

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

High-pressure high temperature phase relations of
mantle-constituent rocks and high-pressure transitions
and crystal chemistry of chromium-spinel minerals

学習院大学大学院 自然科学研究科 化学専攻

博士論文

指導教官 赤荻正樹 教授

石井 貴之

目次

第0章 本論文の構成	1
第1章 序論	1 – 7
1-1 研究背景	1
1-2 地球内部構造	1
1-3 マントル内物質循環	3
1-4 本論文で用いた実験手法	5
1-5 本論文の研究目的	6
1-6 引用文献	7
第2章 本論文で用いた実験方法	8 – 31
2-1 高温高压実験	8
2-1-1 川井型 (6-8 型) マルチアンビル高压発生装置	8
2-1-1-1 700 ton 川井型マルチアンビル高压発生装置	8
2-1-1-2 1000 ton 川井型マルチアンビル高压発生装置	9
2-1-1-3 1500 ton 川井型マルチアンビル高压発生装置 (SPEED-1500)	9
2-1-2 タングステンカーバイド (WC) 2 段目アンビル	10
2-1-3 高压セル	11
2-1-3-1 常温圧力校正用高压セル	12
2-1-3-2 試料合成用高压セル (カプセルを兼ねた金属ヒーター)	12
2-1-3-3 試料合成用高压セル (金属カプセル)	14
2-1-3-4 マルチセルカプセル用高压セル (金属ヒーター)	14
2-1-3-5 マルチセルカプセル用高压セル (LaCrO ₃ ヒーター)	15
2-1-3-6 高温高压下その場観察実験用高压セル	17
2-1-4 高压下での温度測定	18
2-1-5 マルチセル法	18
2-1-6 圧力校正	19
2-1-7 急冷回収実験	21
2-1-8 高温高压下その場観察実験	21
2-2 回収試料の分析	21
2-2-1 相の同定	21

2-2-1-1	粉末及び微小領域 X 線回折	2 1
2-2-1-2	エネルギー分散型分光器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)	2 2
2-2-1-3	透過型電子顕微鏡 (TEM)	2 4
2-2-1-4	第二高調波 (SHG) 発生	2 5
2-2-2	粉末 X 線結晶構造解析	2 5
2-2-2-1	構造解析用粉末 X 線回折データの収集 (放射光)	2 5
2-2-2-2	Rietveld 解析	2 6
2-2-3	粉末 X 線未知構造解析	2 7
2-2-3-1	格子定数・空間群の決定	2 7
2-2-3-2	初期構造の決定	2 7
2-2-4	エネルギー分散法による X 線回折パターンの Le Bail 解析	2 8
2-3	引用文献	2 9

第3章 パイロライト、玄武岩、ハルツバージャイトの 660 km 不連続面付近における高压相転移

3-1	序論	3 2
3-1-1	660 km 地震波不連続面	3 2
3-1-2	マントル中の不均質成分	3 2
3-1-3	ホットプルーム条件下のパイロライトの高温高压相関係	3 3
3-1-4	スラブ条件下のパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの高温高压相関係	3 3
3-1-5	研究目的	3 5
3-2	実験方法	3 6
3-2-1	出発物質	3 6
3-2-2	高压実験	3 7
3-2-3	鉍物量比計算	3 7
3-2-4	各岩石組成の高温高压下の密度計算	3 9
3-3	結果・考察	4 1
3-3-1	パイロライトの高温高压相関係と鉍物化学	6 2
3-3-1-1	高温高压相関係	6 2
3-3-1-2	各鉍物組成の温度圧力依存性	6 3
3-3-1-3	鉍物量比計算	6 6
3-3-1-4	高温高压下の密度変化	6 7
3-3-2	中央海嶺玄武岩 (MORB) の高温高压相関係と鉍物化学	6 9
3-3-2-1	高温高压相関係	6 9

3-3-2-2	各鉱物組成の温度圧力依存性	7 0
3-3-2-3	鉱物量比計算	7 1
3-3-2-4	高温高压下の密度変化	7 2
3-3-3	ハルツバージャイトの高温高压相関係と鉱物化学	7 3
3-3-3-1	高温高压相関係	7 3
3-3-3-2	各鉱物組成の温度圧力依存性	7 5
3-3-3-3	鉱物量比計算	7 6
3-3-3-4	高温高压下の密度変化	7 7
3-3-4	マントルダイナミクスへの応用	7 8
3-3-4-1	マントルプリュームの 660 km 付近のダイナミクス	7 8
3-3-4-2	沈み込むスラブの 660 km 付近のダイナミクス	7 9
3-3-4-3	ホットスポット直下の 660 km 不連続面の凹凸	8 1
3-3-4-4	沈み込み帯直下の 660 km 不連続面の凹凸	8 3
3-3-4-5	実験精度（発生圧力、温度測定）の各転移勾配へ与える影響	8 3
3-4	引用文献	8 6

第4章 MgCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 の高压相転移とポストスピネル相の結晶構造 9 2 – 1 4 6

4-1	序論	9 2
4-1-1	MgAl_2O_4 の高压相転移	9 2
4-1-2	AB_2O_4 のポストスピネル相転移とポストスピネル相の結晶構造	9 2
4-1-3	クロムスピネルの高压相転移	9 4
4-1-3-1	隕石中のポストスピネル相	9 4
4-1-3-2	超高压クロミタイトとポストスピネル相	9 4
4-1-4	本研究内容	9 5
4-1-4-1	FeCr_2O_4 の高压相転移	9 5
4-1-4-2	MgCr_2O_4 の高压相転移	9 6
4-2	実験方法	9 6
4-2-1	出発物質	9 6
4-2-1-1	FeCr_2O_4 spinel、 $\text{Fe}_{0.933}\text{O}$ wüstite の合成	9 6
4-2-1-2	MgCr_2O_4 spinel の合成	9 6
4-2-1-3	高压実験	9 7
4-3	結果・考察	9 7
4-3-1	FeCr_2O_4	9 7
4-3-1-1	高温高压相関係	9 7
4-3-1-2	新規ポストスピネル相の結晶構造	1 0 4

4-3-1-2a	modified CaFe_2O_4 型 FeCr_2O_4	1 0 4
4-3-1-2b	CaTi_2O_4 型 FeCr_2O_4	1 0 5
4-3-1-2c	modified ludwigite 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$	1 0 6
4-3-2	MgCr_2O_4	1 1 5
4-3-2-1	高温高压相関係	1 1 5
4-3-2-2	新規ポストスピネル相の結晶構造	1 2 1
4-3-2-2a	CaTi_2O_4 型 MgCr_2O_4	1 2 1
4-3-2-2b	$\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$	1 2 2
(i)	Rietveld 解析	1 2 2
(ii)	透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察	1 2 9
4-3-3	隕石学的応用	1 3 6
4-3-4	超高压クロミタイトへの応用	1 3 7
4-3-5	AB_2O_4 、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ポストスピネル化合物の結晶化学	1 3 8
4-4	引用文献	1 4 2
第 5 章 総括		1 4 7
謝辞		1 5 0

第0章

本論文の構成

本論文は、全 5 章から構成されている。第 1 章で本論文の研究背景について説明する。第 2 章では本論文中で使用した実験装置、解析手法などを説明する。第 3 章と第 4 章に研究内容の結果を示した。第 5 章では本論文で得られた結果を総括する。

第1章

序論

1-1 研究背景

地球内部は、人が直接行くことが現在の科学技術では不可能な領域であり、内部の状態を直接知るとは非常に困難である。しかし、地球内部構造を地震波、電気伝導度などの地球物理学的観測結果を基に、高圧実験により地球内部の状態を再現し、理解することは可能であり、それは自然科学の重要なテーマの一つである。地球は約 46 億年前に誕生し、冷却に伴い固体地球が形成した。この冷却に伴う熱の移動により、固体地球全体が対流し現在までに度重なる変化を遂げてきたと考えられている。この過程で大気の生成に伴い、生命が誕生し、現在私たちが住む地球が存在している。つまり、生命を含めた全ての原材料は隕石などによる地球外生命の付加の他には、地球内部の変化の過程で生じた物質移動によりもたらされている。それゆえに、地球内部の物質循環を理解することは、地球誕生から現在に至るまでの地球内部構造の進化を解明するためだけでなく、私たち生命の起源を知るためにも意義があると言える。本研究では、この地球内部の物質循環に注目し、研究を行ってきた。これを理解する為にはまず、地球がどのような物質で構成されているのかを知る必要がある。

1-2 地球内部構造

地球内部構造は、地球内部を伝播する地震波の観測結果から推定することができる。Figure 1-1 に地球内部の標準的な地震学的モデル構造を示した (Dziewonski and Anderson, 1981)。地震波速度・密度の不連続な変化が特定の深さで観測されている。この観測結果から、地球内部は、地殻、マントル（さらに上部マントル、遷移層、下部マントル、D”層に分けられる）、核（外核、内核）に分けることができる (Figure 1-2)。Figure 1-2 のように、地球内部物質の密度や弾性的性質が明らかになっている為、組成を制約することで地球内部の構成物質を明らかにすることができる。この地球内部の物性から、地殻、マントルは岩石であり、核は金属合金であることが分かっている。特にマントルは地球体積の約 80% を占める岩石圏であり、核に比べ比較的断熱性が高いことから、核からの熱の移動を制御する重要な領域である。Ringwood (1975)は、太陽大気成分を保持した始原的な隕石 CI コン

ドライトの組成に加えて、橄欖岩と玄武岩マグマの混合モデルを元に、マンツルの組成を推定し、未分化なマンツル組成としてパイロライトと呼ばれるモデル岩石を提唱した。パイロライトのマンツル地温勾配に沿った高压相転移は過去に多くの研究報告があり、マンツルにおける鉱物組み合わせは明らかにされている。それによれば、上部マンツルの主要構成鉱物である $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ olivine は、マンツルの温度勾配に従うと、12~14 GPa で olivine から wadsleyite、17~19 GPa で ringwoodite、約 23~24 GPa で $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite + $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ magnesio-wüstite、そして約 125 GPa で post-perovskite + magnesio-wüstite へ相転移し、より高密度な高压鉱物へと変化していく。この高压相転移の起こる圧力と地震波速度・密度の不連続な変化が起こる圧力がほぼ一致していることから、マンツルの層構造はケイ酸塩鉱物の高压相転移により説明できると考えられている。

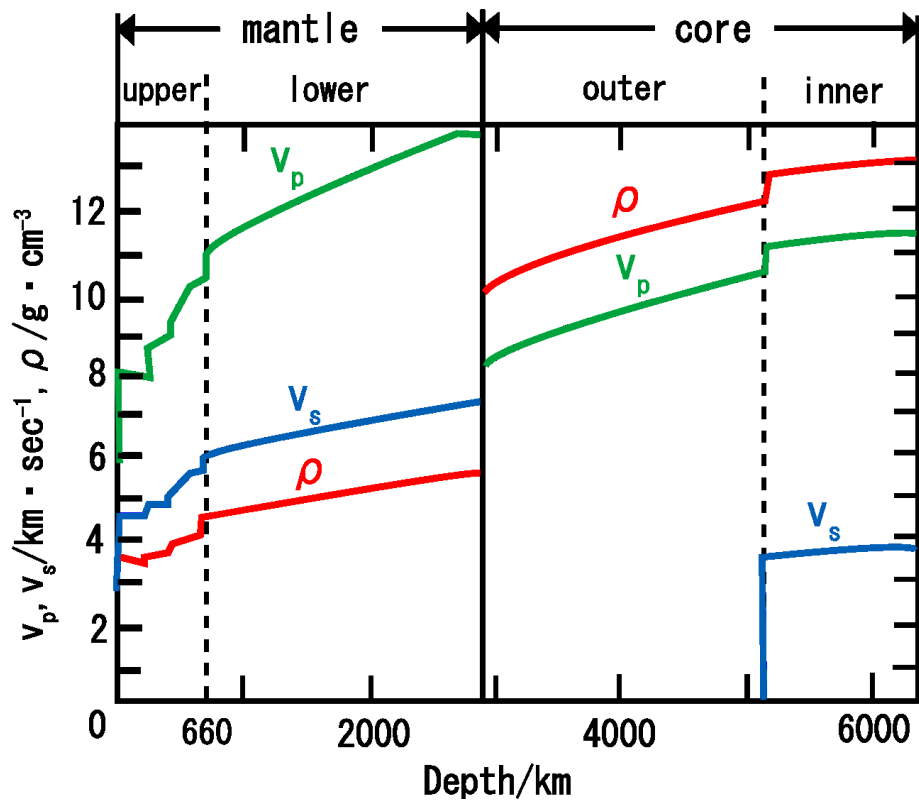


Figure 1-1. Seismic model of Earth's interior structure (Preliminary Reference Earth Model (PREM)).

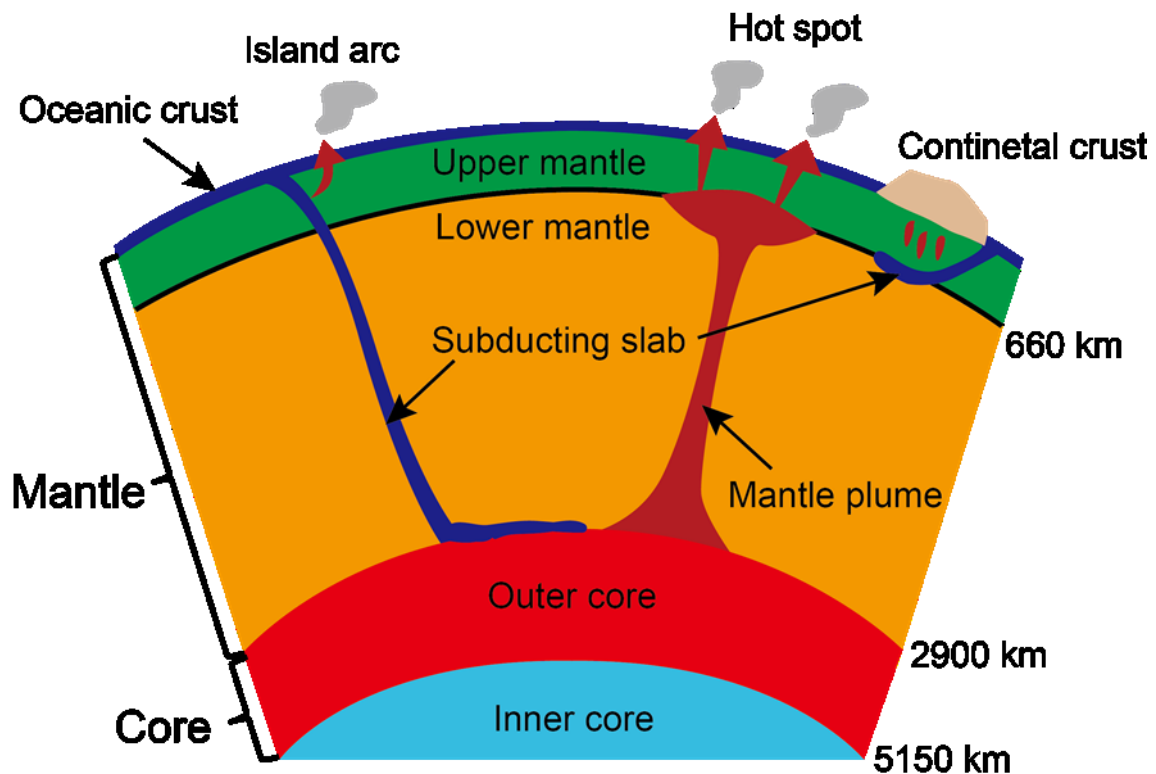


Figure 1-2. Earth's interior structure.

1-3 マントル内物質循環

また、Figure 1-3a, b のように、マントルには 1-2 の地球全体の平均的な地震波速度分布に加えて、地域的な地震波速度の異常（速度の速い領域と遅い領域が存在する）も観測されている。この異常は、平均的なマントルの性質（温度、組成、粘性など）と異なる領域を考えることで説明することができる。このような不均質成分の存在は、主に地球表層から地球深部へ沈み込んでいるスラブや地球深部から上昇してくるホットプルームに起因している（Figure 1-2）。このようにマントルでは、長い時間スケールで物質の循環が起きており、地球の冷却速度や地球の化学的攪拌の程度と重要な関わりがある。その為、マントルの物質循環を解明することは、地球の進化・ダイナミクスを解明する重要な手がかりとなる。本研究でも、このマントルの物質循環に注目し研究を行った。

上記に示した地震学的情報以外に、マントル由来と考えられているダイヤモンドの中に含まれるインクルージョン、高压変成岩中の鉱物の組織、結晶構造を調べることで地球内部構造を明らかにする手がかりを得ることができる（e.g. Walter et al., 2011; Hwang et al., 2000）。これらの岩石、鉱物中にはマントルのような高温高压条件でのみ安定であるはずの高压鉱物が含まれていることがあり、その鉱物の生成条件がわかればどのような深さから地球表層にもたらされたのかを推定でき、マントルの物質循環を解明する手がかりとなる。

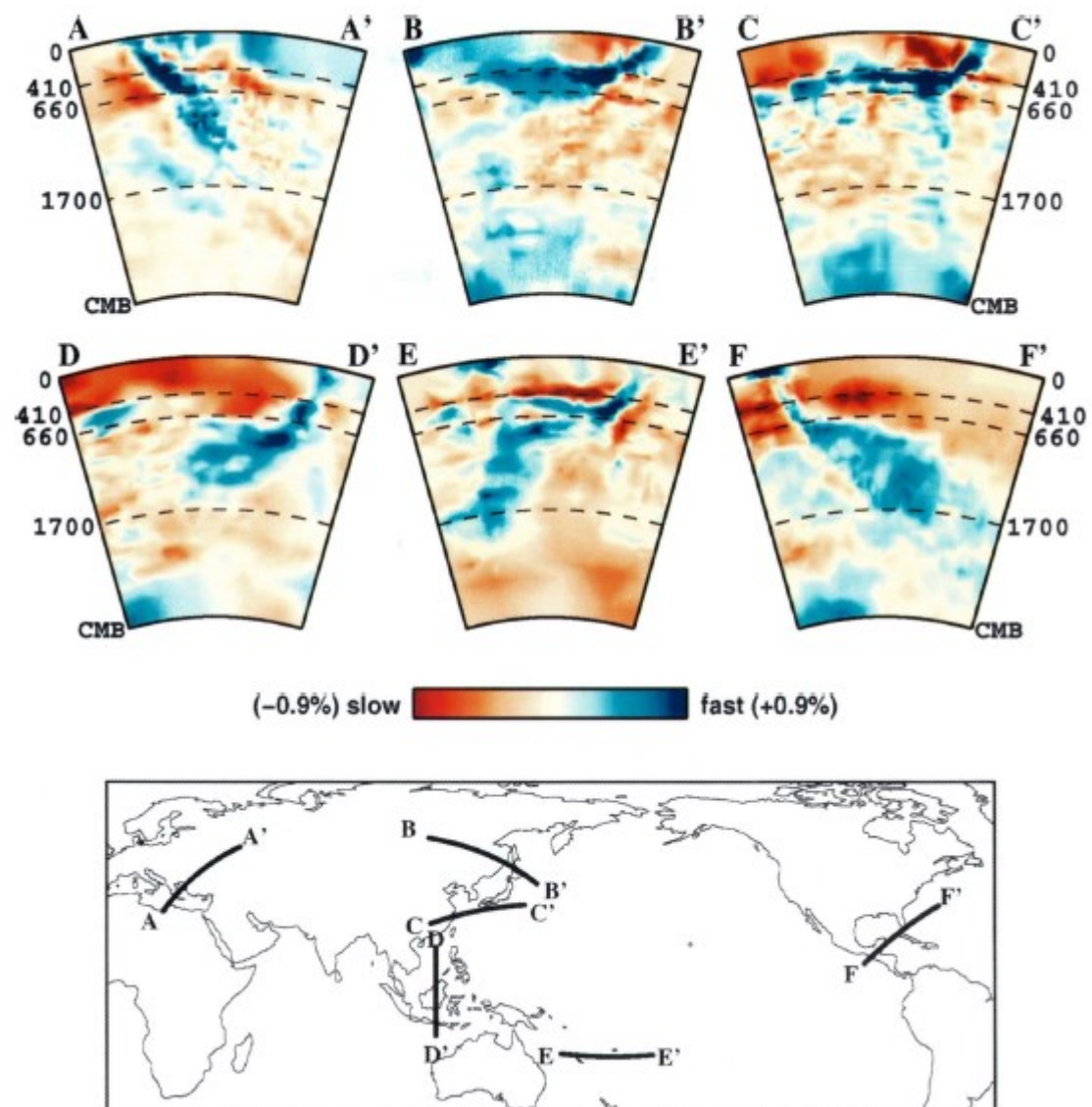


Figure 1-3a. Seismic velocity anomalies at subduction zones in Earth's mantle (Kárason and van der Hilst, 2000).

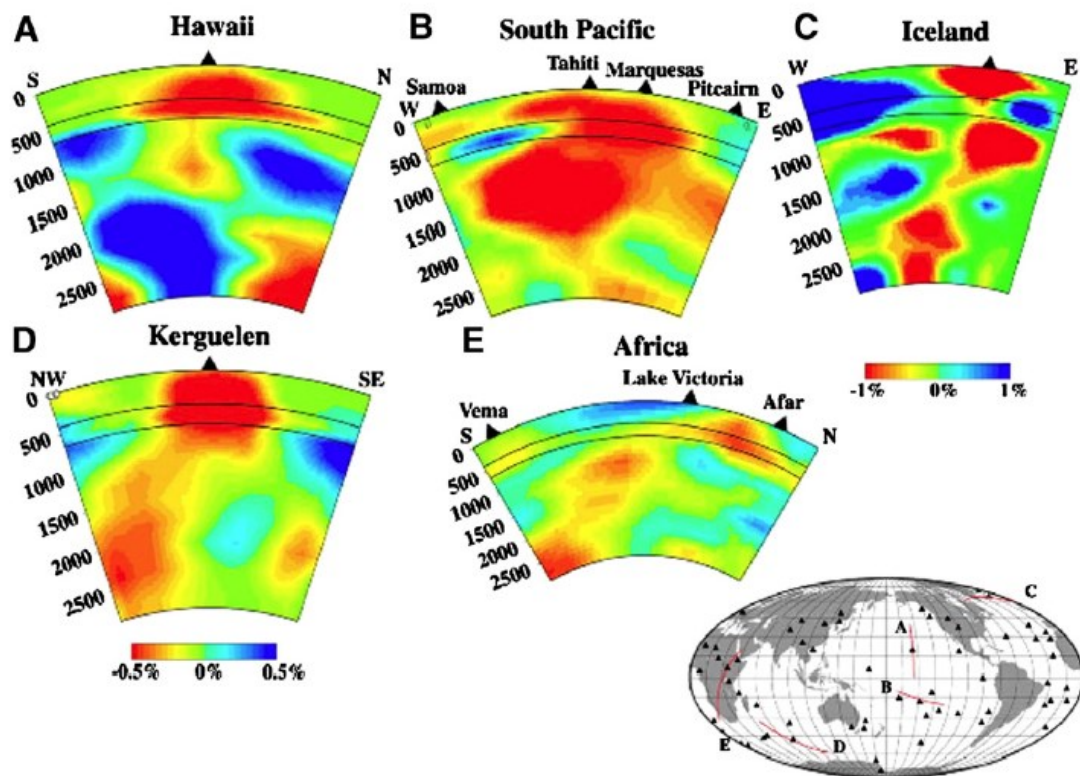


Figure 1-3b. Seismic velocity anomalies under hot spot in Earth's mantle (Nolet et al.,2007; Zhao, 2004).

1-4 本論文で用いた実験手法

これら地震学的観測と岩石学的・鉱物学的研究の結果から地球内部の構造を理解するためには、地球内部の温度・圧力条件を再現できる高压発生装置を用いてこれらの結果を説明する必要がある。主に使用されている装置には、ダイヤモンドアンビルセルとマルチアンビル高压発生装置がある。前者は、地球中心部に相当する温度・圧力の発生が可能だが、圧力・温度の不確かさが比較的大きく、また試料容積も比較的小さいという欠点がある。後者は、発生圧力は前者に劣るが、より安定した温度発生をより大容積に発生させる実験が可能であり、マントルにおける精密な高压相転移を研究するために適した装置である。また、後者では、主に2種類の実験手法（急冷回収法、その場X線観察法）がある。その場X線観察法は、放射光と高压実験を組み合わせることで高温高压状態での試料の振る舞いを、X線を通して観察できる。発生圧力は試料と共に封入された標準物質（AuやMgOなど）の高温・高压下での状態方程式から推定することができるため、現在最も圧力精度の高い手法となっている。しかし、圧力スケールの種類によって、660 km不連続面を超える圧力条件では従来の研究では約2 GPa程度の比較的大きな誤差がある（Fei et al. 2004）。また、急冷回収法は、広く一般的に使用される方法で、任意の高温・高压下で保持された

試料の結晶構造を保ったまま急冷凍結し、回収した試料を調べる手法であり、比較的容易に実験できるが、主にその場 X 線観察法により比較的相転移圧力がよく決定されている物質を用いて圧力と荷重の関係から圧を推定しているため、圧力値に関する信頼性はその場 X 線観察法に比べ低い。しかし、本研究で用いているマルチセル法は、急冷回収法ではあるものの相対的な差を議論できるため有力な手法の一つである。このように、様々な実験技術的な工夫が可能であり、比較的精密かつ大容量で行うことができる為、本研究ではマルチアンビル高圧発生装置を使用した。

1-5 本論文の研究目的

本研究では、2 種類のアプローチからマンツルの物質循環の解明を目的に研究を行った。1 つは、マンツル岩石の上部マンツルと下部マンツルの境界である 660 km 地震波不連続面付近の高温高圧相転移である（第 3 章）。この境界では、マンツルで最も大きな密度変化が観測されており、沈み込んだスラブや上昇するホットプリームが特定の地域でさらに下降、上昇することを妨げる障壁の役割を果たしていると考えられ、マンツルの物質循環を解明するために重要な領域である。そこでこの境界付近の平均的なマンツル、沈み込むスラブ、ホットプリームという 3 つのマンツルの領域を構成する物質の挙動を調べた。2 つ目は、超高压変成岩中の鉍物の高温高圧相転移である（第 4 章）。マンツル内を循環したと考えられている超高压変成岩中の高压鉍物の高温高圧相転移を調べることで、その岩石のマンツル内での挙動を制約できるため、マンツルの物質循環過程を理解するために重要である。そこで本研究ではクロムスピネル系鉍物の濃集した岩石であるクロミタイトに注目した。マンツルを循環したクロム成分に富んだ岩石として近年注目されており、この岩石中のクロムスピネル系鉍物の高温高圧相転移を調べた。これらの得られた結果から、マンツルの物質循環について議論した。

1-6 参考文献

- Dziewonski, A.M., Anderson, D.L. (1981) Preliminary Reference Earth Model (PREM). *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25, 297-356.
- Fei, Y., Li, J., Hirose, K., Minarik, W., Orman, J. Van, Sanloup, C., Western, W. Van, Komabayashi, T., Funakoshi, K. (2004). A critical evaluation of pressure scales at high temperatures by in situ X-ray diffraction measurements. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144, 515-526.
- Hwang, S.L., Shen, P., Chu, H.T., Yui, T.F. (2000) Nanometer-Size α -PbO₂-Type TiO₂ in Garnet: A Thermobarometer for Ultrahigh-Pressure Metamorphism. *Science*, 288, 321-324.
- Kárason, H., van der Hilst, R.D. (2000) Constraints on mantle convection from seismic tomography. In *History and Dynamics of Plate Motions*, Richards, M. A., Gordon, R., and van der Hilst, R. D.(Eds.), Geophysical Monograph Series, AGU, Washington, D. C, 121, pp. 277–288.
- Nolet, G., Allen, R., Zhao, D. (2007) Mantle plume tomography. *Chemical Geology*, 241, 248-263.
- Rigwood, A.E. (1975) *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. McGraw-Hill, New York, 618 pp.
- Walter, M.J., Kohn, S.C., Araujo, D., Bulanova, G.P., Smith, C.B., Gaillou, E., Wang, J., Steele, A., Shirrey, S.B. (2011) Deep Mantle Cycling of Oceanic Crust: Evidence from Diamonds and Their Mineral Inclusions. *Science*, 334, 54-57.
- Zhao, D. (2004) Global tomographic images of mantle plumes and subducting slabs: insight into deep Earth dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146, 3–34.

第2章

本論文で用いた実験方法

2-1 高温高压実験

2-1-1 川井型（6-8 型）マルチアンビル高压発生装置

高压実験は、川井型（6-8 型）マルチアンビル高压発生装置を用いて行った。この装置は 6 個に分割された一段目アンビルと、8 個の 2 段目アンビル（タングステンカーバイド製）の集合体からなる。試料は 2 段目アンビルの中心部に位置し、圧力媒体に囲まれている。圧力は 2 段階で試料へと伝わっている。1 段目の加圧は、ポンプによって装置下部へ送り込まれ、高压に圧縮された油で、ラムとともに 1 段目アンビル下部を押し上げ、固定されている 1 段目アンビル上部との 1 軸圧縮により、6 方向の面から行っている。2 段目の加圧は、1 段目アンビルによる 6 方向からの力を 2 段目アンビルへ伝えることで、8 方向の面から機械的に圧縮し、試料の中心部には比較的静水圧性の高い高压力が発生している。圧力は複雑な機構で伝わっているため、圧力の決定は、相転移圧力がよく決められている基準物質を用いて相転移圧力と油圧（プレスの荷重）から見積もっている。下記に本研究で用いた 3 つのマルチアンビル高压発生装置について説明する。

2-1-1-1 700 ton 川井型マルチアンビル高压発生装置

本研究の高温高压相関係（急冷回収実験）は、当研究室に設置している油圧式 700 ton 川井型（6-8 型）マルチアンビル高压発生装置を用いて行った。Figure 2-1 に高压発生装置の概略図を示した。この装置は 3 つの分割球から構成される一段目アンビル（高速度鋼製）を用いて、2 段目アンビルを[111]方向に押し上げ、荷重をかけている。

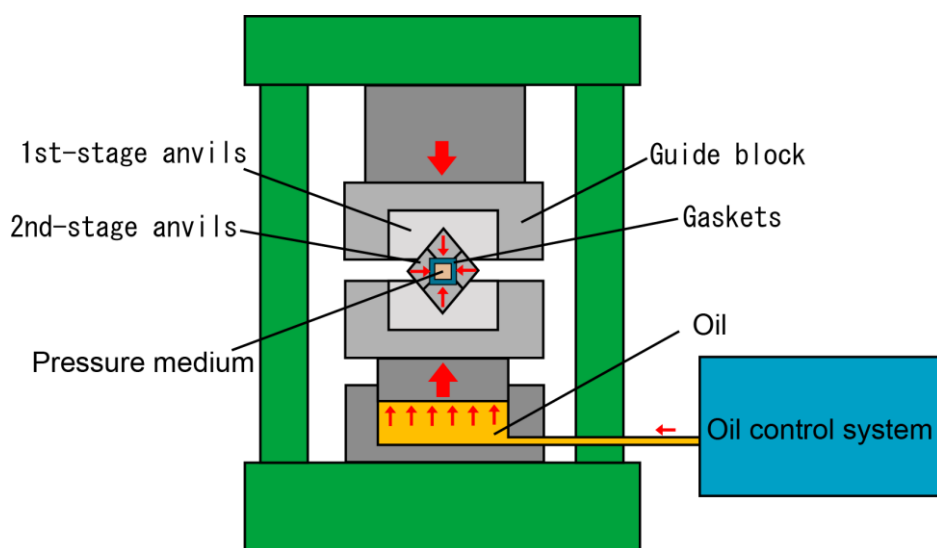


Figure 2-1. A schematic illustration of 700 ton Kawai-type (6-8) multianvil high-pressure apparatus.

2-1-1-2 1000 ton 川井型マルチアンビル高圧発生装置

当研究室に設置されている 1000 ton 川井型(6-8 型)マルチアンビル高圧発生装置であり、主に粉末 X 線回折測定、透過型電子顕微鏡による TEM 観察のための試料合成に用いた。Figure 2-2 に高圧発生装置の概略図を示した。1 段階目アンビルの仕様は Figure 2-1a と異なり 6 つのタングステンカーバイド製アンビルから成り、[100]方向から 2 段階目アンビルに荷重をかけている。2 段階目アンビルには、1 辺 14 mm のタングステンカーバイド製アンビルを用いている。

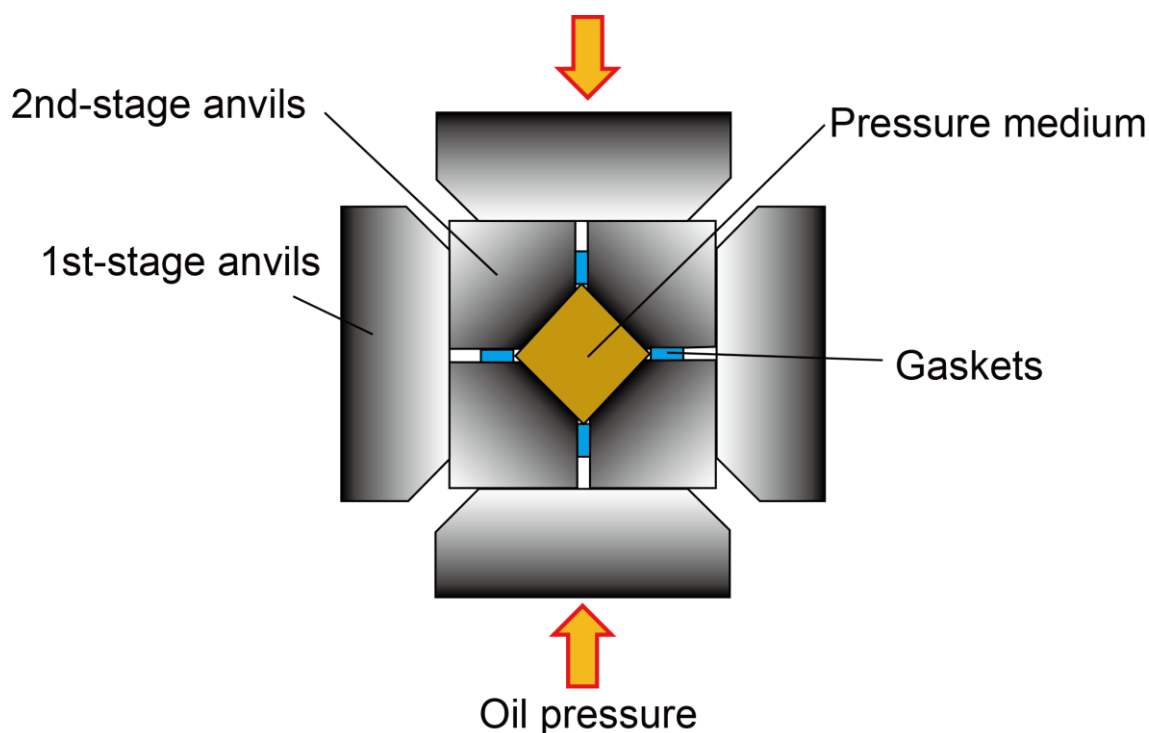


Figure 2-2. A schematic illustration of 1000 ton Kawai-type (6-8) multianvil high-pressure apparatus.

2-1-1-3 1500 ton 川井型マルチアンビル高圧発生装置 (SPEED-1500)

放射光施設 SPring-8 の BL04B1 には、2 台のマルチアンビル高圧発生装置が設置されている。本研究ではこのうち 1 辺 26 mm2 段階目アンビル用に設計されている SPEED-1500 を用いて、高温高圧下その場観察実験を行った。Figure 2-3 に高圧発生装置の概略図を示した。装置の仕様は Figure 2-1b とほぼ同じである。1 段階目アンビルには放射光が通過する方向に溝が掘られており、回折 X 線が放射される位置に X 線回折データを取得するための Ge 半導体検出器が配置されている。

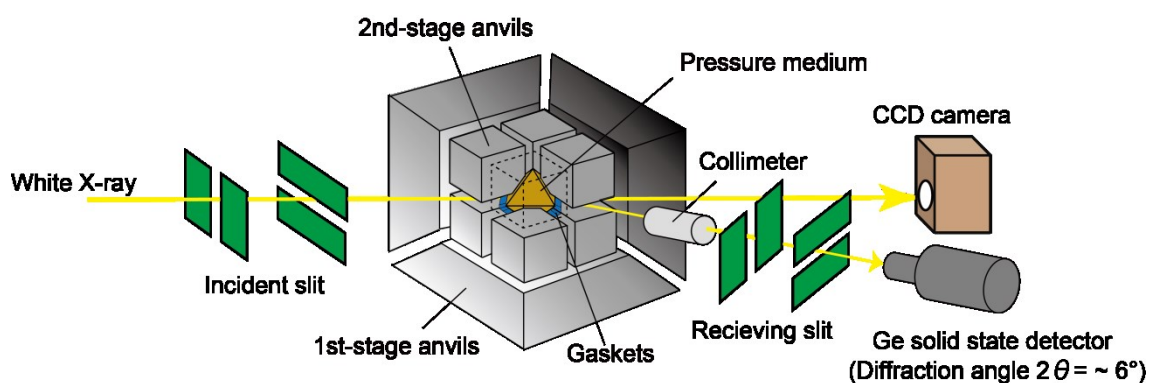


Figure 2-3. A schematic illustration of 1500 ton Kawai-type (6-8) multianvil high-pressure apparatus (SPEED-1500).

2-1-2 タングステンカーバイド (WC) 2 段目アンビル

Figure 2-4 に WC アンビルと高圧セルを組み合わせた構成図を示した。上記 3 つの高圧発生装置ではほぼ同じ構成である。Figure 2-1, 2-3 の高圧発生装置の場合は、富士ダイス製 TF05、Figure 2-2 の場合はタンガロイ製 F の 2 段目アンビルを用いた。両者は、タングステンカーバイドを焼結させるためのバインダーである Co 量が異なり、前者の方がその割合が少なくなっている。そのため、前者の方がより高い圧力を発生させることが可能だが、より硬く脆いため割れやすいという欠点もある。後者は、割れにくいため合成用として本研究では用いている。アンビルの頂点は[111]方向に削られており、その正三角形の先端 6 つが圧力媒体の各面を押すことで機械的圧力を高圧セル中心部に発生させている。WC アンビルには、塩化ビニルの接着剤を用いてパイロフィライトガasketを適当な位置に貼っている。これは、加圧時に圧力媒体が流れることによる中心部の圧力低下を抑え、一方で超高压発生による WC 先端部の変形を押さえ込むために側面から力を加える役目(ラテラルサポート)も果たしている。これにより、WC の単純な材料強度の何倍もの圧力を発生させることができる。スパーサー (発泡スチロール) は、アンビルを 8 個組んだときにより左右対称な立方体にするための補助として使用している。8 個のアンビルの中央部に試料を詰めた圧力媒体を入れ、V 字ブロックを使って対称な立方体にくみ上げた。Figure 2-1, 2-3 の高圧発生装置の場合は 1 辺 51 mm の正方形エポキシ板を、Figure 2-2 の場合は 1 辺 30 mm の層状鈹物マイカの板を各面に貼り付けている。圧力媒体内部のヒーターと 2 段目アンビル、1 段目アンビルを電氣的に接触させるために、エポキシ板の内 2 枚は電極 (銅極 (直径 3 mm、厚さ 0.9~1.0 mm) または銅箔 (厚さ 30 μm)) を取り付けている。

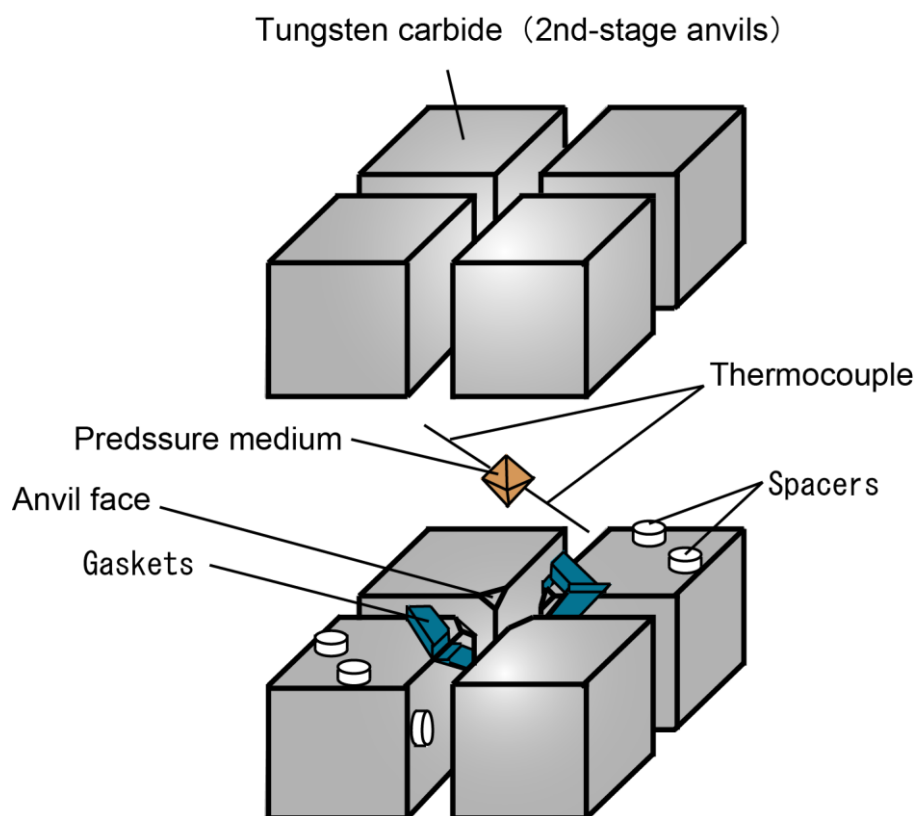


Figure 2-4. A schematic illustration of assembly of second-stage anvils.

2-1-3 高圧セル

Figure 2-5 に本研究で用いた高圧セルを示した。以下にその詳細を説明する。

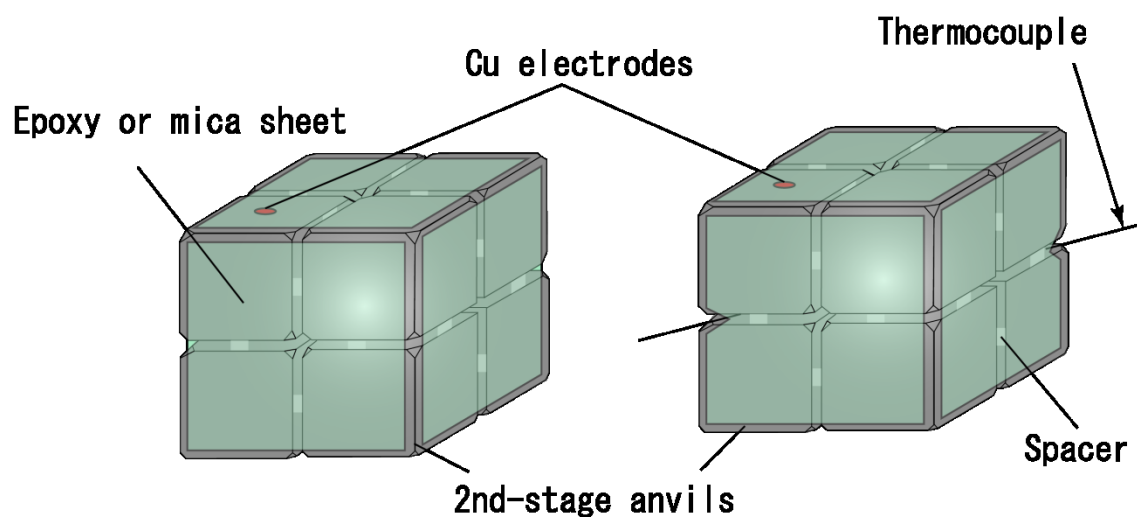


Figure 2-5. Schematic illustrations of assembly of second-stage anvils for high-pressure and room-temperature experiments (left) and high-pressure and high-temperature experiments (right).

2-1-3-1 常温圧力校正用高圧セル

Figure 2-6 に常温実験用の圧力媒体の構成図を示す。圧力媒体は 5 wt.%の Cr_2O_3 をドーピングした半焼結体の MgO 正八面体を用い、1 つの面の中心部に超硬ドリルで穴を開けた。穴の中には、円筒状の MgO とパイロフィライトを短冊状にした金箔とともに圧力媒体上下から封入した。圧力媒体の中心部には、圧力基準物質 (Bi、ZnS、GaAs、GaP) の結晶を約 0.1 mm の厚さになるように入れた。ガasketのサイズはアンビル先端径 2.5 mm の場合は 1.8 mm (幅) \times 3.6 mm (高さ) と 2.1 mm \times 3.5 mm、アンビル先端径 5.0 mm の場合は 2.2 mm \times 3.0 mm で行った。

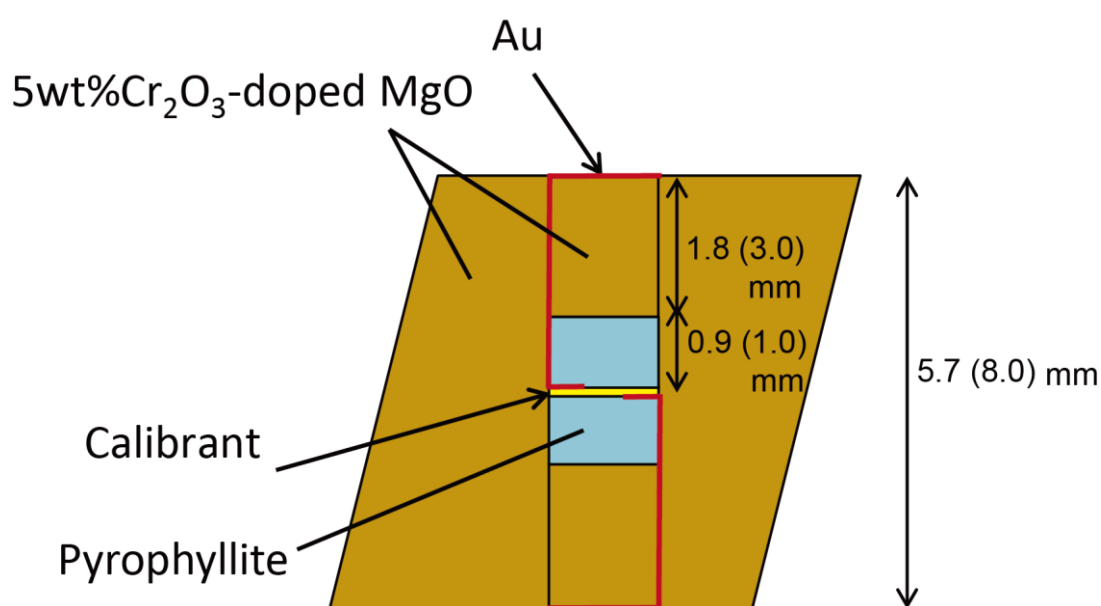


Figure 2-6 Cross section of cell assembly (TEL 2.5 mm) for high-pressure and room-temperature experiments. The sizes for TEL 5.0 mm cell assembly are given in parenthesis. TEL: Truncated edge length.

