが困難であることが示唆される。

従来の研究で詳しく調べられていなかったハルツバージャイトの相転移・密度をパイロライトのそれと比較すると、ポストスピネル転移では、ハルツバージャイトの方が 1600°C でより転移圧力が高く、転移境界線の dP/dT 勾配はより急な負の値になった。Fig. 2 に 1600°C におけるパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの密度を比較する。23 GPa 以下の遷移層内では

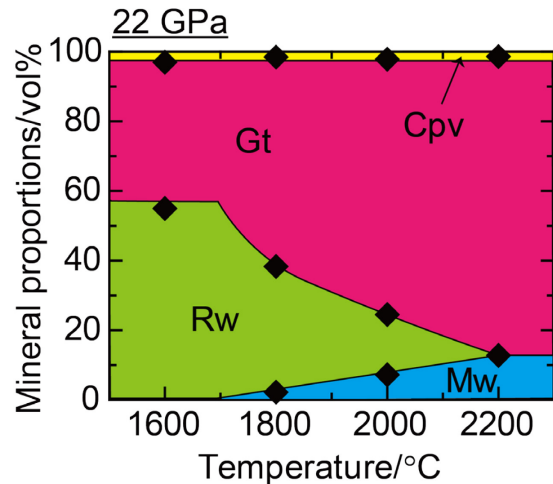


Fig. 1. Temperature dependence of mineral proportions in pyrolite at 22 GPa.

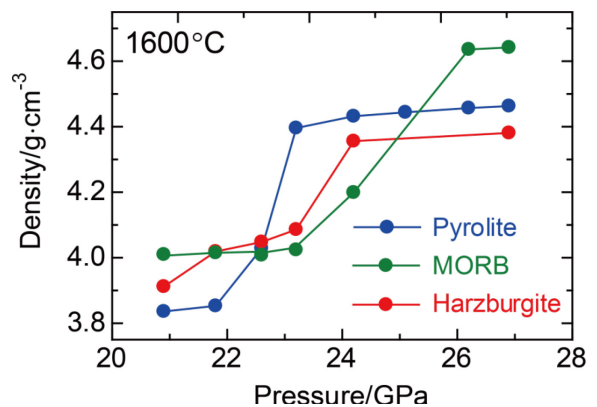


Fig. 2. Density changes with pressure for pyrolite, MORB and harzburgite at 1600°C.

MORB、ハルツバージャイトの方がパイロライトより高密度だが、パイロライトのポストスピネル転移によりこの密度関係は逆転する。下部マントルでは、MORB のポストガーネット転移が起こることで、MORB はパイロライトよりも高密度となるがハルツバージャイトは低密度のままである。これらの結果から、MORB とハルツバージャイトがスラブから分離するならば、遷移層内にハルツバージャイトが堆積し、分離しないならば、それらが下部マントルまで沈下することが示唆される。

2. FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の高圧相転移と AB_2O_4 ポストスピネル化合物の結晶化学

クロムスピネル系鉱物の主要な端成分である FeCr_2O_4 と MgCr_2O_4 の高温高圧相転移を、12-28 GPa、800-1600°C の範囲で決定した。また新規相については結晶構造解析を行って Rietveld 法で精密化し、一部の試料については透過型電子顕微鏡(TEM)による微細構造の観察も行った。スピネル型の FeCr_2O_4 と MgCr_2O_4 は、どちらも約 12-16 GPa で $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{A}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{Mg, Fe}$) に分解し、20 GPa 付近で CaTi_2O_4 (CT) 型または CaFe_2O_4 (CF) 型 ACr_2O_4 ($\text{A}=\text{Mg, Fe}$) に転移することが明らかになった。従来、スピネル型 AB_2O_4 は高圧下で CF 型、CT 型または CaMn_2O_4 型に転移するとされていたが (Ringwood, 1975)、 FeCr_2O_4 と MgCr_2O_4 では分解相を経て、CF 型や CT 型に転移することが明らかになった。 FeCr_2O_4 では、3 つの新規ポストスピネル相 (CT 型及び modified CaFe_2O_4 (mCF) 型 FeCr_2O_4 、modified ludwigite (mLd) 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) の構造解析に成功した。特に mCF 型 FeCr_2O_4 はこれまで報告例のない新規構造であり、CF 型構造の A イオンを b 軸方向に約半周期シフトさせた構造である。 FeCr_2O_4 の高温高圧下その場観察実験の結果から、高圧下では CF 型構造であり、減圧過程で mCF 型構造へ相転移することが示された。 MgCr_2O_4 では、2 つの新規ポストスピネル相 (CT 型 MgCr_2O_4 、mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) の構造解析に成功した。 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ は TEM により微細構造の観察も行った。その結果、制限視野電子線回折パターンには a 軸方向に沿って [110] 方向に分裂したスポットが観測された。a*-b* 面の高分解能 TEM 像の観察から、mLd 構造と a 軸方向が 2 倍になった超格子構造の領域が存在し、後者は 4 つの単位格子が 1 つのユニットとなりユニット間に反位相境界を形成し、それが規則的に配列することで長距離規則 (LRO) 構造を形成することが分かった。そしてこの LRO 構造により、電子線回折パターンの分裂が起こったことが分かった。上記 2 つのクロムスピネル端成分鉱物の高温高圧相関係から、マントル深部から CT 型または CF 型 $(\text{Mg, Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ が上昇する場合、mLd 型 $(\text{Mg, Fe})_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合相に分解することが考えられ、天然のクロミタイト中でこれらの相が発見されていないことから、クロミタイトがマントルを循環する範囲は、上部マントル中部より浅い領域 (約 12 GPa 以下) までであると結論される。また、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$ ポストスピネル化合物が安定化する因子を、A、B イオンのイオン半径と構造の関係から考察した。CF 型化合物は A イオンと B イオンのイオン半径比でその安定性を概ね説明でき、CT 型化合物は CF 型化合物の安定な範囲内で特定のイオン半径比となる場合に比較的狭い範囲で安定であると結論付けた。この特徴は今後新たなポストスピネル化合物の探索に良い指標を与えると考えられる。

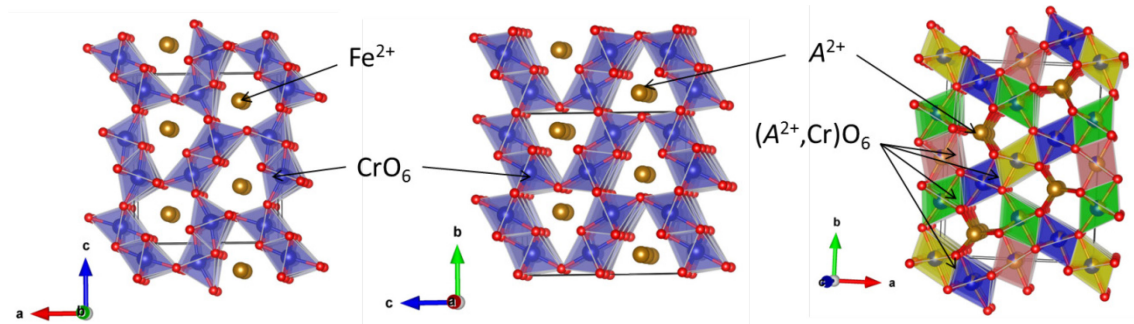


Fig. 2. Crystal structures of mCF-type FeCr_2O_4 , CT-type ACr_2O_4 , and mLd-type $\text{A}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ($A=\text{Mg}, \text{Fe}$).

参考文献

- Irifune, T., Tsuchiya, T. (2007) Phase transitions and mineralogy of the lower mantle. In: G. D. Price (Ed.), *Mineral Physics*, 2, pp.33-62, *Treatise on Geophysics*, Elsevier, Amsterdam.
- Ishii, T., Kojitani H., Akaogi, M. (2011) Post-spinel transitions in pyrolite and Mg_2SiO_4 and akimotoite-perovskite transition in MgSiO_3 : Precise comparison by high-pressure high-temperature experiments with multi-sample cell technique. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 309, 185-197.
- Ringwood, A.E. (1975) *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. McGraw-Hill, New York, 618pp.
- Yamamoto, S., Kojima, T., Hirose, K., Maruyama, S. (2009) Coesite and clinopyroxene exsolution lamella in chromites: *In-situ* ultrahigh-pressure evidence from podiform chromitites in the Luobusa ophiolite, southern Tibet. *Lithos*, 109, 314-322.