

論文審査の結果の要旨

論文題名

マントル岩石の高温高压相関係とクロムスピネル系鉱物の高压相転移・結晶化学

論文審査の要旨

地球内部は地殻・マントル・核に分けられ、地球の大部分の体積を占めるマントルでは、地球規模にわたる複雑な物質循環が起きている。その物質循環は地震、火山噴火などによって地球表層にまで様々な影響を及ぼしている。地球内部は高温高压状態にあり、その構成物質とその挙動を調べるには、主として高温高压実験の手法が使われる。マントルは深さ 660 km にある地震学的不連続面によって、上部マントルと下部マントルに分けられる。深さ 400~660km の領域は遷移層と呼ばれる。この 660 km 不連続面（圧力は約 23GPa）は、マントルを構成すると考えられる岩石（パイロライト）中の主要鉱物の高温高压条件における相転移によって形成され、マントル中で最も密度変化が大きい境界面である。660 km 不連続面は、沈み込むスラブ（プレート）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、あるいは促進する効果があるため、マントル全体の物質循環を知る上で、660 km 不連続面付近での岩石の相関係を解明することは重要である。

マントルに沈み込んだ後に上昇し地表で観察される超高压変成岩やそれに伴うオフィオライトを調べることも、マントル内の物質循環を解明する一つの手がかりになる。最近、高温高压条件でのみ安定な鉱物を含有するクロムスピネル系鉱物から成るクロミタイトと呼ばれる岩石が、いくつかのオフィオライト中に発見され、クロミタイトがマントル深部を循環する学説が提案されている。しかし、そのような説の基礎となるクロムスピネル系鉱物の高压相転移は詳細には明らかになっておらず、その相関係と高压相の結晶構造を解明することは重要である。

本研究では、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高温高压相関係を詳細に解明すると共に、クロムスピネル系鉱物の端成分である FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の高压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、マントルにおけるスラブの沈み込みやプル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。

本学位論文は 5 章で構成されている。第 1 章「序論」では、研究の背景と本論文の目的が述べられている。第 2 章「実験方法」では、複数の異なる試料を同じ高温高压条件に保持して相関係や組成の精密な比較を可能にするマルチセルカプセル法を用いた高温高压実験を中心に、X 線構造解析、透過電子顕微鏡観察、放射光高温高压その場観察実験など、実験方法および解

析方法が述べられている。それに引き続く本論である第3章、第4章の内容は、以下の通りである。最終章の第5章「総括」では、本論文の主要結果がまとめられている。

第3章では、660 km 不連続面の圧力を含む 20~28 GPa、1600~2200°Cの範囲で、パイロライト、MORB、ハルツバージャイトの高圧相関係と各相の組成を詳細に調べた結果が示された。それらに基づいて、高温高圧下の密度が計算された。従来の研究と異なる点は、2200°Cに及ぶ高温領域、および、20GPa までの低圧領域にまで温度圧力範囲を拡大し、これらの岩石の相関係を精密に解明したことである。特に、ハルツバージャイトの相関係については、今まで十分に調べられていなかった。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 量が増加することが明らかになった。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。遷移層内の圧力条件では MORB、ハルツバージャイトの方がパイロライトより高密度であるが、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た。

第4章には、クロムスピネル系鉱物の主要な端成分である 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が述べられている。 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5つの新規高圧相の結晶構造解析を行い、Rietveld 法で構造を精密化し、 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相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 12-16GPa で $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{A}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ (A=Mg, Fe)に分解し、20GPa 付近で CaTi_2O_4 (CT)型または CaFe_2O_4 (CF)型 ACr_2O_4 (A=Mg, Fe)に転移することが示された。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 型に直接転移するとされていたが、 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確に示された。 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 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の構造を決定した。特に、mCF 型 FeCr_2O_4 は新規構造であり、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ことを明らかにした。 FeCr_2O_4 の高温高圧その場観察実験から、高圧下では CF 型構造が安定であり、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 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) の構造を決定した。また $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相の TEM による研究の結果、反位相境界の規則的な配列による長距離規則構造の形成が示された。

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(Mg,Fe) Cr_2O_4 が上昇する場合、mLd 型(Mg,Fe) $_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の二相に分解すると推測され、天然のクロミタイト中に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）であると結論された。また、 $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ 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、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比較的狭いイオン半径比の場合に安定になると結論付けた。

石井貴之が提出した学位論文の審査は、平成 27 年 2 月 3 日午前 11 時から 1 時間にわたって、学習院大学理学部南 7 号館 4 階会議室で公聴会として開催された。引き続き、上記の審査担当者による審査会において、当該論文の内容およびそれに関する分野の学識、化学全般にわたる学力について、詳細な質疑応答形式による口頭試問が行われた。

本論文では、数多くの高温高压実験の結果に基づき、パイロライト、MORB、ハルツバーグジャイトというマントル及びスラブを構成する岩石の高压相関係とそれに基づく密度から、660 km 不連続面付近の物質移動を考察すると共に、クロムスピネル系鉱物の高压相転移と新規高压相の結晶構造解析に基づいて、マントル中のクロミタイトの循環過程に一定の制約を加え、さらに $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ ポストスピネル化合物の安定条件に関する新しい結果を得た。これらの研究成果は、高温高压実験を用いたマントル深部の物質科学研究に重要な知見を与えたものとして、高く評価することができる。

以上を総合し、本論文が学位論文として十分価値のある内容であり、博士（理学）の学位を授与するのに相応しいものと認める。

論文審査委員：主査 赤荻 正樹 教授
稲熊 宜之 教授
村松 康行 教授
入舩 徹男 特別非常勤講師
(愛媛大学教授)