2-1-3-2 試料合成用高圧セル (カプセルを兼ねた金属ヒーター)

合成用高圧セル (金属ヒーターへの試料の直詰め) は、粉末 X 線回折測定や走査型及び透過型電子顕微鏡による観察の際に用いた。高圧セルは、試料を金属ヒーター中に直に詰めるセルと金属カプセルに封入して行うセルの 2 種類を用いた。Figure 2-7 に直詰め用高圧セルの断面図を示した。圧力媒体は常温用と同じ材質のものを使用し、1 つの面の中心部に超硬ドリルで穴を開けた。その穴に、断熱材として円筒状の LaCrO_3 を入れ、圧媒体と LaCrO_3 が接している面上には、アロンセラムックスを塗り、両者を接着させた。これを 1 晩 110°C で乾燥させた後、次の作業を行った。穴と平行な圧力媒体の対称的な位置にある 2 辺に、穴に対して垂直な方向から超硬ドリルで穴を開け、穴の上部から 1 mm 弱の深さまで

一回り大きな超硬ドリルで穴を広げた。この穴に溶接した Pt-Pt13%Rh 熱電対(直径 0.1 mm)を通し、穴の中心部に熱電対の接点がかかるようにした。加圧時に圧力媒体とガスケットの間に熱電対が切断されることを防ぐため、熱電対に銅コイルを通し、穴に差し込んだ。銅コイルは、直径 0.1 mm の銅線を直径 0.2 mm の棒に巻き付けることで銅コイル(内径 0.2 mm、長さ約 1 cm)を作成した。熱電対は、先を曲げた針であらかじめ円筒状の LaCrO_3 の中心部の側面に一方の穴からもう一方の穴まで(半円) 約 0.1~0.2 mm の溝を掘り、そこに熱電対を沿うようにして曲げて入れている。直に詰める場合は、一般に反応性の乏しい Pt 箔をヒーターとして用いている。しかし、本研究で扱う Fe は、Pt との反応性が高く、目的物質を単相で得ることが難しい場合がある。また、Fe との反応でヒーターの劣化が進み、目標時間の安定した加熱ができないこともある。その場合は、Re をヒーターとして用いた。Re は Fe との反応性が Pt と比較して低く、Pt と比較して高温でも劣化が進みにくいという利点がある。しかし、Re は酸素と反応して Re 酸化物を作り、試料室の酸素分圧を変化させ、試料の価数に影響を与える可能性がある。そのため、Fe 含有試料を Re ヒーターにより合成する場合、Fe の価数変化しないように工夫した(第 4 章 4-2-1-1 参照)。ヒーターとして用いる金属箔を、円筒状に丸め、 LaCrO_3 断熱材の中に入れた。ヒーター内部の上下には、 LaCrO_3 の蓋を入れ、試料と LaCrO_3 の接触を防ぐために間には Pt ディスクを入れている。アンビルとヒーターの電氣的接触を良くするため、 LaCrO_3 蓋最上部とアンビルの接触面の間に Mo ディスクを置いている。

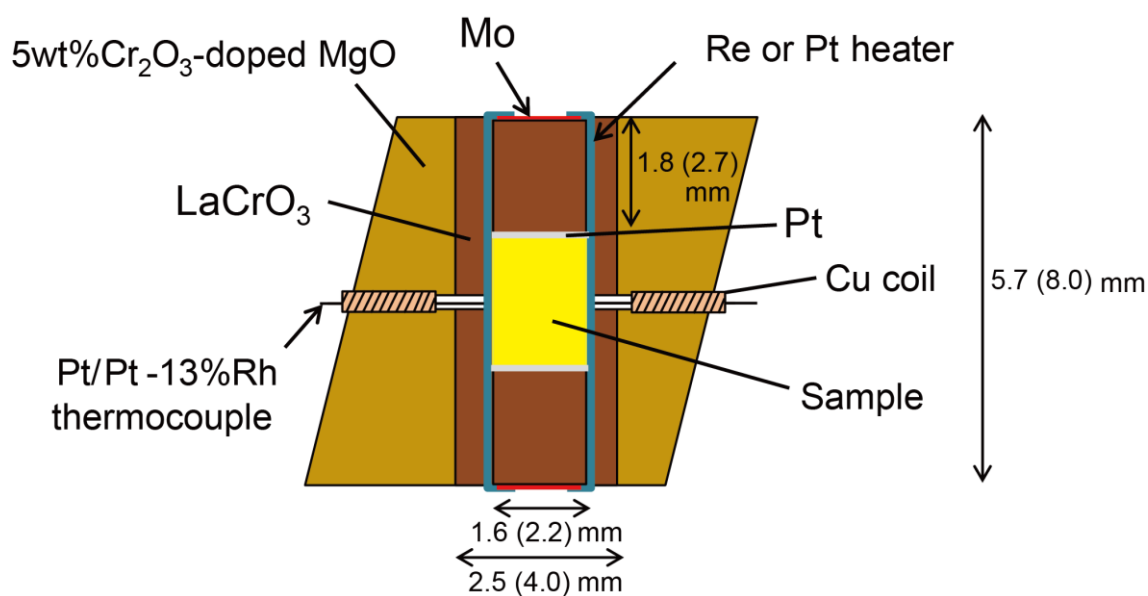


Figure 2-7. Cross sections of cell assembly directly filled by a sample put into a metal heater (TEL 2.5 mm) for high-pressure and high-temperature synthesis experiments. The sizes for TEL 5.0 mm assembly are given in parenthesis. TEL: Truncated edge length.

2-1-3-3 試料合成用高压セル（金属カプセル）

Figure 2-8 に合成用高压セル（カプセル）の断面図を示した。圧力媒体、 LaCrO_3 スリーブ、熱電対、金属ヒーター（Re 箔）、Mo ディスクは直詰め用高压セルと同じ径、配置である。ヒーターと金属カプセルの間には、両者の電氣的接触を防ぐために窒化ホウ素（BN）スリーブが入っている。BN スリーブの上下には、BN ディスクを置き、 LaCrO_3 の蓋との接触も防いでいる。金属カプセルは、Pt、Au、Au-25%Pd 箔いずれかを用い治具により円柱状のカプセルに成型することで作成し、その中に試料を詰めた。BN カプセルの上下には、 LaCrO_3 の蓋を入れた。ガスケットはアンビル先端径 2.5 mm の場合は 1.8 mm × 3.6 mm、5.0 mm の場合は 2.2 mm × 3.0 mm で行った。

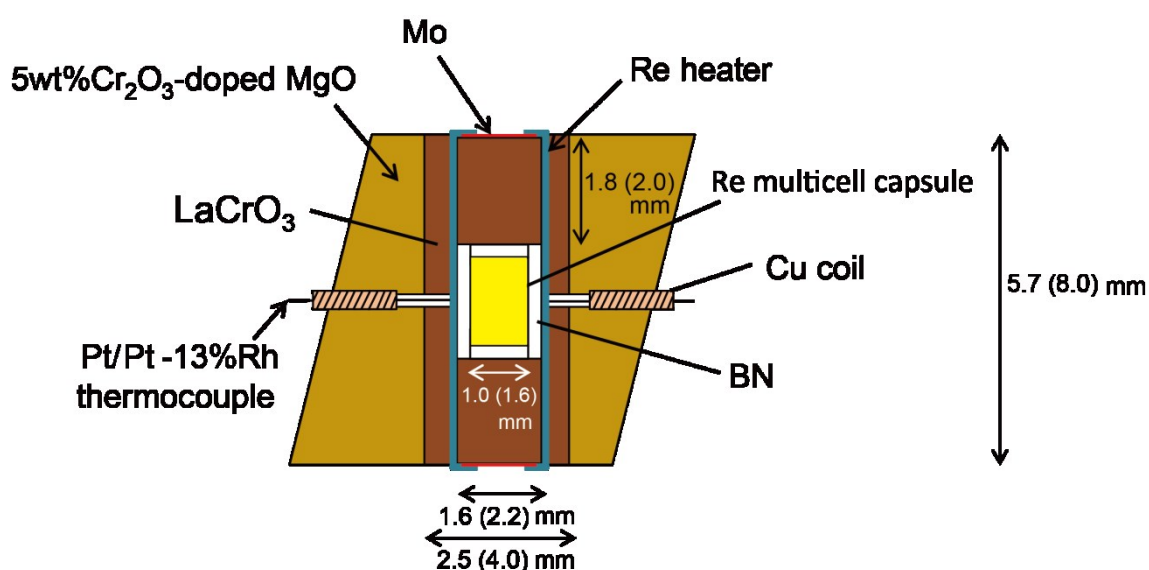


Figure 2-8. Cross sections of cell assembly filled by a sample put into metal capsule (TEL 2.5 mm) for high-pressure and high-temperature synthesis experiments. The sizes for TEL 5.0 mm assembly are given in parenthesis. TEL: Truncated edge length.

2-1-3-4 マルチセルカプセル用高压セル（金属ヒーター）

Figure 2-9 に金属ヒーターの場合に使用するマルチセルカプセル用高压セルの断面図を示した。基本的な構成は、合成用高压セル（カプセル用）と同じである。マルチセルカプセル（直径 1.0 mm、高さ 0.7 mm）の材質は Re であり、3 つまたは 4 つの穴（直径 0.2 mm）が開いている。試料を封入したマルチセルカプセルは、上下から Re ディスク（直径 1.0 mm、厚さ 25 μm ）ではさみ、BN カプセル（スリーブ：直径 1.5 mm、内径 1.0 mm、高さ 1.1 mm；ディスク：直径 1.0 mm、厚さ 0.2 mm）中に封入した。BN カプセルの上下には、 LaCrO_3 蓋（直径 1.5 mm、高さ 2.3 mm）を置いた。その他の各パーツの大きさ、配置は合成用高压セルと同じである。ガスケットは 1.8 mm（幅）× 3.6 mm（高さ）とした。

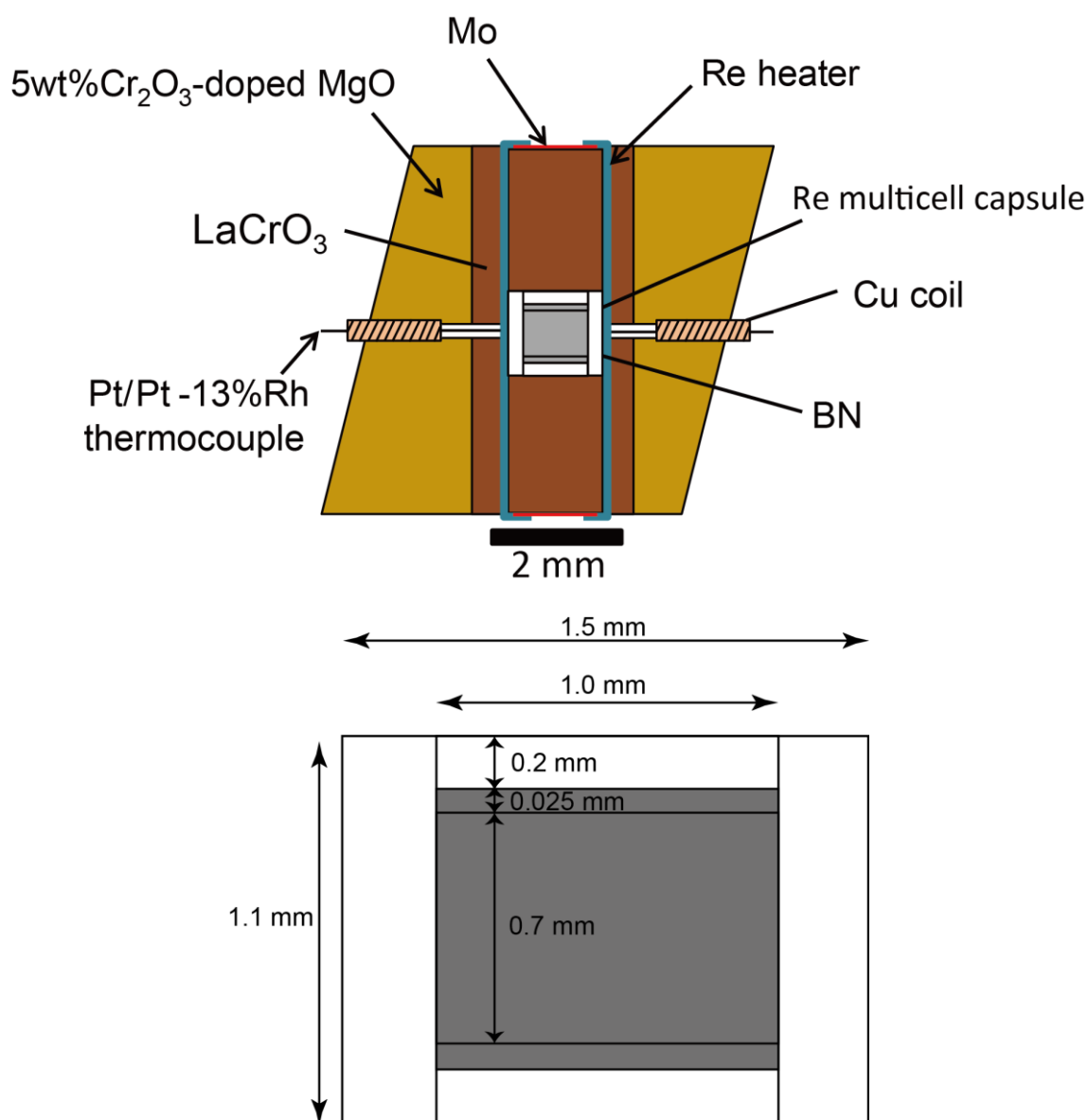


Figure 2-9. A cross section of cell assembly (upper) filled by samples put into a Re multicell capsule (bottom) in a metal heater for high-pressure and high-temperature experiments.

2-1-3-5 マルチセルカプセル用高圧セル (LaCrO₃ ヒーター)

LaCrO₃ は断熱材として以外にヒーターとしても使用した。金属ヒーターに比べ、高温 (2000°C以上) でも安定した長時間加熱保持が可能であり高圧セル内の温度勾配も比較的小さいことが特徴として挙げられる。そのため本研究では、2000°C以上の高温高圧相平衡実験を行うために使用した。Figure 2-10 に LaCrO₃ ヒーター用高圧セルの断面図を示した。圧力媒体の任意の面に、2.4 mm の穴を超硬ドリルにより空けた。その中に円筒状の LaCrO₃ ヒーター (外径 2.4 mm、内径 1.4 mm、高さ 5.7mm) を入れた。ヒーター用 LaCrO₃ は Sr を

ドープし電子伝導性を持たせたもの（ニッカトールS6A0）を使用した。ヒーターを入れた状態で、金属ヒーターの場合と同様に熱電対用の穴（直径 0.4 mm）を空けた。この穴から W5%Re-W26%Re 熱電対（直径 0.1 mm）を通し、その上下にマルチセルカプセルを入れた。熱電対は、Pt-Pt13%Rh 熱電対と比較して高融点であり酸化しやすく溶接が困難な為、それぞれ半分に折り曲げ両者を引っかけるようにして接点を作っている。更に、圧力媒体の外から LaCrO₃ ヒーターの内面まで W5%Re-W26%Re 熱電対（直径 0.2 mm）を通し、圧力媒体とガスケットの間で加圧時に熱電対が断線するのを防いでいる。両者の熱電対は、圧力媒体の辺の位置にアラルダイトにより接着している。LaCrO₃ ヒーターは金属ヒーターに比べ体積が大きく 2 段目アンビルを通して比較的多くの熱が 1 段目アンビル、ガイドブロックへと伝わっている。その為、熱電対と銅のリード線部分は室温より高温となっており、熱電対接点の温度を精度良く測定できていない可能性がある。そこで 0.2 mm の熱電対は、1 段目ガイドブロックの外側まで伸ばしている。また、熱電対が接触する 2 段目アンビルには耐熱性のビニールテープを張り、熱電対にもテフロンチューブを通して両者の電気的接触を防いでいる。マルチセルカプセルは、MgO カプセル（スリーブ：外径 1.4 mm、内径 1.0 mm、高さ 1.55 mm；蓋：直径 1.0 mm、高さ 0.65 mm；ディスク：直径 1.4 mm、厚さ 0.2 mm）により、LaCrO₃ ヒーターとの電気的接触を防いだ。また、金属ヒーター用セルと異なり、熱電対の接点は穴の中心に設置している。そのため、上下の MgO ディスクに挟まれている熱電対領域には空間を埋めるために MgO 粉末を敷き詰めている。また、圧力媒体、LaCrO₃、MgO はそれぞれ 1000℃で一晩（3～10 時間）加熱処理したものを用いている。ガスケットは 2.1 mm（幅）× 3.5 mm（高さ）とした。

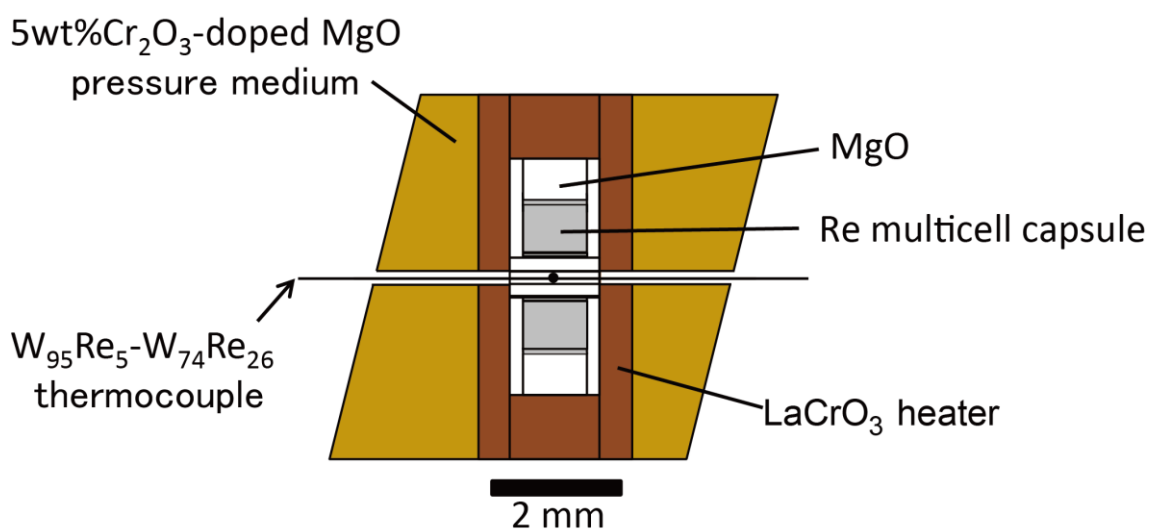


Figure 2-10. A cross section of cell assembly filled by samples into a Re multicell capsule in a LaCrO₃ heater for high-pressure and high-temperature experiments.

2-1-3-6 高温高压下その場観察実験用高压セル

Figure 2-11 に高温高压下その場観察実験用高压セルを示した。SPRING-8BL04B1 設置の SPEED-1500 は、当研究室設置のマルチアンビル高压発生装置よりも高荷重をかけることができるため、この実験に限り、先端径 4.0 mm の 2 段目アンビルを用いて実験を行った。圧力媒体は一辺 10 mm の上記と同じ材質のものをを用いた。圧力媒体の任意の面に直径 4.5 mm の穴を空け、その中に円筒状の LaCrO_3 断熱材（直径 4.5 mm、内径 2.5 mm、高さ 5.0 mm）を入れ、その上下には LaCrO_3 蓋（直径 4.5 mm、高さ 1.55 mm）を置いた。蓋には中心に直径 1.0 mm の穴を空け、電極として Mo ロッドを入れている。 LaCrO_3 蓋とスリーブの間にも Mo ディスク（直径 1.4 mm、厚さ 50 μm ）を入れ、ヒーターと 2 段目アンビルの間に電気的なパスを作っている。熱電対用の穴は、直径 0.4 mm で空け、W3%Re–W25%Re 熱電対（0.05mm）それぞれを半分に折り曲げ、両者を引っかけるようにして接点を作り穴に通した。急冷回収実験用高压セルと同様に、直径 0.2 mm の熱電対を圧力媒体の外側から穴に差し込み、熱電対と同じ材質のコイルを用いて熱電対の束を固定した。ヒーターには $\text{TiB}_2\text{-BN}$ （外径 2.5 mm、内径 1.8 mm、高さ 5.0 mm）を用いた。このヒーターは、 TiB_2 によりグラファイト程度の電気伝導性を持たせており、約 1600°C まで安定した加熱が可能であり、X 線を透過することから高温高压下その場観察実験に適している。熱電対の接点はこのヒーターの中心部に設置した。熱電対用の穴とは異なる方向から、X 線を試料部まで透過させるパスを作った。直径 1.6 mm の穴を円筒状の LaCrO_3 断熱材まで開け、X 線を透過させるため、その穴に C、MgO ロッドを挿入した。試料部は、圧力標準物質である MgO と試料の層からなる熱電対に近い順に、MgO（圧力標準物質）（高さ 0.3 mm）、目的試料（高さ 0.5 mm）、MgO 蓋（高さ 1.5 mm）となり、それぞれ Mo ディスク（直径 1.6 mm、厚さ 50 μm ）により仕切られている。このセットを熱電対に対して対称な位置に置いた。急冷回収実験用高压セル同様、熱電対と接触する 2 段目アンビルには絶縁テープを貼った。圧力は、高温高压下で MgO の XRD パターンを測定した後にその格子定数を計算し、Speziale et al. (2001) の MgO の状態方程式から見積もった。ガスケットは 2.8 mm（幅） \times 3.5 mm（高さ）とした。

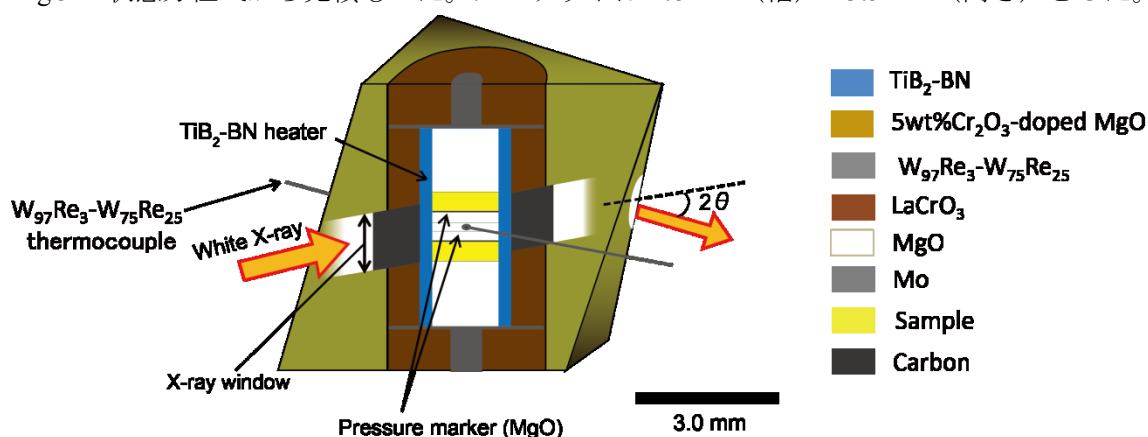


Figure 2-11. A cross section of cell assembly for *in-situ* X-ray observation experiment under high-pressure and high-temperature.

2-1-4 高圧下での温度測定

温度測定には Pt-Pt13%Rh、W5%Re-W26%Re、W3%Re-W25%Re の熱電対を用いた。高圧が熱起電力に与える効果はまだ良くは調べられていないため、常圧下で調べられた熱起電力を用いて、温度を測定している。その為、高圧が熱起電力に及ぼす効果は無視している。これは他のほとんどの高圧実験と同じである。また、各実験での温度と電力の関係は、金属ヒーターで ± 20 W、半導体ヒーターで ± 10 W 程度であった。これはそれぞれ高圧下で約 100°C 、 50°C 程度の温度上昇に必要な電力であるため、電力で温度を推定する場合はこの程度の温度誤差があると見積もった。

2-1-5 マルチセル法

Figure 2-12 に Re マルチセルカプセル ((株) シンテック製) を示す。本研究における高温高圧相関係は、1 回の実験で複数の試料を同じ高温高圧条件におき、相対的な比較実験ができるように複数の穴の開いた Re マルチセルカプセルを用いて行った。なお、Fei and Bertka (1999)がこのマルチセルを初めて用いて、高圧実験を行っている。封入の際、他の穴に他の試料、不純物が入らないように他の穴をセロハンテープで覆う工夫をし、 0.2 mm のドリルの平たい方の端を用いて出発物質を詰めた。実験後回収した Re カプセルは、スライドガラス上の固定剤 (アラルダイト) の中に埋め込み、一晩かけてアラルダイトを固化させた。回収試料がもろく崩れやすい場合は、 60°C に温められたアクリルモノマー中に試料を入れ、一晩放置し固めた。固めた試料は、防水性の紙やすり (80、320、2000 番の順)、ラッピングフィルム (2000 番、4000 番の順)、コランダム粉 (粒径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$) の順で試料表面が平らになるまで水をつけながら研磨した。最後に純水中で超音波洗浄し、分析用の試料とした。

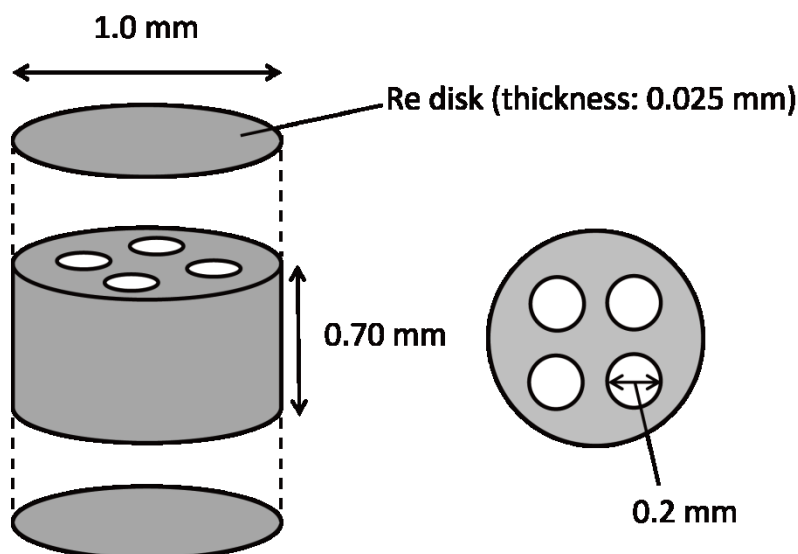


Figure 2-12. Cross sections of Re multicell capsules.

2-1-6 圧力較正

室温の圧力較正は、Bi、ZnS、GaAs、GaP を用いて行った。それらの転移圧力を Table 2-1 に示す。高温高压実験における圧力は、マルチセル法用高压セルを用いて作成した圧力較正曲線 (Figure 2-13, 14) から決定している。そこでは、高温高压下その場 X 線観察実験で決められた圧力基準物質の相転移圧力から発生圧力を見積もっている。MgSiO₃ majorite - perovskite 転移と Mg₃Al₂Si₃O₁₂ pyrope - MgSiO₃-rich perovskite + Al₂O₃ corundum 転移については、Hirose (2001a,b)によりそれぞれ Anderson et al. (1989)の Au スケールによって決定された値を Fei et al. (2004)が Speziale et al. (2001)の MgO スケールで再計算した値を用いている。高温の圧力基準物質の相転移圧力も Table 2-1 に示した。金属ヒーターの場合、発生圧力の温度依存性は小さかったことから、全ての温度で 1600°C の圧力較正曲線を用いた。LaCrO₃ ヒーターの場合は、熱膨張の効果が大きく温度によって油圧と圧力の関係は変化した。その為、1600°C と 2000°C の圧力較正曲線を作成し、前者は 1800°C まで、後者は 2000°C 以上の実験で使用した。1 回の実験の圧力誤差は、Hirose (2002)で述べているように ±0.2 GPa として行った。

Table 2-1. Pressure standard materials.

S.M.	Transition	T.P. /GPa	T /°C	References
Bi	I-II	2.55	r.t.	Ito (2007)
Bi	III-V	7.7	r.t.	Ito (2007)
ZnS	Sc-metal	15.5	r. t.	Ito (2007)
GaAs	Sc-metal	18.3	r. t.	Ito (2007)
GaP	Sc-metal	23.0	r. t.	Dunn and Bundy (1978)
Fo	Fo-Wd	15.1	1600	Morishima et al. (1994)
Fo	Fo-Wd	16.5	2000	Morishima et al. (1994)
Fo	Wd-Rw	21.3	1600	Suzuki et al. (2000)
En	Mj-Pv	21.5	2000	Hirose et al. (2001a), Fei et al. (2004)
Fo	Ak-Pv	22.3	1600	Hirose et al. (2001a), Fei et al. (2004)
Sp	Pc+Co-Cf	24.9	1600	Irifune et al. (2002)
Py	Py-Mpv	26.5	1600	Hirose et al. (2001b), Fei et al. (2004)
Py	Py-Mpv	25.8	2000	Hirose et al. (2001b), Fei et al. (2004)

Abbreviations: Fo, Mg₂SiO₄ forsterite; Wd, Mg₂SiO₄ wadslyite; Rw, Mg₂SiO₄ ringwoodite; En, enstatite; Ak, MgSiO₃ akimotoite; Pv, MgSiO₃ perovskite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Py, Mg₃Al₂Si₃O₁₂ pyrope garnet; Pc, MgO periclase; Sp: MgAl₂O₄ spinel; Co, Al₂O₃ corundum; Cf, calcium ferrite-type MgAl₂O₄; S.M., starting material; T.P., transition pressure; Sc, semiconductor; r.t., room temperature.

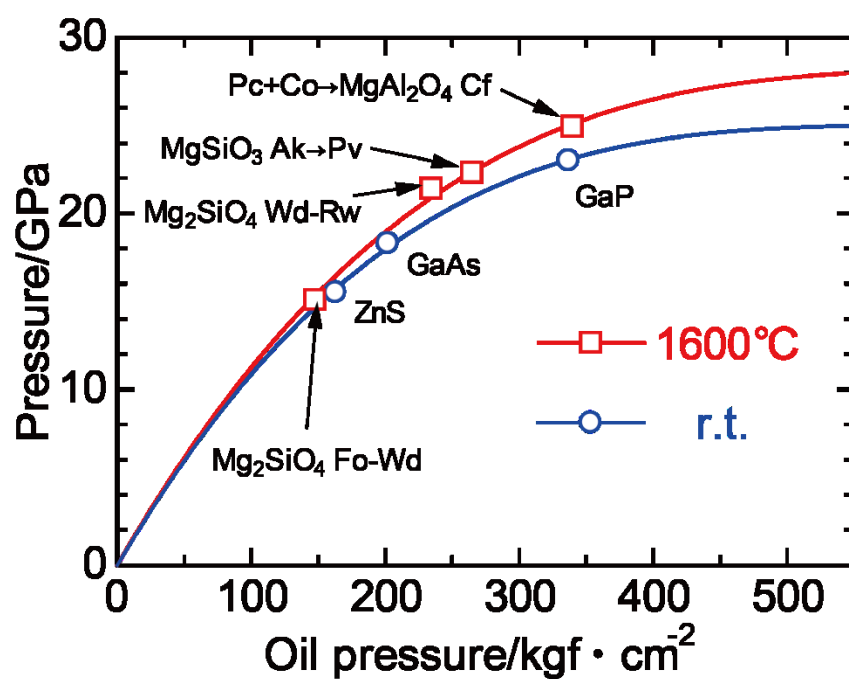


Figure 2-13. Pressure calibration curves at room temperature (open circle) and 1600°C (open square) for metal heater.

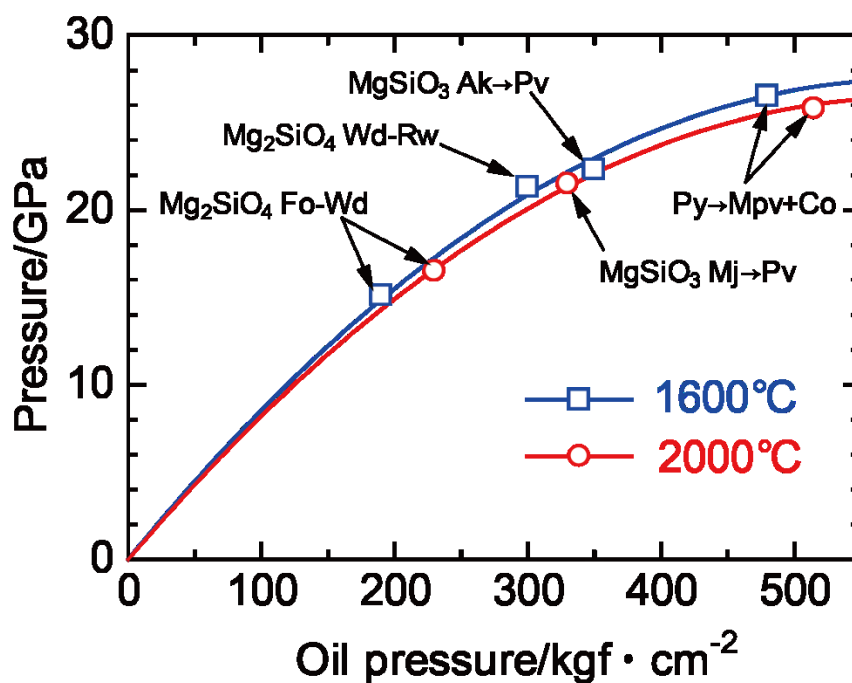


Figure 2-14. Pressure calibration curves high-temperature (1600 (open square) and 2000°C (open circle)) for LaCrO₃ heater.

2-1-7 急冷回収実験

急冷回収実験は、当研究室のマルチアンビル高压発生装置を用いて行った。圧力は 2-1-6 で述べた圧力校正曲線から見積もった。室温で目標圧力まで一定速度（700 ton 川井型マルチアンビル高压発生装置の場合：1-40 ton: (1 ton/min)；40-100 ton (2 ton/min)；100-550 ton: (3 ton/min)、1000 ton 川井型マルチアンビル高压発生装置の場合：1 ton/min 以下）で昇圧後、一定の昇温速度（金属ヒーター: 100°C/min; LaCrO_3 ヒーター: 50°C/min）で目標温度まで昇温した。目標時間保持後、加熱系の電源を落とすことで急冷し、その後一晚（10-12 時間）かけて減圧し回収した。

2-1-8 高温高压下その場観察実験

高温高压下その場観察実験は、SPring-8 の BL04B1 で行った。このビームラインは、マルチアンビル高压発生装置を通して高压セル内の試料へ X 線を照射できるため、高温高压下での試料の挙動を X 線により観察することができる。測定は水平、垂直スリットを用いて $50\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$ に調整された白色の放射光を用いてエネルギー分散法により行った。回折 X 線は、4096 のマルチチャンネルに接続した Ge 半導体検出器により回折角を約 6° に固定し収集した。回折 X 線を取得したエネルギー範囲は 3-150 keV であり、エネルギーキャリブレーションは Au、Cu、Mo、Ag、Ta、Pt、Pb を用いて行なった。X 線回折測定は、室温で目的圧力まで昇圧後、目的温度圧力で保持し、急冷後、減圧中、大気圧条件でそれぞれ行い、測定時間は約 200~600 s で行った。試料の測定の前に、隣接している圧力標準物質 (MgO) の X 線回折パターンを測定し、ピーク位置から圧力を算出した。

2-2 回収試料の分析

2-2-1 相の同定

2-2-1-1 粉末及び微小領域 X 線回折

粉末及び微小領域 X 線回折装置 (Rigaku RINT 2500 V) は、出発物質、回収試料の相の同定に用いた。X 線源には回転対陰極式 Cr 管球を用い、X 線回折測定は加速電圧 45 kV、電流 250 mA で制御された電子線から得られる $\text{Cr K}\alpha$ 特性 X 線で行った。

マルチセル法を用いた回収試料の相の同定は、微小領域 X 線回折装置を用いた。Figure 2-15 に微小領域 X 線回折法の概略図を示した。試料を設置したステージは試料面の方向、傾きを 3 軸方向 (ϕ , ω , χ 軸) に揺動させる機構となっており、様々な結晶面に X 線が照射される。回折 X 線は、X 線を全範囲 ($20\text{--}140^\circ$) に渡って同時に 1 個 1 個計数する湾曲型の位置敏感比例計数管 (PSPC (position-sensitive proportional counter)) 検出器により検出される。 $50\text{ }\mu\text{m}$ に調整された X 線ビームを Re カプセルの各穴の中心部に 600 秒間照射した。

出発物質、構造解析用試料の相の同定には、粉末 X 線回折装置を用いた。角度範囲は

10-140° で Si 無反射試料板に試料を塗り測定した。高圧回収試料に関しては、結晶選択配向をできるだけ少なくし且つ、粉碎による高圧相の逆転移を防ぐためアセトンを入れたメノウ乳鉢の中で 15-20 分すり潰した。格子定数の決定などより高い精度で測定する場合は角度範囲 10-140°、ステップ幅 0.02°で測定した。

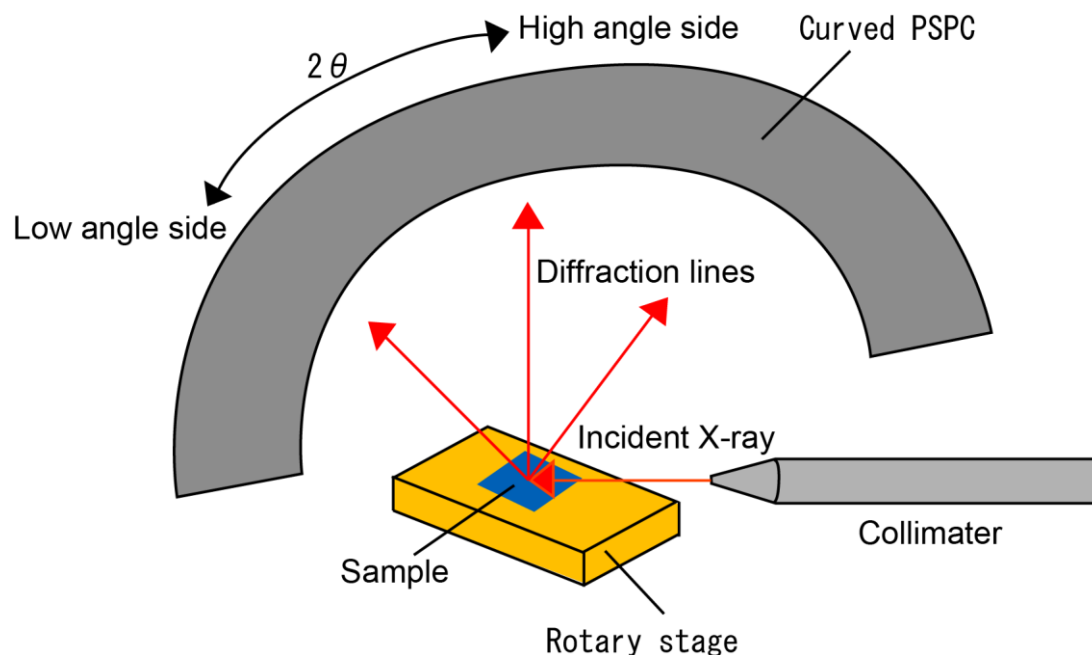


Figure 2-15. A schematic diagram of micro-focus X-ray diffraction method.

2-2-1-2 エネルギー分散型分光器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)

基本的に試料は絶縁体であり、試料の周りはアラルダイトで固めているため、電子ビームが試料に照射されるにつれ、試料表面は帯電し電子が溜まってしまう。その際二次電子の放出が促され得られる像が異常に白色化、または像の乱れを引き起こす（チャージアップ）。このチャージアップを防ぐため、試料表面に薄い炭素の膜を蒸着させた。蒸着は、真空（3-4 Pa）中で、先を細くした炭素棒を加熱して行った。

出発物質、回収試料の組成分析（一部の相に関しては相の同定にも用いた）には、エネルギー分散型分光器（EDS）（Oxford INCA x-sight 及び SGX センサーテック社 SiriusSD）付き走査型電子顕微鏡（SEM）（JEOL JMS-6360）を用いた。前者の EDS 検出器は液体窒素により検出器を冷却しており、2013 年春までこのタイプの検出器を用いていたが、それ以降は、後者の電子冷却式の検出器を用いて組成分析を行っている。電子は電子銃（W フィラメント）から放出し、電磁レンズ（収束レンズ、対物レンズ）で集光され、偏向コイルで二次元的に試料表面を走査し、試料と相互作用した電子を用いて像を得ている。SEM では、主に入射電子の一部が試料中で弾性または非弾性散乱し、電子の入射した試料面へ飛び出した反射電子と、入射電子が試料中の原子に衝突する際、原子中の電子にエネルギー（電

子の運動エネルギーに相当）が与えることにより、ある一定以上のエネルギーを与えられた電子が励起され、原子の外へ飛び出してくる二次電子を用いている。反射電子は、二次電子に比べ高いエネルギーを持ち、試料の組成に敏感で原子番号が高いほど多くの電子が放出されるため、組成分析の際に用いている。EDS での組成分析には、二次電子やオーグメント電子が発生し、別の軌道に電子が遷移する際に放出される特性 X 線を用いている。特性 X 線は、元素によって遷移エネルギーが異なるため、特性 X 線をエネルギー毎に分光することで組成分析が可能になっている。SEM は、加速電圧 15 kV、プローブ電流 0.43 nA、作動距離 10 mm の条件で組成分析を行った。それぞれの相の組成分析は、約 1 μm に集光した電子ビームを試料に 30 秒間照射し、1 つの相で 5~20 点測定した。分析値のばらつきは、回収試料中に存在する相の一部の値をその相の全統計値としているので、以下に示した式から求めた平均の標準偏差の 2 倍を使った。組成分析の際には、試料から発生する特性 X 線量をなるべく均一に検出するため、試料の凹凸部、エッジ部は避け、電子ビームに対して水平な面で分析を行った。また、Table 2-2 に定量分析値の基準となる各元素の（日本電子データムの）標準物質を示した。標準物質の測定は、倍率 3000 倍、測定時間 30 秒で行った。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

$$\text{Two standard deviation of the mean} = 2 \times \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

σ 、 N 、 x_i 、 \bar{x} は、それぞれ標準偏差、分析数、 i 番目の各分析値、分析値の平均である。

Table 2-2. Standard materials for composition analyses.

S.M.	R.E.	Compositions of standard materials (wt%)										
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	FeO	CaO	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	NiO
Fo	Mg, Si	—	50.83	—	39.85	—	8.77	0.09	0.07	—	—	—
Fa	Fe	—	—	—	29.49	—	70.51	—	—	—	—	—
Wo	Ca	—	0.15	—	50.94	—	0.11	48.00	—	0.09	—	—
Ja	Na	15.10	0.10	25.10	59.40	—	0.13	—	—	—	—	—
Co	Al	—	—	99.99	—	—	—	—	—	—	—	—
Ru	Ti	—	—	—	—	—	—	—	99.99	—	—	—
Es	Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.99	—
N.O.	Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.99
K.F.	K	7.07	—	20.44	65.11	5.62	0.13	0.98	—	—	—	—

Abbreviations: Fo, forsterite; Fa, fayalite; Wo, wollastonite; Ja, jadeite; Co, corundum; Ru, rutile; Es, eskolaite; N.O., nickel oxide; K.F., K-feldspar; standard materials; R.E., registration elements.

2-2-1-3 透過型電子顕微鏡 (TEM)

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置の透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEOL, JEM-2010) を用いた。比較的試料表面近くの情報を得ることができる SEM と異なり、試料を透過した電子を用いて結像しているため、試料内部の情報を得ることができる。試料の前処理として、イオン研磨機により目的試料を約 1 μm 程度の薄膜にし、SEM による観察の場合と同様に炭素蒸着した。薄膜試料を、Mo メッシュ上にアルアルダイトにより貼り付け、試料室に取り付け観察を行った。透過した電子または電子線回折パターンは、イメージングプレート上で拡大されて結像し、ナノメートルオーダーまでの観察が可能となっている。

透過像、高分解能電子顕微鏡像 (HRTEM 像)、電子線回折パターンは、付属の CCD カメラを用いて撮影した。観察は、電子銃 (LaB_6) から 200 kV の加速電圧で取り出した電子を用いて行っている。試料の電子線回折パターンは、制限視野回折 (SAED) 法により取得した。これは、制限視野絞りを入れ、電子線と粒子が相互作用する領域を少なくすることで、目的粒子中の特定の領域からの電子線回折スポットをよりシャープに得る手法である。この手法を用いて得られた SAED パターンから格子定数、空間群を決定した。この際問題となるのが多重回折である。透過型電子顕微鏡用薄膜の観察は、試料が限りなく薄く、一度試料内で回折した電子線はもう一度回折することなく、また、入射電子はエネルギーを失わずに、試料を通過する状態が理想である (運動学的理論)。しかし実際は、試料の厚さと電子線量は有限であり、試料へ入射した電子線は一度回折した後、Bragg 条件を満たせばもう一度試料内で回折を起こし、得られる電子線回折パターンからは本来なら禁制である反射が現れ (多重回折)、また、試料の厚さ変化により試料への電子線の吸収が起こり、得られる像のコントラストに大きな影響を与える (後者は転位などの欠陥構造の観察のために重要)。このような効果を考慮したのが、動力学的理論である。実際の電子線回折パターンでは、この多重回折が起こることが多く、本研究で用いた試料でも観察されている。回折スポットが多重回折によるものかどうかは、結晶軸に沿って回転させたときに、スポットが消えるかどうかで判断できる。結晶軸上に沿って面を傾けることで、軸上以外は Bragg 条件を満たさなくなり多重回折によるスポットは消えるはずである。

試料の微細構造の観察には、HRTEM 法と呼ばれる結像法を用いた。結像法は大きく明視野、暗視野、HRTEM 像の 3 つに分けられる。Figure 2-16 に明視野像と HRTEM 像の結像法の概念図を示した。明視野像は対物絞りを回折波がカットされるように置き、透過波のみで結像する方法であり、暗視野はその逆のことで結像している。どちらも特定の波の振幅が像のコントラストに反映されている。それに対し HRTEM 像は、比較的絞りを広げ、対物絞りの中に複数の波 (透過波と回折波) を通すことで、その両者の波の干渉によりスクリーン上に細かな縞模様の像を作っている。透過波と回折波は位相がずれている為、縞模様は位相の相対的なずれの分布として現れる (位相コントラスト)。この位相コントラストは単純には回折格子による回折波がもたらす干渉縞であると考えられる為、像は実空間での結晶格子が再現されるように見えるはずである。実際観察される像は、対物

絞りの大きさによって結像に用いる逆格子点の数が増える為、絞りが比較的大きく広範囲の回折格子を含んで結像している場合は、結晶格子中の原子 1 個 1 個の配列を再現しているわけではない。本研究ではこの手法を用いて、結晶格子の配列の規則性を観察した。

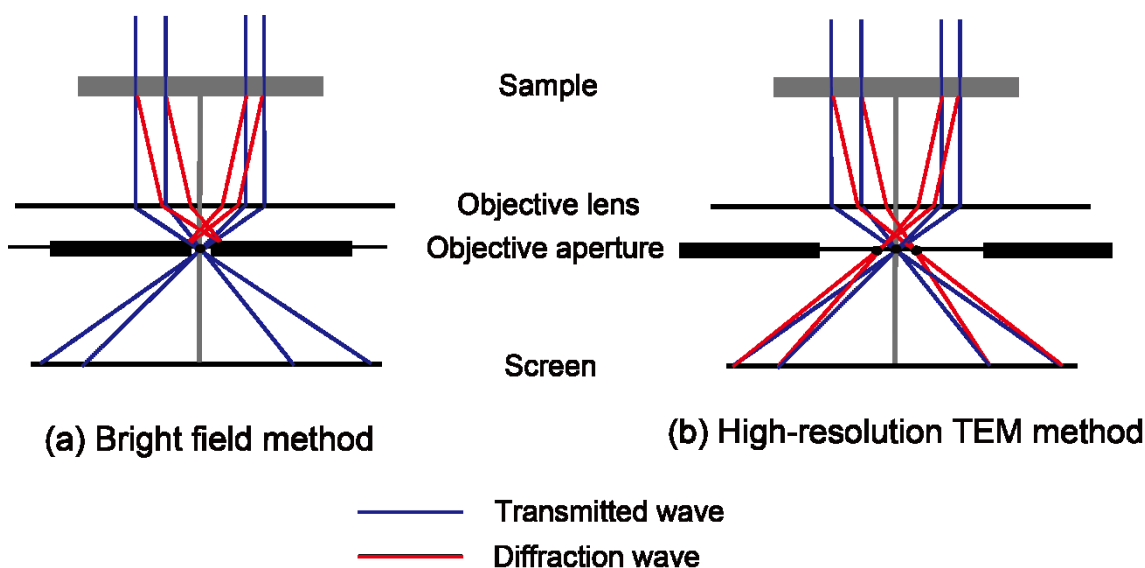


Figure 2-16. Schematic charts of bright field and HRTEM image.

2-2-1-4 第二高調波（SHG）発生

空間群の制約のため、学習院大学稲熊研究室に設置している Continuum 社製 Minilite を用いて第二高調波発生応答を観測した。SHG とは一般に光が非線形光学結晶（中心対称性がない結晶）と相互作用し、結晶へ入射する前の光の 2 倍の周波数を出力する現象である。本研究では、空間群の制約（中心対称性の有無の確認）のためにこの現象を用いた。入射光には、YAG:Nd laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) (Rabin and Tang, 1975, Inaguma et al., 2012)を用いた。試料は、粉末に調整したものをガラス板に塗り付けており、そこにレーザーを照射した。

2-2-2 粉末 X 線結晶構造解析

2-2-2-1 構造解析用粉末 X 線回折データの収集（放射光）

構造解析用粉末 X 線回折パターンは、SPring-8 (BL04B1、BL15XU) で測定した。乳鉢で 20 分以上十分にすり潰した試料をリンデマンガラスキャピラリー（直径 0.1 mm）中に封入し、キャピラリーを軸に回転させながら角度分散法により XRD データを取得した（Figure 2-17）。試料を回転させることで結晶選択配向を最小限に抑えることができる。X 線回折パターンは、デバイシェラー光学系でイメージングプレートを用いて取得した。BL04B1 での測定の場合、波長は小数点 2 桁目までしか決定されていない。その為、蛍石型 CeO_2 を測定試料と同じイメージングプレート内で測定し、精度良く決定されている CeO_2 の格子定数 (a

= 5.4111 Å) に合うように波長を校正した。具体的には、試料の XRD パターンの 2θ から求まる d 値と面指数から求まる d 値から最小 2 乗法を用いて決定した。BL15XU では、波長は Nb の K 吸収端に固定しており正確に決定されている ($\lambda = 0.65297$ Å)。またこのビームラインでの測定の場合は、試料の吸収係数もダイレクトビームを用いて決定した。

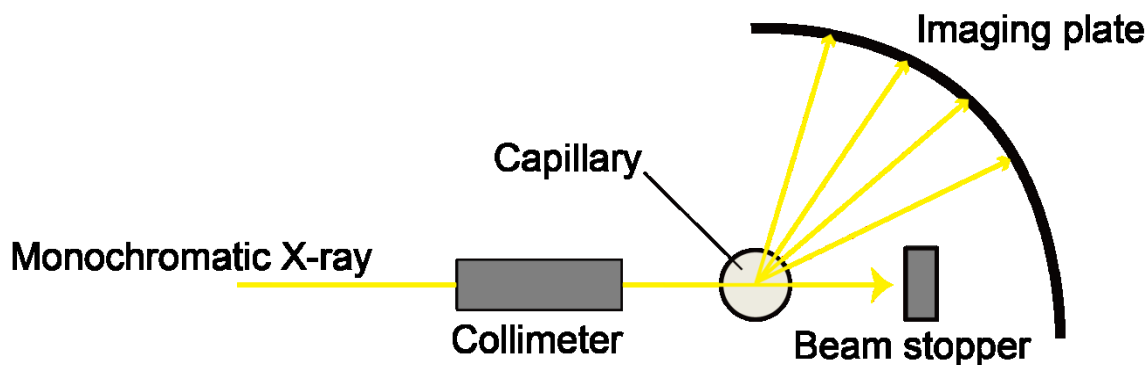


Figure 2-17. A schematic diagram of powder X-ray diffractometer with Debye-Scherrer optical system using a sample packed into a glass capillary.

2-2-2-2 Rietveld 解析

Rietveld 解析 (Rietveld, 1969) は粉末 X 線結晶構造解析用プログラム RIETAN-FP/VENUS (Izumi and Momma, 2007) を用いて行った。収集した X 線回折プロファイルの格子定数、スケール因子、バックグラウンド、プロファイル、ピークシフト、原子位置、原子変位 (熱振動) に関するパラメーターを精密化した。バックグラウンド関数は、ルジャンドル直交多項式の和として表している。プロファイル関数には、虎谷の分割擬フォークト関数を用いた。非線形最小 2 乗法のアルゴリズムには、共役方向法 (Press et al., 1994) を用いた。熱振動パラメーターに関しては、1 よりも極度に大きな値や負の値に収束したものは、過去に報告されている信頼性の高い値に固定した。異常分散項、質量吸収係数はそれぞれ (Sasaki, 1989, 1990) を用いて算出した値を使った。解析結果の評価に用いる R 、 S 値は、それぞれ下記のように表される (Figure 2-18)。得られた結晶構造は VESTA (Momma and Izumi, 2008) を用いて可視化した。

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{1/2}, \quad R_B = \frac{\sum_K |I_0(h_K) - I(h_K)|}{\sum_K I_0(h_K)},$$

$$R_F = \frac{\sum_K ||F_0(h_K)| - |F(h_K)||}{\sum_K |F_0(h_K)|}, \quad S = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{N - P} \right\}^{1/2}$$

Figure 2-18. R factors and S value for Rietveld analysis. Notes: y_i , w_i and $f_i(x)$ are the observed intensity at step i , the statistical weight and calculated intensity, $I_0(h_K)$, $I(h_K)$, $F_0(h_K)$ and $F(h_K)$ are the observed and calculated intensity and structure factor for reflection K , N and P are number of all data points and refined parameter, respectively.

2-2-3 粉末 X 線未知構造解析

新規相が未知構造である場合、各種解析プログラム、測定手法を用いて下記に示す順に解析を行った。

2-2-3-1 格子定数・空間群の決定

未知相の粉末 X 線回折パターンの格子定数、指数付けは、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた制限視野電子線回折 (SAED) パターンの情報を元に、格子定数探索ソフト DICVOL06 (Loüer and Boulton, 2007) を用いて行った。空間群は、指数付けしたピークから消滅則を調べ、SAED パターンから得られた空間群と一致することを確認した。

2-2-3-2 初期構造の決定

これ以降の初期構造を決定し、Rietveld 解析を行うまでは、RIETAN-FP/VENUS に内蔵されている解析プログラムを用いた。回折ピークの積分強度は、Le Bail 法 (Le Bail, 1988) により X 線回折パターンのプロファイルフィッティングから算出した。初期構造を決定する上であまりに小さな d 値を用いるとゴーストピークが出現する可能性が高まるため、 d 値が 1.2 \AA 以上となるように角度範囲を調整した。Le Bail 法は、原子位置の情報なしに、Wilson 統計 (Altomare et al., 1995) から算出した結晶構造因子を用いて各ピークの積分強度を算出する手法である。しかし、重なったピークに関してはほぼ同じ積分強度を持つ傾向があるため、電子密度分布にフーリエ変換した際にゴーストピークとして実際には存在しない位置に電子密度が現れる可能性がある。そこで、より精密な積分強度算出の為、RIETAN-FP/VENUS 内で行うことができる積分強度のみを精密化する個別プロファイルフィッティング (ハイブリッドパターン分解 (Toraya, 1995)) を行った。まず、積分強度を Le Bail 法で求めた値に固定した状態で各種パラメーターを精密化し、その後実測プロファイルに合うように積分強度のみを精密化する。新たに得られた積分強度を用いて、このサイクルを繰り返すことで重なった反射に関してもより精度良く積分強度を算出することが

できる。

算出した積分強度（観測構造因子）、回折指数、空間群（対称操作）の情報を用いて、電子密度分布を powder charge flipping 法により決定した。解析プログラム Superflip (Baerlocher et al., 2007; Palatinus et al., 2007) により算出した。この手法は、ランダムに与えられた初期位相を用いてフーリエ合成により電子密度を算出し、電子密度分布にある閾値 δ を設け、その値より小さな電子密度に関しては符号の反転（flipping）や位相を修正する操作を行う。こうして得られた電子密度からフーリエ変換により新しい構造因子を算出し、このサイクルを繰り返し行うことで位相と電子密度分布が改善されていき、両者の収束の程度が閾値以下まで達した段階で解を出力する。このサイクルの中で δ より大きな値に関しては、そのまま次のサイクルでも使用し、 δ 以下の値を摂動として扱うことで次のサイクルに進んでいる。得られた電子密度分布に対して、解析プログラム EDMA (Palatinus et al., 2012) を用いて指定した化学組成を元に原子を置いた。得られた原子位置から組成に合うように原子数などを調整し、得られた構造の妥当性を Rietveld 解析により検討した。

2-2-4 エネルギー分散法による X 線回折パターンの Le Bail 解析

高温高压下その場観察における試料の格子定数を求める際に使用した。高温高压下その場観察実験では、エネルギー分散法により X 線回折パターンを取得した。粉末 X 線回折データはプログラム GSAS-EXPGUI (Larson and Von Dreele, 2000; Toby, 2001; Sanhira et al., 2008) を用いて解析を行った。このプログラムは、RIETAN-FP/VENUS と異なり多相 Le Bail 解析を行うことができる。フィットの良さは、 χ^2 、Rp 値により評価した。

2-3 引用文献

- Anderson, O.L., Issak, D.G., Yamamoto, S. (1989) Anharmonicity and the equation of state for gold. *Journal of Applied Physics*, 65, 1534-1543.
- Altomare, A., Burla, M. C., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., Polidori G. (1995) EXTRA: a program for extracting structure-factor amplitudes from powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*, 28, 842-846.
- Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Palatinus, L. (2007) Charge flipping combined with histogram matching to solve complex crystal structures from powder diffraction data, *Zeitschrift für Kristallographie*, 222(2), 47-53.
- Dunn, K.J., Bundy, F.P., (1978) Materials and techniques for pressure calibration by resistance-jump transitions up to 500 kilobars. *Review of Scientific Instruments*, 49, 365-370.
- Fei, Y., Bertka, C.M. (1999) Phase transitions in the Earth's mantle and mantle mineralogy. In: Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: The Geochemistry Society*, pp. 189–207.
- Fei, Y., Orman, J.V., Li, J., Western, W.V., Sanloup, C., Minarik, W., Hirose, K., Komabayashi, T. (2004) Experimentally determined post-spinel transformation boundary Mg_2SiO_4 using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications. *Journal of Geophysical Research*, 109, doi: 10.1029/2003JB002562.
- Hirose, K., Fei, Y., Ono, S., Yagi, T., Funakoshi, K. (2001a) In situ measurements of the phase transition boundary in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$: Implications for the nature of the seismic discontinuities in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 567-573.
- Hirose, K., Komabayashi, T., Murakami, M., Funakoshi, K. (2001b) In situ measurements of the majorite-akimotoite-perovskite phase transition boundaries in MgSiO_3 . *Geophysical Research Letters*, 28, 4351-4354.
- Hirose, K. (2002) Phase transitions in pyrolitic mantle around 670-km depth: Implications for upwelling of plumes from the lower mantle. *Journal of Geophysical Research*, 107, B4, doi: 10.1029/2001JB000597.
- Inaguma, Y., Sakurai, D., Aimi, A., Yoshida, M., Katsumata, Y., Mori, D., Yeon, J., Halasyamani, P.S. (2012) Dielectric properties of a polar ZnSnO_3 with LiNbO_3 -type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 195, 115-119.
- Irifune, T., Naka, H., Sanehira, T., Inoue T., Funakoshi, K., (2002) In situ X-ray observations of phase transitions in MgAl_2O_4 spinel to 40 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, 645-654.
- Ito, E. (2007). Theory and Practice – Multianvil cells and high-pressure experimental methods, in: G. Schubert, B. Romanowicz, A. Dziewonski (Eds.), *Mineral Physics*, 2, pp. 197-230. *Treatise on Geophysics*, Elsevier, Amsterdam.

- Izumi, F., Momma, K. (2007) Three-dimensional visualization in powder diffraction. *Solid State Phenomena*, 130, 15-20.
- Larson, A.C., Von Dreele, R.B. (2000) General structure analysis system (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report, LAUR, 86-748.
- Le Bail, A., Duroy, H., Fourquet, J. L., (1988) Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, *Materials Research Bulletin*, 23, 447.
- Louër, D., Boultif, A. (2007) Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm. *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, 26, 191-196, doi: 10.1524/zksu.2007.2007.suppl_26.191.
- Momma, K., Izumi, F. (2008) VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41, 653-658.
- Morishima, H., Kato, T., Suto, M., Ohtani, E., Urakawa, U., Shimomura, O., Kikegawa, T. (1994) The phase boundary between $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ and $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ determined by in-situ x-Ray observation. *Science*, 265, 1202-1203.
- Palatinus, L., Chapuis, G. (2007) Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *Journal of Applied Crystallography*, 40, 786-790.
- Palatinus, L., Prathapa, S. J., van Smaalen, S. (2012): EDMA: a computer program for topological analysis of discrete electron densities. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 575-580.
- Press, W. H., Flannery, B. P., & Teukolsky, S. A. (1994). *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing* 2nd Edition. Cambridge: University Press.
- Rabin, H., Tang, C.L. (1975) *Physics; Nonlinear Optical Susceptibilities; Nonlinear Optical Process; Parametric; Raman; Spectroscopy*. Quantum Electronics, 1.
- Rietveld H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Sanehira, T., Irifune, T., Shinmei, T., Ohfuji, H., Brunet, F., Funakoshi, K.-I. (2008) Density profiles of pyrolite and MORB compositions across the 660-km seismic discontinuity. *High Pressure Research*, 28, 335-349, doi:10.1080/08957950802251357.
- Sasaki, S. (1989) KEK Report 88-14, 1-136. KEK, Tsukuba, Japan.
- Sasaki, S. (1990) KEK Report 90-16, 1-143. KEK, Tsukuba, Japan.
- Speziale, S., Zha, C.S., Duffy, T.S., Hemley, R.J., Mao, H.K. (2001) Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: implications for the pressure-volume-temperature equation of state. *Journal of Geophysical Research*, 106, 515-528.
- Suzuki, A., Ohtani, E., Morishima, H., Kubo, T., Kanbe, Y., Kondo, T. (2000). In situ determination of the phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 , *Geophysical Research Letters*, 27, 803-806.
- Toby, B.H. (2001) EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied*

Crystallography, 34, 210–213.

Toraya, H. (1995) The Rietveld Method. ed. by Young, R. A., Oxford University Press, Oxford, Chapter. 14.

第3章

パイロライト、玄武岩、ハルツバージャイトの 660 km 不連続面付近における高圧相転移

3-1 序論

3-1-1 660 km 地震波不連続面

上部－下部マントル境界（地球内部の 660 km 不連続面）は、マントルにおいて最も大きな密度変化を起こすことが地震波の伝播速度から明らかになっている。この不連続面は、マントルの組成がパイロライトであると仮定し、 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ リングウッドイトが $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ペロブスカイト相と $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ 岩塩相に分解する反応（ポストスピネル転移）により形成されるという考えが広く受け入れられている。最近、マグネシウムケイ酸塩のペロブスカイト相に対して *bridgmanite* という鉱物名が付けられた（Grocholski, 2014）が、本論文内ではペロブスカイト相と呼ぶ。また、660 km 不連続面は、地域によって数十 km 上下していることが地震波の観測結果から明らかになっている（e.g. Gu and Dziewonski, 2002; Houser and Williams, 2010）。これは、パイロライトのポストスピネル転移が負の勾配を持つため、温度の上昇に伴い転移圧力が低下し、逆に温度の低下により転移圧力が上昇することが原因で、この凹凸を作り出していると考えられている。温度の差は、沈み込むスラブや上昇するホットブリュームを作り出していると考えられている。しかし、これらは、温度・組成が異なるため、これらを構成する鉱物の高圧相転移とそれによる物質全体の性質の変化（密度、粘性など）によりこの凹凸を作り出している可能性もある。

3-1-2 マントル中の不均質成分

上記に示したように、マントルの平均的な組成を持つ岩石以外にも、マントルには沈み込むスラブや上昇するホットブリュームといった不均質成分が存在する。平均的なマントルの地震波伝播速度からのずれを読み取る地震波トモグラフィーの研究から、平均的なマントル領域に比べ、地震波伝播速度が速い領域と遅い領域が存在することが分かっている（e.g. Li et al., 2008; Fukao et al., 2009; Nolet et al., 2007）。地震波伝播速度は、温度または化学組成の違いにより変化する。温度が低い場合、物質を伝わる速度は速くなり、逆に温度が高い場合、遅くなる。マントルにおいて、化学組成が異なる場合は、**Mg-Fe** 比が部分熔融などの影響で変化するか、または異なる岩石組成であるために岩石中の鉱物組み合わせが温度・圧力（深さ）により変化し、その影響で地震波伝播速度も変化する場合である。実際のマントルは、この二つの要因が複雑に混ざり合っていると考えられる。マントルがパイロライトで構成されていると考えるなら、地震波伝播速度の変化は温度の効果で考えることができる。高速度領域は、比較的低温であるため、地表からマントルへ沈み込むスラブが候補として考えられる。実際、地震波トモグラフィーにより、伊豆・小笠原海溝など沈み込み帯直下のマントルには、沈み込んだと考えられるスラブが高速度領域として映し出

されている (e.g. Li et al., 2008; Fukao et al., 2009)。しかし、これらマントルに沈み込んだスラブは地域によって挙動が異なる。挙動は大きく 2 つに分けられ、660 km 不連続面付近で水平方向に曲がり滞留しているような場合とこの不連続面で滞留せずそのまま下部マントルへ沈み込んでいる場合である。このような地域による振る舞いの違いから、温度の効果とともに下記に示すスラブ中のパイロライト以外の岩石の挙動も議論されてきた (e.g. Karato, 1997; Irifune et al., 2008; Kawai et al., 2013)。低速度領域は、比較的高温であると考えられるが、その候補としてホットプルームが挙げられる。ハワイのホットスポット直下などのマントルには、マントル深部から上昇してきたと考えられる低速度領域が存在する (e.g. Nolet et al., 2007)。

3-1-3 ホットプルーム条件下のパイロライトの高温高压相関係

ホットプルームは、その成因自体未だに議論が続いているが、上部-下部マントル境界や核-マントル境界など大きな浮力が働く境界層から発生すると考えられている。その成因としては、沈み込むスラブの沈み込みに伴い同重量の浮力が生じる現象 (アルキメデスの原理) による低密度物質の上昇や核の対流による温度差による密度変化から生じる上昇が考えられている。そのため、ホットプルームは、比較的高温のパイロライトであることが広く受け入れられている。過去にホットプルーム温度圧力条件におけるパイロライトの高温高压相関係がいくつか調べられてきた (Hirose, 2002; Nishiyama and Yagi, 2003; Ishii et al. 2011)。これらの研究から、660 km 不連続面付近、約 2000°C でパイロライトはスピネル相 (Rw) の一部がガーネット相 (Gt) と岩塩相 (Mw) に分解することによって比較的高温領域で生じる $Rw + Mw + Gt$ + カルシウムペロブスカイト相 (Cpv) からポストスピネル転移によりマグネシウムペロブスカイト相 (Mpv) + $Mw + Gt + Cpv$ へと転移し、その後 Gt が全て Mpv へと転移し、 $Mpv + Mw + Cpv$ となる。また、温度の上昇に伴い、ポストスピネル転移が起こる前後で Gt の鉱物量比が上昇することが分かっている。しかし、 $Rw + Mw + Gt + Cpv$ の詳細な安定領域や、ポストスピネル転移のクラペイロン勾配は詳細に調べられていない。また、温度の上昇に伴い、Rw が全て分解し、 $Gt + Mw + Cpv$ へと鉱物組み合わせが変化することも報告されており、その場合ポストガーネット転移が支配的な相転移になる。この転移は、正の勾配を持つ可能性が考えられるため、660 km 不連続面の凹凸の成因の理解のために重要な役割を果たしている可能性もある。Cao et al. (2011) は、ハワイよりやや西部直下の 660 km 不連続面の凹凸について、ポストスピネル転移とポストガーネット転移 2 つの領域の存在を提案し解釈している。しかし、ポストガーネット転移がどのくらいの温度で支配的になるのか、また、勾配は本当に正の勾配なのかははっきりと決定されていない。その為、比較的高温のパイロライトの高温高压相関係をより詳細に調べ、平均的なマントルとホットプルームの密度差を詳細に調べることは、ホットプルームのダイナミクス、660 km 不連続面の構造を理解する上で重要である。

3-1-4 スラブ条件下のパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの高温高压相関係

沈み込むスラブは層状構造であり、上から玄武岩（海洋地殻）（約 6.5 km）、ハルツバージャイト（約 23.5 km）、レールズライト（約 10 km）、枯渇したパイロライト（約 40 km）から成る（e.g. Ringwood and Irifune, 1988）。そしてスラブの表面には大陸地殻物質などの堆積物が存在している。この中で堆積物は上部大陸地殻、玄武岩は中央海嶺玄武岩（MORB）、レールズライトと枯渇したパイロライトは合わせてパイロライト組成であると近似することができる。これまでにこれら沈み込むスラブを代表する近似組成岩石の高压相関係は高压実験、熱力学的計算などを用いて数多く研究されてきた（e.g. Irifune and Ringwood, 1993; Hirose et al., 1999; Irifune and Ringwood, 1987; Zhan et al., 2013; Kato et al., 2014; Ganguly et al., 2009; Ishii et al. 2011; Ishii et al. 2012）。本研究では、この中でスラブの主要成分であるパイロライト、ハルツバージャイト、MORB に注目した。660 km 不連続面付近でパイロライトは、 $Rw + Gt + Cpv$ から Rw のポストスピネル転移により $Mpv + Mw + Gt + Cpv$ へ転移し、さらに約 25 GPa で Gt が全て Mpv へと転移し、 $Mpv + Mw + Cpv$ となる。ハルツバージャイトについてはあまり研究報告例がないが、 $Rw + Gt + Cpv$ から Rw のポストスピネル転移により $Mpv + Mw + Cpv$ へと転移することが報告されている。MORB は、 $Gt +$ スティショバイト（ St ）+ Cpv から Gt のポストガーネット転移により Al に富んだマグネシウムペロブスカイト相（ $MApv$ ）+ カルシウムフェライト相（ Cf ）+ 六方晶相（ NAL ）+ $St + Cpv$ へと転移する。このように、これまでの研究から各岩石の大まかな高压相転移は明らかになっている。しかし、一般的に高压実験は、比較的实验精度が高いと考えられているマルチアンビル高压発生装置を用いても約 0.5~1.0 GPa 以下の压力誤差や 50~100°C の温度誤差があり、実験の再現性に問題がある。特にこの压力誤差は、地球内部での深さに換算すると数十 km オーダーの誤差となるため、各岩石の高压相転移が似ている場合、有意の差があるのかを判断することは難しく、地震学的研究から得られるマントル内の構造と対応させた議論が困難になる。そこで同一温度压力条件での各岩石の高压相関係を調べることは大変重要である。これら 3 つの岩石の 660 km 不連続面付近の高温高压相関係を同一温度压力条件で決定することにより、様々な深さでの各岩石の鉱物組み合わせを比較することができるため、各温度压力条件での相対的な違いを比較することができる。Sanehira et al. (2008) は、パイロライトと MORB の 1600°C、660 km 不連続面付近における高压相転移をその場観察実験により同一セル内で比較し、両者の 660 km 不連続面付近での密度差を精密に決定した。しかし、ハルツバージャイトとの比較は行われていない。ハルツバージャイトとパイロライトは、鉱物量比は異なるが、マントル条件でほとんど同じような高压相転移をする。そのため、これまで両者のポストスピネル転移は、同じ転移压力・勾配を持つと考えられてきた。しかし、Ishii et al. (2011) は、パイロライトと Mg_2SiO_4 のポストスピネル転移をマルチセル法により決定して比較し、両者の転移压力・勾配は差があることを示した。特に Al_2O_3 成分が、ポストスピネル転移压力・勾配に影響を与えることがわかっている（石井 2012 年度修士論文）。ハルツバージャイトはパイロライトに比べ、 Al_2O_3 、 CaO 成分が少なくパイロライトと

は異なる転移圧力・勾配を持つ可能性がある。もし違いがあるなら、沈み込むスラブの沈み込む深度、ダイナミクスに大きな影響を与える可能性がある。また、一般的に地球内部は熱平衡状態を前提に議論されている。本研究でも熱平衡状態での各岩石の高温高压相関係から議論する。しかし、これら多成分系である岩石の沈み込むスラブ温度条件（～1400℃以下）での高压相関係を実験的に決定することは、比較的低温で各元素の拡散速度が低下するために実験的な時間スケール（数時間～数十時間）では困難である。これら岩石の比較的高温での高压相転移を調べることで、クラペイロン勾配を決定でき、実験的に困難な比較的低温側での相境界線を推定することができるため、広い温度範囲での各岩石の高压相転移を調べることも重要である。

3-1-5 研究目的

そこで本研究では、パイロライト、MORB、ハルツバージャイトの 660 km 不連続面付近、1600-2200℃までの高温高压相関係をマルチセル法により決定した。この結果から、平均的なマントル、沈み込むスラブ、マントルプリュームの密度関係を決定し、660 km 不連続面の構造やマントル内物質循環へ応用する。

3-2 実験方法

3-2-1 出発物質

出発試料であるパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの化学組成は Table 3-1 に示した。各出発試料は酸化物の混合物として作成した。作成時、高温高压下での準安定相の生成を防ぐため、また、精密な秤量を行うために、単純酸化物を用いるのではなくできる限り化合物の混合物となるようにした。試料作製に用いた化合物の合成方法を下記に示した。

Amorphous TiO_2 (以後 TiO_2)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (以後 Al_2O_3)、 NiO 、 Cr_2O_3 は、 500°C で 3 時間加熱処理、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (以後 Fe_2O_3)、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 は 100°C で一晩乾燥、 MgO 、 $\text{SiO}_2 \cdot 12.3 \text{ wt}\% \text{H}_2\text{O}$ (以後 SiO_2) は 1000°C で 3 時間加熱処理した後秤量した。乳鉢で混合しペレットにした試料は 3 回以上に分けて同じ温度で焼成し、その都度試料を砕いて 30 分以上混合し、再度ペレットにして加熱した。

■ Fe_2SiO_4 の合成

$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ で秤量し、メノウ乳鉢で 1 時間混合した。 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ にするために、還元雰囲気下 (1 分あたり $\text{H}_2 : \text{CO}_2 : \text{Ar} = 5 \text{ cc} : 5 \text{ cc} : 10 \text{ cc}$ の割合の混合ガスを流した条件下) で 1180°C 、合計 24 時間加熱し合成した。

■ Mg_2SiO_4 の合成

$\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$ で秤量し、メノウ乳鉢で 1 時間混合し、 1500°C 、合計 75 時間加熱し合成した。

■ CaSiO_3 の合成

$\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ で秤量し、メノウ乳鉢で 1 時間混合し、 1450°C 、合計 131 時間加熱し合成した。

■ NaAlSiO_4 の合成

$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1.05 : 1 : 2$ で秤量し、アルミナ乳鉢で 1 時間混合した。 Na_2O 成分は高温で加熱すると揮発するので 5 mol% 余分にいれ、 1300°C 、合計 34 時間加熱し合成した。

■ MgSiO_3 (enstatite) の合成

$\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ で秤量し、メノウ乳鉢で 1 時間混合した。それを Pt りつぽに入れ、 1670°C 、1 時間加熱後、直ちに水に浸して急冷し、 MgSiO_3 組成のガラスを作成した。作成したガラスは SEM-EDS を用いて組成を確認した。その後、 1300°C 、63 時間加熱し合成した。

■ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の合成

$\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 2$ で秤量し、アルミナ乳鉢で 1 時間混合した。それを 1450°C 、合計 128 h 加熱し合成した。

■ KAlSiO₄ の合成

K₂CO₃ : Al₂O₃ : SiO₂ = 1.05 : 1 : 2 で秤量し (K₂CO₃ は、100℃で乾燥させたものを Ar ガス中で秤量)、アルミナ乳鉢で 1 時間混合した。それを 1050℃、合計 40 時間加熱し合成した。高温での K₂O の揮発を考慮して、K₂CO₃ は 5 mo% 余分に加えた。

b) ~h) の合成試料は粉末 X 線回折法により、単相であることを確認した。

Table 3-1. Compositions of pyrolite, MORB and harzburgite.

	Pyrolite ¹	This study	MORB ²	This study	Harzburgite ³	This study
SiO ₂	45.00	44.98	50.68	50.89	43.64	43.85
TiO ₂	0.20	0.20	1.49	1.50	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	4.45	4.45	15.60	15.67	0.65	0.65
FeO	8.05	8.05	9.85	9.89	7.83	7.87
MnO	0.14	-	-	-	-	-
MgO	37.80	37.78	7.69	7.72	46.36	46.58
CaO	3.55	3.55	11.44	11.49	0.50	0.50
Na ₂ O	0.36	0.36	2.66	2.67	0.01	0.01
K ₂ O	0.03	-	0.17	0.17	-	-
Cr ₂ O ₃	0.38	0.38	-	-	0.53	0.53
NiO	0.25	0.25	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0.02	-	-	-	-	-
total	100.23	100.00	99.58	100.00	99.53	100.00

¹McDonough and Sun (1995)

²Melson et al. (1976)

³Michael and Bonatti (1975)

3-2-2 高圧実験

高圧実験は約 20~28 GPa、1600~2200℃、180~600 分保持し行った。ヒーターには LaCrO₃ 半導体ヒーター、温度測定には W5%Re-W26%Re 熱電対を用いた。試料は 4 つの穴の開いたマルチセル Re カプセルに封入した。4 つのうち 3 つは出発試料、もう 1 つは圧力標準物質として、forsterite、enstatite、pyrope のうち 1 つを封入した。

3-2-3 鉱物量比計算

鉱物量比計算には、各鉱物の組成分析の値と Herrmann and Berry (2002)の手法を用いた。この手法は各鉱物中の成分の重量比を用いて行い、出発物質と適当な割合で存在する各鉱物量比から計算される各成分の残差が最も小さくなる値をその温度、圧力条件での各鉱物量比としており、どの実験結果でもその残差が 2-5 wt.%の範囲に収まった。Table 3-2 に常

圧下での各端成分鉱物の体積を示した。本研究では、マルチセル法を採用したことで比較的試料量が少なく、良質な粉末 X 線回折パターンを得るための十分な試料量が確保できなかった。そこで各相の体積は常温、常圧下での各端成分鉱物の体積を用いて、各鉱物の常温、常圧下での体積を計算し、鉱物量比を重量比から体積比に換算した。

Table 3-2. Molar volumes at ambient conditions of end-member minerals.

Phases	Compositions	V_0 (cm ³ /mol)	Reference
Rw	Mg ₂ SiO ₄	39.65	Saxena et al. (1993)
	Fe ₂ SiO ₄	42.02	Saxena et al. (1993)
Mw	MgO	11.25	Saxena et al. (1993)
	FeO	12.25	Saxena et al. (1993)
Pv	MgSiO ₃	24.45	Saxena et al. (1993)
	FeSiO ₃	25.59	Saxena et al. (1993)
	Al ₂ O ₃	25.94	Hemley and Cohen (1992)
Gt	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	113.28	Saxena et al. (1993)
	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	115.28	Saxena et al. (1993)
	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	125.31	Saxena et al. (1993)
	Na ₂ MgSi ₅ O ₁₂	110.8	Bindi et al. (2011)
	MgSiO ₃	28.5	Saxena et al. (1993)
	FeSiO ₃	29.43	Saxena et al. (1993)
Ak	MgSiO ₃	26.35	Saxena et al. (1993)
	FeSiO ₃	27.6	Saxena et al. (1993)
Cpv	CaSiO ₃	27.32	Mao et al. (1989)
Cf	NaAlSiO ₄	36.36	Yamada et al. (1983)
	MgAl ₂ O ₄	36.14	Kojitani et al. (2007)
	FeAl ₂ O ₄	37.09	Calculated*
	CaAl ₂ O ₄	39.76	Akaogi et al. (1999)
Sp	MgAl ₂ O ₄	39.71	Fabrichnaya et al. (2004)
	FeAl ₂ O ₄	40.75	Fabrichnaya et al. (2004)
St	SiO ₂	14.01	Fabrichnaya et al. (2004)
CAS	CaAl ₄ Si ₂ O ₁₁	97.28	Akaogi et al. (2010)

Abbreviations: Rw, ringwoodite; Pv, perovskite phase; Mw, magnesiowüstite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; Ak, akimotoite; CAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite; Sp, spinel phase.

*Value estimated from Sp-type MgAl₂O₄, FeAl₂O₄ and Cf-type MgAl₂O₄.

3-2-4 各岩石組成の高温高压下の密度計算

高温高压下における密度は、常温常圧下の各条件における鉱物組み合わせの密度を温度・圧力の効果を補正することで見積もった。各鉱物の体積への温度効果は、熱膨張率を用いて (1)、(2) 式から計算した。

$$V_{T,0} = V_0 \exp \int_{298}^T \alpha_{T,0} dt \cdots (1)$$

$$\alpha_{T,0} = \alpha_0 + \alpha_1 T \cdots (2)$$

各鉱物の体積への圧力効果は、3 次のバーチ・マーナガン状態方程式から計算した ((3) 式)。

$$P = \frac{3}{2} K_{T,0} \left[\left(\frac{V_{T,0}}{V_{T,P}} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_{T,0}}{V_{T,P}} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left[1 + \frac{3}{4} (K'_{T,0} - 4) \left\{ \left(\frac{V_{T,0}}{V_{T,P}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \cdots (3)$$

$$K_{T,0} = K_0 + \left(\frac{\partial K_{T,0}}{\partial T} \right)_P (T - 298) \cdots (4)$$

(1) ~ (4) 式で、 K_0 は標準状態 (1 atm、298 K) における体積弾性率、 $K_{T,0}$ と $K'_{T,0}$ は、それぞれ温度 T における体積弾性率とその圧力微分である。 $V_{T,0}$ と $\alpha_{T,0}$ は、それぞれ温度 T 、常圧での体積と熱膨張率である。Table 3-3 に各鉱物の熱弾性パラメーターを示した。本研究では、実験で得られた鉱物組成に近い熱弾性パラメーターを採用しているが、そのような熱弾性パラメーターの組成依存性データが乏しい相に関しては、主要な端成分の値を用いた。

Table 3-3. Thermoelastic properties of high-pressure minerals.

Phase	K_0 /GPa	$K'_{T,0}$	$(\partial K_{T,0}/\partial T)_P$ /GPa·K ⁻¹	$\alpha_0 \times 10^5$ /K ⁻¹	$\alpha_1 \times 10^9$ /K ⁻²
Pyrolite					
Mpv	272 ^a	4 ^a	-0.017 ^b	1.17 ^b	15.1 ^b
Gt	164.4 ^c	4.24 ^c	-0.0129 ^c	2.00 ^d	10.0 ^d
Rw	187 ^e	4.41 ^e	-0.028 ^e	1.90 ^e	12.0 ^e
Mw	159 ^f	4 ^f	-0.029 ^g	3.45 ^g	11.4 ^g
Cpv	236 ^j	3.9 ^j	-0.028 ^j	2.02 ^j	0.00 ^j
MORB					
MApv	239 ^k	3.98 ^k	-0.044 ^k	2.83 ^k	16.2 ^k
Gt	173 ^d	4 ^d	-0.022 ^d	2.00 ^d	10.0 ^d
St	296 ^l	4.2 ^l	-0.046 ^l	1.26 ^l	12.9 ^l
Cf	174 ^k	4.86 ^k	-0.013 ^k	2.56 ^k	0.00 ^k
CAS	171 ^m	5.1 ^m	-0.023 ^m	2.94 ^m	5.10 ^m
Cpv	236 ^j	3.9 ^j	-0.028 ^j	2.02 ^j	0.00 ^j
Harzburgite					
Mpv	272 ^a	4 ^a	-0.017 ^b	1.17 ^b	15.1 ^b
Gt	156 ⁿ	4.4 ⁿ	-0.019 ⁿ	2.00 ^d	10.0 ^d
Rw	187 ^e	4.41 ^e	-0.028 ^e	1.90 ^e	12.0 ^e
Mw	159 ^f	4 ^f	-0.029 ^g	3.45 ^g	11.4 ^g
Ak	219.4 ^h	4.62 ^h	-0.0228 ^h	2.32 ⁱ	3.30 ⁱ
Cpv	236 ^j	3.9 ^j	-0.028 ^j	2.02 ^j	0.00 ^j

Abbreviations: Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; MAPv, Mg-Al-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; Ak, akimotoite; CAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite.

a, Ono et al. (2004); b, Fiquet et al. (2000); c, Irifune et al. (2008); d, Nishihara et al. (2005b); e, Nishihara et al. (2004); f, Fei (1999); g, Zhang and Kostak (2002); h, Zhou et al. (2014); i, Wang et al. (2004); j, Shim et al. (2000); k, Ricolleau et al. (2010); l, Nishihara et al. (2005a); m, Gréaux et al. (2011); n, Morishima et al. (1999).

Thermal expansivity is expressed as $\alpha_{T,0} = \alpha_0 + \alpha_1 T$.

3-3 結果・考察

Table 3-4 に実験条件と各試料の相の同定結果を示した。圧力は Figure 2-14 に示した高温の圧力校正曲線から決定した。相の同定は、SEM-EDS と微小領域 X 線回折装置を用いて行った。Figure 3-1、3-2、3-4、3-6、3-7、3-8 にパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの回収試料における代表的な微小領域 X 線回折パターンを示した。MORB の高圧実験結果において、本研究で見つかった鉱物組み合わせは 5 つであるが、MORB の回収試料の X 線回折パターンは 3 つの領域のみ示した。他の 2 つの鉱物組み合わせは、X 線回折パターンからは鉱物量が少ない為、回折強度がバックグラウンド程度となってしまう同定できなかった。このような回収試料の相の同定は、SEM-EDS によって組成値から行った。また、Figure 3-3、3-5、3-9 にそれぞれパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの回収試料における代表的な反射電子像を示した。ほとんどの試料で組成分析が行える程度によく結晶化しており (5~10 μm)、Table 3-5、3-6、3-7 に示した各岩石組成の組成分析値からもかなり平衡に近い実験ができたと考えられる。MORB において、Run no. 38 の結果は、他の実験結果からは得られていない鉱物組み合わせであった (MApv + Cf + Gt + St + Cpv)。Figure 3-4 の X 線回折パターン (Run no. 38) からわかるように、MApv と Cf の量はかなり少ない。また、SEM 観察した際、全体的に粒径が小さく組成分析が行えなかった。その為、以下に示す鉱物量比計算を行った際、Run no. 38 の結果からは鉱物量比を計算しなかった。

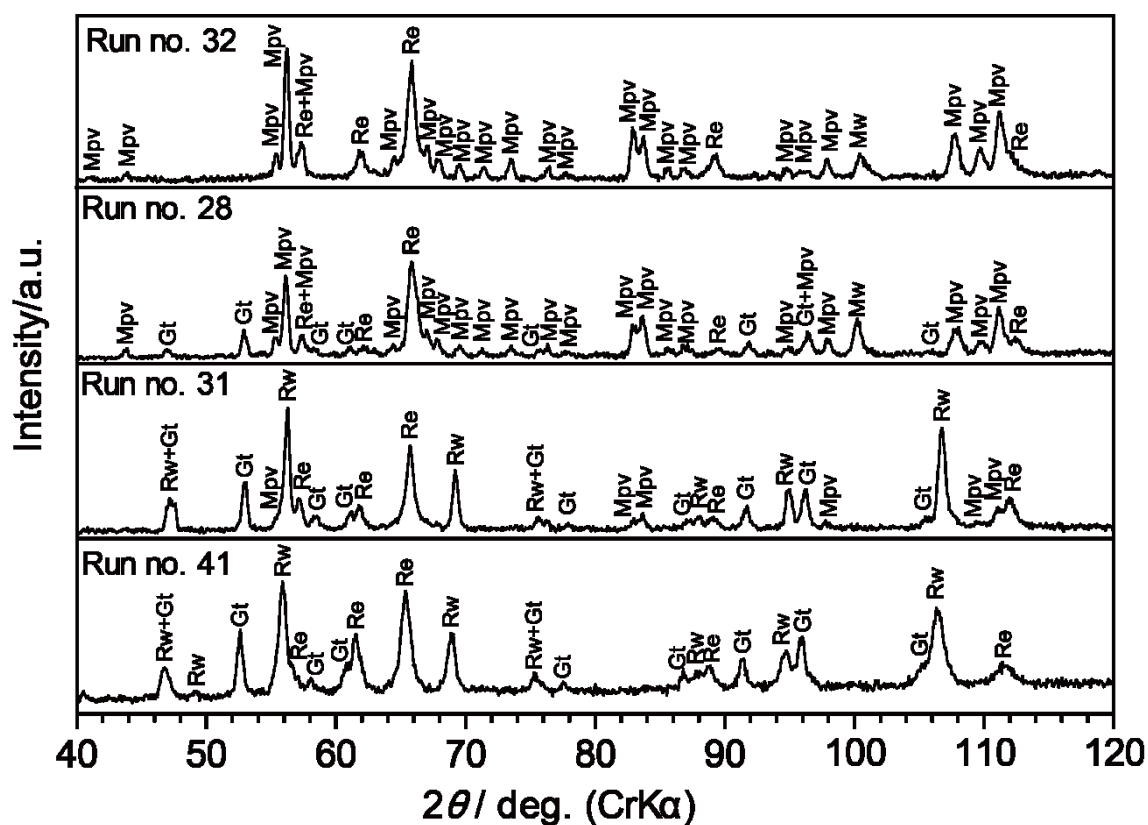


Figure 3-1. Micro-focus X-ray diffraction profiles (Run no. 41 (20.9 GPa): Rw + Gt + Cpv; Run no. 31 (22.6 GPa): Rw + Gt + Mpv + Mw + Cpv; Run no. 28 (23.2 GPa): Mpv + Mw + Gt + Cpv; Run no. 32 (26.9 GPa): Mpv + Mw + Cpv) of recovered samples of pyrolite at 1600°C. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Re, rhenium capsule.

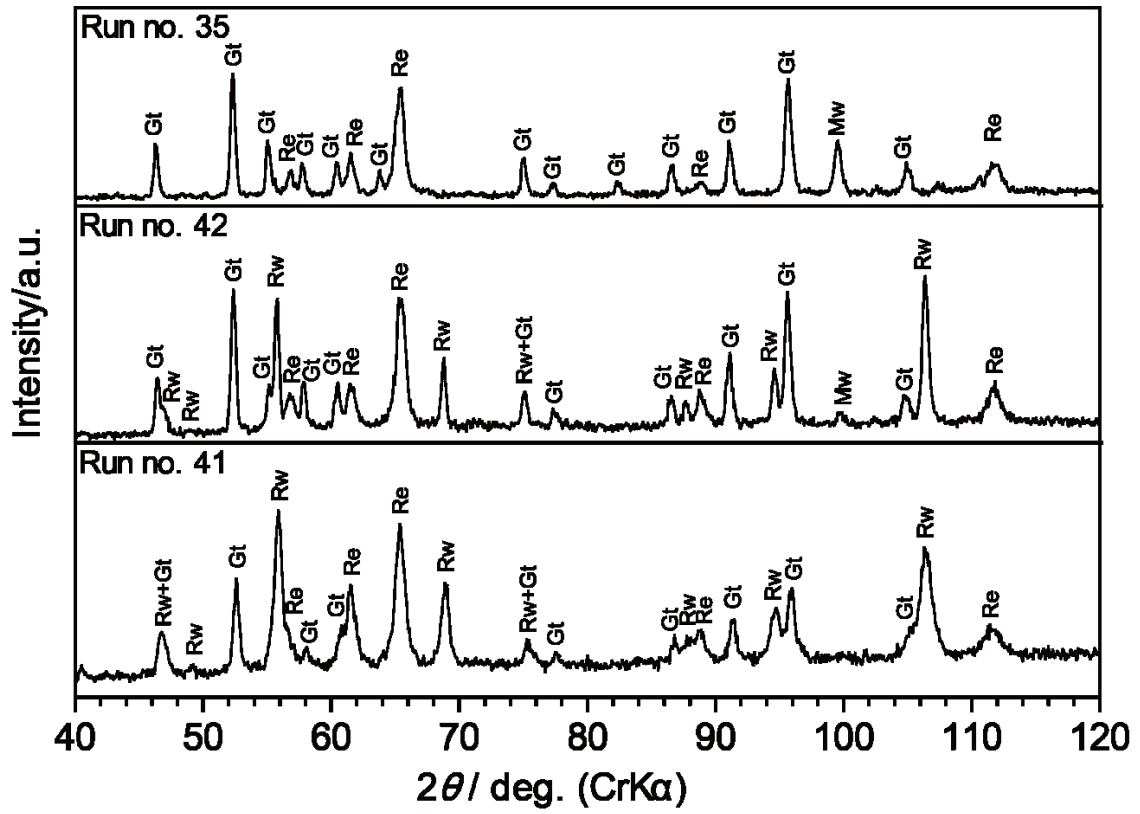


Figure 3-2. Micro-focus X-ray diffraction profiles of mineral assemblages of Rw + Gt + Cpv (Run no. 41 (20.9 GPa, 1600°C)), Rw + Gt + Mw + Cpv (Run no. 42 (20.1 GPa, 2000°C)) and Gt + Mw + Cpv (Run no. 35 (22.4 GPa, 2200°C)) of recovered samples in pyrolite. Rw, ringwoodite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Re, rhenium capsule.

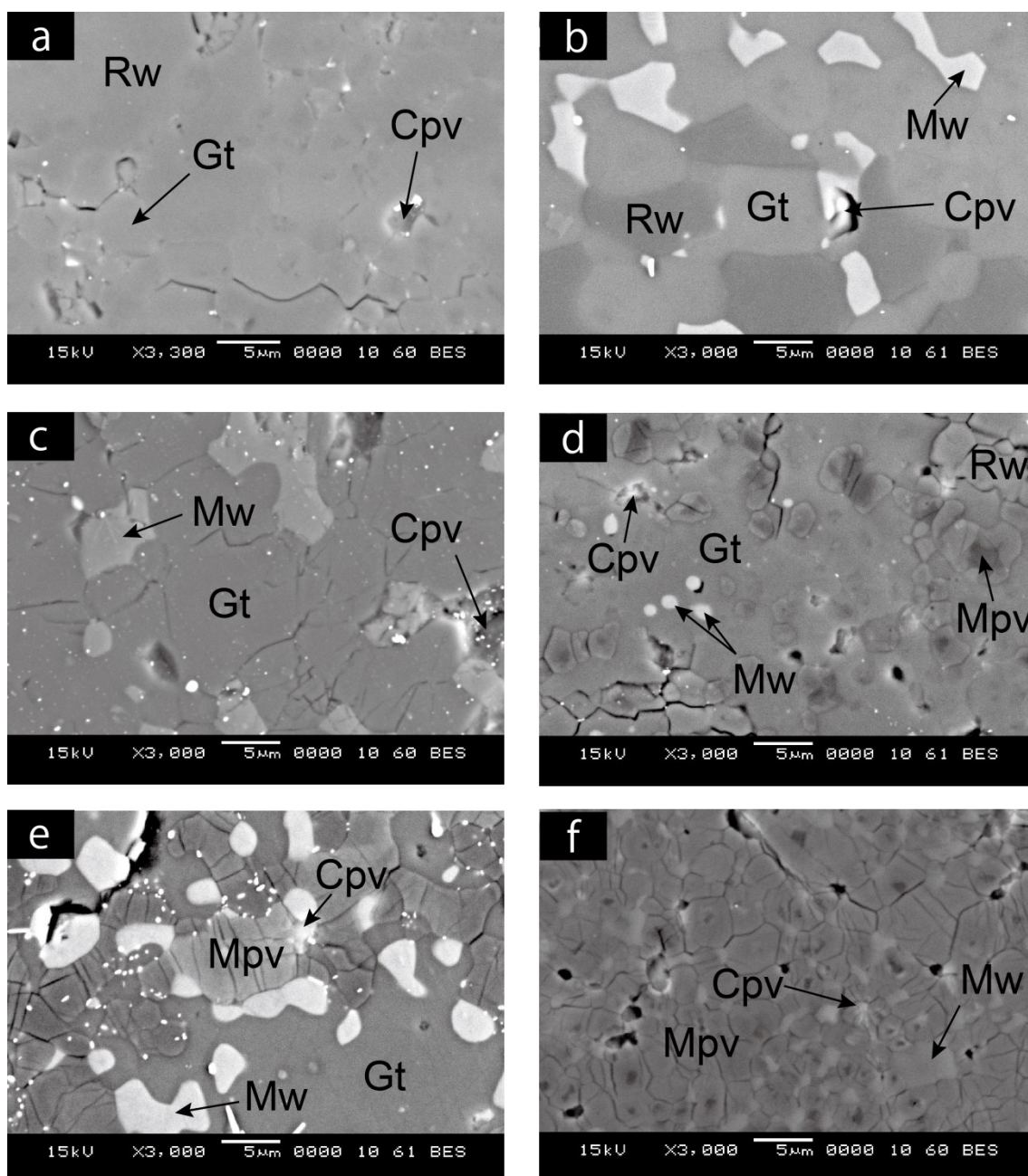


Figure 3-3. Backscattered electron images (a-f) of recovered samples in pyrolite.

(a) Run no. 33 (21.8 GPa, 1600°C) (b) Run no. 33 (20.9 GPa, 2000°C) (c) Run no. (20.1 GPa, 2200°C) (d) Run no. 31 (22.6 GPa, 1600°C) (e) Run no. 29 (24.1 GPa, 2000°C) (f) Run no. 25 (26.9 GPa, 1800°C). Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Cpvt, CaSiO₃-rich perovskite.

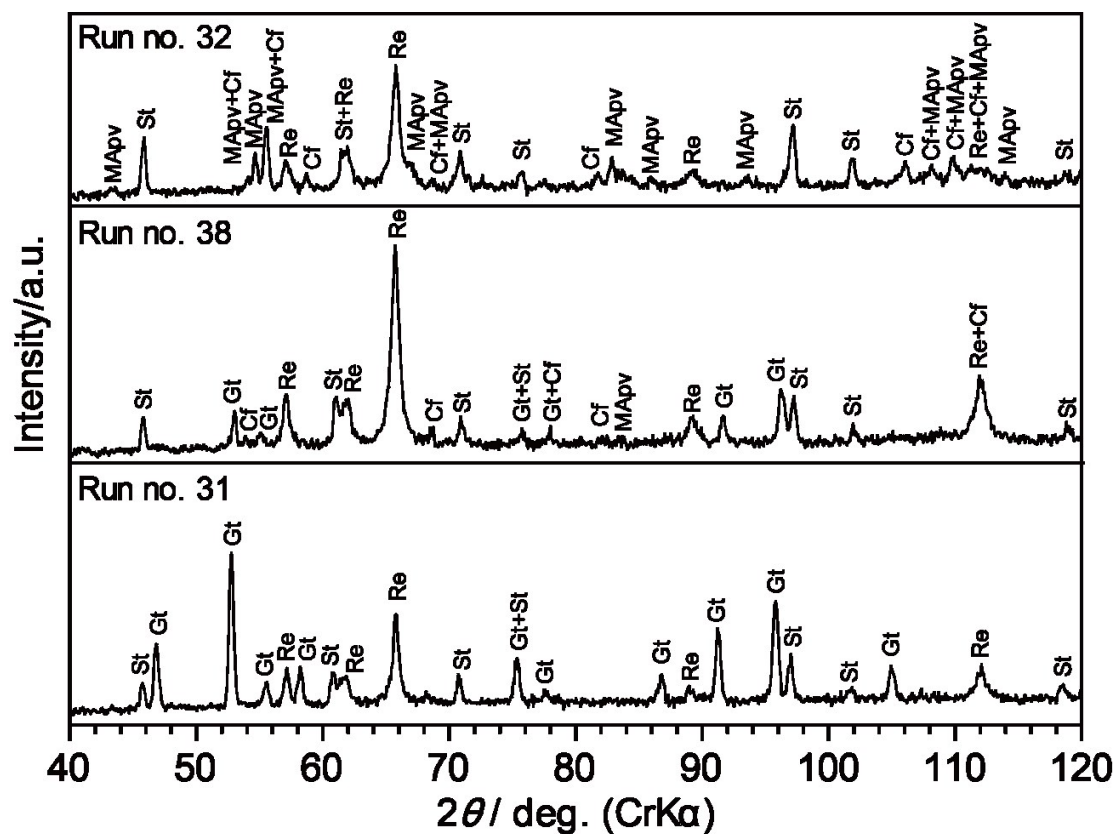


Figure 3-4. Micro-focus X-ray diffraction profiles (Run no. 31 (22.6 GPa): Gt + St + Cp, Run no. 38 (25.1 GPa): MAPv + Cf + St + Gt + Cp, Run no. 32 (26.9 GPa): MAPv + Cf + St + Cp) of recovered samples of MORB at 1600°C. MAPv, Mg-Al-rich perovskite; Gt, garnet; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite; re, reneium capsule.

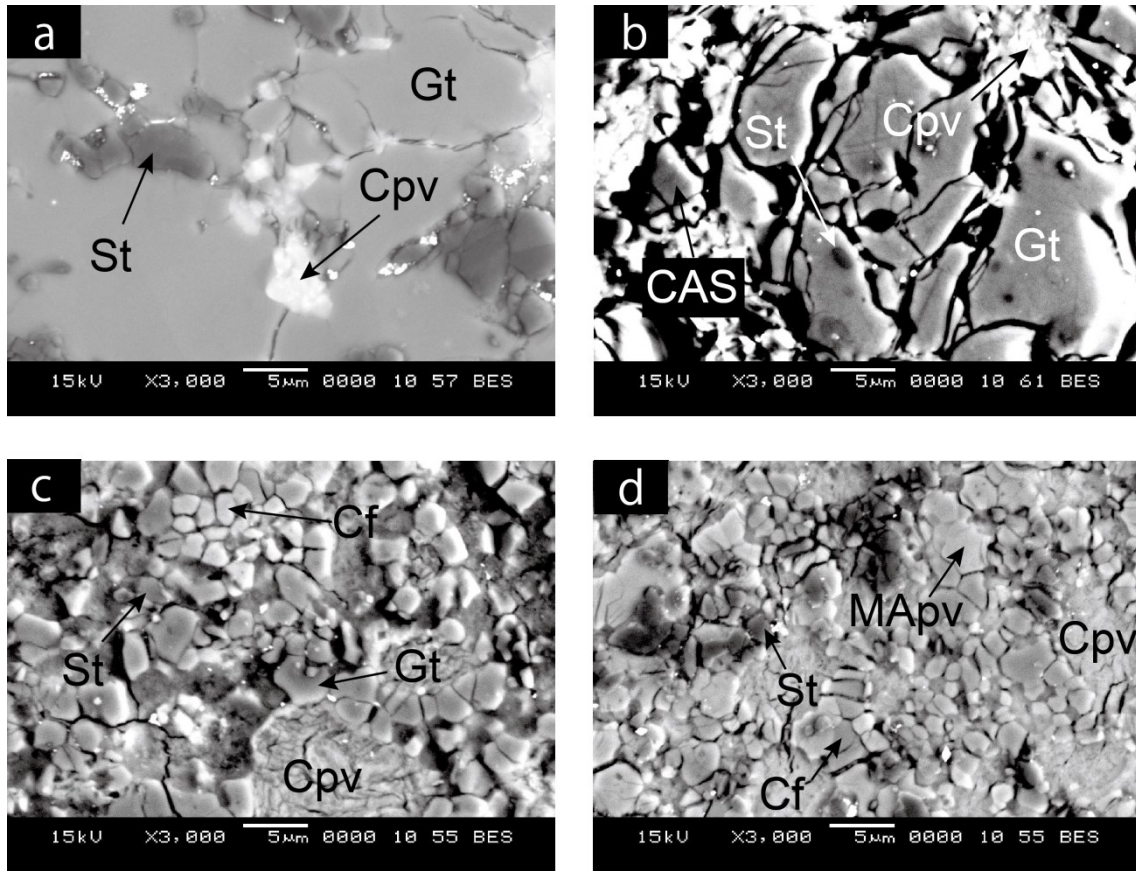


Figure 3-5. Backscattered electron images (a-d) of recovered samples in MORB. (a) Run no. 30 (20.9 GPa 1800°C) (b) Run no. 29 (24.1 GPa, 2000°C) (c) Run no. 27 (24.2 GPa, 1600°C) (d) Run no. 25 (26.9 GPa, 1800°C). MAPv, Mg-Al-rich perovskite; Gt, garnet; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; ACAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite.

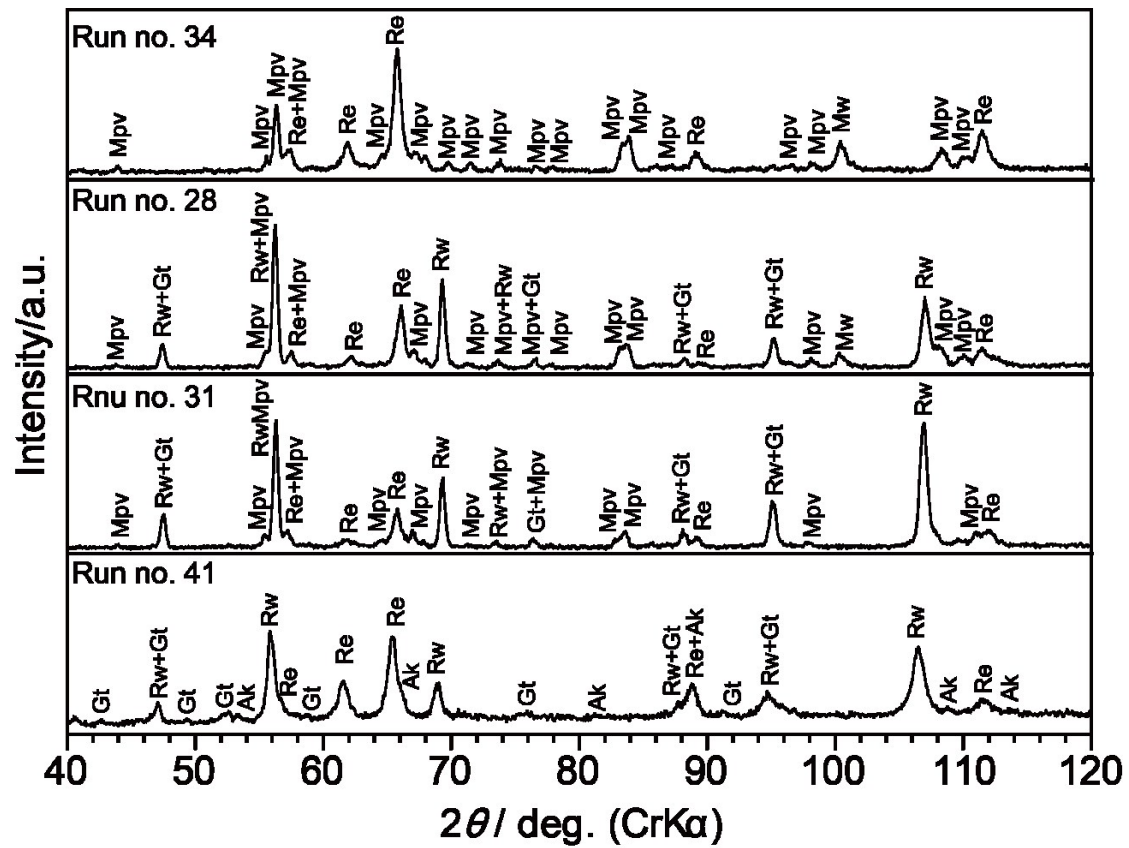


Figure 3-6. Micro-focus X-ray diffraction profiles (Run no. 41 (20.9 GPa): Rw + Gt + Ak, Run no. 31 (22.6 GPa): Rw + Gt + MpV, Run no. 28 (23.2 GPa): Rw + Gt + MpV + Mw, Run no. 34 (26.2 GPa): MpV + Mw) of recovered samples of harzburgite at 1600°C. Rw, ringwoodite; MpV, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Ak, akimotoite; Re, rhenium capsule.

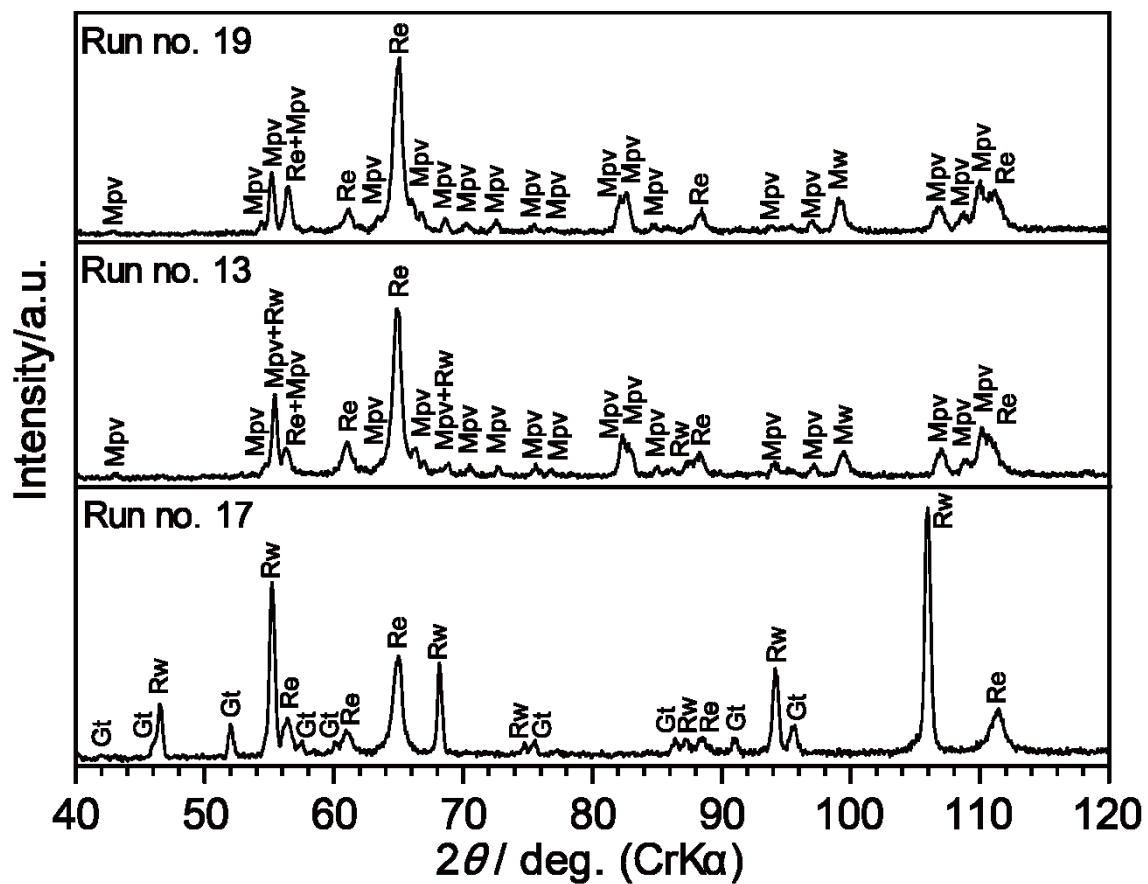


Figure 3-7. Micro-focus X-ray diffraction profiles (Run no. 17 (22.6 GPa): Rw + Gt, Run no. 13 (23.3 GPa): Rw + Mpv + Mw, Run no. 19 (27.4 GPa): Mpv + Mw) of recovered samples of harzburgite at 1800°C. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Re, rhenium capsule.

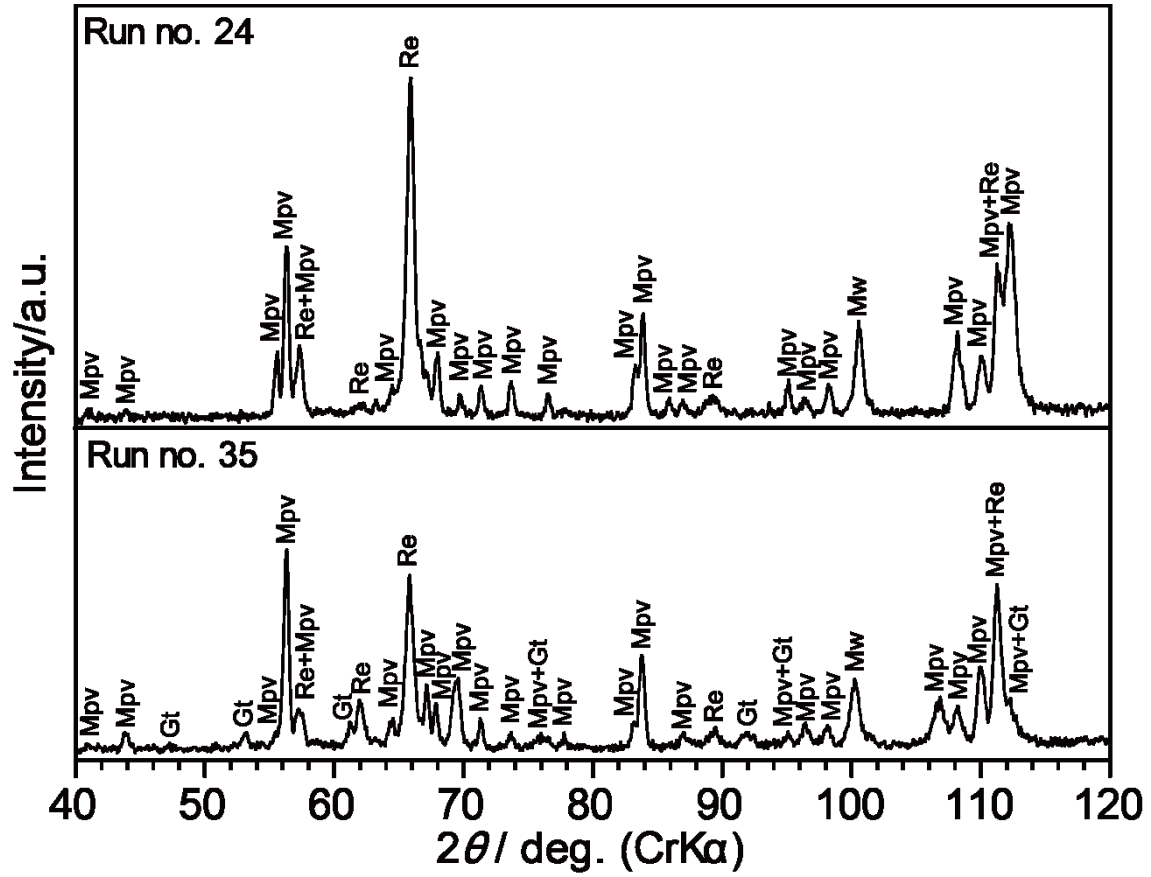


Figure 3-8. Micro-focus X-ray diffraction profiles (Run no. 35 (22.4 GPa): Mpv + Mw +Gt, Run no. 24 (Mpv + Mw)) of recovered samples of harzburgite at 2200°C. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Re, rhenium capsule.

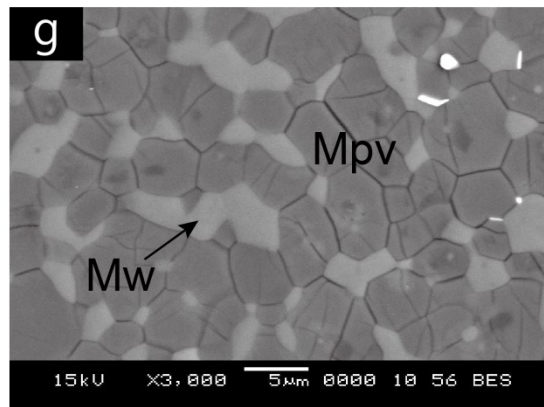
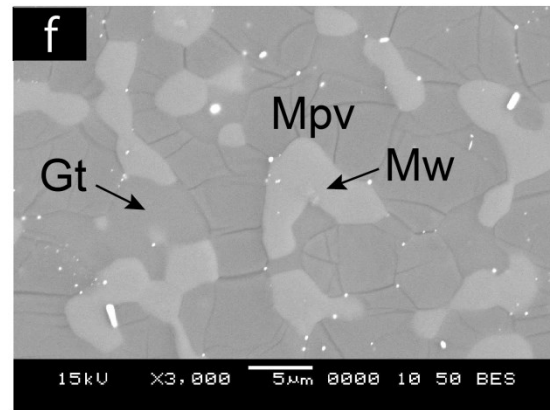
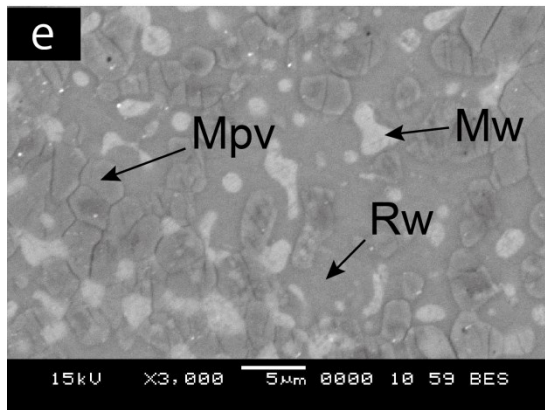
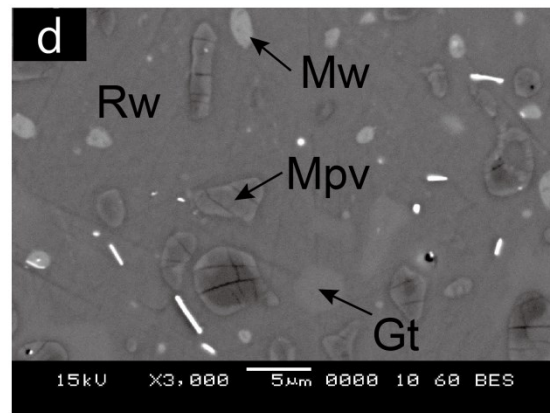
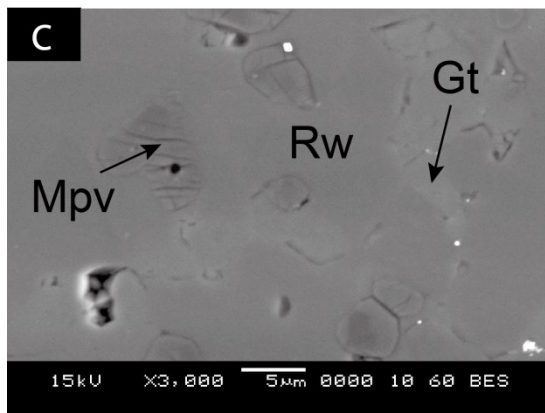
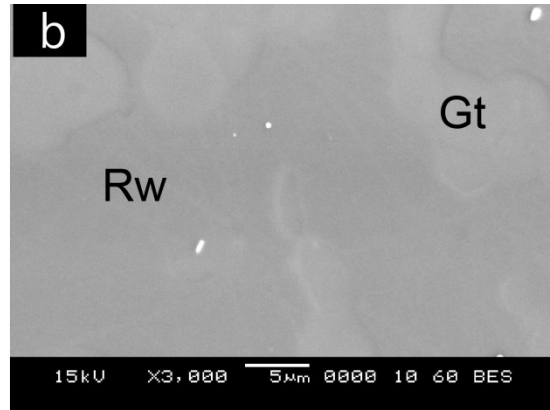
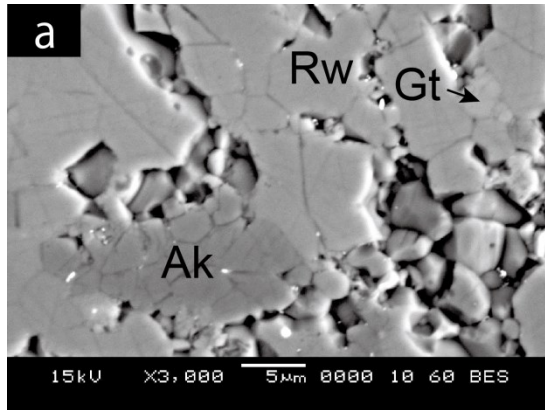


Figure 3-9. Backscattered electron images (a-g) of recovered samples in harzburgite. (a) Run no. 41 (20.9 GPa, 1600⁰C) (b) Run no. 8 (20.9 GPa, 2000⁰C) (c) Run no. 33 (21.8 GPa, 1600⁰C) (d) Run no. 44 (21.7 GPa, 2200⁰C) (e) Run no.13 (23.3 GPa, 1800⁰C) (f) Run no. 26 (23.3 GPa, 2200⁰C) (g) Run no. 23 (25.1 GPa, 1800⁰C).Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite.

Table 3-4. Results of high-pressure experiments of pyrolite, MORB and harzburgite.

Run. no	O.p	P	T	D	Phases		
	/kgf·cm ⁻²	/GPa	°C	min	Pyrolite	MORB	Harzburgite
41	300	20.9	1600	600	Rw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt+Ak
33	320	21.8	1600	180	Rw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt+Mpv
31	340	22.6	1600	180	Rw+Mpv+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt+Mpv
28	355	23.2	1600	360	Mpv+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt+Mpv+Mw
27	385	24.2	1600	180	Mpv+Mw+Gt+Cpv	Cf+Gt+St+Cpv	Mpv+Mw+Cpv
38	415	25.1	1600	600	Mpv+Mw+Cpv	MApv+Gt+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw+Cpv
34	460	26.2	1600	180	Mpv+Mw+Cpv	MApv+Cf+St+Cpv	Mpv+Mw+Cpv
32	500	26.9	1600	600	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw+Cpv
30	300	20.9	1800	180	Rw+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt
15	320	21.8	1800	180	Rw+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt
17	340	22.6	1800	180	Rw+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt
13	360	23.3	1800	180	Mpv+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Mpv+Mw
22	385	24.2	1800	180	Mpv+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Mpv+Mw
23	415	25.1	1800	180	Mpv+Mw+Cpv	Cf+Gt+St+Cpv	Mpv+Mw
40	460	26.2	1800	180	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw
25	500	26.9	1800	180	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw
19	550	27.4	1800	180	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw
42	300	20.1	2000	120	Rw+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt
8	320	20.9	2000	120	Rw+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt
21	340	21.7	2000	120	Rw+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt+Mpv+Mw

11	360	22.4	2000	120	Rw+Mpv+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt+Mpv+Mw
12	385	23.3	2000	120	Mpv+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Mpv+Mw
29	415	24.1	2000	120	Mpv+Mw+Gt+Cpv	CAS+Gt+St+Cpv	Mpv+Mw
6	460	25.2	2000	120	Mpv+Mw+Cpv	Cf+Gt+St+Cpv	Mpv+Mw
9	500	25.8	2000	120	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw
10	530	26.2	2000	120	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw
2	550	26.3	2000	120	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw
3	300	20.1	2200	120	Gt+Mw+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt
43	320	20.9	2200	120	Gt+Mw+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt
44	340	21.7	2200	120	Gt+Mw+Cpv	Gt+St+Cpv	Rw+Gt+Mpv+Mw
35	360	22.4	2200	120	Gt+Mw+Cpv	Gt+St+Cpv	Mpv+Mw+Gt
26	385	23.3	2200	120	Mpv+Mw+Gt+Cpv	Gt+St+Cpv	Mpv+Mw+Gt
16	415	24.1	2200	120	Mpv(tr)+Mw+Gt+Cpv	CAS+Gt+St+Cpv	Mpv+Mw
18	460	25.2	2200	120	Mpv+Mw+Cpv	CAS+Gt+St+Cpv	Mpv+Mw
24	500	25.8	2200	120	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw
1	550	26.3	2200	120	Mpv+Mw+Cpv	MApv+St+Cf+Cpv	Mpv+Mw

Abbreviations: Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; MApv, Mg-Al-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; Ak, akimotoite; CAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite; tr, trace.

Table 3-5a. Mineral compositions (wt%) of recovered samples in pyrolite.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	NiO	CaO	Na ₂ O	Total
Run no. 33, 21.8 GPa, 1600°C, 3 h										
Rw	39.69 (0.24)	0.13 (0.06)	0.14 (0.07)	0.16 (0.08)	9.69 (0.23)	49.45 (0.21)	0.45 (0.12)	0.05 (0.04)	0.28 (0.08)	100.03
Gt	46.80 (0.31)	0.17 (0.06)	13.33 (0.84)	0.55 (0.13)	5.25 (0.25)	26.47 (0.58)	0.10 (0.08)	6.15 (0.21)	0.59 (0.07)	99.43
Cpv	44.28 (0.25)	0.13 (0.08)	0.14 (0.09)	0.05 (0.07)	0.19 (0.09)	0.16 (0.10)	0.08 (0.08)	54.75 (0.71)	0.13 (0.07)	99.91
Run no. 21, 21.7 GPa, 2000°C, 2 h										
Rw	39.62 (0.32)	0.09 (0.05)	0.35 (0.13)	0.08 (0.08)	8.53 (0.10)	50.04 (0.35)	0.48 (0.14)	0.10 (0.05)	0.29 (0.11)	99.58
Gt	51.06 (0.36)	0.11 (0.08)	6.83 (0.39)	0.34 (0.06)	5.01 (0.19)	32.23 (0.89)	0.10 (0.11)	3.54 (0.76)	0.29 (0.12)	99.51
Mw	0.16 (0.08)	0.06 (0.08)	0.40 (0.09)	0.34 (0.11)	19.69 (0.21)	77.72 (0.67)	0.86 (0.11)	0.09 (0.05)	0.69 (0.09)	100.01
Cpv	46.78 (0.47)	0.02 (0.04)	1.16 (0.08)	0.13 (0.17)	1.04 (0.20)	4.74 (0.47)	0.15 (0.17)	46.55 (0.17)	0.16 (0.11)	100.73
Run no. 14, 22.4 GPa, 2200°C, 2 h										
Gt	52.1 (0.83)	0.14 (0.10)	7.49 (0.61)	0.51 (0.06)	3.09 (0.20)	32.43 (0.51)	0.14 (0.09)	4.12 (0.27)	0.26 (0.10)	100.28
Mw	0.26 (0.09)	0.08 (0.04)	0.74 (0.12)	0.45 (0.08)	14.56 (0.40)	82.99 (0.95)	0.31 (0.17)	0.10 (0.06)	0.46 (0.09)	99.95
Cpv	45.93 (0.49)	0.55 (0.12)	0.48 (0.11)	0.11 (0.06)	0.36 (0.06)	0.68 (0.05)	0.13 (0.05)	50.84 (0.54)	0.15 (0.07)	99.23
Run no. 31, 22.6 GPa, 1600°C, 3 h										
Rw	40.47 (0.23)	0.08 (0.04)	0.14 (0.12)	0.04 (0.03)	10.50 (0.15)	48.92 (0.30)	0.40 (0.07)	0.08 (0.05)	0.25 (0.11)	100.88
Mpv	52.11 (0.53)	1.15 (0.27)	3.65 (0.25)	0.30 (0.10)	7.09 (0.28)	34.88 (0.41)	0.07 (0.07)	0.40 (0.05)	0.20 (0.05)	99.85
Gt	46.83 (0.35)	0.13 (0.10)	14.55 (0.56)	0.66 (0.14)	5.15 (0.16)	26.26 (0.25)	0.11 (0.09)	5.72 (0.16)	0.66 (0.08)	100.07
Mw	0.43	0.09	0.35	0.48	26.40	70.00	0.95	0.44	1.22	100.36

	(0.14)	(0.06)	(0.09)	(0.08)	(0.27)	(0.17)	(0.15)	(0.13)	(0.11)	
Cpv	47.48	0.07	0.77	0.12	0.28	1.41	0.12	48.41	0.25	98.91
	(0.34)	(0.04)	(0.13)	(0.07)	(0.10)	(0.13)	(0.07)	(0.38)	(0.08)	

Run no. 31, 23.2 GPa, 1600°C, 6 h

Mpv	51.53	0.32	4.90	0.41	7.13	34.56	0.04	0.53	0.19	99.61
	(0.60)	(0.09)	(0.52)	(0.08)	(0.62)	(0.50)	(0.04)	(0.17)	(0.07)	
Gt	46.03	0.09	16.15	0.82	4.86	26.21	0.07	5.29	0.67	100.19
	(0.32)	(0.05)	(0.79)	(0.12)	(0.20)	(0.44)	(0.10)	(0.25)	(0.12)	
Mw	0.35	0.10	0.44	0.57	21.36	74.34	1.52	0.29	1.24	100.21
	(0.13)	(0.08)	(0.11)	(0.09)	(0.36)	(0.51)	(0.08)	(0.09)	(0.12)	
Cpv	54.64	0.23	0.99	0.21	0.54	2.11	0.22	40.65	0.81	100.40
	(0.29)	(0.13)	(0.06)	(0.06)	(0.31)	(0.24)	(0.23)	(0.95)	(0.22)	

Run no. 32, 26.9 GPa, 1600°C, 10 h

Mpv	50.54	0.22	6.82	0.34	7.89	34.57	0.16	0.27	0.08	100.89
	(0.38)	(0.10)	(0.19)	(0.13)	(0.21)	(0.36)	(0.10)	(0.07)	(0.04)	
Mw	1.00	0.07	1.28	0.85	13.03	80.83	1.81	0.06	1.50	100.43
	(0.20)	(0.05)	(0.07)	(0.13)	(0.29)	(0.46)	(0.19)	(0.05)	(0.06)	
Cpv	44.67	0.08	0.67	0.09	0.40	0.66	0.04	52.71	0.20	99.52
	(0.21)	(0.06)	(0.09)	(0.06)	(0.07)	(0.29)	(0.05)	(0.58)	(0.10)	

Abbreviations: Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite.

Numbers in parentheses indicate two standard deviations of the mean in the analyses.

Table 3-5b. Mineral compositions (cation number) of recovered samples in pyrolite.

	Si	Ti	Al	Cr	Fe	Mg	Ni	Ca	Na	Total
Run no. 33, 21.8 GPa, 1600°C, 3 h										
Rw (O=4)	0.98	0.00	0.00	0.00	0.20	1.81	0.01	0.00	0.01	3.02
Gt (O=12)	3.32	0.01	1.11	0.03	0.31	2.80	0.01	0.47	0.08	8.14
Cpv (O=3)	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	1.19	0.00	2.10
Run no. 21, 21.7 GPa, 2000°C, 2 h										
Rw (O=4)	0.98	0.00	0.01	0.00	0.18	1.84	0.01	0.00	0.01	3.03
Gt (O=12)	3.58	0.00	0.56	0.02	0.29	3.37	0.01	0.26	0.04	8.13
Mw (O=1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.86	0.01	0.00	0.01	1.00

Cpv (O=3)	0.91	0.00	0.03	0.00	0.02	0.14	0.00	0.97	0.01	2.08
-----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Run no. 21, 21.7 GPa, 2000°C, 2 h

Gt (O=12)	3.59	0.01	0.61	0.03	0.18	3.33	0.01	0.31	0.03	8.10
Mw (O=1)	0.00	0.00	0.01	0.00	0.09	0.89	0.00	0.00	0.01	1.00
Cpv (O=3)	0.92	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	1.09	0.01	2.07

Run no. 31, 22.6 GPa, 1600°C, 3 h

Rw (O=4)	0.99	0.00	0.00	0.00	0.22	1.78	0.01	0.00	0.01	3.01
Mpv (O=3)	0.91	0.02	0.08	0.00	0.10	0.91	0.00	0.01	0.01	2.04
Gt (O=12)	3.29	0.01	1.20	0.04	0.30	2.75	0.01	0.43	0.09	8.12
Mw (O=1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.80	0.01	0.02	0.02	1.00
Cpv (O=3)	0.94	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	1.03	0.01	2.04

Run no. 31, 23.2 GPa, 1600°C, 6 h

Mpv (O=3)	0.90	0.00	0.10	0.01	0.11	0.90	0.00	0.01	0.01	2.04
Gt (O=12)	3.23	0.01	1.34	0.04	0.28	2.74	0.00	0.40	0.09	8.13
Mw (O=1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.83	0.01	0.00	0.02	0.99
Cpv (O=3)	1.03	0.00	0.02	0.00	0.01	0.06	0.00	0.82	0.03	1.97

Run no. 32, 26.9 GPa, 1600°C, 10 h

Mpv (O=3)	0.88	0.00	0.14	0.01	0.12	0.90	0.00	0.00	0.00	2.05
Mw (O=1)	0.01	0.00	0.01	0.00	0.08	0.86	0.01	0.00	0.02	0.99
Cpv (O=3)	0.90	0.00	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	1.14	0.01	2.10

Abbreviations: Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite.

Table 3-6a. Mineral compositions (wt%) of recovered samples in MORB.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Run no. 33, 21.8 GPa, 1600°C, 3 h									
Gt	42.06	0.48	19.52	12.96	10.81	11.66	2.25	0.04	99.78
	(0.39)	(0.10)	(0.33)	(0.17)	(0.20)	(0.20)	(0.22)	(0.02)	
St	98.08	0.11	1.30	0.21	0.07	0.16	0.07	0.01	100.01
	(0.76)	(0.07)	(0.11)	(0.09)	(0.04)	(0.05)	(0.06)	(0.02)	
Cpv	43.36	8.66	2.50	0.85	0.33	44.52	0.31	0.04	100.57
	(0.98)	(0.28)	(0.72)	(0.28)	(0.14)	(0.94)	(0.14)	(0.06)	

Run no. 27, 24.2 GPa, 1600°C, 3 h

Gt	43.79 (0.34)	0.29 (0.08)	21.20 (0.23)	10.85 (0.64)	13.46 (0.44)	7.59 (0.16)	2.35 (0.10)	0.04 (0.04)	99.57
Cf	22.61 (0.37)	4.02 (0.55)	35.21 (0.93)	20.49 (0.83)	4.53 (0.12)	2.02 (0.12)	10.86 (0.15)	0.04 (0.02)	99.78
St	98.17 (0.58)	0.06 (0.06)	2.20 (0.17)	0.27 (0.12)	0.06 (0.04)	0.21 (0.07)	0.06 (0.04)	0.02 (0.02)	101.05
Cpv	46.86 (0.24)	0.28 (0.09)	0.14 (0.09)	0.47 (0.12)	0.15 (0.06)	51.27 (0.40)	0.14 (0.04)	0.08 (0.06)	99.39

Run no. 32 26.9 GPa, 1600°C, 10 h

Mpv	33.87 (0.29)	3.91 (0.17)	17.85 (0.24)	23.64 (0.30)	19.49 (0.25)	0.70 (0.15)	0.44 (0.07)	0.02 (0.02)	99.92
Cf	25.37 (0.23)	0.87 (0.09)	40.88 (0.20)	10.56 (0.27)	9.52 (0.15)	1.94 (0.12)	11.18 (0.20)	0.02 (0.02)	100.34
St	96.26 (0.54)	0.04 (0.05)	2.60 (0.11)	0.27 (0.10)	0.16 (0.06)	0.31 (0.06)	0.07 (0.04)	0.03 (0.03)	99.74
Cpv	47.07 (0.46)	0.22 (0.06)	0.41 (0.08)	0.43 (0.10)	0.15 (0.05)	51.05 (0.78)	0.40 (0.15)	0.18 (0.08)	99.91

Run no. 29 24.1 GPa, 2000°C, 2 h

CAS	34.96 (0.39)	0.54 (0.08)	46.82 (0.29)	1.84 (0.07)	1.61 (0.12)	11.85 (0.23)	1.56 (0.17)	0.91 (0.08)	100.09
Gt	43.91 (0.35)	0.56 (0.10)	19.73 (0.22)	10.47 (0.31)	12.11 (0.12)	9.70 (0.16)	2.85 (0.15)	0.03 (0.02)	99.36
St	97.51 (0.43)	0.11 (0.08)	1.30 (0.42)	0.24 (0.15)	0.09 (0.08)	0.37 (0.18)	0.05 (0.05)	0.11 (0.15)	99.78
Cpv	47.45 (0.45)	3.73 (0.11)	2.90 (0.01)	1.30 (0.34)	0.62 (0.01)	42.49 (0.75)	0.74 (0.13)	0.23 (0.04)	99.46

Abbreviations: MApv, Mg-Al-rich perovskite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; CAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite.

Numbers in parentheses indicate two standard deviations of the mean in the analyses.

Table 3-6. Mineral compositions (cation number) of recovered samples in MORB.

Phase	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Total
Run no. 33, 21.8 GPa, 1600°C, 3 h									
Gt (O=12)	3.13	0.03	1.72	0.81	1.20	0.93	0.33	0.00	8.15
St (O=2)	0.99	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01
Cpv (O=3)	0.85	0.13	0.06	0.02	0.01	0.93	0.01	0.00	2.01
Run no. 27, 24.2 GPa, 1600°C, 3 h									
Gt (O=12)	3.18	0.02	1.81	0.66	1.46	0.59	0.33	0.00	8.05
Cf (O=4)	0.60	0.08	1.11	0.46	0.18	0.06	0.56	0.00	3.05
St (O=2)	0.98	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01
Cpv (O=3)	0.94	0.00	0.00	0.01	0.01	1.10	0.01	0.00	2.07
Run no. 32 26.9 GPa, 1600°C, 10 h									
Mpv (O=3)	0.66	0.06	0.41	0.38	0.56	0.01	0.02	0.00	2.10
Cf (O=4)	0.63	0.02	1.20	0.22	0.35	0.05	0.54	0.00	3.01
St (O=2)	0.97	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
Cpv (O=3)	0.94	0.00	0.01	0.01	0.01	1.09	0.01	0.00	2.07
Run no. 29 24.1 GPa, 2000°C, 2 h									
CAS (O=11)	2.23	0.03	3.52	0.10	0.15	0.81	0.19	0.07	7.10
Gt (O=12)	3.22	0.03	1.71	0.64	1.32	0.76	0.41	0.00	8.09
St (O=2)	0.98	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00
Cpv (O=3)	0.92	0.05	0.07	0.02	0.02	0.89	0.03	0.01	2.01

Abbreviations: MApv, Mg-Al-rich perovskite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; CAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite.

Table 3-7a. Mineral compositions (wt%) of recovered samples in harzburgite.

Phase	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	Total
Run no. 41, 20.9 GPa, 1600°C, 10 h									
Rw	40.32	0.10	0.36	0.25	9.83	49.03	0.16	0.37	100.42
	(0.32)	(0.08)	(0.09)	(0.12)	(0.25)	(0.29)	(0.08)	(0.10)	
Gt	46.67	0.08	6.26	6.69	4.96	30.48	5.26	0.27	100.67
	(0.26)	(0.06)	(0.60)	(0.51)	(0.14)	(0.68)	(0.39)	(0.06)	
Ak	57.73	0.13	0.41	0.27	2.36	38.35	0.04	0.25	99.54

	(0.25)	(0.08)	(0.10)	(0.10)	(0.14)	(0.22)	(0.03)	(0.07)	
Run no. 31, 22.6 GPa, 1600°C, 3 h									
Rw	40.30	0.06	0.06	0.30	8.85	50.53	0.05	0.19	100.34
	(0.28)	(0.06)	(0.07)	(0.12)	(0.24)	(0.29)	(0.03)	(0.07)	
Gt	44.09	0.86	17.90	1.88	4.48	24.54	6.74	0.18	100.67
	(0.42)	(1.65)	(1.09)	(0.28)	(0.19)	(0.52)	(1.53)	(0.08)	
Mpv	52.82	0.15	3.27	0.89	6.72	35.42	0.26	0.18	99.71
	(0.33)	(0.06)	(0.17)	(0.10)	(0.27)	(0.38)	(0.08)	(0.08)	
Run no. 28 23.2 GPa, 1600°C, 10 h									
Rw	39.94	0.07	0.16	0.29	8.91	51.56	0.03	0.17	101.13
	(0.23)	(0.08)	(0.07)	(0.08)	(0.25)	(0.30)	(0.03)	(0.08)	
Mpv	54.73	0.05	2.38	0.51	5.56	36.82	0.30	0.15	100.50
	(0.57)	(0.04)	(0.26)	(0.02)	(0.25)	(0.65)	(0.05)	(0.10)	
Gt	42.96	0.04	18.45	1.96	3.85	24.41	7.40	0.14	99.21
	(0.42)	(0.03)	(0.88)	(0.32)	(0.28)	(0.44)	(0.52)	(0.07)	
Mw	0.78	0.04	0.22	1.30	21.94	74.53	0.03	0.31	99.15
	(0.17)	(0.04)	(0.10)	(0.13)	(0.14)	(0.48)	(0.02)	(0.07)	
Run no. 13 23.3 GPa, 1800°C, 3 h									
Rw	39.60	0.07	0.16	0.27	8.54	50.23	0.04	0.23	99.14
	(0.28)	(0.05)	(0.08)	(0.06)	(0.18)	(0.28)	(0.04)	(0.08)	
Mpv	54.88	0.06	1.42	0.62	5.19	36.81	0.34	0.10	99.42
	(0.46)	(0.05)	(0.32)	(0.15)	(0.54)	(0.45)	(0.07)	(0.03)	
Mw	0.57	0.03	0.30	0.90	19.50	78.65	0.05	0.34	100.34
	(0.10)	(0.02)	(0.12)	(0.10)	(0.34)	(0.45)	(0.04)	(0.11)	
Run no. 32 26.9 GPa, 1600°C, 10 h									
Mpv	55.12	0.06	1.39	0.52	4.75	36.87	0.23	0.20	99.14
	(0.30)	(0.04)	(0.20)	(0.12)	(0.31)	(0.22)	(0.10)	(0.08)	
Mw	0.60	0.08	0.08	0.60	19.29	77.83	0.06	0.42	98.96
	(0.16)	(0.06)	(0.09)	(0.09)	(0.24)	(0.36)	(0.05)	(0.08)	
Run no. 26 23.3 GPa, 2200°C, 2 h									
Mpv	57.12	0.24	1.13	0.16	3.56	37.85	0.69	0.17	100.92

	(0.70)	(0.05)	(0.01)	(0.10)	(0.24)	(0.73)	(0.01)	(0.11)	
Gt	52.46	0.02	3.92	0.95	4.40	35.08	2.13	0.50	99.46
	(0.40)	(0.02)	(0.11)	(0.11)	(0.15)	(0.39)	(0.15)	(0.11)	
Mw	0.39	0.09	0.24	0.92	21.28	75.84	0.12	0.73	99.61
	(0.11)	(0.07)	(0.07)	(0.12)	(0.30)	(0.48)	(0.09)	(0.13)	

Run no. 30 20.9 GPa, 1800°C, 3 h

Rw	39.96	0.11	0.01	0.30	9.03	49.94	0.04	0.16	99.55
	(0.30)	(0.05)	(0.02)	(0.09)	(0.23)	(0.31)	(0.04)	(0.09)	
Gt	51.69	0.10	4.66	1.42	5.65	32.98	2.86	0.19	99.55
	(0.37)	(0.07)	(0.12)	(0.10)	(0.13)	(0.35)	(0.13)	(0.06)	

Abbreviations: Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet phase; Ak, akimotoite.

Numbers in parentheses indicate two standard deviations of the mean in the analyses

Table 3-7b. Mineral compositions (cation number) of recovered samples in harzburgite.

Phase	Si	Ti	Al	Cr	Fe	Mg	Ca	Na	Total
Run no. 41, 20.9 GPa, 1600°C, 10 h									
Rw (O=4)	0.99	0.00	0.01	0.00	0.20	1.79	0.00	0.02	3.01
Gt (O=12)	3.33	0.00	0.53	0.38	0.30	3.25	0.40	0.04	8.23
Ak (O=3)	0.98	0.00	0.01	0.00	0.04	0.97	0.00	0.01	2.01
Run no. 31, 22.6 GPa, 1600°C, 3 h									
Rw (O=4)	0.98	0.00	0.00	0.01	0.18	1.84	0.00	0.01	3.02
Gt (O=12)	3.10	0.06	1.48	0.10	0.26	2.57	0.51	0.02	8.10
Mpv (O=3)	0.92	0.00	0.07	0.01	0.10	0.92	0.01	0.01	2.04
Run no. 28 23.2 GPa, 1600°C, 10 h									
Rw (O=4)	0.97	0.00	0.01	0.00	0.18	1.86	0.00	0.01	3.03
Mpv (O=3)	0.94	0.00	0.05	0.01	0.08	0.94	0.01	0.00	2.03
Gt (O=12)	3.06	0.00	1.55	0.11	0.23	2.59	0.57	0.02	8.13
Mw (O=1)	0.01	0.00	0.00	0.01	0.14	0.83	0.00	0.01	1.00
Run no. 13 23.3 GPa, 1800°C, 3 h									
Rw (O=4)	0.98	0.00	0.00	0.01	0.18	1.85	0.00	0.01	3.03
Mpv (O=3)	0.95	0.00	0.03	0.01	0.08	0.95	0.01	0.00	2.03

Mw (O=1)	0.00	0.00	0.00	0.01	0.12	0.86	0.00	0.01	1.00
----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Run no. 32 26.9 GPa, 1600°C, 10 h

Mpv (O=3)	0.96	0.00	0.03	0.01	0.07	0.96	0.00	0.01	2.04
Mw (O=1)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.86	0.00	0.01	0.99

Run no. 26 23.3 GPa, 2200°C, 2 h

Mpv (O=3)	0.97	0.00	0.02	0.00	0.05	0.96	0.01	0.01	2.02
Gt (O=12)	3.67	0.00	0.32	0.05	0.26	3.65	0.16	0.07	8.18
Mw (O=1)	0.00	0.00	0.00	0.01	0.13	0.84	0.00	0.01	0.99

Run no. 30 20.9 GPa, 1800°C, 3 h

Rw (O=4)	0.98	0.00	0.00	0.01	0.19	1.83	0.00	0.01	3.02
Gt (O=12)	3.64	0.00	0.39	0.08	0.33	3.46	0.21	0.03	8.14

Abbreviations: Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet phase; Ak, akimotoite.

3-3-1 パイロライトの高温高压相関係と鉱物化学

3-3-1-1 高温高压相関係

Figure 3-10 にパイロライトの高温高压相関係を示した。パイロライトは下記に示すように 6 つの鉱物組み合わせが存在する。

- (1) Ringwoodite (Rw) + garnet (Gt) + Ca-rich perovskite (Cpv)
- (2) Rw + magnesio-wüstite (Mw) + Gt + Cpv
- (3) Gt + Mw + Cpv
- (4) Rw + Mg-rich perovskite (Mpv)
- (5) Mpv + Mw + Gt + Cpv
- (6) Mpv + Mw + Cpv

鉱物組み合わせ (1)、(2)、(3) は、約 22.5 GPa までの圧力でそれぞれ 1600~1700°C、1700~2100°C、2100~2200°C で安定である。比較的高温で Rw が Gt + Mw に分解する点は、Hirose (2002) のパイロライトの相関係と一致している。しかし、(2)、(3) の鉱物組み合わせは Hirose (2002) の安定領域よりも低圧側に、少なくとも 20 GPa までは広がっていることが、これまでよりも比較的低圧、高温領域まで実験条件を拡大したことにより明らかになった。鉱物組み合わせ (1)、(2) は、約 23 GPa でポストスピネル転移により鉱物組み合わせ (4) へ変化し、さらに高い圧力で鉱物組み合わせ (5) へと変化する。また、ポストスピネル転移圧力の温度依存性はかなり小さく、転移の幅は約 0.5 GPa 以下であった。鉱物組み合わせ (3) には、Rw が含まれていないため、ポストガーネット転移により (5) へと変化する。ポストガーネット転移の dP/dT 勾配は、実験条件や精度の問題で比較的良好に制約できなかった。もし勾配が負ではないと仮定するならば約 +0.0-5.0 MPa/°C となった。鉱物組み合わせ (5) から変化する (6) は、全ての温度条件で出現し、その転移勾配にはほとんど温度依存性はなかった。パイロライトの 1600°C におけるポストスピネル転移圧力は地震学的に観測されている 660 km 不連続面の圧力 (約 23.5 GPa) に対応していない。これは、パイロライトが 660 km 不連続面を形成しないことを意味しているのかもしれない。しかし、本研究は急冷回収法で行っており、圧力の見積もりは、高温高压下その場観察実験で決定された圧力基準物質の相転移圧力に大きく依存している。例えば高温高压下その場観察実験で決定された Litasov et al. (2005a) によるパイロライトのポストスピネル転移は、660 km 不連続面に良く対応している。彼らは、Tsuchiya (2003) による Au の状態方程式から圧力を見積もっている。本研究で用いた、Table 2-1 に示した圧力基準物質の相転移圧力は、他の圧力スケールを用いて決定されている。このように、圧力スケールに依存した圧力差が本研究の地震学的観測値との不一致を生んでいるのかもしれない。その為、本研究ではパイロライトのポストスピネル転移が 660 km 不連続面を形成すると仮定して下記の議論を進める。

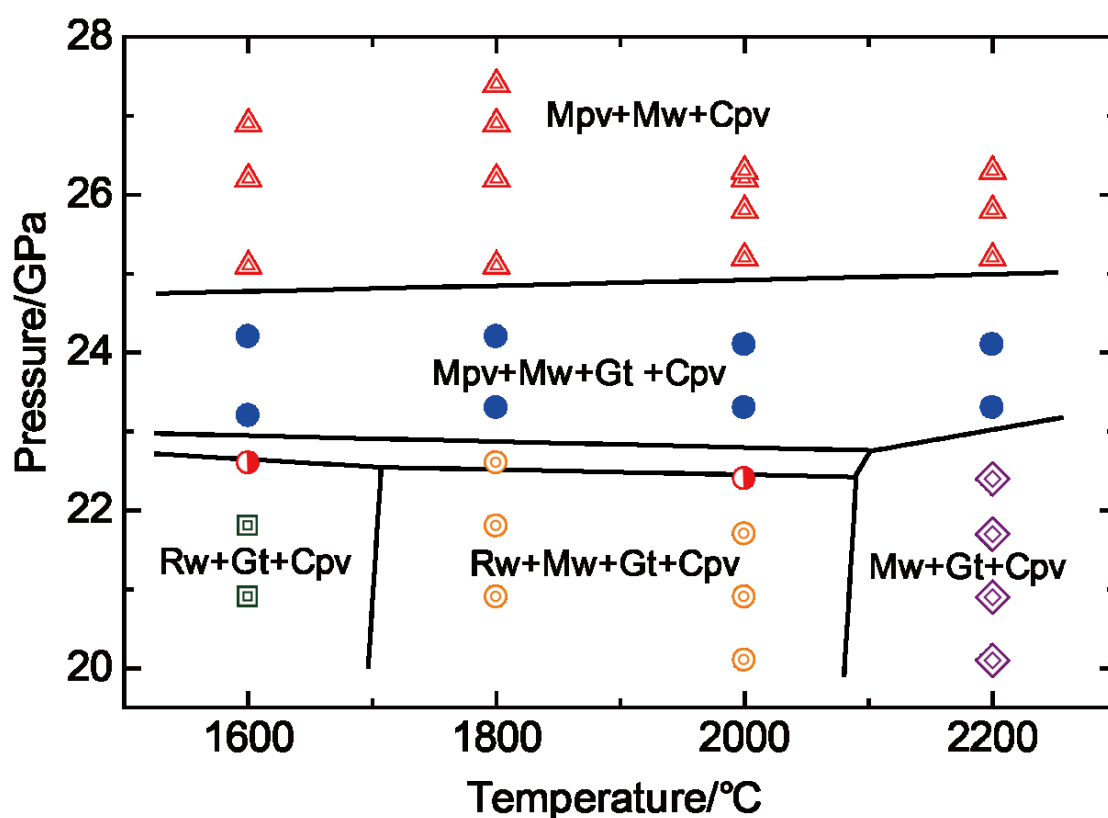


Figure 3-10. Phase relations of pyrolite. Double square, $Rw + Gt + Cpv$; half-closed circle, $Rw + Mpv + Mw + Gt + Cpv$; closed circle, $Mpv + Mw + Gt + Cpv$; double triangle, $Mpv + Mw + Cpv$; double circle, $Rw + Mw + Gt + Cpv$; double diamond, $Gt + Mw + Cpv$. Solid lines represent phase boundaries among each assemblage of mineral. Rw , ringwoodite; Mpv , $MgSiO_3$ -rich perovskite; Mw , magnesiowustite; Gt , garnet; Cpv , $CaSiO_3$ -rich perovskite.

3-3-1-2 各鉱物組成の温度圧力依存性

Figure 3-11, 12 にパイロライトの代表的な各鉱物組成の圧力変化（1600°C、2000°C）を示した。 Gt は約 20-22.5 GPa から圧力の増加とともに Al_2O_3 量が増加する。これは、 Rw のポストスピネル転移とともに Gt が Mpv に一部の転移することにより、 Gt 中の $MgSiO_3$ 成分が減少するために起こる。 Mpv は、圧力の増加とともに Al_2O_3 量が増加する。これは Gt が徐々に Mpv へと固溶することによって起こる。 Mw 中の Mg/Fe 比は圧力の増加とともにわずかに上昇した。これは、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 成分のホスト相である Gt がポストスピネル転移後、量が減少することにより固溶しきれなくなった Na_2O 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 成分が Mw 中に固溶したことによる。Nishiyama and Yagi (2003)によりポストスピネル転移後の Mw 中で同様の組成変化が起きていることが報告されている。 Rw は大きな組成変化はなかった。

Figure 3-13 に下記で計算した約 22 GPa における各鉱物組成の温度変化を示した。 Gt は温

度の増加とともに MgO、FeO 量が増加し、Al₂O₃ 量が減少している。これは、Rw が温度の上昇に伴い、Gt + Mw に分解し、全体の Gt 量比が増加したために起こる。Mw は温度増加に伴い、Mg/Fe 比が増加する。これは温度増加に伴い、Mw 中の Na₂O、Al₂O₃、Cr₂O₃ 成分が増加したことによる。このような傾向は、Nishiyama and Yagi (2003)により 30 GPa において報告されている。Rw は温度変化により組成はほとんど変化しなかった。

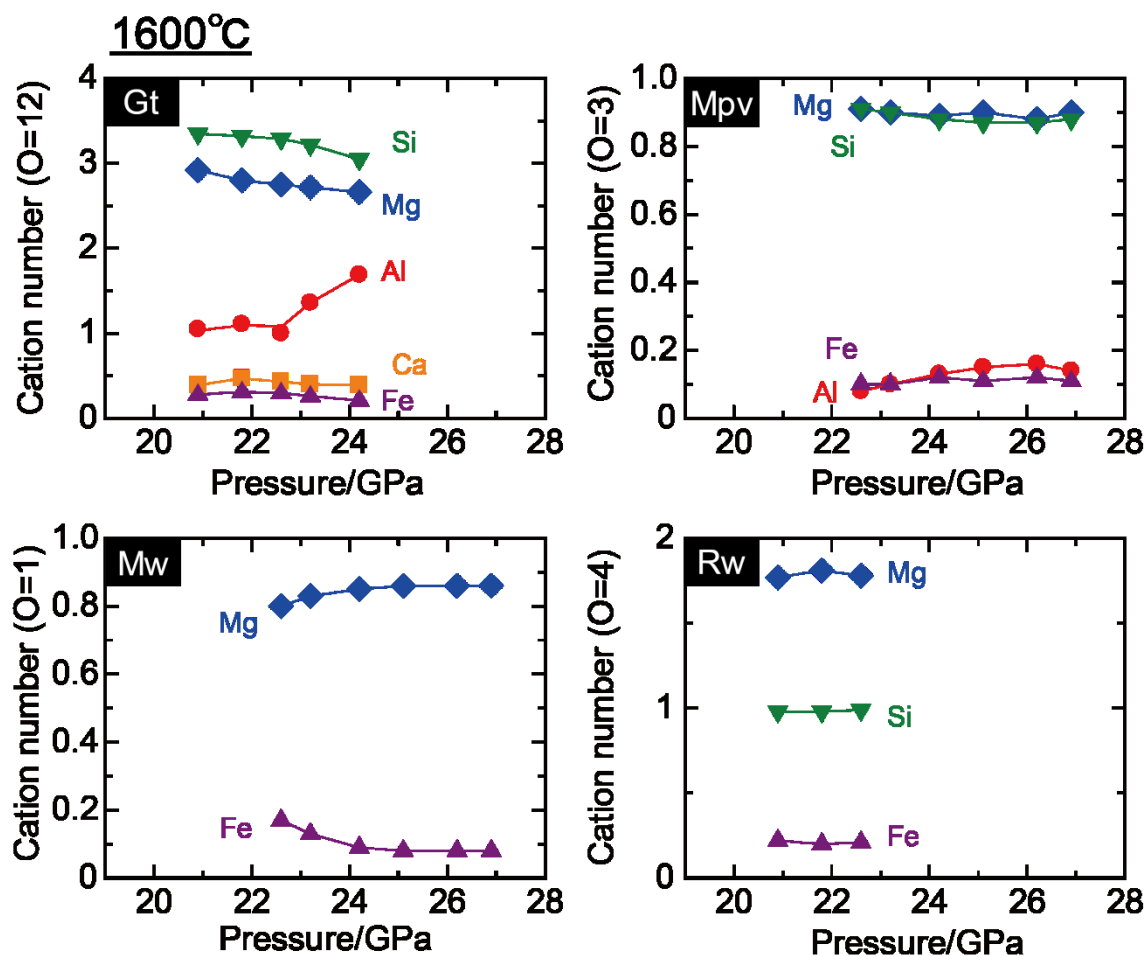


Figure 3-11. Pressure changes of mineral compositions in pyrolite at 1600°C. Solid circle, Al; solid diamond, Mg; solid triangle, Fe; solid square, Ca; inversed solid triangle, Si. Error bars of cation numbers are close to or less than sizes of the symbols. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesio-wustite; Gt, garnet.

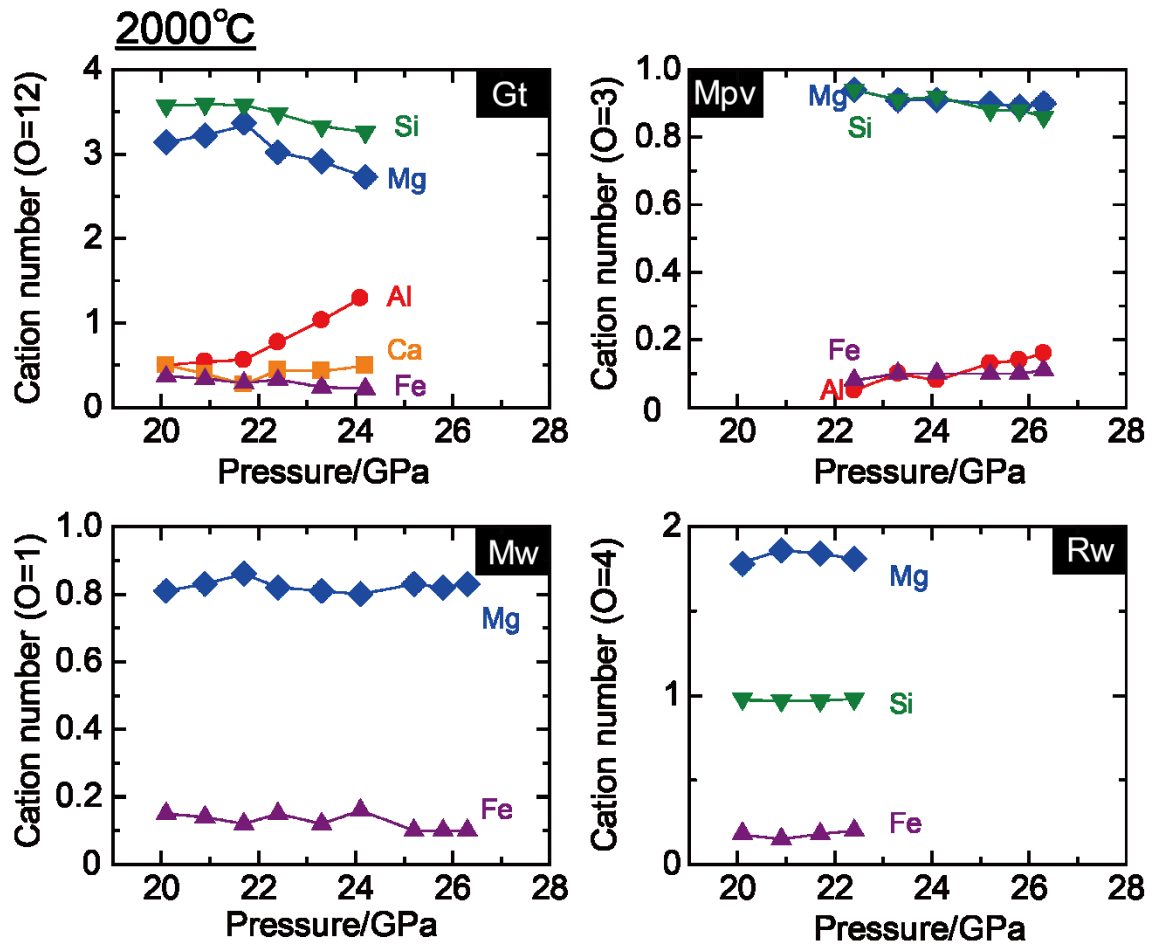


Figure 3-12. Pressure changes of mineral compositions in pyrolite at 2000°C. Solid circle, Al; solid diamond, Mg; solid triangle, Fe; solid square, Ca; inversed solid triangle, Si. Error bars of cation numbers are close to or less than sizes of the symbols. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet.

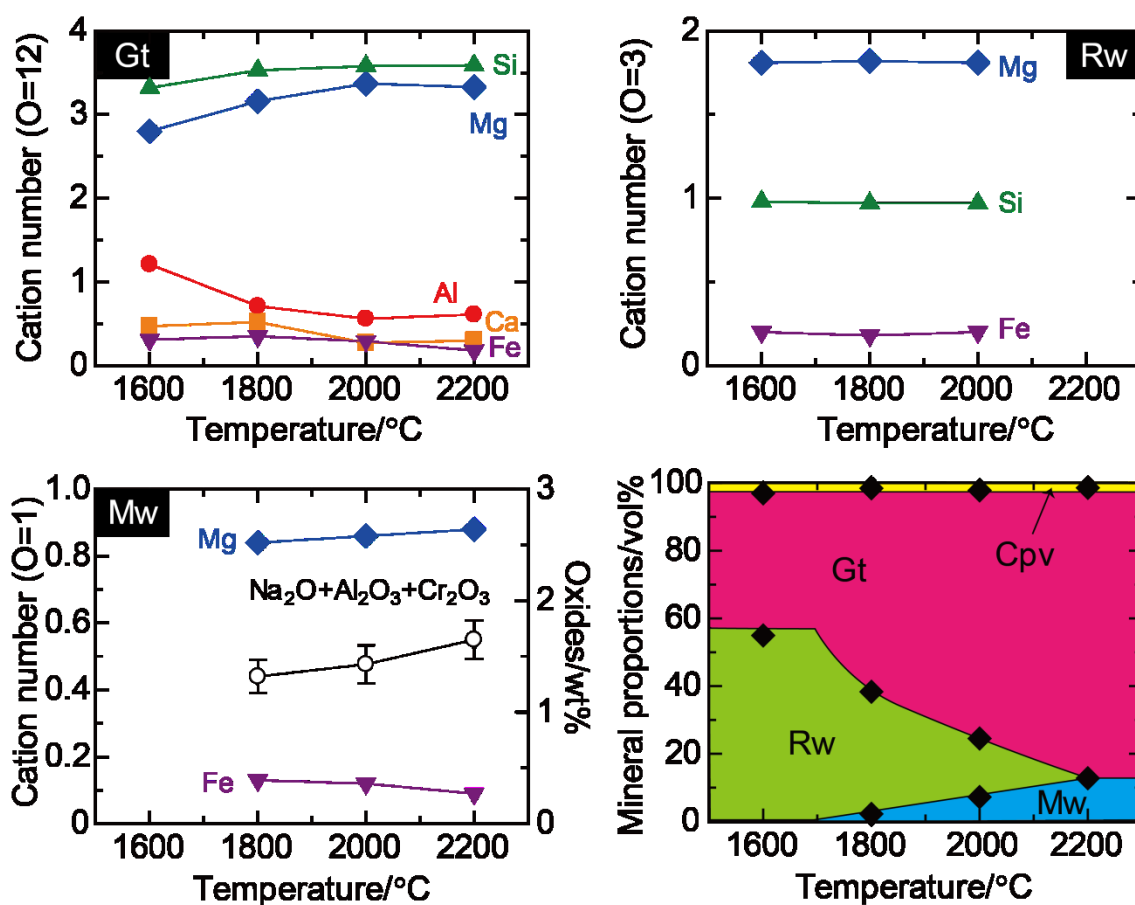


Figure 3-13. Temperature changes of mineral compositions in pyrolite and temperature change of mineral proportions in pyrolite at about 22 GPa. Solid circle, Al; solid diamond, Mg; inversed solid triangle, Fe; solid square, Ca; solid triangle, Si; open circle, $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (wt%). Error bars of cation numbers are close to or less than sizes of the symbols. Rw, ringwoodite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Cpv, CaSiO_3 -rich perovskite.

3-3-1-3 鉱物量比計算

Figure 3-14 にパイロライトの鉱物量比の計算の結果を示した。温度上昇に伴い、Gt 量比は増加した。これは、上記に示した Gt 組成の温度圧力依存性を反映した結果となっている。1800-2000°Cにおいて Mw 量比は、ポストスピネル転移前後で増加している。これはポストスピネル転移による Mw の増加を反映している。

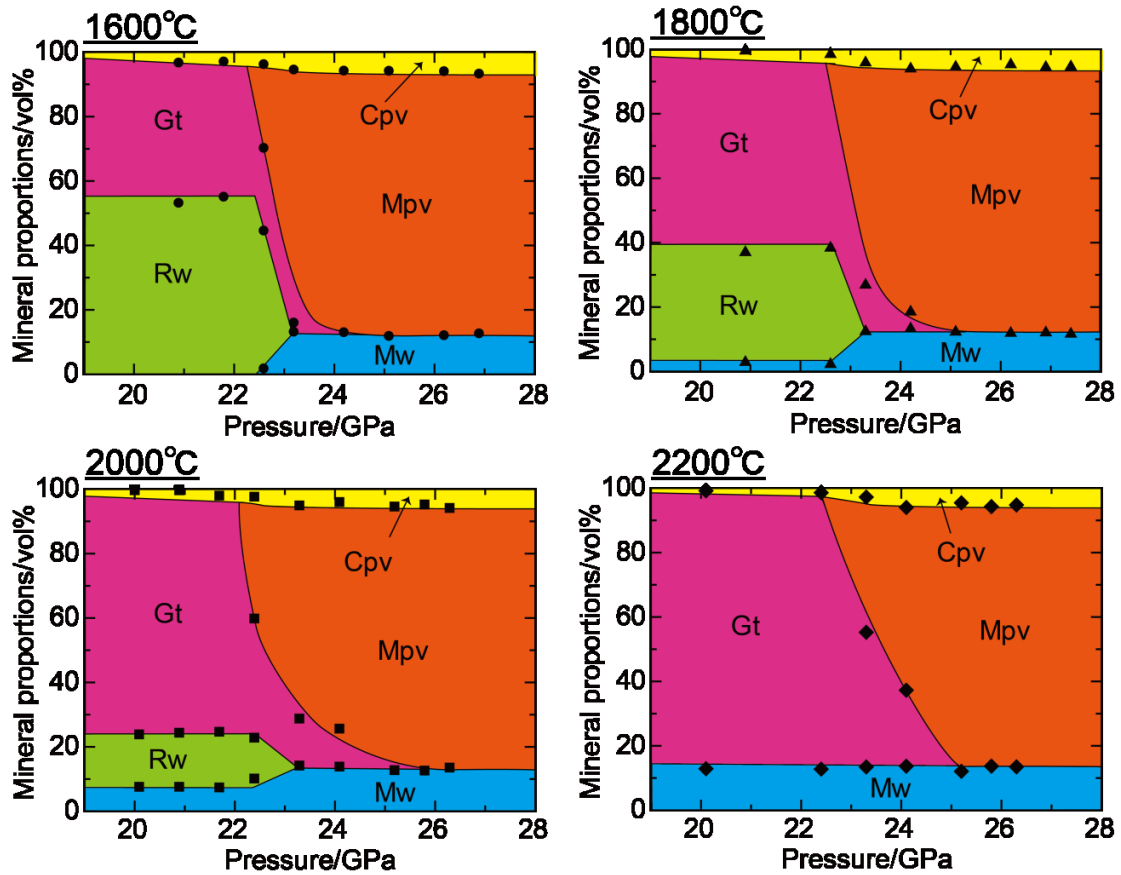


Figure 3-14. Pressure changes of mineral proportions of pyrolite at 1600-2200°C. Rw, ringwoodite; Mp, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet; Cp, CaSiO₃-rich perovskite.

3-3-1-4 高温高压下の密度変化

Figure 3-15 にパイロライトの高温高压下の密度変化を示した。1600°Cにおける密度とより高温の密度を比較すると、前者は全ての圧力範囲でより高密度である。また、1800°C以上、約 20-22.5 GPa の密度がほとんど同じような値となった。Figure 3-13 から、Gt は高温ほど Al₂O₃ 成分が乏しくなり、MgO、SiO₂ 成分に富む。Kubo and Akaogi (2000) は、MgSiO₃-Mg₃Al₂Si₃O₁₂ 系 Gt の体積が Al₂O₃ 成分の増加に伴い増加することを報告している。パイロライト中の Gt は、高温ほど量比が増加するため、これら 2 つの効果により全体の体積の温度依存性は小さくなると考えられる。結果としてバルク密度に与える温度の効果は、各鉱物の熱膨張の効果と Gt 量の増加によって、相殺されていると考えられる。また Figure 3-16 に、本研究のパイロライトの相図を 1000°C まで外挿し、密度計算を行った結果を示した。1600°C に比べ全ての圧力範囲でより低温の方が高密度となった。

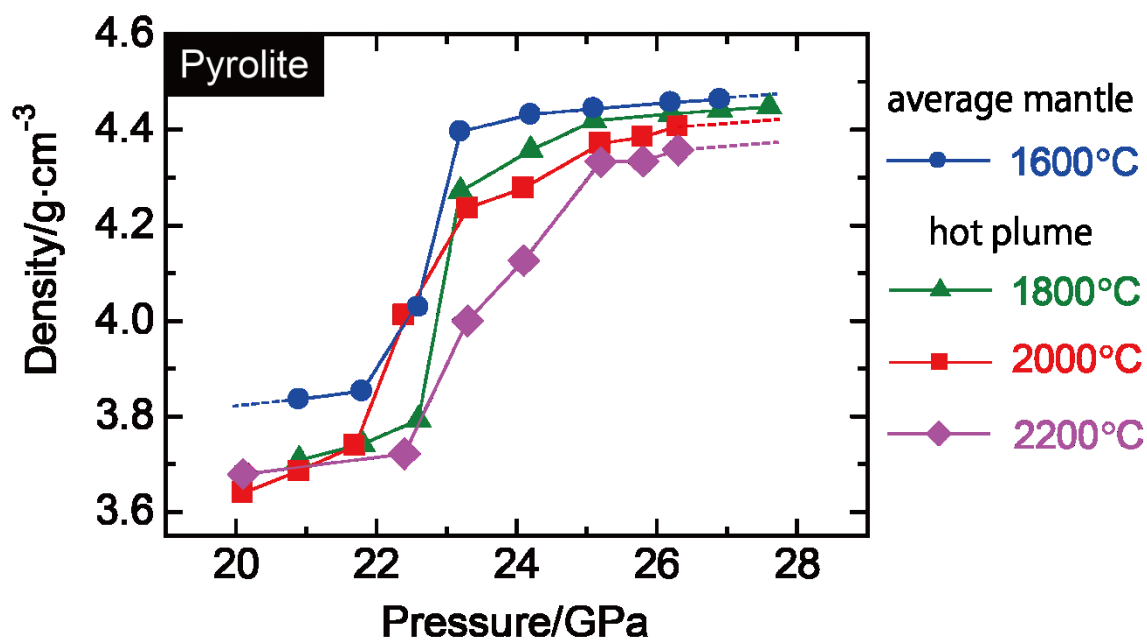


Figure 3-15. Density changes of pyrolite at 1600-2200°C. Solid circle (1600°C), solid triangle (1800°C), solid square (2000°C) and solid diamond (2200°C). Dashed lines are extrapolations of density.

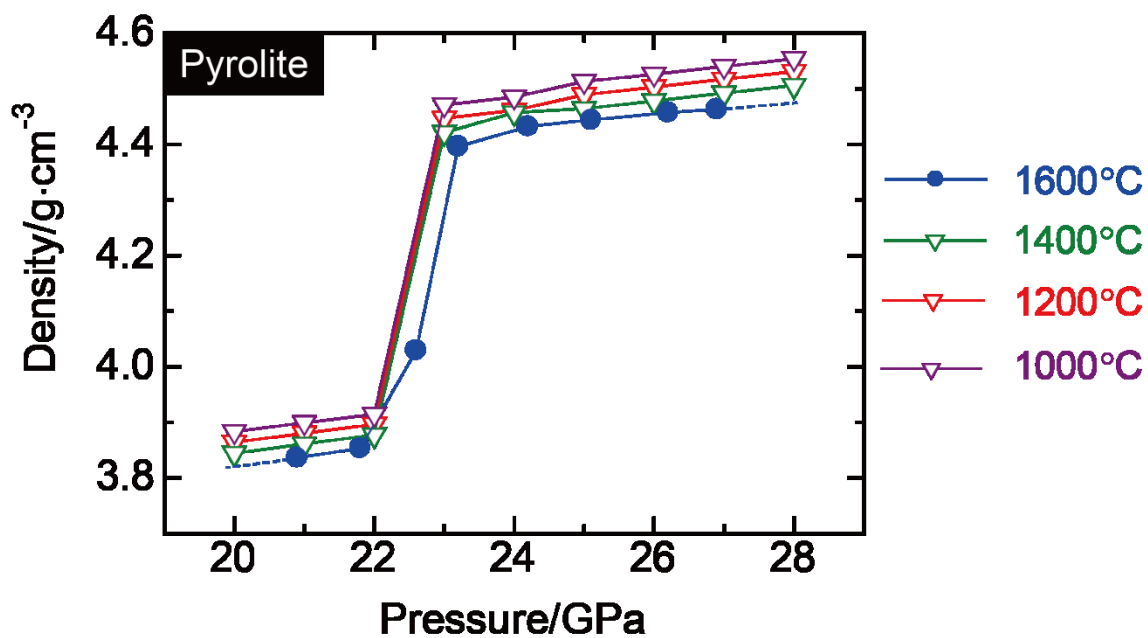


Figure 3-16. Density changes of pyrolite at 1000-1600°C. Solid circle (1600°C), open inverse triangle (green: 1400°C, red: 1200°C, purple: 1000°C). Dashed line is extrapolation of density.

3-3-2 中央海嶺玄武岩 (MORB) の高温高压相関係と鉱物化学

3-3-2-1 高温高压相関係

Figure 3-17 に MORB の高温高压相関係を示した。MORB は下記に示すように 5 つの鉱物組み合わせが存在する。

- (1) Gt + stishovite (St) + Cpv
- (2) Calcium ferrite-type phase (Cf) + Gt + St + Cpv
- (3) Ca-aluminosilicate phase (CAS) + Gt + St + Cpv
- (4) Mg-Al-rich perovskite (MApv) + Cf + Gt + St + Cpv
- (5) MApv + Cf + St + Cpv

鉱物組み合わせ (1) は、1600～2200℃の範囲で約 23～24 GPa まで安定であった。より高压側で、比較的低温側では Gt が一部 Cf + St + Cpv に分解することにより鉱物組み合わせ (2) が安定であり、高温側では CAS が出現し (3) となった。圧力の上昇に伴い比較的低温側では、Gt が MApv + Cf + St + Cpv へ転移することで鉱物組み合わせ (4) へと変化し、更に高い圧力では Gt が全て分解し、全ての温度範囲で鉱物組み合わせ (5) へと変化した。本研究の微小領域 X 線回折パターンと SEM による観察さからは、六方晶相 (NAL) は発見されなかった。Cf と NAK の X 線回折パターンは良く似ており、また、多くの相が共存しているためピークが重なり、鉱物量比としても少ないことから NAL 相の同定が困難であるのかもしれないが、Cf と NAL の体積差は高温高压下で約 1%程度 (Sanehira et al., 2006) とほとんど違いがないため、本研究で他の岩石との密度変化を比較する際には影響がないと考えられる。その為、本研究では Cf のみとして考え以下の議論を進める。

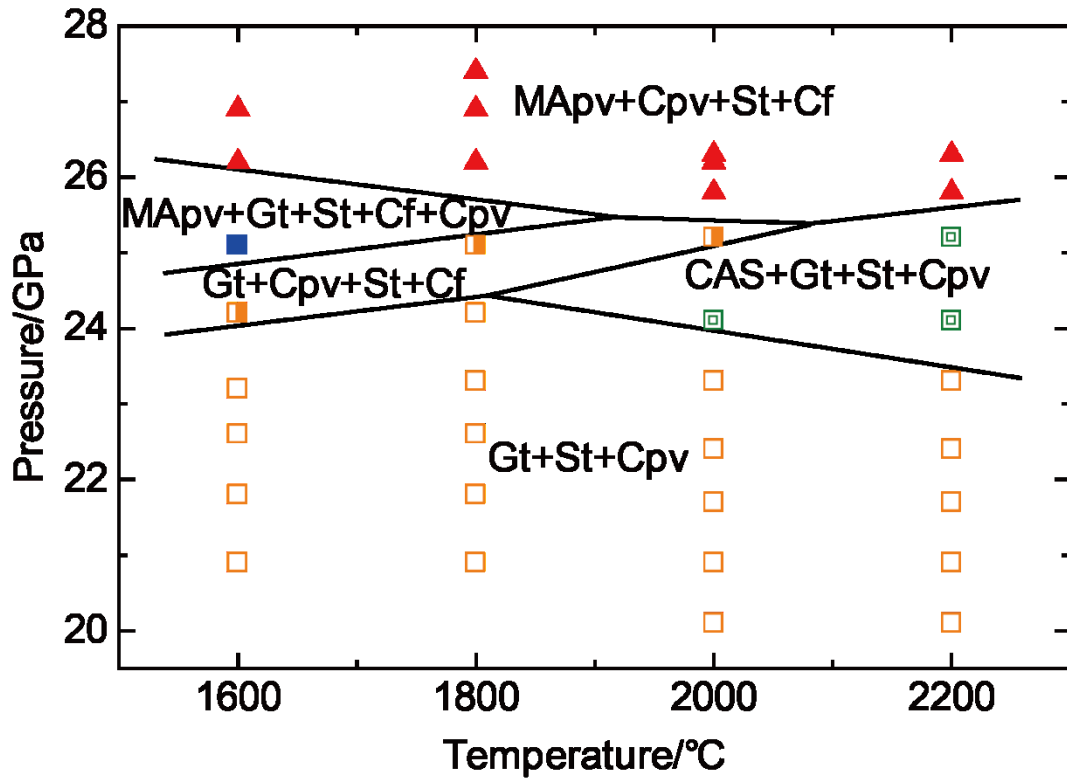


Figure 3-17. Phase relations of MORB. Open square, Gt + St + Cpv ; Double square, CAS + Gt + St + Cpv; half-closed square, Cf + Gt + St + Cpv; closed square, MApv + Cf + Gt + St + Cpv; closed triangle, MApv + Cf + St + Cpv. Solid lines represent phase boundaries among each assemblage of mineral. MApv, Mg-Al-rich perovskite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; CAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite.

3-3-2-2 各鉱物組成の温度圧力依存性

Figure 3-18 に MORB の代表的な各鉱物組成の圧力変化 (1600°C) を示した。Gt はポストガーネット転移が起こるまでほとんど組成に変化はなかったが、転移後 CaO 量が減少した。これは、ポストガーネット転移により Cpv が生成したことに由来すると考えられる。MApv、Cf には大きな変化はなかった。温度変化も同様各相でほとんど変化しなかった。

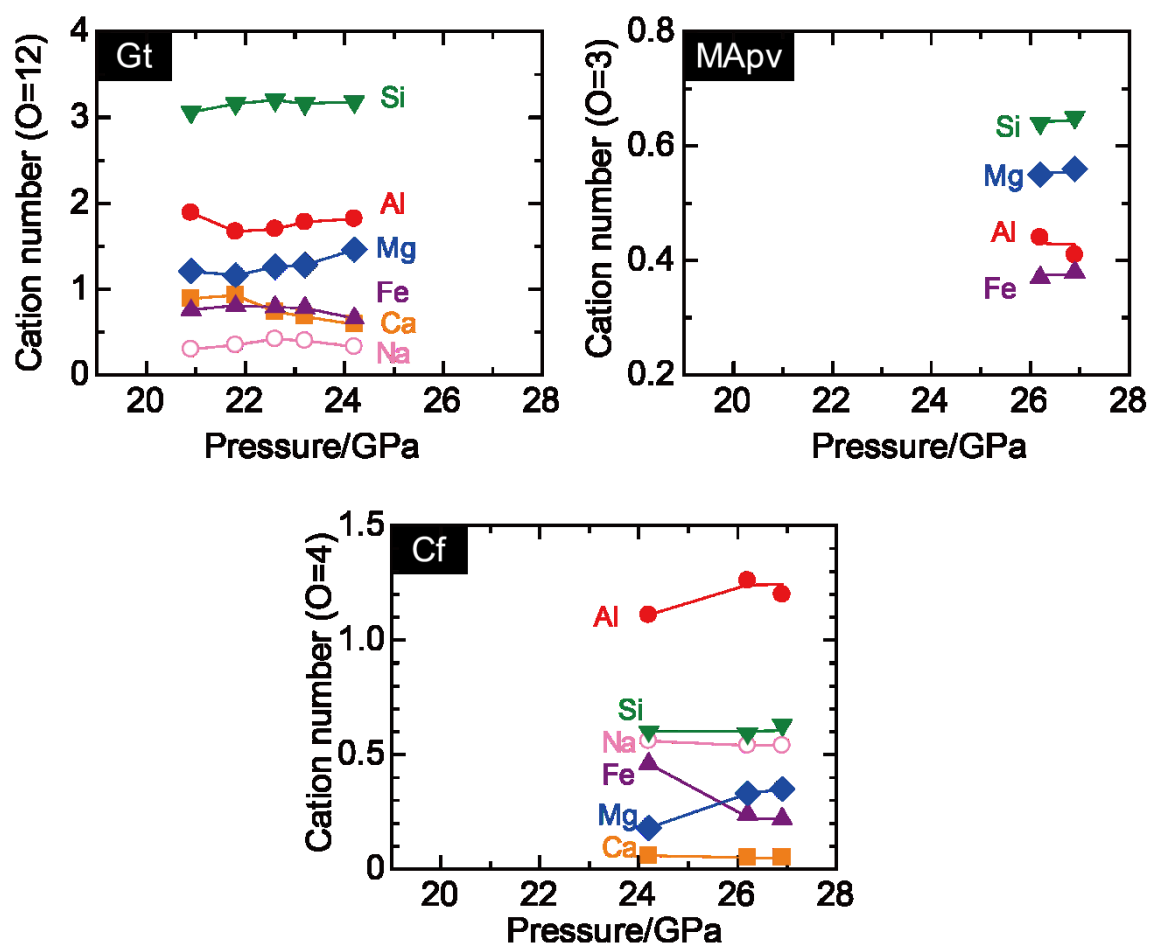


Figure 3-18. Pressure changes of mineral compositions in MORB at 1600°C.

Solid circle, Al; solid diamond, Mg; solid triangle, Fe; solid square, Ca; inverted solid triangle, Si; open circle, Na. Error bars of cation numbers are close to or less than sizes of the symbols.

MApv, Mg-Al-rich perovskite; Gt, garnet phase; Cf, calcium ferrite phase.

3-3-2-3 鉍物量比計算

Figure 3-19 に MORB の鉍物量比計算の結果を示した。各鉍物組成の温度依存性が小さいため、鉍物量比に関しても温度依存性はほとんどなかった。Gt のポストガーネット転移により、徐々に Cpv の量比は増加した。

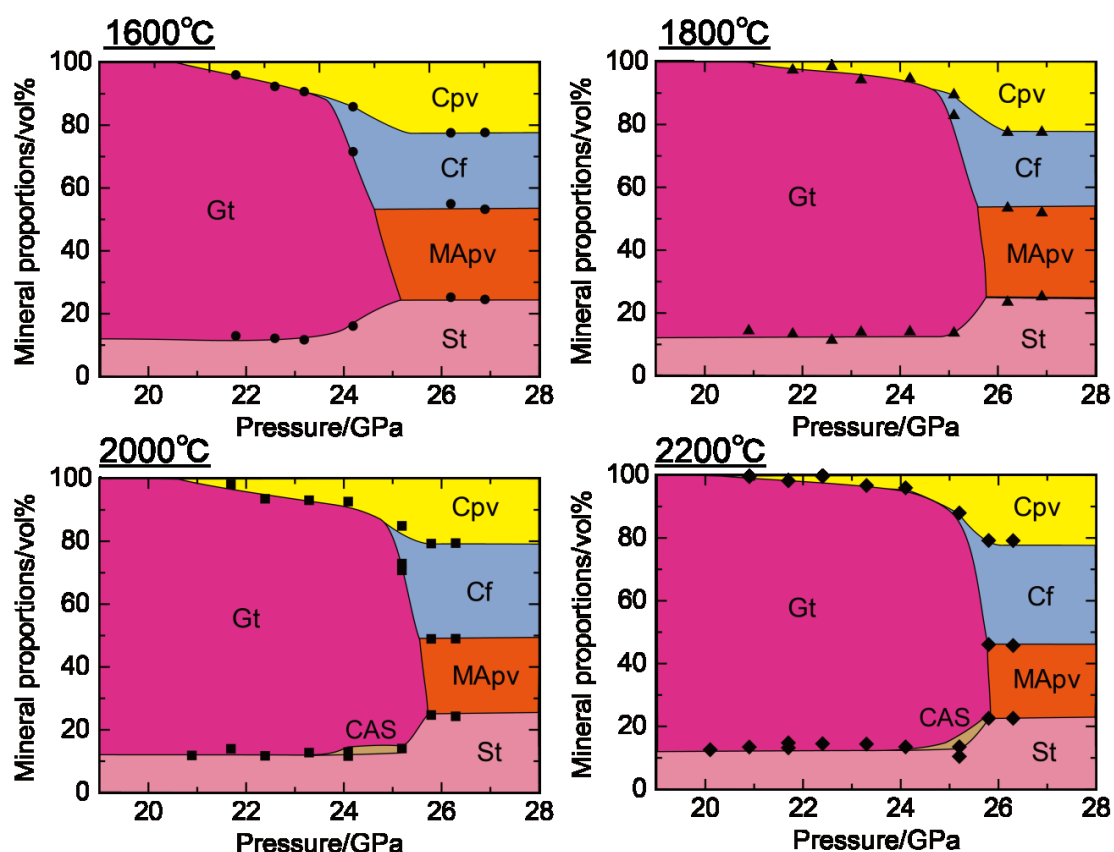


Figure 3-19. Mineral proportions of MORB at 1600-2200°C. MApv, Mg-Al-rich perovskite; Gt, garnet phase; Cpv, CaSiO₃-rich perovskite; CAS, Ca-aluminosilicate phase; Cf, calcium ferrite phase; St, stishovite.

3-3-2-4 高温高压下の密度変化

Figure 3-20 に MORB の高温高压下の密度変化を示した。MORB は平均的なマントルに比べ低温の沈み込むスラブ中に存在しているため、1600°C の MORB の密度と上記に示した 1600°C におけるパイロライトの密度と比較した。パイロライトのポストスピネル転移が起こる圧力では、MORB の鉱物組み合わせは、Gt + St + Cpv であるためパイロライトよりも低密度だが、MORB 中でポストガーネット転移が起こると徐々に密度が増加し、Gt が全て分解する圧力では密度が逆転する。この結果は、Sanehira et al. (2008) の結果と一致する。本研究では、1600°C 以下での高压実験は、合成された相の組み合わせや組成が平衡であると判断することが困難なため行わなかった。しかし、沈み込むスラブ上層部の温度は、より低温 (1000-1400°C) であると推定されている (Kirby et al., 1994)。そこで、MORB のマントル内での温度を考慮するため、本研究で得られた MORB の高温高压相関係を低温側の 1000、1200、1400°C へ外挿した。この際、1600°C より低温での鉱物組み合わせ及び量比は 1600°C の結果と変わらないと仮定した。1600°C より低温での MORB の密度は、熱膨張の効

果により 1600°C以上の密度に比べ高くなったが、パイロライトのポストスピネル転移が起こる圧力では、パイロライトの方が高密度となった。

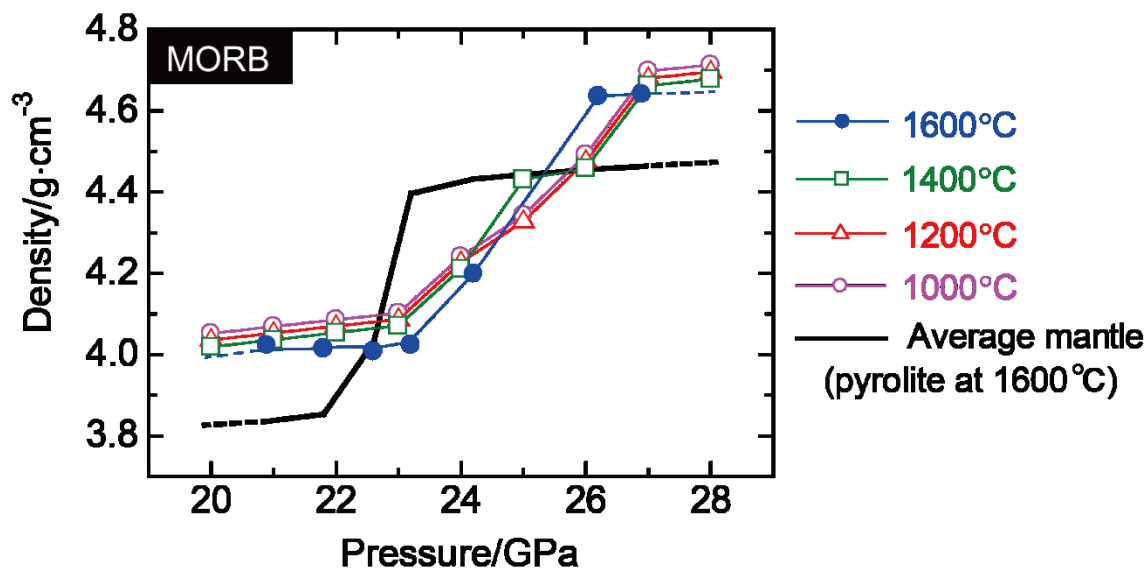


Figure 3-20. Density changes of MORB at 1000-1600°C. Solid circle (1600°C), open square (1400°C), open triangle (1200°C), open circle (1000°C).. Dashed line is extrapolation of density. Solid line is density change of pyrolite at 1600°C.

3-3-3 ハルツバージャイトの高温高压相関係と鉱物化学

3-3-3-1 高温高压相関係

Figure 3-21 にハルツバージャイトの高温高压相関係を示した。ハルツバージャイトは下記に示すように 7つの鉱物組み合わせが存在する。

- (1) Rw + Gt + akimotoite (Ak)
- (2) Rw + Gt + Mpv
- (3) Rw + Gt
- (4) Rw + Gt + Mpv + Mw
- (5) Rw + Mpv + Mw
- (6) Mpv + Mw + Gt
- (7) Mpv + Mw

鉱物組み合わせ (1) は、1600°Cで約 21.5 GPa まで安定であった。より高压側で、Ak は Mpv に転移し (2) の組み合わせへと変化した。1700°C以上では、約 21~23 GPa まで鉱物

組み合わせ (3) が安定であった。鉍物組み合わせ (2)、(3) は、更に高い圧力で、Rw のポストスピネル転移により鉍物組み合わせ (4) へと変化した。ポストスピネル転移が始まる境界線は、約-3.3 MPa/°Cとなり、パイロライトの勾配よりも大きな負の値となった。また、ポストスピネル転移が起こる圧力も 1600°Cではパイロライトに比べ高压側へシフトした。この違いは、石井 (2012 修論) で議論しているように Al_2O_3 量の違いによると考えられる。 Al_2O_3 成分の効果で Mg_2SiO_4 のポストスピネル転移は転移圧が下がり、勾配もより緩やかになることが分かっている。ハルツバージャイトには少量の Al_2O_3 成分が含まれているがポストスピネル転移に影響を及ぼす十分な量ではない可能性がある。ポストスピネル転移に与える効果の Al_2O_3 量依存性は詳細に明らかにされていないため、この転移の違いをより詳細な議論するためにはポストスピネル転移に与える Al_2O_3 量依存性を詳細に調べる必要がある。約 23 GPa、比較的低温側では、Rw はまだ存在していたが Gt が Mpv へと転移することで、鉍物組み合わせ (5) へと変化した。比較的高温側では、Rw は消え、鉍物組み合わせ (6) へと変化した。ポストスピネル転移の転移幅は約 0.8-1.0 GPa 程度となり、パイロライトに比べ広い。更に高い圧力では、温度に依存せず Rw が全て分解することで鉍物組み合わせ (7) へと変化した。SEM による回収試料の観察から、Cpv は見つけられなかった。Kato et al. (2013) はわずかな Cpv が含まれていると報告している。この違いは、研磨の段階でアモルファス化した Cpv が抜け落ち、SEM で観察できなかったか、わずかな CaO 量比の違いによるのかもしれない (Kato et al. (2013): 0.35 wt %, 本研究 0.30 wt%)。鉍物量比計算において Cpv が存在すると仮定して計算しても Cpv の量比は 0 であった。その為、本研究では Cpv はないと判断した。Gt の安定領域は温度の上昇とともにわずかに拡大した。

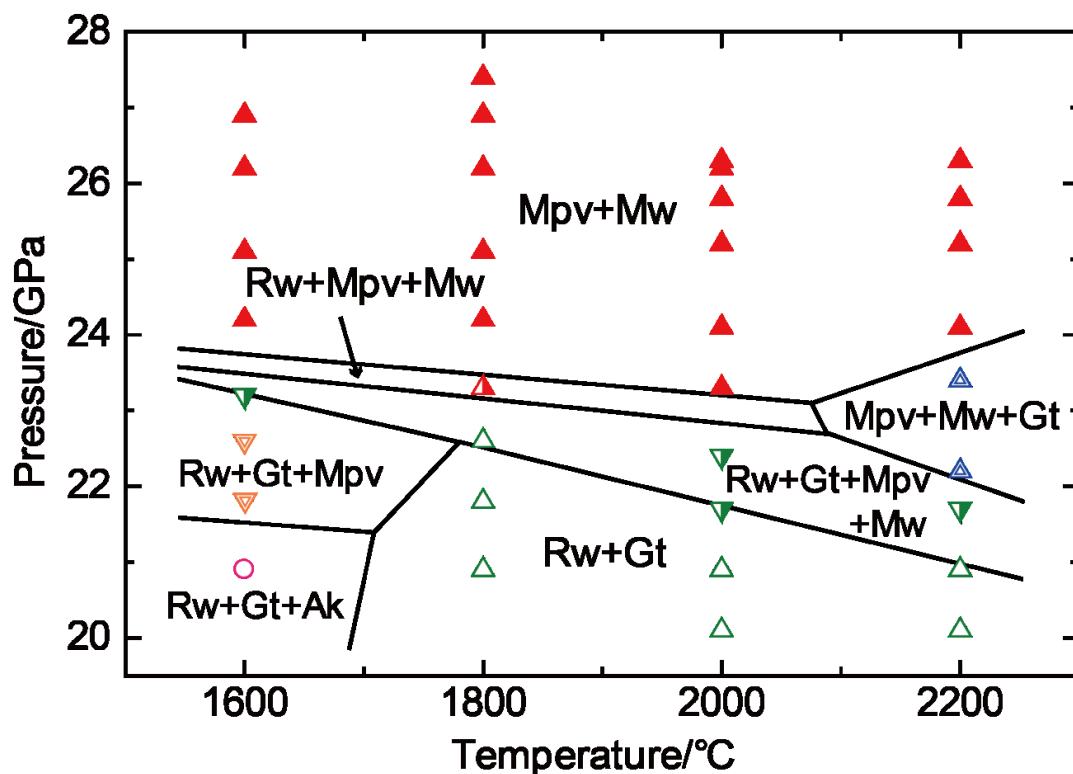


Figure 3-21. Phase relations of harzburgite. Open circle, Rw + Gt + Ak; double inversed triangle, Rw + Gt + Mpv; half-closed inversed triangle, Rw + Mpv + Mw + Gt; half-closed triangle, Rw + Mpv + Mw; closed triangle, Mpv + Mw; double triangle, Mpv + Mw + Gt; open triangle, Rw + Gt. Solid lines represent phase boundaries among each assemblage of mineral. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO_3 -rich perovskite; Mw, magnesio-wüstite; Gt, garnet; Ak, akimotoite.

3-3-3-2 各鉱物組成の温度圧力依存性

Figure 3-22 にハルツバージャイトの代表的な各鉱物組成の圧力変化（1600°C）を示した。1600°Cにおいて、回収試料のハルツバージャイト中の各鉱物の粒径が比較的小さい場合が多く、組成分析が行うことができないものがあった。Gt はポストスピネル転移が始まると圧力の上昇に伴い、 SiO_2 、 MgO 量が減少し Al_2O_3 量が増加した。また、Mpv は Ak の転移前後で Mpv 量がわずかに増加した。これはパイロライト同様、徐々に Mpv に Gt が固溶することで起こると考えられる。各鉱物組成の温度依存性もほとんどなかった。

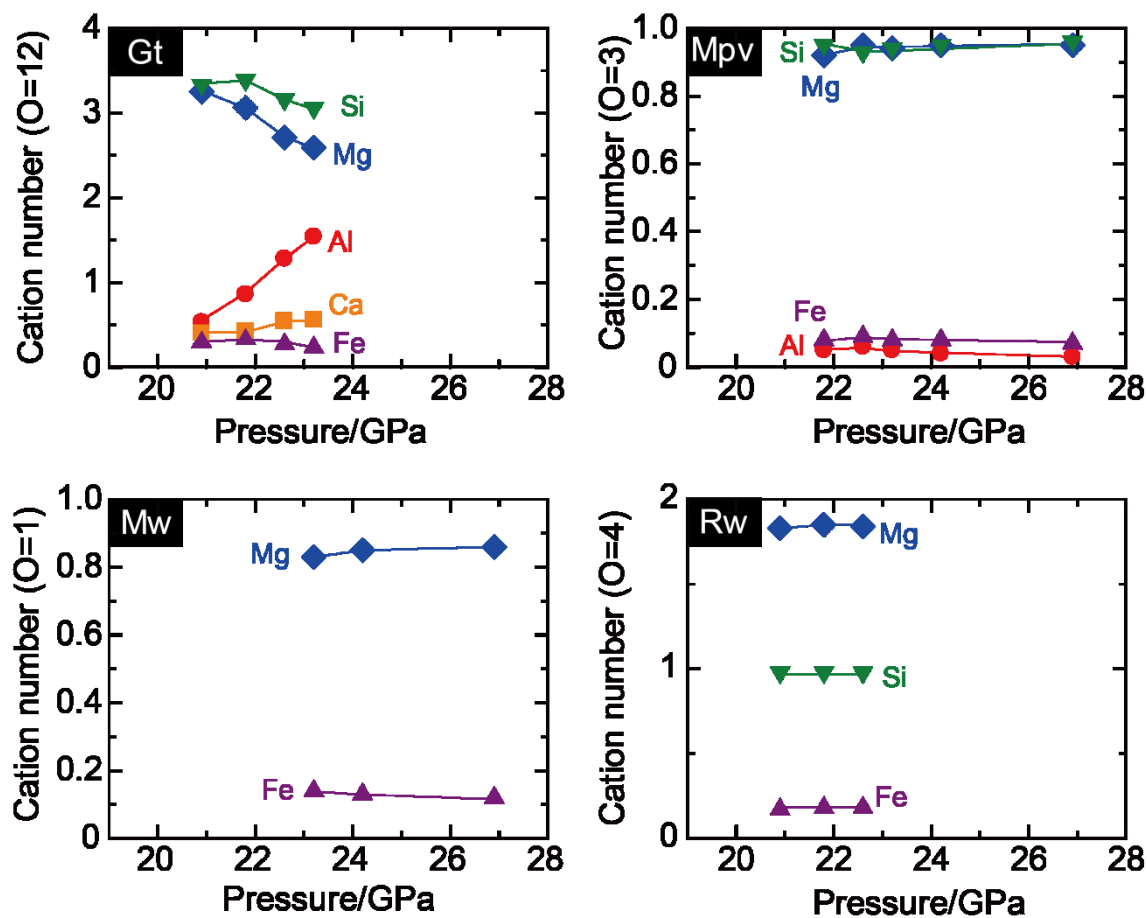


Figure 3-22. Pressure changes of mineral compositions in harzburgite at 1600°C. Solid circle, Al; solid diamond, Mg; solid triangle, Fe; solid square, Ca; inverted solid triangle, Si. Error bars of cation numbers are close to or less than sizes of the symbols. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesiowustite; Gt, garnet.

3-3-3-3 鉍物量比計算

Figure 3-23 にハルツバージャイトの鉍物量比計算の結果を示した。1600°Cにおいて Ak が出現するために、Gt 量は他の温度と異なるがこの相以外の量比に温度による大きな変化はなかった。パイロライトの場合と異なり、Rw 量の温度依存性はなかった。

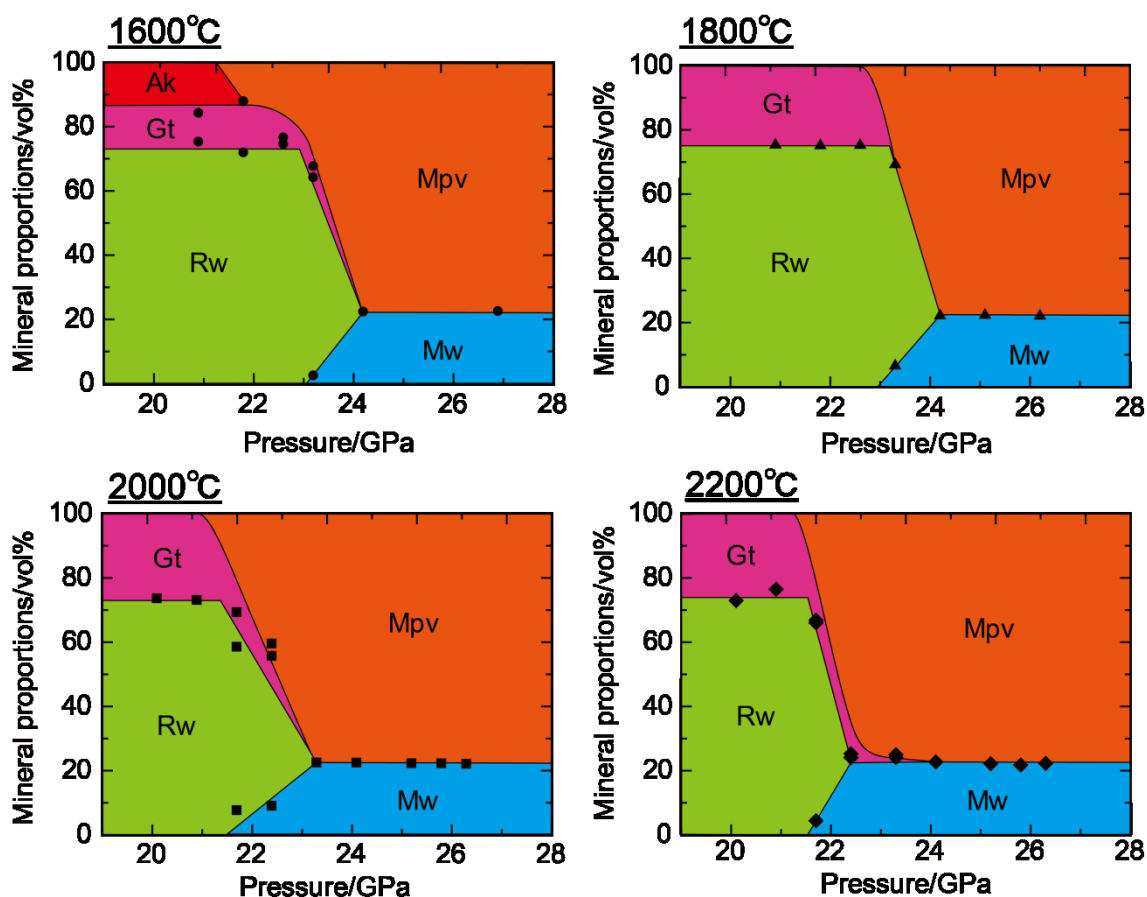


Figure 3-23. Mineral proportions of harzburgite at 1600-2200°C. Rw, ringwoodite; Mpv, MgSiO₃-rich perovskite; Mw, magnesio-wüstite; Gt, garnet; Ak, akimotoite.

3-3-3-4 高温高压下の密度変化

Figure 3-24 にハルツバージャイトの高温高压下の密度変化を示した。ハルツバージャイトは MORB と同様に平均的なマントルに比べ低温の沈み込むスラブ中に存在しているため、1600°C のハルツバージャイトの密度と上記に示した 1600°C におけるパイロライトの密度と比較した。パイロライトのポストスピネル転移が起こる圧力より低圧側では、ハルツバージャイトの方が高密度となったが、高压側ではパイロライトの方が低圧でポストスピネル転移を起こすため、密度の逆転が生じ、その後はパイロライトの方が約 28 GPa まで高密度となった。MORB 同様、ハルツバージャイトに関しても低温側まで高温高压相関係を外挿し、1000°C までのハルツバージャイトの密度を計算した。Zhang et al. (2013) は、1400°C のハルツバージャイトの相関係ではポストスピネル転移が起こる圧力より低圧側で St が現れると報告している。1600°C までの本研究による実験では、St は出現しなかった。しかし、St の量比は非常に少ないため、ハルツバージャイトの密度に大きな影響はないとし、本研究でのハルツバージャイトは低温でも 1600°C 以上の相関係と鉱物量比の結果と同じであると

仮定した。1000℃までのハルツバージャイトの密度は、1600℃と同様、パイロライトのポストスピネル転移が起こる圧力より低圧側ではパイロライトより高密度であったが、高圧側では、全ての温度で密度逆転が生じ、より低密度となった。

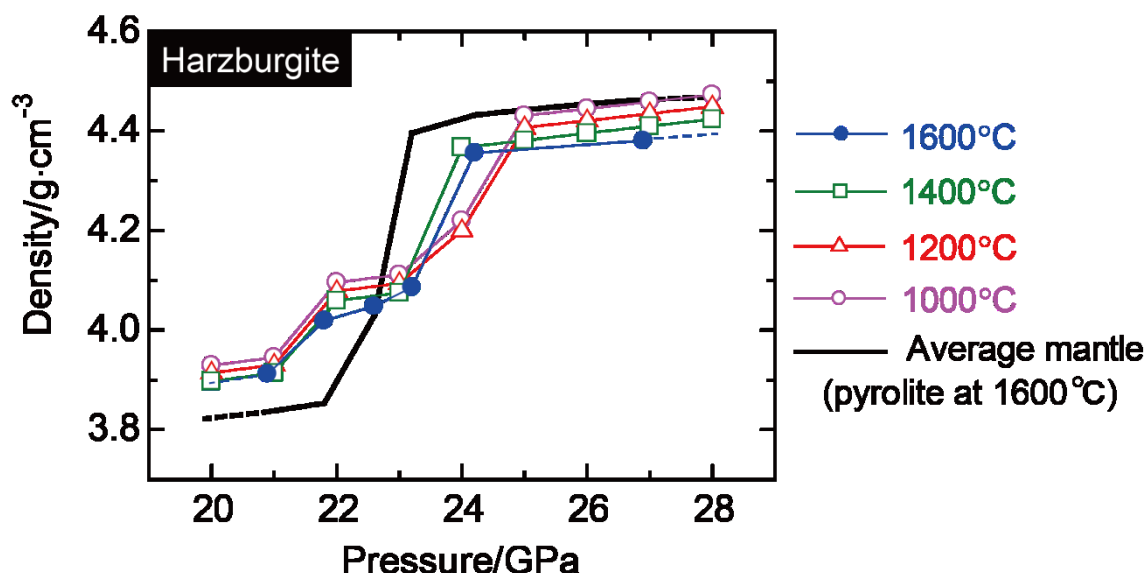


Figure 3-24. Density changes of harzburgite at 1000-1600°C.

Solid circle (1600°C), open square (1400°C), open triangle (1200°C), open circle (1000°C).. Dashed line is extrapolation of density. Solid line is density change of pyrolite at 1600°C.

3-3-4 マントルダイナミクスへの応用

3-3-4-1 マントルプリュームの 660 km 付近のダイナミクス

Hirose (2002)は、660 km 不連続面より浅い領域へのマントルプリュームの上昇は、正の勾配を持つポストガーネット転移により（平均的なマントルより深い深度で $Mpv + Mw$ から Rw が形成されるため）促進されると議論している。この結果をもとに、Nishiyama and Yagi (2003)は、下部マントル条件でのパイロライトの密度の温度変化を高圧実験から定量的に見積もった。その結果、下部マントルにおいて、 $Mpv + Mw + Cpv$ の領域では主に熱膨張により高温ほど密度が低下し、 $Mpv + Mw + Gt + Cpv$ の領域では温度上昇に伴い Gt 量が上昇するために、密度が高温ほど大きく減少することを明らかにした。これらの結果から、下部マントルから上部マントルにかけてマントルプリュームは 660 km 不連続面を通過し、上部マントル上部まで上昇すると提案している。しかし、Hirose (2002)は、660 km 不連続面～遷移層下部にかけてのマントルプリューム温度圧力条件のパイロライトの相関係を詳細に決定しておらず、定量的な密度変化を示してはいなかった。

本研究によるパイロライトの密度変化から、マントルプリュームが平均的なマントル温

度 (1600°C) より高温のパイロライトであると仮定すると、マントルプリュームは、660 km 不連続面が障壁となることなく、上部マントルへ上昇することができると考えられる。この結果は、Hirose (2002) と Nishiyama and Yagi (2003) の提案する結果と一致している。

3-3-4-2 沈み込むスラブの 660 km 付近のダイナミクス

本研究で決定したパイロライト、MORB、ハルツバージャイトの高温高压相関係から比較的低温の沈み込むスラブの 660 km 不連続面付近におけるダイナミクスを議論する。各岩石組成の 1600°C における高压下の密度変化 (Figure 3-25) から、パイロライトの密度は、ポストスピネル転移が起こる圧力より低圧では、MORB、ハルツバージャイトに比べ低い密度であるが、高压側では密度の逆転が起こり、両者よりも高密度となる。更に高い圧力で MORB はもう一度パイロライトより高密度になるが、ハルツバージャイトは約 28 GPa まで低密度である。この内、パイロライトと MORB の密度変化は、Sanehira et al. (2008) による高温高压下その場観察実験により、本研究と同様の手法 (同一圧力セル内にパイロライトと MORB を封入した実験) で決定した密度変化と一致している。また、パイロライト、MORB、ハルツバージャイトの 1000°C までの密度変化を 1600°C のパイロライトの密度変化と比較した。比較的低温のパイロライトは、熱膨張の効果により低温ほど高密度となり、その他の岩石は 1600°C での挙動と変わらなかった。本研究で明らかになった新しい点は、パイロライトとハルツバージャイトの密度差である。これまで、ハルツバージャイトの相関係を系統的に調べた研究報告自体それほど多くはないが (Irifune and Ringwood, 1987; Zhang et al., 2013; Kato et al., 2014)、両者のポストスピネル転移圧力・勾配はともにオリビン成分が主成分の岩石であるため、同じであると考えられてきた (e.g. Ganguly et al. 2008)。その為、両者の密度差も同じ温度圧力では大きな違いがないと見なされ、ハルツバージャイトの沈み込むスラブ中での挙動はあまり注目されてこなかった。本研究により実験的結果からハルツバージャイトのマントル内での挙動を詳細に議論できるようになった。この結果を用いて、各岩石が 660 km 不連続面まで沈み込んだ場合のその後の挙動について議論する。

スラブ内の各岩石は層構造を形成しマントル深部へと沈み込んでいる (Ringwood and Irifune, 1988)。もし、660 km でこの層構造が崩れ、各岩石が分離するなら、MORB とハルツバージャイトは遷移層下部で 1600°C のパイロライトより密度が低くなるため、この領域に集積する可能性がある。遷移層下部は、地震学的観測結果とパイロライトの実験的に決定したこの領域の弾性波速度が一致していない (パイロライトの方がより小さなバルク音速を持つ) ことが報告されている (e.g. Irifune et al. 2008)。この解釈として、彼らは遷移層下部に Gt 量がパイロライトより比較的少ないために比較的バルク音速が高いであろうハルツバージャイトが層を形成しているのではないかと提案している。この解釈は、本研究から得られたハルツバージャイトの挙動と一致している。しかし、上記に示した通りハルツバージャイトがこの領域に滞留する場合、その上部層である MORB も集積するはずである。MORB は他の岩石に比べ Gt 量が多いため、比較的小さな弾性波速度をもつことが報告され

ている (Kono et al. 2012)。そのため MORB の存在は地震学的観測結果と合わない傾向へ向かうだろう。

逆にスラブの層構造を保ったまま沈み込むとすると、スラブ中のパイロライトが比較的低温ならこの層は周囲のパイロライトマントルより高密度であるため MORB、ハルツバージャイトとともに下部マントルへ沈み込むと考えられる。この場合、大量のスラブ物質が下部マントルへ沈み込んでいくことになるが、このような挙動は地震波トモグラフィーにより様々な地域で観測されている (e.g. Li et al. 2008)。Karato (1997)は、他のスラブ物質に比べレオロジ的に硬い MORB が、遷移層領域に集積するモデルを提案している。しかし、上記で議論したように、MORB のこの領域への集積は考えにくいと考えられる。

Weidner and Wang (1998)は、スラブ物質の混合を考慮した沈み込みモデルとして、pyrolite equivalent package (PEP)を提案している。これはメガリスモデル (Ringwood and Irifune, 1988)とも呼ばれ、MORB とハルツバージャイトが互いに各温度圧力条件でのそれらの鉱物組み合わせを保持しながら混合するモデルである (MORB : ハルツバージャイト = 2 : 8 (vol% 比))。本研究で得られた MORB とハルツバージャイトの密度を用いてこのモデルの密度を算出し、平均的なパイロライトの密度と比較した (Figure 3-26)。全ての温度でパイロライトのポストスピネル転移が起こる前は、より高密度であり、MORB のポストガーネット転移が起こる圧力辺りからパイロライトとの密度の逆転が生じる。

また、他の混合モデルとして MORB、ハルツバージャイト、パイロライトが混合したモデル (MHP モデル) が考えられる (MORB : ハルツバージャイト : パイロライト = 1 : 3 : 6 (vol% 比))。本研究で得られた MORB、ハルツバージャイト、パイロライトの密度を用いてこのモデルの密度を算出し、平均的なパイロライトの密度と比較した (Figure 3-27)。密度変化は PEP モデルと似ているが、パイロライトとの密度の逆転が起こる圧力がより低圧側にシフトしている。

このように混合モデルでも、これらの集積が進むか、層構造を維持しながらある程度下部マントルまで沈み込むと下部マントル深部まで沈み込むことができる。逆に混合が遷移層領域で起きるなら、この領域に混合した層を形成する可能性がある。

この結果をもとに、地震波トモグラフィーで観測されている沈み込んだスラブの構造について議論する。地震波トモグラフィーの研究から、660 km 不連続面付近でスラブが滞留または下部マントルへ直接沈み込んでいるように見える地震波の高速度領域が発見されている (e.g. Fukao et al., 2001, 2009; van der Hilst et al. 1997; Zhao, 2004; Li et al., 2008; Kárason and van der Hilst, 2000)。本研究による各岩石の密度変化から、沈み込むスラブ内の岩石が熱力学的に安定であるとする、滞留しているように見える領域 (e.g. 伊豆-小笠原) は、周囲のマントル温度まで温まったスラブである可能性があり、一度滞留しその後下部マントルへ沈み込んだ領域 (e.g. 北トンガ島弧) は、滞留していたスラブ物質が集積し、一部下部マントルへ侵入することで MORB、ハルツバージャイトで相転移が起こり高密度化し、沈み込んでいくと考えられる。また、直接下部マントルへ沈み込んでいるように見える領域

(e.g. 中央アメリカ、ペルー) は、比較的低温のスラブである可能性が考えられる。しかし、スラブの年代を考慮すると、トンガは比較的古い時代に生成しており、スラブの温度構造も比較的低温であると考えられており、逆にペルーはスラブの生成年代が若くスラブの温度は高いと考えられている (Stein and Stein, 1992; Kirby et al. 1996)。このことは、単純な各岩石の熱力学的平衡状態での密度関係からスラブのダイナミクスを議論することは困難であることを示唆している。

最近、スラブ内岩石の相転移カインेटクスを考慮した沈み込むスラブの密度変化を議論したいくつかの研究が報告されている (e.g. Kubo et al., 2002; Nishi et al., 2014)。また、水の含有により岩石中の鉱物の相転移圧力が大きく変化することも報告されている (Litasov et al., 2004; Litasov et al., 2005b; Litasov and Ohtani, 2005)。加えて、周囲より比較的低温であることは岩石の粘性を高めるが、水の含有や相転移による結晶の細粒化により鉱物の弾性的性質はより柔らかくなる傾向にあり、岩石の粘性を下げることでスラブを遷移層領域で折り曲げる効果を提案している (e.g. Karato et al. 2001)。比較的古い年代のスラブは低温であるとともに含水量も多く、逆に若いスラブは少ないと考えられている。これらのことから、沈み込むスラブのダイナミクスは、地域により大きく変化する様々な観点から考えるべき問題であることがわかる。本研究により、これらの効果を考える上で重要な基礎となる各無水岩石の熱力学的平衡状態での高圧相関係を詳細に明らかにした。各鉱物の含水量を考慮した相転移カインेटクス、粘性を詳細に明らかにしていくことが今後の高圧地球科学における重要な課題の一つであろう。

3-3-4-3 ホットスポット直下の 660 km 不連続面の凹凸

本研究のパイロライトの相関係を 660 km 不連続面の凹凸へと応用する。世界的にホットスポット直下のマントルには、660 km 不連続面に浅い領域と深い領域が存在していることが地震学的観測から報告されている (e.g. Gu and Dziewonski, 2002; Deuss et al., 2006; Cao et al., 2011)。その中で、660 km 不連続面が深い領域の地震学的観測の報告例は少ないが、Deuss et al. (2006) は、Hirose (2002) で決定されたパイロライトの高温高圧相関係からこの深さ異常を議論している。しかし、上述したように Hirose (2002) の結果は不十分であり、本研究で得られた相関係を用いて議論すべきである。また、Cao et al. (2011) は、ハワイ直下の 660 km 不連続面において、浅い領域と深い領域が存在していることを地震学的観測から報告した。その成因をポストスピネル・ポストガーネット転移から議論しており、浅い領域は負の勾配を持つポストスピネル転移 ($-2.7 \text{ GPa}/^\circ\text{C}$)、深い領域は正の勾配を持つポストガーネット転移 ($+3.0 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$) であると解釈している。彼らはこの勾配を用いて、660 km より浅い領域は、約 300°C 高い温度であり、深い領域は 450°C 高い温度であると結論付けている。しかし、その勾配はそれぞれ単純系である Mg_2SiO_4 (Irifune et al., 1999) のポストスピネル転移と $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 (Akaogi et al. 1999) のポストガーネット転移の勾配を用いて議論されており、本来はパイロライトで起こるような多成分系の各転移勾配で議論すべきである。こ

のような単純系の値を用いている原因としてパイロライトの各種相境界線が精度良く決定されていなかったことが挙げられる。そこで、本研究で決定した 660 km 付近の詳細な相関係からこの領域の深さ変化について考察する。

本研究においてポストスピネル転移は、2000°Cまで 660 km 付近で支配的な相転移であり、勾配は 0 に近い負の勾配 ($-1.0 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$) である。この勾配を Cao et al. (2011)で見積もられた浅い領域の深さ変化 (約 20 km) に適用する。この勾配から浅い領域は、約 800°C 平均的なマントル温度 (1600°C) より高温であると見積もることができる。2400°C は、この圧力条件では、パイロライトの融点に達すると考えられる (Herzberg et al. 2000)。もし融解しないとしてもポストガーネット転移が支配的な領域であり、この転移が正の勾配であるとするこの深さ変化を説明することができない。このことは、ポストスピネル転移勾配のみから、ホットプルーム領域の浅い深さ変化を見積もることが困難であることを意味している。この深さ変化を説明する解釈として、Mpv の鉱物組み合わせから Rw の鉱物組み合わせへの相変化のカイネティクスを考慮することが考えられる。Shimojuku et al. (2014)は、 MgSiO_3 Mpv と MgO Pc の反応による Mg_2SiO_4 Rw 反応縁の成長速度からホットプルーム中の Rw 生成速度を見積もった。彼らによると、浅い 660 km 不連続面を説明するには、Rw の成長速度はホットプルームの上昇速度に比べ速すぎると報告している。しかし、実際の上昇するホットプルーム内での反応は、 $\text{Mpv} + \text{Mw} + \text{Gt} \rightarrow \text{Rw} + \text{Gt} (+ \text{Mw})$ を考える必要があり、Gt (Al, Fe 成分) の存在による成長カイネティクスへの効果を考慮した実験をする必要があると考えられる。

本研究におけるパイロライトのポストガーネット転移は、2100°C以上の温度で起こり、その勾配は正であると仮定すると $1.0\text{-}5.0 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ と見積もることができる。この勾配から、Cao et al. (2011)で報告された深い 660 km 不連続面領域 (約 40 km) の温度を見積もる。本研究で得られた勾配から、最低限必要な温度は、 $5.0 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ の勾配を用いて約 300°C と見積もることができる。ポストガーネット転移が支配的となる温度が 2100°C 以上であることを考慮すると、この深さを説明するマントルプルームの温度は 2400°C と見積もることができる。上記に示したように、この条件ではパイロライトが融解する可能性が高い。また、マントルプルームの温度が 1800-2000°C (White and McKenzie, 1995) であるとするなら、パイロライトプルームはポストガーネット転移が支配的ではないため、この深さ変化を説明することはできない可能性がある。Houser and Williams (2010)は、約 1700-1800°C 以上でポストスピネル転移からポストガーネット転移へ変化するなら、660 km 不連続面の凸凹を説明できると主張している。この結果からも、パイロライトの相関係から説明できないことを示している。その為、プルームの組成が単純なパイロライト組成ではなく他の岩石成分との混合が起こり、組成が変化している可能性がある。深い 660 km 不連続面を相平衡関係から説明するには、現実的なホットプルーム温度でポストガーネット転移が支配的な岩石組成を考える必要があり、パイロライトよりガーネット成分に富んだピクロジャイト (Bass and Anderson, 1984) がその候補となる可能性がある。Gt 量の変化によりどのよう

に支配的な転移が温度により変化するかは、よく調べられていないため、今後の課題となるだろう。

3-3-4-4 沈み込み帯直下の 660 km 不連続面の凹凸

沈み込み帯直下の 660 km 不連続面の凹凸にも本研究結果を適用する。沈み込み帯直下では地域的に最大約 45 km 程度 660 km 不連続面が深くなっていることが報告されている (e.g. Flanagan and Shearer, 1998; Collier et al., 2001; Gu and Dziewonski, 2002)。この観測結果の解釈を本研究で得られたパイロライトのポストスピネル転移勾配 ($-1.0 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$) から考察する。Litasov et al. (2005a) は、パイロライトの高温高压下その場観察実験に基づいてポストスピネル転移勾配を $-0.5 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ と見積もっている。この結果は、本研究や急冷回収法により見積もったポストスピネル転移勾配 ($-1.0 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$) と近い値である。この結果は、660 km 不連続面の凹凸についてポストスピネル転移勾配のみから説明することができないことを意味している。Kubo et al. (2002) は、 Mg_2SiO_4 のポストスピネル転移カイネティクスを高温高压下その場観察実験から定量的に決定し、この凹凸を解釈するため、ポストスピネル転移カイネティクスの効果を導入した。また、ポストスピネル転移は水の含有によりその転移圧力を増加させ、勾配をより大きな負の値にする効果を持つことが報告され、水の効果によってこの凹凸の原因を解釈している (Litasov and Ohtani, 2005; Ghosh et al. 2013)。これらのことから、実際のスラブの挙動は両者の効果を考慮して考える必要があるのかもしれない。

また、本研究でハルツバージャイトのポストスピネル転移勾配は $-3.3 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ と比較的大きな負の勾配となった。この勾配を用いることで、660 km 不連続面の凹凸を温度のみで考えることが可能である。Irifune et al. (2008) は、遷移層がハルツバージャイト層で構成されている可能性を提案しており、下記に示すスラブの密度変化の結果とともに、本研究は遷移層がハルツバージャイト的であることを支持する結果となっている。

3-3-4-5 実験精度（発生圧力、温度測定）の各転移勾配へ与える影響

本研究から得られた各転移勾配の決定精度は、圧力基準物質の相転移圧力に基づいた圧力較正曲線による圧力決定精度に大きく依存していると考えられる。本研究で 2000°C 以上の圧力決定に用いた圧力基準物質は、高温高压下その場観察実験で比較的精度良く転移圧力の温度依存性が決められているものの、 2000°C のような高温側まで決定されてなく、本研究では比較的低温側で決定された相転移境界線を外挿することで転移圧力を見積もっている場合もある。これは、比較的高温側での圧力決定誤差となる可能性がある。また、 MgSiO_3 akimotoite or majorite \rightarrow perovskite 転移と $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ pyrope \rightarrow Mg-Al rich perovskite + Al_2O_3 corundum 転移の相転移境界線は、約 20 GPa 以上で比較的低い圧力を算出する傾向がある Anderson et al. (1989) の Au スケールを用いて決定されたものを、Fei et al. (2004) が Speziale et al. (2001) の MgO スケールで計算し直したものをを用いている。Tange et al. (2009) は、圧力スケールについてスケールフリー統合解析と呼ばれる手法により、圧力スケールにま

まったく依存しない実験データセットを用いた圧力スケールを構築し、従来の圧力スケールの問題点を指摘している。このようにより良い圧力基準物質の相転移圧力の決定により、本研究における勾配は変化する可能性がある。現段階で急冷回収法による勾配決定には、大きな不確かさがある可能性があるため、今後高温高压下その場観察実験による転移圧力・勾配決定が望まれる。

また、本研究では熱電対の熱起電力に与える圧力効果は無視して実験を行っている。この効果の補正は簡単ではないが、Pt-Rh (S-type)と W-Re (C-type)熱電対について約 15 GPa で温度差の見積もりが報告されている (Li et al., 2003)。これらのことから、660 km 不連続面の凸凹については、マルチアンビル高压発生装置を用いた研究のみではなくレーザー加熱式のダイヤモンドアンビルを用いた実験など多方面からのアプローチが必要であると考えられる。

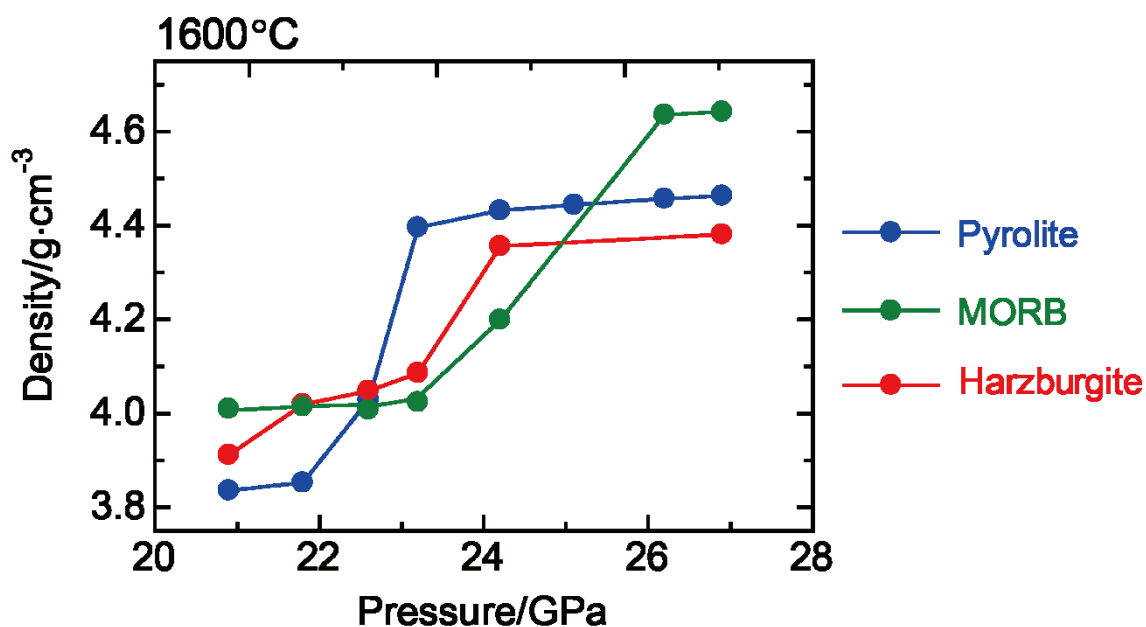


Figure 3-25. Density changes of pyrolite, MORB and harzburgite at 1600°C. Solid circle (blue: pyrolite, green: MORB, red: harzburgite).

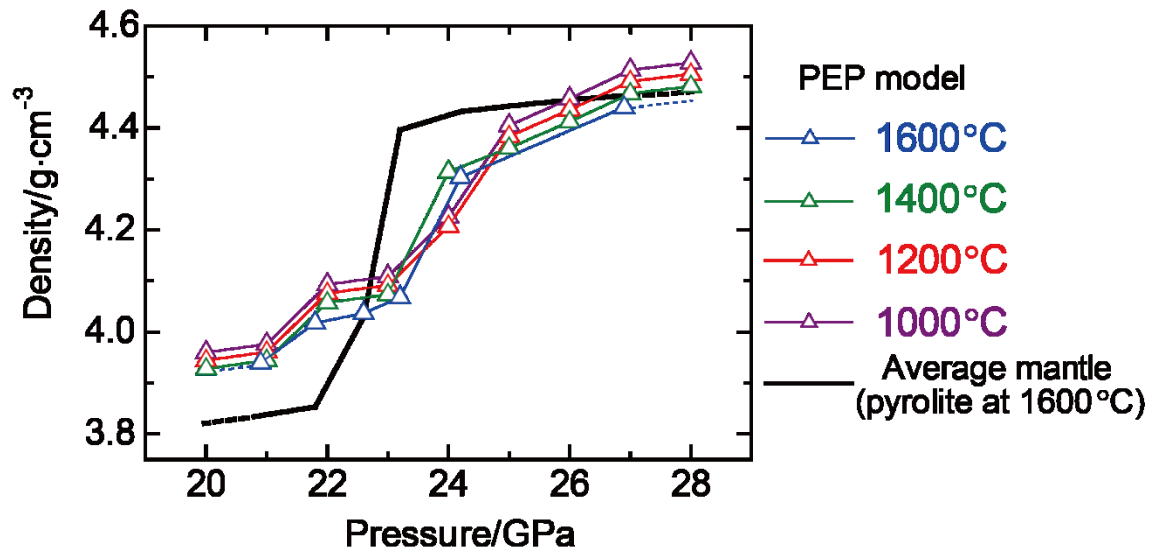


Figure 3-26. Density changes of pyrolite at 1600°C and PEP model at 1000-1600°C. Open triangle (blue: 1600°C, green: 1400°C, red: 1200°C, purple: 1000°C). Dashed line is extrapolation of density.

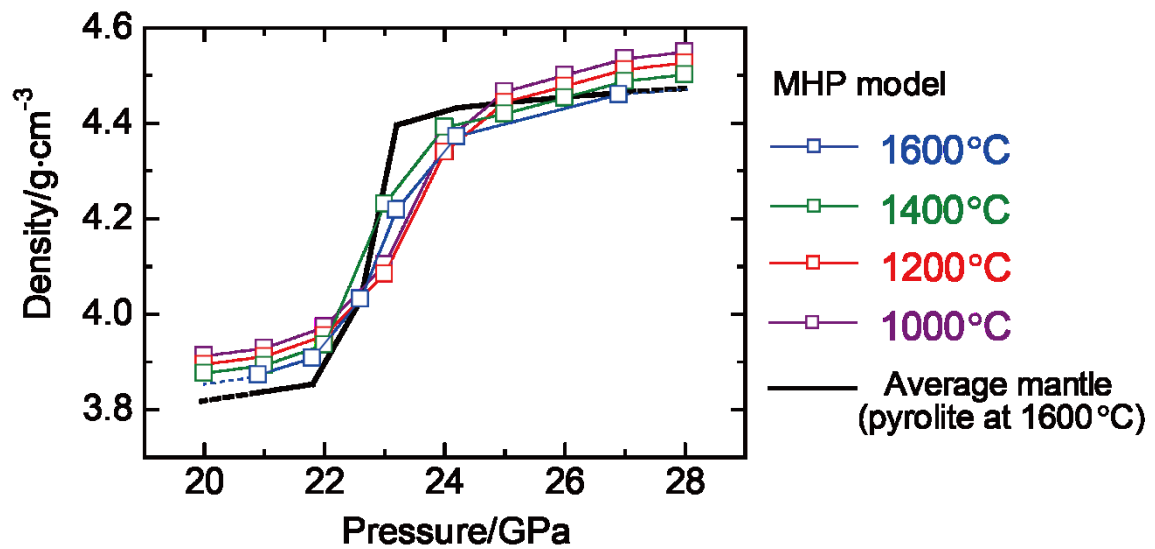


Figure 3-27. Density changes of pyrolite at 1600°C and megalith model at 1200-1600°C. Open square (blue: 1600°C, green: 1400°C, red: 1200°C, purple: 1000°C). Dashed line is extrapolation of density.

3-4 引用文献

- 石井貴之 (2012) Pyrolite と大陸地殻物質の高圧相転移: 上部一下部マントル境界条件における高圧実験. 修士論文, 学習院大学理学部.
- Akaogi, M., Hamada, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Okada, M. (1999) High pressure transitions in the system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$: a new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 115, 67-77.
- Akaogi, M., Haraguchi, M., Nakanishi, K., Ajiro, H., Kojitani, H. (2010) High-pressure phase relations in the system $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}\text{-NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ with implication for Na-rich CAS phase in shocked Martian meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 289, 503-508, doi: 10.1016/j.epsl.2009.11.043.
- Anderson, O.L., Issak, D.G., Yamamoto, S. (1989) Anharmonicity and the equation of state for gold. *Journal of Applied Physics*, 65, 1534-1543.
- Bass J.D., Anderson, D.L. (1984) Composition of the upper mantle: Geophysical tests of two petrological models. *Geophysical Research Letters*, 11, 237-240.
- Bindi, L., Dymshits, A.M., Bobrov, A.V., Ltasov, K.D., Shatskiy, A.F., Ohtani, E., Litvin, Y. (2011) Crystal chemistry of sodium in the Earth's interior: The structure of $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ synthesized at 17.5 GPa and 1700°C. *American Mineralogist*, 96, 447-450, doi: 10.2138/am.2011.3716.
- Cao, Q., van der Hilst, R.D., de Hoop, M.V., Shim, S.H. (2011) Seismic Imaging of Transition Zone Discontinuities Suggests Hot Mantle West of Hawaii. *Science*, 332, 1068-1071.
- Collier, J.D., Helffrich, G.R., Wood, B.J. (2001) Seismic discontinuities and subduction zones. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 127, 35-49.
- Deuss, A., Redfern, S.A.T., Chambers, K., Woodhouse, J.H. (2006) The nature of the 660-kilometer discontinuity in the earth's mantle from global seismic observations of PP Precursors. *Nature*, 311, 198-201.
- Fabrichnaya, O., Saxena, S.K., Richet, P., Westrum, E.F. (2004) Thermodynamic data, models and phase diagrams in multicomponent oxide systems. Springer-Verlag, Berlin.
- Fei, Y. (1999) Effects of temperature and composition on the bulk modulus of (Mg,Fe)O. *American Mineralogist*, 84, 272-276.
- Fei, Y., Orman, J.V., Li, J., Western, W.V., Sanloup, C., Minarik, W., Hirose, K., Komabayashi, T. (2004) Experimentally determined post-spinel transformation boundary Mg_2SiO_4 using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications. *Journal of Geophysical Research*, 109, doi: 10.1029/2003JB002562.
- Fiquet, G., Dewaele, A., Amdraut, D., Kunz, M., Le Bihan, T. (2000) Thermoelastic properties and crystal structure of MgSiO_3 perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions. *Geophysical Research Letters*, 27, 21-24.
- Flanagan, M.P., Shearer, P.M. (1998) Global mapping of topography on transition zone velocity

- discontinuities by stacking SS precursors. *Journal of Geophysical Research*, 103, 2673-2692.
- Fukao, Y., Obayashi, M., Nakakuki, T. (2009) Stagnant slab: A review. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 37, 19-46, doi: 10.1146/annurev.earth.36.031207.124224.
- Fukao, Y., Widiyantoro, S., Obayashi, M. (2001) Stagnant slabs in the upper and lower mantle transition region. *Reviews of Geophysics*, 39, 291–323.
- Ganguly, J., Freed, A.M., Saxena, S.K. (2009) Density profiles of oceanic slabs and surrounding mantle: Integrated thermodynamic and thermal modeling, and implications for the fate of slabs at the 660 km discontinuity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 172, 257-267.
- Ghosh, S., Ohtani, E., Litasov, K.D., Suzuki, A., Dobson, D., Funakoshi K. (2013) Effect of water in depleted mantle on post-spinel transition and implication for 660 km seismic discontinuity. *Earth and Planetary Science Letters*, 371–372, 103–111.
- Gréaux, S., Nishiyama, N., Kono, Y., Irifune, T., Gautron, L. (2011) *P-V-T* equation of state of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$ CAS phase. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 581-590, doi: 10.1007/s00269-011-043-7.
- Grocholski, B. (2014) A mineral name for mantle perovskite. *Science*, 346, 1074.
- Gu, Y.J. and Dziewonski A.M. (2002) Global variability of transition zone thickness. *Journal of Geophysical Research*, 107, B7.
- Hemley, R.J. Cohen, R.E. (1992) Silicate perovskite. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 20, 553–600.
- Herrmann, W. Berry, R.F. (2002) MINSQ – a least squares spreadsheet method for calculating mineral proportions from whole rock major element analyses. *Geochemistry, Exploration, Environment, Analysis*, 2, 361-368.
- Herzberg, C., Raterron, P., Zhang, J. (2000) New experimental observations on the anhydrous solidus for peridotite KLB-1. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1, Paper 2000GC000089.
- Hirose, K., Fei, Y., Ma, Y., Mao, H.K. (1999) The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature*, 397, 53-56.
- Hirose, K. (2002) Phase transitions in pyrolitic mantle around 670-km depth: Implications for upwelling of plumes from the lower mantle. *Journal of Geophysical Research*, 107, B4, doi: 10.1029/2001JB000597.
- Houser, C., Williams, Q. (2010) Reconciling Pacific 410 and 660 km discontinuity topography, transition zone shear velocity patterns, and mantle phase transitions. *Earth and Planetary Science Letters*, 296, 255-266.
- Irifune, T., Ringwood, A.E. (1987) Phase transformations in a hartzburgite composition to 26 GPa: implications for dynamical behaviour of the subducting slab. *Earth and Planetary Science Letters*, 86, 365-376.
- Irifune, T., Ringwood, A.E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy

- relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 117, 101-110.
- Irifune, T., Nishiyama, N., Kuroda, K., Inoue, T., Ishii, M., Utsumi, W., Funakoshi, K., Uralawa, S., Uchida, T., Katsura, T., Ohtaka, O. (1998) The post-spinel phase boundary in Mg_2SiO_4 determined by in situ X-ray diffraction. *Science*, 279, 1698-1700.
- Irifune, T., Higo, Y., Inoue, T., Kono, Y., Ohfuji, H., Funakoshi, K. (2008) Sound velocities of majorite garnet and the composition of the mantle transition region. *Nature*, 451, 814-817.
- 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 and Planetary Science Letters*, 309, 185-197, doi: 10.1016/j.epsl.2011.06.023.
- Ishii, T., Kojitani, H., Akaogi, M., (2012) High-pressure phase transitions and subduction behavior of continental crust a pressure-temperature conditions up to the upper part of the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 357-358, 31-41, doi: 10.1016/j.epsl.2012.09.019.
- Kárason, H., van der Hilst, R.D. (2000) Constraints on mantle convection from seismic tomography. In *History and Dynamics of Plate Motions*, Richards, M. A., Gordon, R., and van der Hilst, R. D.(Eds.), *Geophysical Monograph Series*, AGU, Washington, D. C, 121, pp. 277–288.
- Karato, S. (1997) On the separation of crust component from subducted oceanic lithosphere near the 660 km discontinuity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 99, 103-111.
- Karato, S., Riedel, M.R., Yuen, D.A. (2001) Rheological structure and deformation of subducted slabs in the mantle transition zone: implications for mantle circulation and deep earthquakes. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 27, 3–108.
- Kato, T., Kinoshita, Y., Nishiyama, N., Wada, K., Zhou, C., Irifune, T. (2014) Magnesium silicate perovskite coexisting with ringwoodite in harzburgite stagnated at the lowermost mantle transition zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 232, 26-29.
- Kawai, K., Yamamoto, S., Tsuchiya, T., Maruyama, S. (2013) The second continent: Existence of granitic continental materials around the bottom of the mantle transition zone. *Geoscience Frontiers*, 4, 1-6.
- Kirby, S.H., Stein, S., Okal, E., Rubie, D.C. (1996) Metastable mantle phase transformations and deep earthquakes in subducting oceanic lithosphere. *Reviews of Geophysics*, 34, 261-306.
- Kojitani, H., Hisatomi, R., Akaogi, M. (2007) High-pressure phase relations and crystal chemistry of calcium ferrite-type solid solutions in the system MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4 . *American Mineralogist*, 92, 1112-1118, doi: 10.2138/am.2007.2255.
- Kono, Y., Irifune, T., Ohfuji, H., Higo, Y., Funakoshi, K. (2012) Sound velocities of MORB and absence of a basaltic layer in the mantle transition region. *Geophysical Research Letters*, 39, L24306.

- Kubo, A., Akaogi, M. (2000) Post-garnet transitions in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ up to 28 GPa: phase relations of garnet, ilmenite and perovskite. *Earth and Planetary Interiors*, 121, 85-102.
- Kubo, T., Ohtani, E., Kato, T., Urakawa, S., Suzuki, A., Kanbe, Y., Funakoshi, K., Utsumi, W., Kikegawa, T., Fujino, K. (2002) Mechanisms and kinetics of the post-spinel transformation in Mg_2SiO_4 . *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 129, 153-171.
- Li, C., Robert, van der Hilst, R.D., Engdahl, E.R., Burdick, S. (2008) A new global model for P wave speed variations in Earth's mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q05018, doi: 1029/2007GC001806.
- Li, J., Hadidiacos, C., Mao, H.K., Fei, Y., Hemiey, R.J. (2003) Behavior of thermocouples under high pressure in a multi-anvil apparatus. *High Pressure Research*, 23, 389-401.
- Litasov, K.D., Ohtani, E. (2005) Phase relations in hydrous MORB at 18–28 GPa: implications for heterogeneity of the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 150, 239-263.
- Litasov, K., Ohtani, E., Suzuki, A., Kawazoe, T. (2004) Absence of density crossover between basalt and peridotite in the cold slabs passing through 660 km discontinuity. *Geophysical Research Letters*, 31, L24607.
- Litasov, K.D., Ito, E., Sano, A., Suzuki, A., Funakoshi, K. (2005a) In situ X-ray diffraction study of post-spinel transformation in a peridotite mantle: Implication for the 660-km discontinuity. *Earth and Planetary Science Letters*, 238, 311-328.
- Litasov, K.D., Ohtani, E., Sano, A., Suzuki, A. and Funakoshi, K. (2005b) Wet subduction versus cold subduction. *Geophysical Research Letters*, 32, L13312.
- Mao, H.K., Chen, L.C., Hemley, R.J. Jephcoat, A.P., Wu, Y. (1989) Stability and equation of state of CaSiO_3 -perovskite to 134 GPa. *Journal of Geophysical Research*, 94, 17889-17894.
- McDonough, W.F., Sun, S.S. (1995) The composition of the earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- Melson, W. G., Vallier, T.L., Wright, T.L., Byerly, G., Nelen, J. (1976) Chemical diversity of abyssal volcanic glass erupted along Pacific, Atlantic, and Indian ocean Sea-Floor spreading centers. *Geophysical Monograph Series*, 19, 351-367
- Michael, P. J., Bonatti, E. (1985) Peridotite composition from the North Atlantic: regional and tectonic variations and implications for partial melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 91-104.
- Morishima, H., Ohtani, H., Kato, E., Kubo, T., Suzuki, A., Kikegawa, T., Shimomura, O. (1999) The high-pressure and temperature equation of a majorite solid solution in the system of $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 3-10.
- Nishi, a., Kubo, T., Ohfuji, H., Kato, T., Nishihara, Y., Irifune, T. (2013) Slow Si-Al interdiffusion in garnet and stagnation of subducting slabs. *Earth and Planetary Science Letters*, 361, 44-49.

- Nishihara, Y., Nakayama, K., Takahashi, E., Iguchi, T., Funakoshi, K. (2005a) *P-V-T* equation of state of stishovite to the mantle transition zone conditions. *Physics of the Earth Planetary Interiors*, 31, 660-670, doi: 10.1007/s00269-004-0426-7.
- Nishihara, Y., Takahashi, E., Matsukage, K.N., Iguchi, T., Nakayama, K., Funakoshi, K. (2004) Thermal equation of state of $(\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.90})_2\text{SiO}_4$ ringwoodite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144, 33-46.
- Nishihara, Y., Aoki, I., Takahashi, E., Matsukage, K.N., Funakoshi, K. (2005b) Thermal equation of state of majorite with MORB composition. *Physics of the Earth Planetary Interiors*, 148, 73-84.
- Nishiyama, N., Yagi, T. (2003) Phase relation and mineral chemistry in pyrolite to 2200 °C under the lower mantle pressures and implications for dynamics of mantle plumes. *Journal of Geophysical Research*, 108, doi: 10.1029/2002JB002216.
- Nolet, G., Allen, R., Zhao, D. (2007) Mantle plume tomography. *Chemical Geology*, 241, 248-263.
- Ono, S., Kikegawa, T., Iizuka, T. (2004) The equation of state of orthorhombic perovskite in a peridotitic mantle composition to 80 GPa: implications for chemical composition of the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 145, 9-17.
- Ricolleau, A., Perrillat, J.P., Fiquet, G., Daniel, I., Matas, J., Addad, A., Menguy, N., Cardon, H., Mezouar, M., and Guignot, N. (2010) Phase relations and equation of state of a natural MORB: Implications for the density profile of subducted oceanic crust in the Earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research*, 115, B08202.
- Ringwood, A.E., Irifune, T. (1988) Nature of the 650-km seismic discontinuity: implications for mantle dynamics and differentiation. *Nature*, 331, 131-136.
- Sanehira, T., Irifune, T., Shinmei, H., Brunet, F., Funakoshi, K., Nozawa, A. (2006) In situ X-ray diffraction study of an aluminous phase in MORB under lower mantle conditions. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33, 28-34.
- Sanehira, T., Irifune, T., Shinmei, T., Ohfuji, H., Brunet, F., and Funakoshi, K. (2008) Density profiles of MORB compositions across the 660 km seismic discontinuity. *High Pressure Research*, 28, 335-349.
- Saxena, S.K., Catterjee, N., Fei, Y., Shen, G. (1993) *Thermodynamic data on oxides and silicates*, Springer-Verlag, Berlin, 428pp.
- Shim, S. H., Duffy, T.S., Shen, G. (2000) The equation of state of CaSiO_3 perovskite to 108 GPa at 300 K. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120, 327-338.
- Shimozuku, A., Boujibar, A., Yamazaki, D., Yoshino, T., Tomioka, N., Xu, J. (2014) Growth of ringwoodite reaction rims from MgSiO_3 perovskite and periclase at 22.5 GPa and 1,800°C. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41, 555-567.
- Speziale, S., Zha, C.S., Duffy, T.S., Hemley, R.J., Mao, H.K. (2001) Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: implications for the pressure-volume-temperature equation of

- state. *Journal of Geophysical Research*, 106, 515-528.
- Stein C.A., Stein C. (1992) A model for the global variation in oceanic depth and heat flow with lithospheric age. *Nature*, 359, 123-129.
- Tange, Y., Nishihara, Yu., Tsuchiya, Taku. (2009) Unified analyses for P-V-T equation of state of MgO: A solution for pressure-scale problems in high P-T experiments. *Journal of Geophysical Research*, 114, B03208.
- Tsuchiya, T. (2003) First-principles prediction of the P-V-T equation of state of gold and the 660-km discontinuity in Earth's mantle, *Journal of Geophysical Research*, 108, B10, doi:10.1029/2003JB002446.
- van der Hilst, R.D., Widiyantoro, S., Engdahl, E.R. (1997) Evidence for deep mantle circulation from global tomography. *Nature*, 386, 578-584.
- Wang, Y., Uchida, T., Zhang, J., Rivers, M.L., Sutton, S.R. (2004) Thermal equation of state of akimotoite MgSiO_3 and effects of the akimotoite-garnet transformation on seismic structure near the 660 km discontinuity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144, 57-80.
- Weidner, D.J., Wang, Y. (1998) Chemical- and Clapeyron-induced buoyancy at the 660 km discontinuity. *Journal of Geophysical Research*, 103, 7431-7441.
- White, R.S., McKenzie, D., (1995) Mantle plumes and flood basalts. *Journal of Geophysical Research*, 100, 17543-17585.
- Yamada, H., Matsui, Y., Ito, E. (1983) Crystal-chemical characterization of NaAlSiO_4 with the CaFe_2O_4 structure. *Mineralogical Magazine*, 47, 177-181.
- Zhang, Y., Wang, Y., Wu, Y., Bina, C.R., Jin, Z., Dong, S. (2013) Phase transitions of harzburgite and buckled slab under eastern China. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 14, 1182-1199.
- Zhang, J., Kostak, J.P. (2002) Thermal equation of state of magnesiowüstite ($\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}$). *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 129, 301-311.
- Zhao, D. (2004) Global tomographic images of mantle plumes and subducting slabs: insight into deep Earth dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146, 3-34.
- Zhou, C., Gréaux, S., Nishiyama, N., Irifune, T., Higo, Y. (2014) Sound velocities measurement on MgSiO_3 akimotoite at high pressures and high temperatures with simultaneous in situ X-ray diffraction and ultrasonic study. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 228, 97-105.

第4章

MgCr₂O₄、FeCr₂O₄の高圧相転移とポストスピネル相の結晶構造

4-1 序論

4-1-1 MgAl₂O₄の高圧相転移

MgAl₂O₄は、マントル深部へ沈み込むスラブの構成成分の一つである海洋地殻及び大陸地殻が高温高圧下で転移して生成するAlに富んだ高圧相（Alに富んだカルシウムフェライト（CF）型、カルシウムチタネイト（CT）型相）の端成分の一つであり、その地球科学的重要性からこれまで多くの研究が行われてきた。MgAl₂O₄ spinel（Sp）は、1600℃において約16 GPaでMgO + Al₂O₃に分解し、約27 GPaでCF型MgAl₂O₄へと転移する（Irifune et al., 1991; Akaogi et al., 1999）。更に約40 GPaで、一気圧に回収できないCT型に転移する（Funamori et al., 1997）。また2000℃では、Spは、20-22 GPaでmodified ludwigite（mLd）型Mg₂Al₂O₅ + Al₂O₃に転移し、その後26-28 GPaでCF型MgAl₂O₄を経てMgAl₂O₄未知相へと転移する（Kojitani et al. 2010）。Mg₂Al₂O₅がとるmLd型構造は、Enomoto et al. (2009)が初めて報告した新規構造である。

4-1-2 AB₂O₄のポストスピネル相転移とポストスピネル相の結晶構造

高圧地球科学では、マントル中の鉱物の高圧相転移、高圧物性（弾性的性質、熱伝導性、電気伝導性など）を知ることはマントルの構造・ダイナミクスを理解する上で非常に重要である。しかし、しばしばこれら高圧鉱物の各種実験は、一気圧に回収することができない場合や超高圧を必要とするため実験技術的に困難である場合がある。その為マントルにおける高圧鉱物と似た高圧相転移を起こし、かつ一気圧に回収できる類縁物質の探索は、地球科学的観点から非常に重要である。特にCT型構造に注目すると、上記のように、MgAl₂O₄は一気圧に回収できないCT型に転移するため、類縁物質を用いた高温高圧相関係、高圧結晶化学の理解は重要である。しかし、CT型A²⁺B³⁺₂O₄化合物は、構造解析が行われた一気圧に回収可能な化合物はCaTi₂O₄（Rogge et al., 1998）のみであり、どのような組成の組み合わせでCaTi₂O₄型構造をとるのか、また、その高圧結晶化学はほとんど明らかになっていない。物質科学的な面では、CF型NaRh₂O₄でナノハーフメタル（Yamaura et al., 2005）など珍しい物性出現が報告されており、この構造と似たBO₆八面体骨格を持つCT型化合物でも新奇の物性発現などの期待ができる。このように多分野において、CT型A²⁺B³⁺₂O₄化合物の合成の重要性は高い。

本研究では、ポストスピネル相を「スピネル相の高圧相」と定義し、スピネル相が分解して生じる相も含めている。これまで報告されているポストスピネル相の中でAB₂O₄、A₂B₂O₅組成に注目する。代表的なAB₂O₄ポストスピネル相は、CaFe₂O₄（Pnma）、CaTi₂O₄（Cmcm）、CaMn₂O₄（Pbcm）型構造である（Ringwood, 1975）。Figure 4-1に各CaFe₂O₄、CaTi₂O₄、

CaMn_2O_4 の結晶構造を示した。これら全ての構造に共通するのは、 c 軸方向に稜共有した 2 つの BO_6 八面体同士が稜共有した B_2O_{10} 2 重鎖が頂点共有・稜共有することで、比較的大きなイオン半径を持つ A イオンを、酸素のつくる三角柱プリズムを作る 6 つの酸素とやや離れた 2 つの酸素によって形成される 8 配位の多面体中に収容するトンネル骨格を形成している点である。3 つの構造はそれらの構造的特徴から CaFe_2O_4 型と CaTi_2O_4 型、 CaMn_2O_4 型に分けることができる。 CaFe_2O_4 は、トンネル上に a 映進面が置かれるように 2 重鎖が頂点共有してつながっているのに対し、 CaTi_2O_4 、 CaMn_2O_4 は鏡面が置かれるように頂点を共有し 2 重鎖がつながっている (Decker et al., 1957; Rogge et al., 1998; Yamanaka et al., 2008)。 CaTi_2O_4 と CaMn_2O_4 は、 BO_6 八面体骨格は共通しているが、 Mn^{3+} のヤーン・テラー効果により対称性が変化し、 CaMn_2O_4 の方がより低対称性の構造となっている (Geisber et al., 2001; Yamanaka et al., 2008)。

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ポストスピネル相は、 Fe_4O_5 型 ($Cmcm$) と $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (modified ludwigite) ($Pbam$) 型構造である。Figure 4-2 に両者の結晶構造を示した。これらの構造は A イオンと B イオンがディスオーダーした $(A,B)\text{O}_6$ 八面体が頂点・稜共有して構造中にトンネル骨格を形成している。両者の異なる点は、 $(A,B)\text{O}_6$ 八面体の異なったつながり方によるトンネル中の A イオンの配位数の違いである。 Fe_4O_5 型は、トンネル中の A イオンが 8 配位 (三角柱プリズム酸素多面体 + 比較的に離れた 2 つの酸素) であるのに対し、 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 型は A イオンが 6 配位 (三角柱プリズム酸素多面体) である (Lavina et al., 2011; Enomoto et al., 2009)。

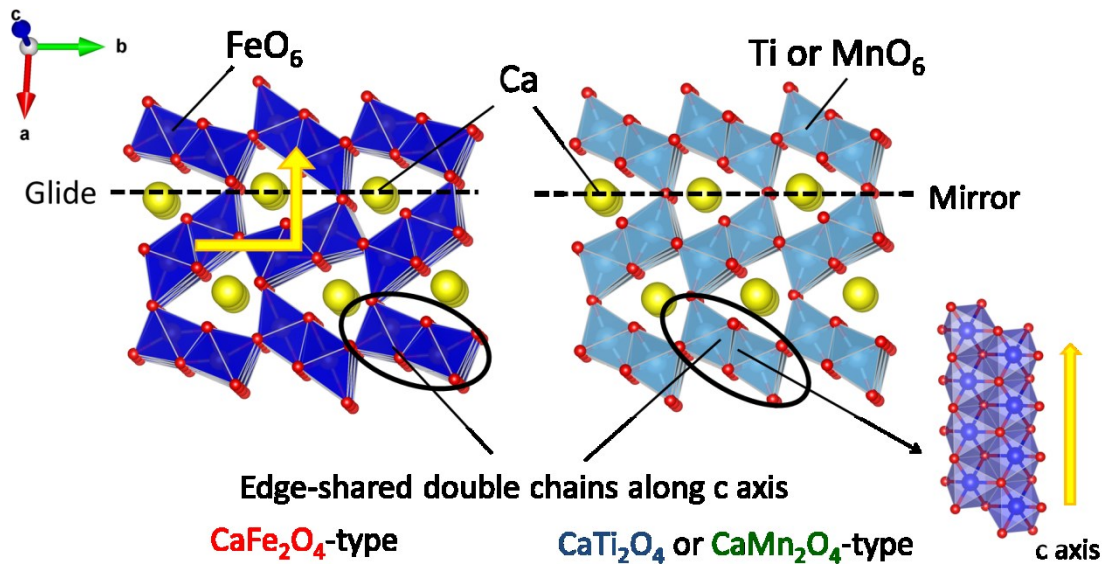


Figure 4-1. Crystal structures of AB_2O_4 post-spinel phase.

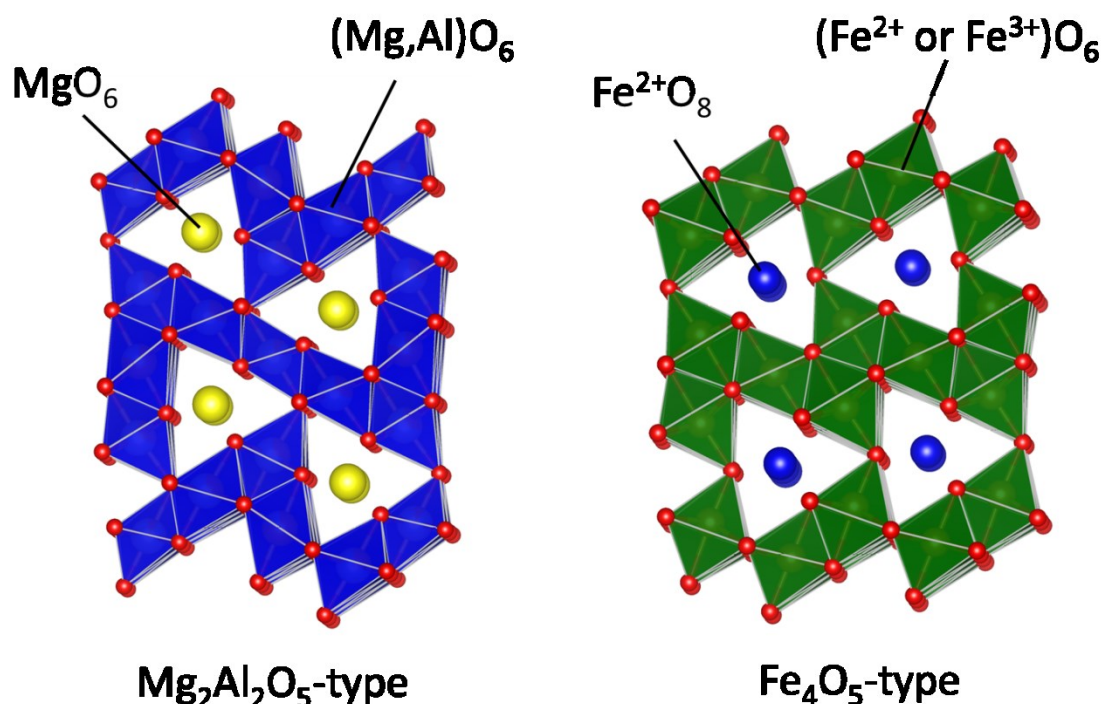


Figure 4-2. Crystal structures of $A_2B_2O_5$ post-spinel phases.

4-1-3 クロムスピネルの高圧相転移

4-1-3-1 隕石中のポストスピネル相

小惑星帯での小天体との衝突により生じるメルトベインをもつ衝撃変成した L6 コンドライト Suizhou 隕石中で、リングウッドイトやメージャライトガーネットのような高压鉱物とともに $FeCr_2O_4$ に富んだ 2 つの高压相 (CF 相と CT 相) が発見された (Chen et al., 2003a, b)。また、彼らはダイヤモンドアンビルによる高温高压実験により上記 2 つの $FeCr_2O_4$ に富んだ高压相を合成し、この結果から隕石中の高压相の成因を議論している。しかし、各高压相の安定領域は詳細に明らかになっていない。また、相の同定も粉末 X 線回折パターンから得られる格子定数のみから行っており、結晶構造も構造精密化が行われていないため、真に上記に示した構造なのかははっきりしていない。隕石中のポストスピネル相の組成は、 $(Fe_{0.9}, Mg_{0.1})Cr_2O_4$ と近似することができるため、特に $FeCr_2O_4$ の高温高压相関係を決定することは重要である。

4-1-3-2 超高压クロミタイトとポストスピネル相

クロムスピネルは、上部マントル岩石 (ペリドタイト) 中に存在する重要な鉱物の一つである。また、副成分鉱物として火成岩や変成岩中で広く発見されており、岩石の成因を

理解するために重要な指標鉱物でもある (e.g. Sack and Ghiorso, 1991)。大陸の造山運動やプレート沈み込みに伴いマントルのような高温高压状態を経験し地表へ戻ってきた岩石である超高压変成岩の中には、 $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ に富んだスピネルがダイヤモンドやコーサイトなどの超高压鉱物とともに発見された (Yamamoto et al., 2009)。このクロムスピネルに富んだ岩石をクロミタイトといい、特に高温高压過程を経ていると考えられている場合、超高压クロミタイトと呼ぶ。この超高压クロミタイトが下部マントルのようなマントル深部から循環して地表に到達したという説が提案され、マントルダイナミクス解明のための新たな糸口としての重要性が提案されている (Yang et al., 2007; Arai, 2010; Arai, 2013; Yamamoto et al., 2009)。しかし、このマントル深部循環説は 4-1-3-1 に示したように Chen et al. (2003b) によって報告された 2 つの FeCr_2O_4 に富んだ超高压相の合成条件から議論されており、循環した深度について詳細な議論ができていない。超高压クロミタイトからは、Mg と Fe 成分がほぼ 1 : 1 のクロミタイトが発見されており、 FeCr_2O_4 及び MgCr_2O_4 系の超高压相転移の研究は超高压クロミタイトのマントル内循環の制約のために重要である。

4-1-4 本研究内容

上記に示した観点から本研究では、 FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 に注目した。これらはクロミタイト中のクロムスピネルの主要な端成分であり、また、構造解析はされていないが唯一 CT 型化合物の合成が報告されている隕石中のクロムスピネルに富んだ超高压相組成の主要な端成分である。これら端成分の高温高压相転移は、未だ詳細に調べられてなく、 MgAl_2O_4 の超高压相転移に関する類縁物質として、また、超高压クロミタイト及び変成隕石の生成条件と起源を調べる上で重要である。それぞれの化合物についてマルチセル法を用いて高温高压相関係を同時に決定し、新規相については結晶構造解析を行った。下記にその詳細を示す。これらの結果から Suizhou 隕石の成因や超高压クロミタイトの起源、 AB_2O_4 ポストスピネル型化合物の超高压結晶化学を議論する。

4-1-4-1 FeCr_2O_4 の超高压相転移

FeCr_2O_4 は、室温超高压下で立方晶スピネル型から四面体配位の Fe^{2+} のヤーン・テラー効果により正方晶スピネルへと転移することが知られている (Kyono et al., 2012)。しかし、高温超高压下における相転移は、塚本 (学習院大学自然科学研究科 2009 年度修士論文) によって調べられているものの、未だ詳細に明らかになっていないため、本研究では FeCr_2O_4 の高温超高压相関係をマルチアンビル超高压発生装置により詳細に決定した。 FeCr_2O_4 クロミタイトは、最初に $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ に分解し、更に超高压では、低温側、高温側でそれぞれ FeCr_2O_4 超高压相 (CF 型、CT 型) に転移することが本研究から明らかになった。また、CF 型 FeCr_2O_4 に関しては、高温超高压下その場観察実験により、減圧過程で CF 型構造に関連した新規相に転移することがわかった。この新規相に関しては、粉末 X 線回折法により構造決定を行い、 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、CT 型 FeCr_2O_4 に関しては既知構造を有する新規相であるため構造精密化を行っ

た。

4-1-4-2 MgCr_2O_4 の高压相転移

MgCr_2O_4 は、 FeCr_2O_4 と同様、室温約 20 GPa で立方晶スピネル型から正方晶スピネルへと転移することが知られている (Yong et al., 2012) が、高温高压下における相転移は未だ詳細に明らかになっていないため、 MgCr_2O_4 の高温高压相関係をマルチアンビル高压発生装置により詳細に決定した。 MgCr_2O_4 マグネシウムクロマイトは、最初に低温側と高温側でそれぞれ $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ に分解し、更に高压では、CT 型 MgCr_2O_4 に転移することが本研究から明らかになった。CT 型 MgCr_2O_4 については粉末 X 線回折法により結晶構造精密化を行った。 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ は、粉末 X 線回折法と透過型電子顕微鏡を組み合わせ、結晶構造と微細構造の両方を調べた。

4-2 実験方法

4-2-1 出発物質

4-2-1-1 FeCr_2O_4 spinel、 $\text{Fe}_{0.933}\text{O}$ wüstite の合成

FeCr_2O_4 spinel は、 500°C で 3 時間加熱処理した Fe_2O_3 と Cr_2O_3 を mol 比で 1 : 2 となるように秤量し、メノウ乳鉢で 1 時間混合後、焼成し合成した。焼成時は Fe^{3+} を Fe^{2+} にするために、還元雰囲気下 (1 分あたり $\text{H}_2 : \text{CO}_2 : \text{Ar} = 5 \text{ cc} : 5 \text{ cc} : 10 \text{ cc}$ の割合の混合ガスを流した条件下) で 1200°C 、合計 24 時間加熱した。その際、12 時間加熱後室温まで急冷することで試料を回収し、メノウ乳鉢で 1 時間混合後、もう一度 12 時間焼成している。その後、粉末 X 線回折装置と SEM-EDS を用いて、単相であることを確認した。

高温高压相関係を決定する際に用いた試料は、上記の FeCr_2O_4 spinel に 5 wt% の金属 Fe を加えたものを用いた。これは、高温高压下での試料中の Fe の価数を 2 価に保つために行っている。

$\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 合成用出発試料は、 Fe_xO ($x = 0.933$) と Cr_2O_3 をモル比で 1 : 1 となるように秤量後、5 wt% の金属 Fe を加えメノウ乳鉢により 1 時間混合することで作成した。金属 Fe は、上記に示した FeCr_2O_4 spinel の場合と同様の理由で入れた。 $\text{Fe}_{0.933}\text{O}$ wüstite は、 Fe_2O_3 を FeCr_2O_4 spinel を合成した時と同じ条件で焼成し合成した。本研究で用いた wüstite の組成は、McCammon (1993) で報告された wüstite の格子定数の組成依存性から決定した。

4-2-1-2 MgCr_2O_4 spinel の合成

MgCr_2O_4 spinel は、 1000°C で 3 時間加熱処理した MgO と 500°C で 3 時間加熱処理した Cr_2O_3 を mol 比で 1 : 1 となるように秤量し、メノウ乳鉢で 1 時間混合後、焼成し合成した。焼成時は Cr^{3+} の価数変化を防ぐため、1 分あたり CO_2 を 10 cc 流しながら 1300°C 、合計 24 時間

加熱した。その際、12 時間加熱後室温まで急冷することで試料を回収し、メノウ乳鉢で 1 時間混合後、もう一度 12 時間焼成した。その後、粉末 X 線回折装置と SEM-EDS を用いて、単相であることを確認した。

Mg₂Cr₂O₅ の粉末 X 線回折及び TEM 観察を行うための合成用出発試料は、上記と同様の加熱処理をした MgO と MgCr₂O₄ spinel をモル比で 1 : 1 となるように秤量し、メノウ乳鉢により 1 時間混合することで作成した。

4-2-1-3 高圧実験

高圧実験は約 12~28 GPa、800-1600℃、60-180 分保持し行った。ヒーターには Re 箔、温度測定には Pt-Pt13%Rh 熱電対を用いた。高温高圧相関係を決める際、FeCr₂O₄ spinel + 5wt%Fe、MgCr₂O₄ spinel、圧力標準物質 (forsterite、enstatite、periclase + corundum、pyrope の内の一つ) は、マルチセル Re カプセルに封入した。リートベルト解析用及び TEM 観察用高圧相の合成は以下のように行った。Modified CaFe₂O₄ 型 (詳細は後に述べる) 及び CaTi₂O₄ 型 FeCr₂O₄ は、それぞれ 25 GPa、1000℃と 25 GPa、1400℃で合成した。試料はそれぞれ、Fe カプセルと Au-Pd カプセルに封入した。Fe₂Cr₂O₅ の合成は、出発試料を Re ヒーターに直に詰め、16 GPa、1300℃で合成した。CaTi₂O₄ 型 MgCr₂O₄ は、23 GPa、1200℃で Au カプセルに封入して合成した。Mg₂Cr₂O₅ の合成は、出発試料を Pt ヒーターに直に詰め、15 GPa、1600℃で合成した。各高圧相は、上記の条件で 1 時間保持し急冷回収した。

4-3 結果・考察

4-3-1 FeCr₂O₄

4-3-1-1 高温高圧相関係

Table 4-1 に、微小領域 X 線回折装置と SEM-EDS によって同定された FeCr₂O₄ の回収試料の相を示した急冷回収実験の結果をまとめた。Figure 4-3 には 28 GPa、1600℃までの FeCr₂O₄ の相関係を示した。800-1600℃において、FeCr₂O₄ spinel は約 12-16 GPa で Fe₂Cr₂O₅ と Cr₂O₃ に分解し、粉末 X 線回折パターンから modified ludwigite (mLd) 型 Mg₂Al₂O₅ に似た X 線回折パターンと corundum 型 Cr₂O₃ の X 線回折パターンが得られた。SEM-EDS による組成分析の結果から、Fe₂Cr₂O₅ は、モル比で Fe : Cr = 1.98(1) : 2.01(2)であることが分かった。以下に示すように、この相の構造精密化から結晶構造が mLd 型であることを確認した。1300-1400℃以上、16-18 GPa で mLd 型 Fe₂Cr₂O₅ と corundum 型 Cr₂O₃ の混合相は、CaTi₂O₄ (CT) の X 線回折パターンにとっても似た FeCr₂O₄ 組成単相へ転移した。SEM-EDS の組成分析と構造精密化の結果、モル比 Fe : Cr = 0.99(1) : 2.01(1)の組成をもつ CT 型構造であることが分かった。1300-1400℃以下、16-18 GPa では、mLd 型 Fe₂Cr₂O₅ と corundum 型 Cr₂O₃ の混合相は、FeCr₂O₄ 組成 (Fe : Cr = 0.99(1) : 2.00(1)) をもつ CT 型とは異なる相へ変化した。Figure

4-4 に常温常圧でのこの相の放射光粉末 X 線回折パターンと CF 型 FeCr_2O_4 のシミュレーションパターンを示した。これらのパターンの比較から、この相の X 線回折パターンは CF 型に似ているが、CF 型 FeCr_2O_4 のシミュレーションパターンとはいくつか強度比が異なるピークが存在することが分かる。以下に示す構造解析の結果、この相は CF 型と異なるが、この構造に関係のある構造をしていることが明らかになった。その為、この相を modified CF (mCF) 型構造と以後呼ぶ。mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、CT 型 FeCr_2O_4 、mCF 型 FeCr_2O_4 の結晶構造の詳細については 4-3-1-2 で述べる。Table 4-2 に構造精密化によって決定した各相の格子定数と密度を示した。この密度と、spinel 型 FeCr_2O_4 (Lenz et al., 2004)、corundum 型 Cr_2O_3 (Belokoneva and Shcherbakova, 2003) の密度から FeCr_2O_4 の相関係中の各相の密度を計算した。Spinel 型 FeCr_2O_4 、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 、mCF 型 FeCr_2O_4 、CT 型 FeCr_2O_4 は、それぞれ 5.059(1)、5.48(4)、5.213(1)、5.604(1) g/cm^3 となった。 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 の密度は、mCF 型 FeCr_2O_4 より大きな値となった。このことから、mCF 型 FeCr_2O_4 は本研究で実験した P-T 条件で安定相ではなく減圧過程で起こった逆転移生成物である可能性を強く示唆している。そこで、mCF 型 FeCr_2O_4 が回収された P-T 条件での高温高压下その場観察実験を行い、高温高压下での安定相を調べた。

Figure 4-5 (a)に FeCr_2O_4 の高温高压下その場観察実験で得られた X 線回折パターンを示す。室温、26.2 GPa までの加圧により、cubic spinel 型 FeCr_2O_4 + α -Fe の X 線回折パターン (Figure 4-5 (a)中の I) は、tetragonal spinel、cubic spinel 型 FeCr_2O_4 + ϵ -Fe の回折パターンに変化した (Figure 4-5 (a)中の II)。 FeCr_2O_4 の cubic-tetragonal 転移は、Kyono et al. (2012)の結果と一致している。26.2 GPa で 1000°C まで加熱すると、 FeCr_2O_4 の X 線回折パターンは、22.7 GPa までの圧力の減少を伴いながら、異なる回折パターン (III) へ変化した。急冷後、20.1 GPa (IV)、16.5 GPa (V)、そして少なくとも 9.3 GPa まで (III) の X 線回折パターンと同じパターンが得られた。ここで、 ϵ -Fe は Ohtani et al. (2005)で示しているように試料中の吸着水による Fe との反応により γ - FeH_x + FeO へ変化している。より詳細にこれらの回折パターンを調べるため、16.5 GPa、27°C で CF 型 FeCr_2O_4 の X 線回折パターンを計算し、実際に観測された同条件の回折パターンと比較した (Figure 4-5 (b))。 γ - FeH_x と FeO の回折ピークを除いて、観測された回折パターンは計算した CF 型 FeCr_2O_4 の X 線回折パターンとほぼ一致した。しかし、一気圧まで減圧後、mCF 型 FeCr_2O_4 の X 線回折パターンへと変化した (Figure 4-5 (a)中の VI)。以上のことから、適当な高温高压条件で相転移した CF 型 FeCr_2O_4 は、減圧により mCF 型 FeCr_2O_4 へと転移することがわかる。また、室温、16.5、20.1 GPa でのその場 X 線回折パターンから CF-type FeCr_2O_4 の体積をそれぞれ 248.44(3)と 245.16(2) \AA^3 と決定し、組成式あたりの体積を Figure 4-5 (c)に示した。3 次のバーチ・マーナガン状態方程式をこれらの体積データにフィッティングすることにより、体積弾性率 (K_0) と一気圧での CF 型 FeCr_2O_4 の体積 (V_0) をそれぞれ 199 GPa、266.95 \AA^3 (モル体積 (V_m) は 40.19 cm^3/mol) と算出した。Irifune et al. (2002)による CF 型 MgAl_2O_4 (213 GPa、36.22 cm^3/mol) と Dubrovinsky et al. (2002)による CF 型 NaAlSiO_4 (220 GPa、36.58 cm^3/mol) の K_0 、 V_m と今回得られた値を

比較すると、 $K_0V_m = \text{一定}$ という経験的關係を満たしている。このことから、CF 型 FeCr_2O_4 の V_0 は、mCF に比べ約 7 %、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{corundum}$ 型 Cr_2O_3 より 5 %小さく、CT 型 FeCr_2O_4 とほとんど同じだがわずかに小さな値となった。Figure 4-3 より、CF 型 FeCr_2O_4 は、27.5 GPa、1300°C で CT 型 FeCr_2O_4 へ相転移する。本研究では、2 つの体積データから CF 型の K_0 、 V_0 を見積もっており、それらの値には比較的大きな不確かさがあるために、CF 型のわずかに小さな V_0 が得られたと考えられる。将来的により詳細な CF 型の圧縮データの取得が必要となるだろう。これらの結果を全て考慮すると、CF 型は、18-19 GPa 以上、約 1300°C より低温で安定であり、減圧により mCF 型へ転移することがわかる。Figure 4-3 において、spinel 型 FeCr_2O_4 、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{corundum}$ 型 Cr_2O_3 間と mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{corundum}$ 型 Cr_2O_3 、CT 型 FeCr_2O_4 間の相境界線は、それぞれ小さな負の勾配となった。また、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{corundum}$ 型 Cr_2O_3 、CF 型 FeCr_2O_4 間の相境界線は小さな正の勾配となった。CF 型 FeCr_2O_4 、CT 型 FeCr_2O_4 間の相境界線は、両者の小さな体積変化のために急な負の勾配となったと考えられる。 FeCr_2O_4 の高圧相転移の振る舞いは、Enomoto et al. (2009)、Kojitani et al. (2010)により報告された MgAl_2O_4 の振る舞いと似ている。Chen et al. (2003b)は、天然の FeCr_2O_4 に富んだクロマイトを用いて約 2000°C で 12.5、20 GPa のそれぞれで CF 型と CT 型の相を合成している。CF 型の相の結果は、本研究の相関係とは合わない。これは、彼らは合成実験にダイヤモンドアンビルでのレーザー加熱を用いており、加熱前のみ圧力を測定しているため、加熱中の試料圧力が不確かであったために生じたと考えられる。また、 FeCr_2O_4 以外の少量成分の効果により CF、CT 型の相の安定性に影響を与えたのかもしれない。

Table 4-1. Results of high-pressure high temperature experiments in FeCr₂O₄ by quench method.

Run no.	Pressure (GPa)	Temperature (°C)	Duration (min)	[†] Phases
36	15.9	800	180	Sp
35	17.6	800	180	mCF
34	19.8	800	180	mCF
32	25.0	800	180	mCF
7	14.7	1000	120	Sp
12	15.9	1000	120	mLd+Es
14	16.5	1000	120	mLd+Es
22	17.6	1000	120	mCF
25	19.8	1000	120	mCF
40	25.0	1000	120	mCF
37	28.0	1000	120	mCF
39	15.9	1100	120	mLd+Es
38	28.0	1100	120	mCF
19	13.5	1200	120	Sp
18	14.7	1200	120	mLd+Es
10	17.6	1200	120	mLd+Es
24	18.6	1200	120	mCF
17	22.8	1200	120	mCF
23	25.0	1200	120	mCF
26	28.0	1200	120	mCF
27	22.8	1300	60	mCF
30	27.1	1300	60	mCF
31	28.0	1300	60	mCF+CT
13	13.0	1400	60	Sp
5	13.9	1400	60	Sp+mLd+Es
15	14.7	1400	60	mLd+Es
16	17.6	1400	60	mLd+Es
20	18.6	1400	60	mLd+Es+CT
28	19.8	1400	60	CT+mLd(tr)+Es(tr)
33	28.0	1400	60	CT
1	19.8	1500	60	CT
11	11.7	1600	60	Sp
8	13.0	1600	60	mLd+Es

4	14.7	1600	60	mLd+Es
9	15.9	1600	60	mLd+Es
6	16.6	1600	60	CT
2	23.0	1600	60	CT

[†]Phases in the recovered samples. A small amount of metallic iron in the run products derived from the starting material, the mixture of FeCr_2O_4 spinel + 5 wt% Fe, is not listed.

Abbreviations: Sp, spinel-type FeCr_2O_4 ; mLd, modified ludwigite-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$; Es, Cr_2O_3 corundum; mCF, modified CaFe_2O_4 -type FeCr_2O_4 ; CT, CaTi_2O_4 -type FeCr_2O_4 ; tr, trace.

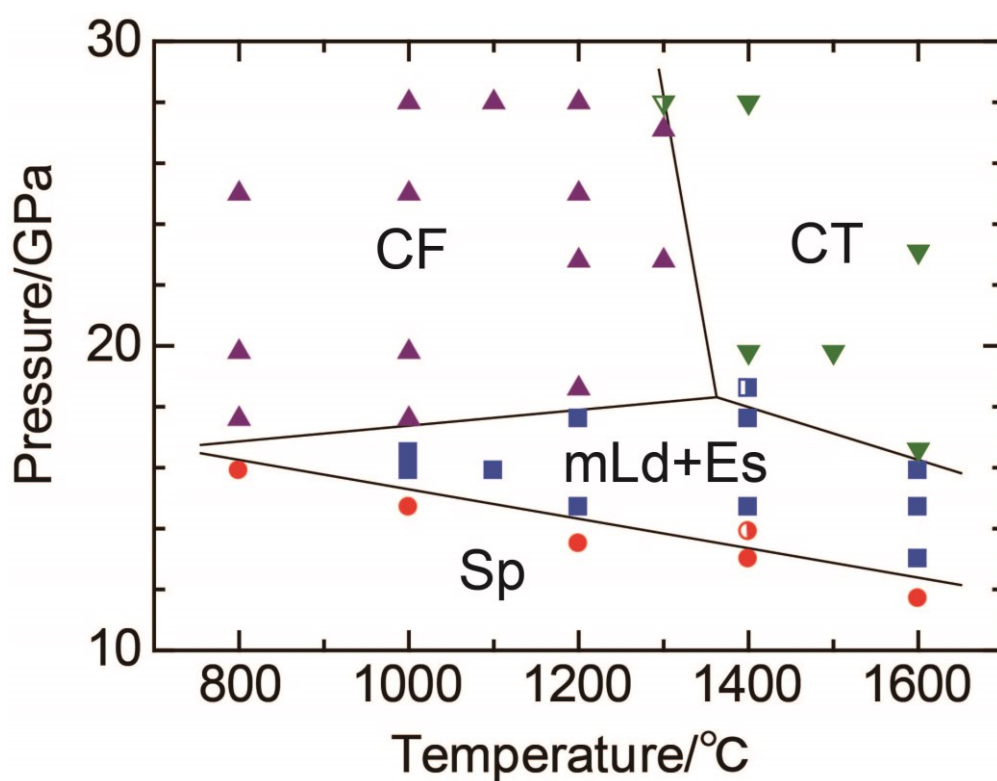


Figure 4-3. Phase relations in FeCr_2O_4 at high-pressure and high-temperature. Solid circle, Sp; half closed circle, Sp + mLd + Es; solid square, mLd + Es; half closed square, mLd + Es + CT; solid triangle, CF; solid inverse triangle, CT; half closed inverse triangle, CF + CT. Solid lines represent phase boundaries. Sp, spinel-type FeCr_2O_4 ; mLd, modified ludwigite-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$; Es, Cr_2O_3 eskolaite; CF, CaFe_2O_4 -type FeCr_2O_4 ; CT, CaTi_2O_4 -type FeCr_2O_4 .

Table 4-2. Lattice parameters of modified CaFe_2O_4 (mCF)-type FeCr_2O_4 , CaTi_2O_4 (CT)-type FeCr_2O_4 and modified ludwigite (mLd)-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Phase	mCF-type FeCr_2O_4	CT-type FeCr_2O_4	mLd-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$
Space group	<i>Pnma</i> (no. 62)	<i>Cmcm</i> (no. 63)	<i>Pbam</i> (no. 55)
a (Å)	9.0633(3)	2.8845(1)	9.6642(2)
b (Å)	2.9579(1)	9.5207(2)	12.5000(3)
c (Å)	10.6391(3)	9.7532(2)	2.9023(1)
V (Å ³)	285.22(1)	267.84(1)	350.59(1)
Z	4	4	4
V_m (cm ³ /mol)	42.941(2)	40.323(2)	52.781(2)
D (g/cm ³)	5.213(1)	5.553(1)	5.604(1)

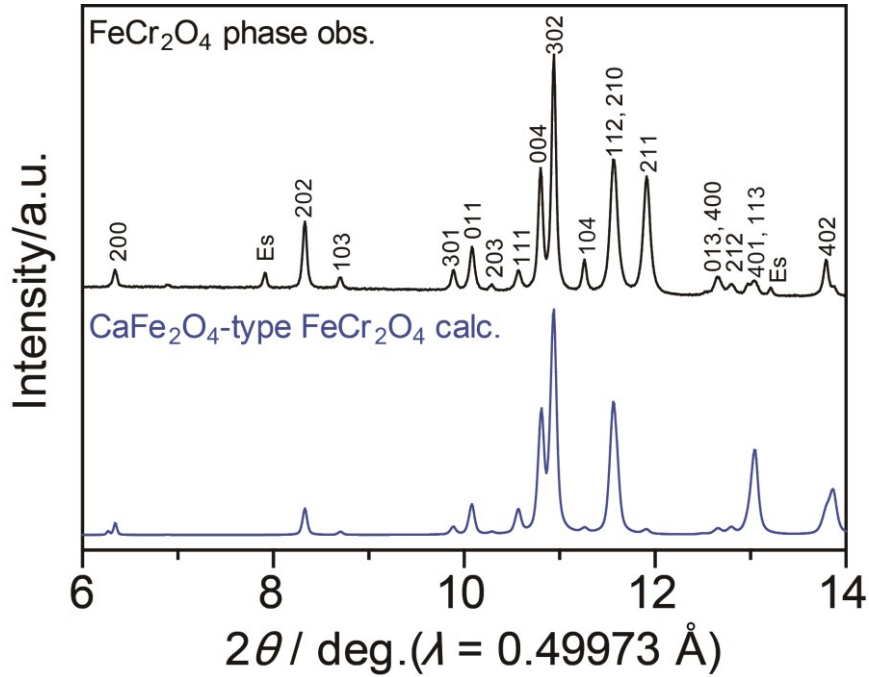


Figure 4-4. Synchrotron X-ray diffraction pattern at ambient conditions of FeCr_2O_4 phase synthesized at 25 GPa, 1000°C. Miller indices are based on the unit cell of modified CaFe_2O_4 -type FeCr_2O_4 in Table 2. Es represents diffraction peaks of Cr_2O_3 esolaite (upper figure). The blue pattern represents simulated pattern of CaFe_2O_4 -type FeCr_2O_4 (lower figure). Note that intensities of 202, 104, 211, 401 and 113 peaks in the observed XRD pattern are different from the corresponding peaks in the simulated pattern.

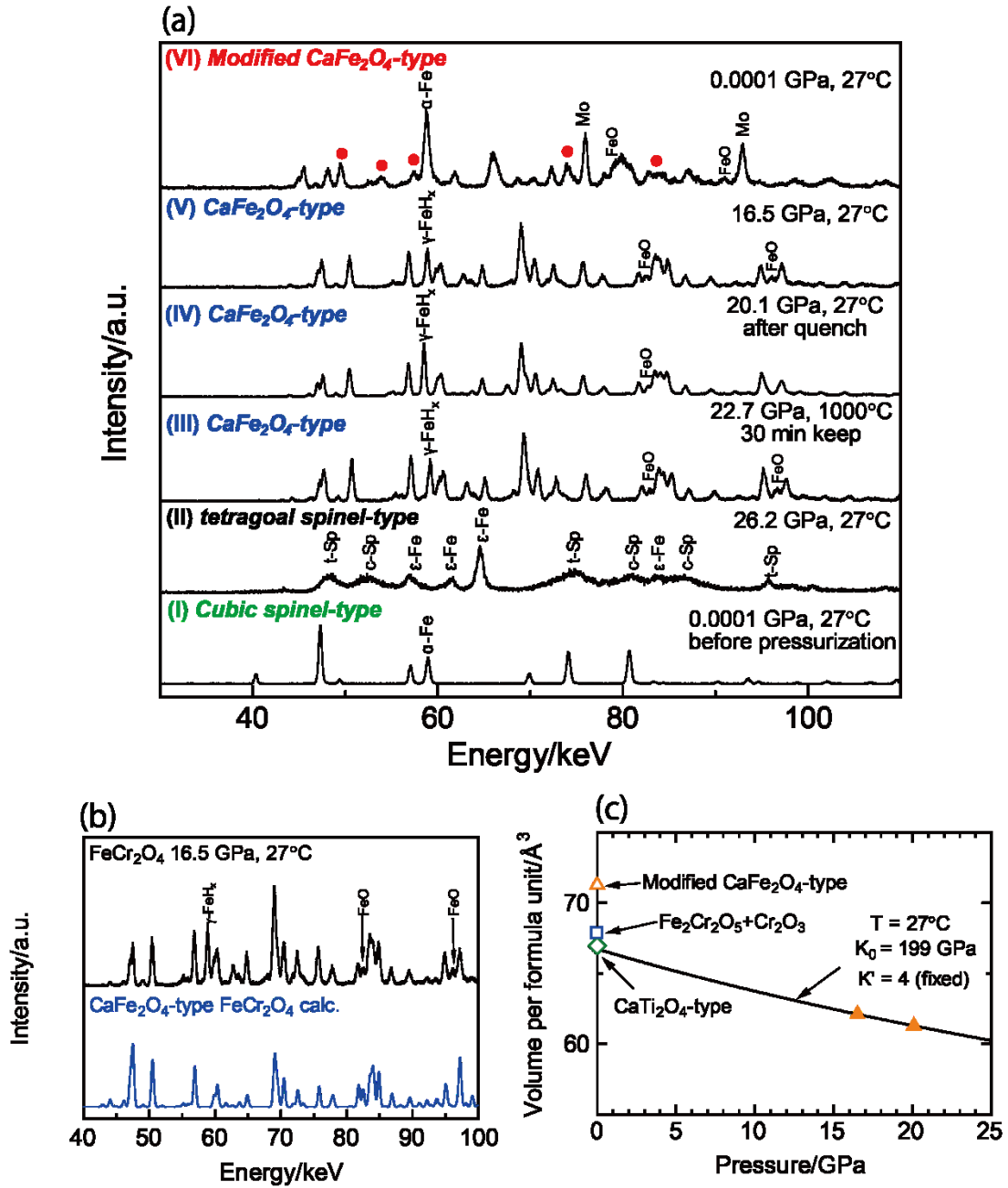


Figure 4-5. (a) *In-situ* X-ray diffraction profiles of FeCr₂O₄ as a function of pressure and temperature.

Small red circles indicate diffraction peaks whose intensities are different from those of CaFe₂O₄-type FeCr₂O₄. c-Sp: cubic spinel, t-Sp: tetragonal spinel. (b) *In-situ* X-ray diffraction pattern of CaFe₂O₄-type FeCr₂O₄ with small amounts of γ-FeH_x and FeO (upper figure). Simulated pattern of CaFe₂O₄-type FeCr₂O₄ (lower figure). Both patterns are at 16.5 GPa and 27°C. (c) Compression curve of CaFe₂O₄-type FeCr₂O₄ up to 25 GPa at 27°C. The solid line represents the Birch-Murnaghan fitting curve.

4-3-1-2 新規ポストスピネル相の結晶構造

Figure 4-6 に TEM による mCF 型 FeCr_2O_4 の電子線回折パターンを示した。mCF、CT、mLd の放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析結果は Figure 4-8, 9, 10, 11 と Table 4-3, 4 に示した。VESTA (Momma and Izumi, 2008) を用いて描いた精密化した結晶構造は、Figure 4-9, 10, 11 に示した。mCF、CT、mLd の構造パラメーターと信頼度因子 (R 値) (R_{wp} 、 R_{B} 、 R_{F}) と S 値は Table 4-3 に示した。これらの値は、mCF、CT、mLd、不純物相でそれぞれ十分に小さな値に収束した。原子間距離、結合角、有効配位数 (n_c) (Nespolo et al., 2001)、bond valence sum (BVS) (Brown and Altermatt, 1985) は、Table 4-4 に示した。以下に各構造について詳細を述べる。

4-3-1-2a modified CaFe_2O_4 型 FeCr_2O_4

Figure 4-4, 5 で示したように、mCF の粉末 X 線回折パターンは CF と似ている。しかし、その回折強度は CF とは異なる。mCF 型 FeCr_2O_4 の結晶構造を決定するために、TEM により回収した mCF 型 FeCr_2O_4 を調べた。Rnu no. 40 で合成した試料を TEM 観察に用いた。Figure 4-6 に試料の異なった粒子からの電子線回折パターン ((a) $hk0$ 面、(b) $h0l$ 面、(c) $0kl$ 面) を示す。Figure 4-6 (a) で、 $h = 2n + 1$ の $hk0$ スポットは、 $h = 2n$ よりもより強度が弱く、Bragg の回折条件から $hk0$ 面を傾けることによってこれらのスポットは消えた。このことから、 $h = 2n + 1$ の $hk0$ スポットは、 $hk1$ 面での多重反射によって現れたと考えられ、 $h = 2n$ の消滅則があることを示している。 $hk0$ 面を傾げることで $k = 2n + 1$ の $0k0$ のスポットは消えたので、これらのスポットは、 $hk0$ 面での多重反射である。同様に、Figure 4-6 (c) で、 $0kl$ のスポットの中で $k + l = 2n + 1$ のスポットは、強度が系統的に弱くなっているため、実際は消滅するスポットである。Figure 4-6 (b) では消滅則はなく、 $h = 2n + 1$ の $h00$ スポット、 $l = 2n + 1$ の $00l$ スポットが消えていないのは、 $h0l$ 面での多重反射のためである。TEM 観察から得られる試料の回折条件は、粉末 X 線回折で得られる結果と一致している。これらの結果から、mCF 型 FeCr_2O_4 は、空間群が $Pnma$ または $Pn2_1a$ であり、斜方晶系であることが示された。これら 2 つの空間群の違いは、中心対称性の有無で区別される (前者：中心対称性あり、後者：中心対称性なし)。これらを区別するため、第二高調波発生観測を行い、Rnu no. 40 で合成した試料には、このシグナルは観測されなかった。これにより mCF 型 FeCr_2O_4 は、空間群が $Pnma$ であると結論付けた。Rietveld 解析で初期値として用いた mCF 型 FeCr_2O_4 の格子定数は、粉末 X 線回折パターン (CrK α) の 33 本のピークを用いて DICVOL06 により決定した値を用いた。Figure 4-8 (a) に mCF 型 FeCr_2O_4 の放射光粉末 X 線回折パターンを示す。初期構造を決定するために、210 個の反射の $|F_{\text{obs}}|^2$ 値 ($d > 0.95 \text{ \AA}$) は、Le Bail 法を用いて抽出された。mCF 型 FeCr_2O_4 の電子密度分布は、powder charge flipping 法により計算した。解析プログラム EDMA により得られた Fe と Cr の原子配置は、CF 型と似ていた。Le Bail 法による解析結果と計算された電子密度分布と初期原子配置を Figure 4-7 に示す。酸素と Fe、Cr との結合距離は物理的に現実的ではない値であったため、酸素位置の決定は、酸素の電

子数が比較的少なく、粉末 X 線回折法の原理上困難であるため、酸素は CF 型 CaCr_2O_4 の原子位置 (Arévalo-López et al. 2010) に置いた。こうして得られた構造を Rietveld 解析の初期構造とした。

Rietveld 解析の結果 (Figure 4-8 (a), -9)、mCF 型 FeCr_2O_4 は b 軸に沿って走る稜共有した CrO_6 八面体鎖を作り、2 つの八面体鎖は稜共有によって二重鎖を形成している。さらにこれら 4 つの二重鎖の頂点共有によって、トンネル構造が形成されている。mCF 型 FeCr_2O_4 の構造は、CF 型構造ととても似ている (Cr、O の位置は CF 型構造とほとんど同じ) が、Fe の位置は CF 型構造の b 軸方向に b 軸の約半分だけシフトしている。これにより、mCF 型 FeCr_2O_4 の Fe の配位多面体は、CF 型構造の FeO_8 の二面冠三角柱 (FeO_6 三角柱 + 比較的離れた 2 つの酸素) から FeO_5 多面体 (FeO_3 平面三角形 + 比較的離れた 2 つの酸素) へと変化している。Fe の似たような配位多面体をもつ物質として、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (空間群: $P2_1/c$) (Kosiner and Rea, 1974) が挙げられるが、このような例は少ない。mCF 型 FeCr_2O_4 において、Fe がこのような特殊な配位環境を取るのは、 CaCr_2O_4 や CdCr_2O_4 のような他の CF 型構造をもつ物質の CrO_6 二重鎖によって形成されるトンネル中の A^{2+} ($^{\text{VIII}}\text{Ca}$: 1.12 Å, $^{\text{VIII}}\text{Cd}$: 1.10 Å) に比べ、 Fe^{2+} (0.91 Å) のイオン半径が小さいためかもしれない (Shannon, 1976; Hill et al., 1956; Arévalo-López et al. 2010)。

4-3-1-2b CaTi_2O_4 型 FeCr_2O_4

Figure 4-8 (b), 10、Table 4-3, 4 に CT 型 FeCr_2O_4 の放射光粉末 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析結果を示している。mCF 型 FeCr_2O_4 の二重鎖は、八面体間の頂点共有の方向と面に対応する映進面をもつが、CT 型構造の場合、それらの方向に鏡映面をもって八面体が繋がっている。これにより、両者は異なった形状のトンネルを形成している。CT 型構造のトンネル中の Fe の配位数は、6 + 2 (二面冠三角柱) である。CT 型 FeCr_2O_4 を CaTi_2O_4 (Bertaut and Blum, 1956) と比較した。 CrO_6 八面体の Cr-O 結合距離は 1.96-2.03 Å であり、平均結合距離は 1.997 Å であった。それは Cr^{3+} (0.615 Å : 6 配位) と O^{2-} (1.40 Å) (Shannon, 1976) の有効イオン半径の合計である 2.015 Å に近い。O1-Cr1-O3 と O2-Cr1-O3 結合角は、それぞれ 171.3° と 178.7° であり、 CaTi_2O_4 の O1-Ti1-O3 と O2-Ti1-O3 結合角は、それぞれ 171.2° と 166.2° である。その為、2 つの頂点共有した二重鎖の結合角 (Cr1-O2-Cr1 の 124.1° と Ti1-O2-Ti1 の 141.6°) は大きく異なる。これは A サイトカチオン (Fe^{2+} と Ca^{2+}) の大きさに依存しているのかもしれない。Fe の有効配位数 (n_c) (Nespolo et al., 2001) は 4.87 と計算され、 CaTi_2O_4 の Ca の値 (6.86) より小さな値となった。 FeO_8 二面冠三角柱の Fe-O 結合距離は、2.01-2.31 Å (FeO_6 三角柱) と 2.66 Å (最も長い Fe-O 結合距離) となったが、 CaTi_2O_4 の CaO_8 二面冠三角柱は 2.32-2.46 Å (CaO_6 三角柱) と 2.74 Å (最も長い Ca-O 結合距離) である。2 つの最も長い Fe-O 結合距離は、 Fe^{2+} (0.92 Å : 8 配位) と O^{2-} (1.40 Å) の有効イオン半径 (Shannon, 1976) に比べて長すぎるため、トンネル中の Fe の配位数は 8 よりもむしろ 6 配位であることを示している。

4-3-1-2c modified ludwigite 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$

Figure 4-8, 11、Table 4-3, 4 に mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の放射光粉末 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析結果を示した。mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の等方性原子変位パラメーターは、CT 型 FeCr_2O_4 の値と同じ値に固定した。mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の Fe と Cr の席占有率は、陽イオンと酸素の結合距離から見積もった値に固定した。Figure 4-11 に示した mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 結晶構造は、5 つの非等価な陽イオンサイト (M1–M5) をもち、それらの内 4 つは、Fe と Cr がランダムに配置された $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{O}_6$ 八面体であり、残り 1 つは FeO_6 三角柱である。稜共有した八面体は、ジグザグ骨格を形成しており、この骨格中に形成されたトンネルは Fe を収容している。 FeO_6 三角柱 (M5 サイト) の Fe-O 結合距離は 2.18-2.22 Å、平均結合距離は 2.200 Å であり、 Fe^{2+} (0.78 Å : 6 配位) と O^{2-} (1.40 Å) (Shannon, 1976) の有効イオン半径の合計の値 (2.18 Å) に近い。mLd 構造をもつ化合物は、Enomoto et al. (2009) によって $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 相で初めて報告され、この $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相は、その構造をもつ化合物としては 2 つ目である。

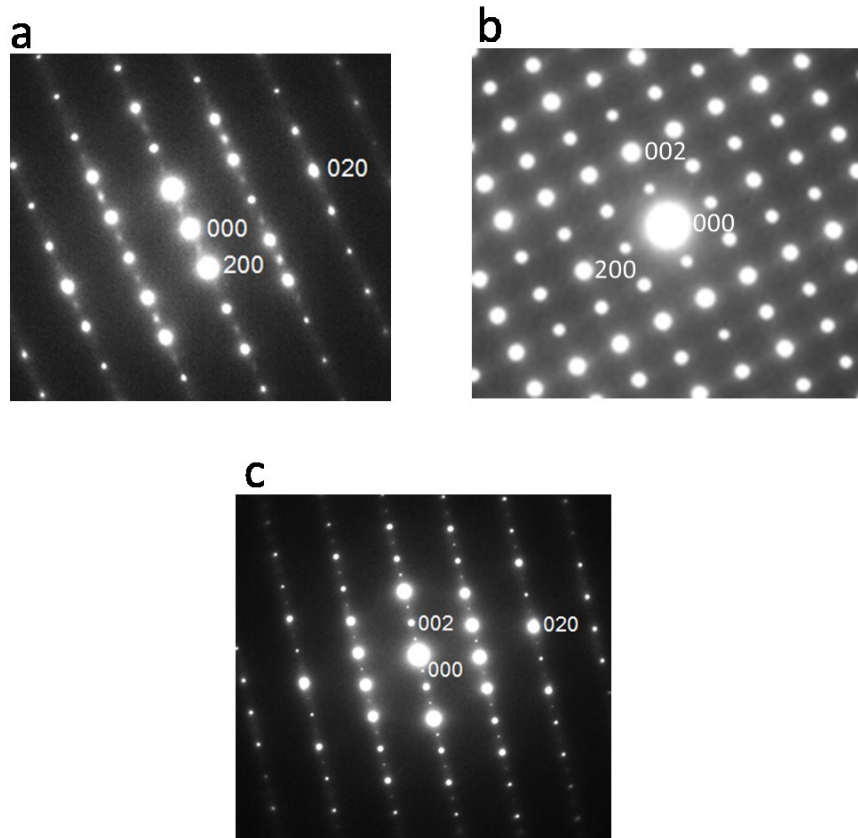


Figure 4-6. Electron diffraction patterns of (a) $hk0$ plane, (b) $h0l$ plane and (c) $0kl$ plane of the recovered sample (Run no. 40). The electron diffraction patterns were taken from different grains of the same run product.

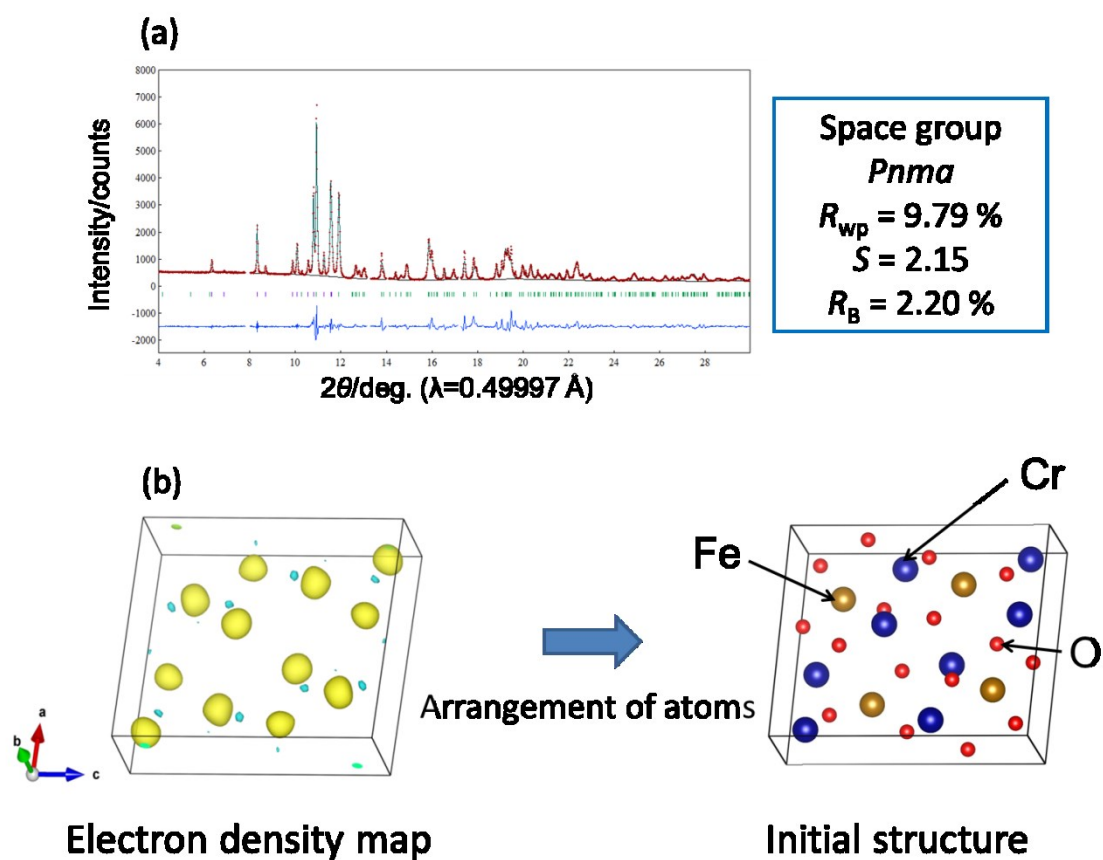


Figure 4-7. (a) Le Bail analysis using synchrotron powder X-ray diffraction pattern of and (b) electron density and atom configuration of Fe, Cr and O in modified CF-type FeCr_2O_4 .

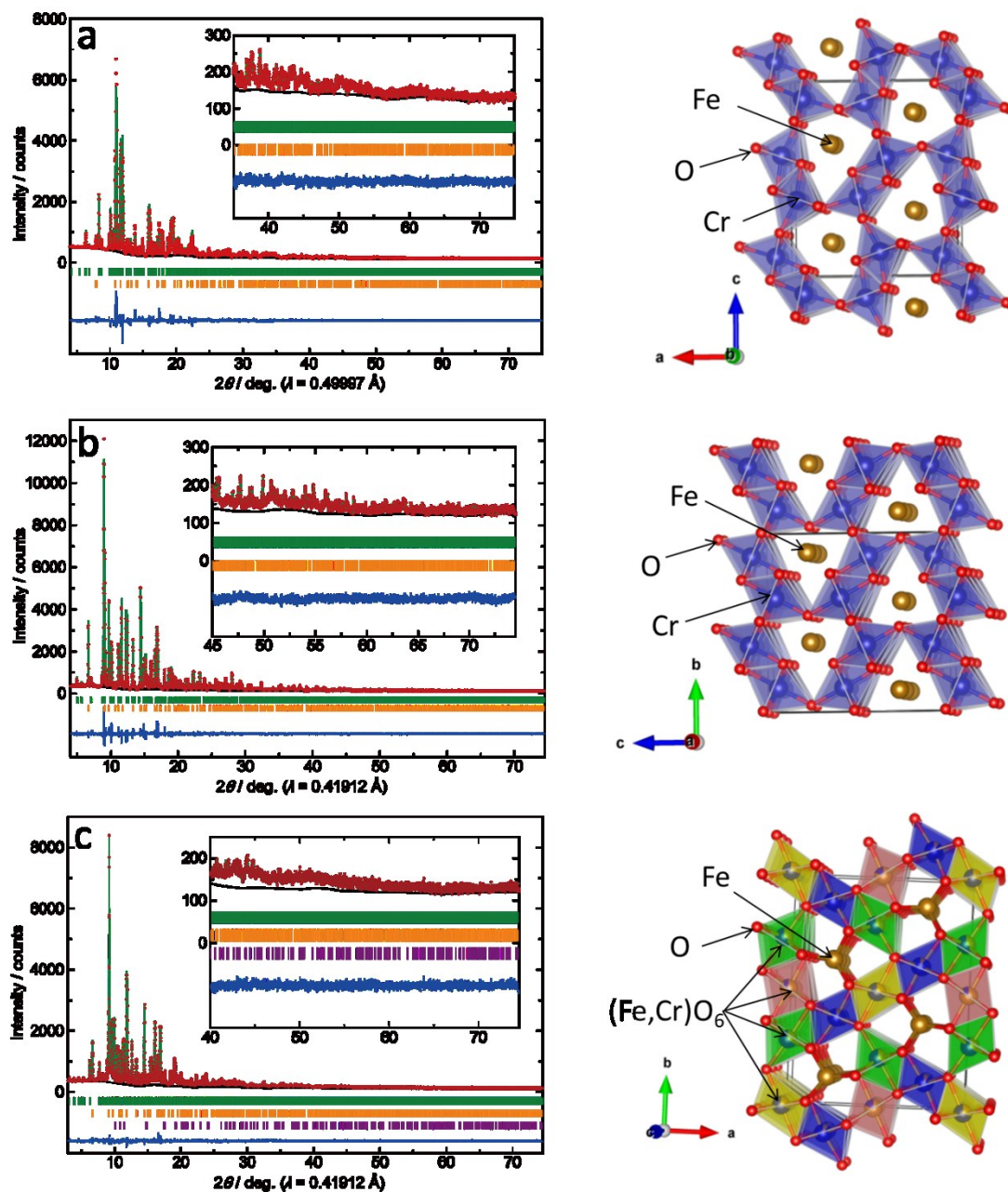


Figure 4-8. Synchrotron X-ray diffraction patterns of (a) modified CaFe_2O_4 -type FeCr_2O_4 , (b) CaTi_2O_4 -type FeCr_2O_4 and (c) modified ludwigite-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ at ambient conditions. The diffraction patterns in the whole 2θ range up to 75° were used for Rietveld refinements. Insets of (a)-(c) are the results of Rietveld refinements in the high angle regions. Data points and solid lines show the observed and the calculated profiles, respectively, and the difference between them is shown at the bottom. Bragg peak positions are marked by small ticks. These lines are for main phases, Cr_2O_3 eskolaite and Re from top to bottom. The refined crystal structure is shown with each profile.

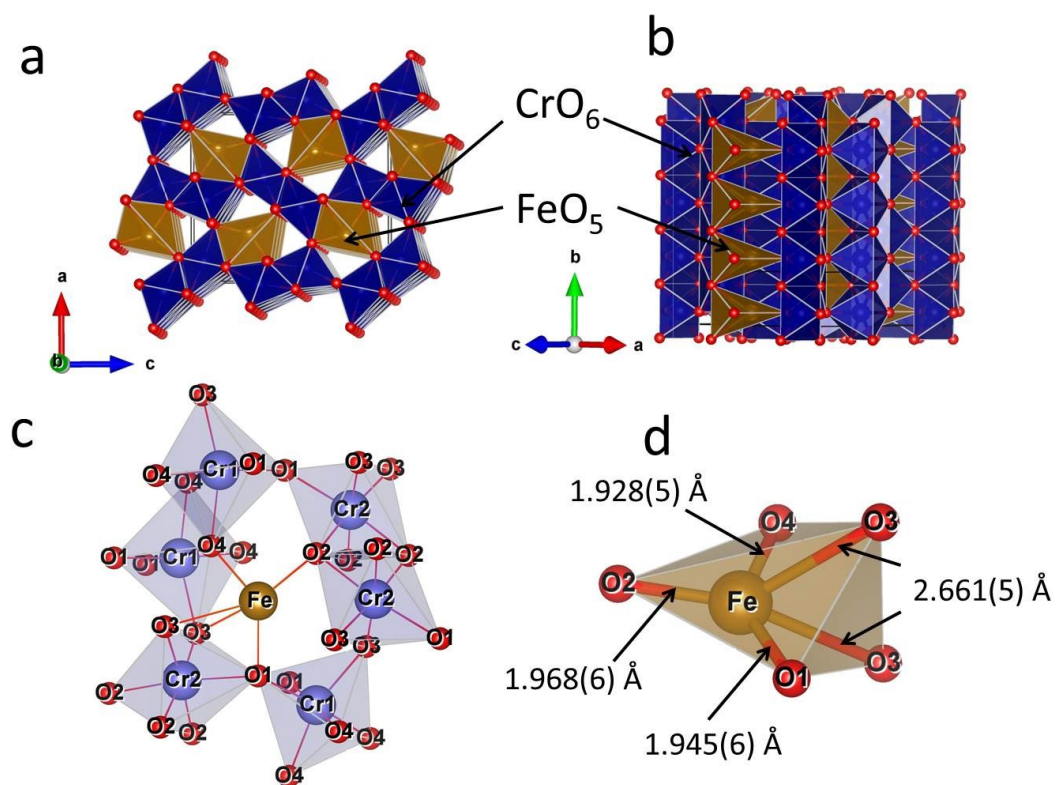


Figure 4-9. (a) and (b) Crystal structure of modified CaFe_2O_4 -type FeCr_2O_4 . (c) Coordination environments of Fe and Cr. (d) Fe-O distances in the coordination environment of Fe.

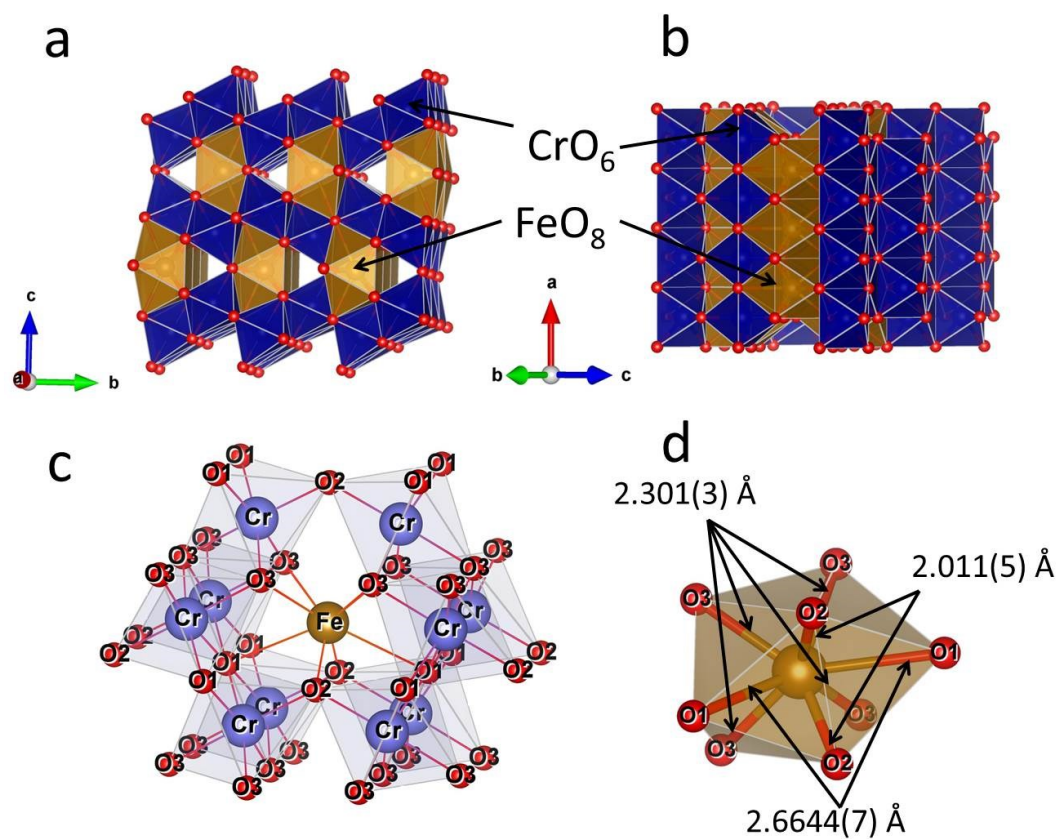


Figure 4-10. (a) and (b) Crystal structure of CaTi_2O_4 -type FeCr_2O_4 . (c) Coordination environments of Fe and Cr. (d) Fe-O distances in the coordination environment of Fe.

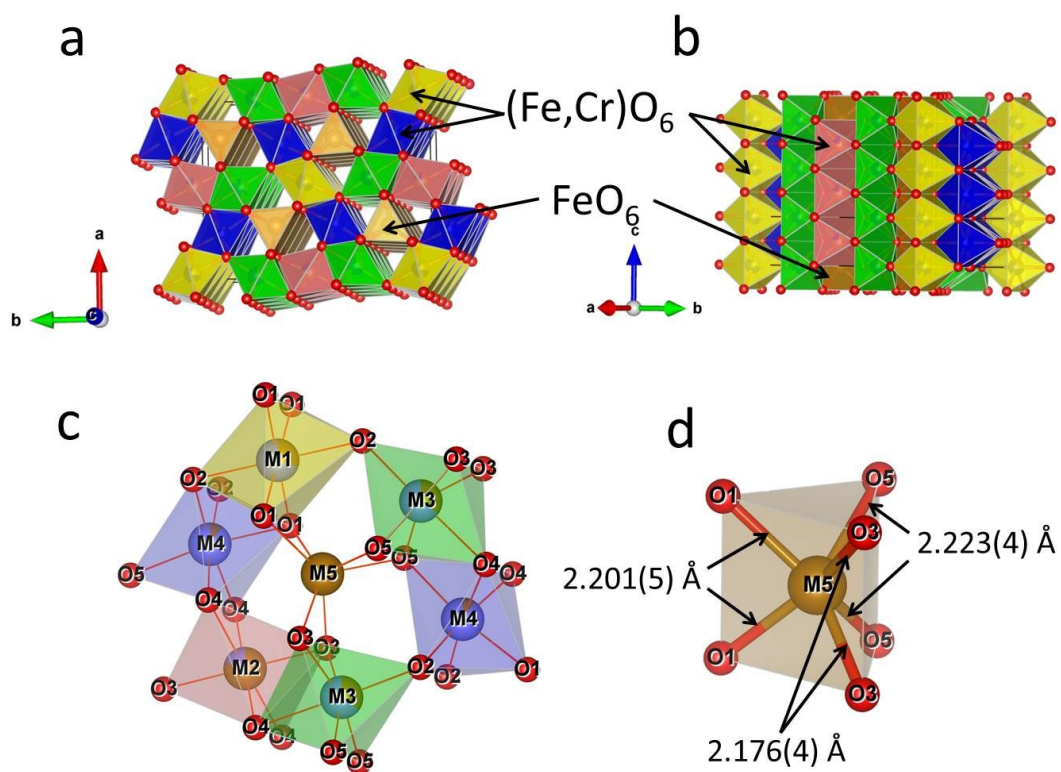


Figure 4-11. (a) and (b) Crystal structure of modified ludwigite-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$. (c) Coordination environments of Fe and Cr. See Table 3 for site occupancies of Fe and Cr in M1-M5 sites. (d) Fe-O distances in M5 site.

Table 4-3 Structure parameters of modified CaFe_2O_4 (mCF)-type FeCr_2O_4 , CaTi_2O_4 (CT)-type FeCr_2O_4 and modified ludwigite (mLd)-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Atom	Wyckoff site	g (Fe)	g (Cr)	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$
mCF-type FeCr_2O_4							
Fe	4c	1.0	0.0	0.2560(2)	0.25	0.3300(2)	1.72(4)
Cr1	4c	0.0	1.0	0.0511(2)	0.25	0.6164(2)	0.50(3)
Cr2	4c	0.0	1.0	0.0904(2)	0.25	0.0974(2)	0.42(3)
O1	4c	-	-	0.3083(6)	0.25	0.1526(6)	0.84(6)
O2	4c	-	-	0.3895(6)	0.25	0.4759(6)	0.84(6)
O3	4c	-	-	0.4481(6)	0.25	0.7160(5)	0.84(6)
O4	4c	-	-	0.0803(6)	0.25	0.4323(6)	0.84(6)
CT-type FeCr_2O_4							
Fe	4c	1.0	0.0	0	0.1128(2)	0.25	1.76(4)
Cr	8f	0.0	1.0	0	0.3686(2)	0.0714(1)	0.25(2)
O1	4b	-	-	0	0	0	0.48(10)
O2	4c	-	-	0	0.4656(6)	0.25	0.65(11)
O3	8f	-	-	0	0.2640(4)	0.6109(3)	0.60(9)
mLd-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$							
M1	2a	0.3	0.7	0	0	0	0.51(4)
M2	2d	0.8	0.2	0	0.5	0.5	0.43(4)
M3	4g	0.35	0.65	0.0221(2)	0.2824(1)	0	0.72(3)
M4	4h	0.1	0.9	0.2730(1)	0.3827(1)	0.5	0.13(3)
M5	4g	1.0	0.0	0.2432(2)	0.1306(2)	0	1.64(4)
O1	4h	-	-	0.1423(6)	0.0237(5)	0.5	0.68(4)
O2	4g	-	-	0.4115(5)	0.3510(5)	0	0.68(4)
O3	4h	-	-	0.4103(5)	0.1424(5)	0.5	0.68(4)
O4	4g	-	-	0.1373(6)	0.4296(5)	0	0.68(4)
O5	4h	-	-	0.1598(6)	0.2488(4)	0.5	0.68(4)

The reliability factors and goodness-of-fit indicator for the mCF.

$$R_{wp} = 5.910\%, S = 0.9867$$

$$\text{mCF-type } \text{FeCr}_2\text{O}_4: R_B = 2.873\%, R_F = 1.512\%$$

$$\text{Corundum-type } \text{Cr}_2\text{O}_3: R_B = 4.245\%, R_F = 2.447\%$$

The reliability factors and goodness-of-fit indicator for the CT.

$$R_{wp} = 6.380\%, S = 1.0663$$

CT-type FeCr_2O_4 : $R_B = 1.969\%$, $R_F = 2.036\%$

Corundum-type Cr_2O_3 : $R_B = 3.006\%$, $R_F = 2.773\%$

The reliability factors and goodness-of-fit indicator for the mLd.

$R_{wp} = 3.905\%$, $S = 0.6443$

mLd-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$: $R_B = 1.247\%$, $R_F = 0.935\%$

Corundum-type Cr_2O_3 : $R_B = 2.420\%$, $R_F = 2.040\%$

Re: $R_B = 0.826\%$, $R_F = 0.532\%$

Table 4-4. Interatomic distances and angles in the structures of modified CaFe_2O_4 (mCF)-type FeCr_2O_4 , CaTi_2O_4 (CT)-type FeCr_2O_4 and modified ludwigite (mLd)-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

mCF-type FeCr_2O_4		CT-type FeCr_2O_4		mLd-type $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$	
Bond length (Å)	Bond length (Å)			Bond length (Å)	
Fe–O1	1.945(6)	Fe–O1 $\times 2$	2.6644(7)	M1–O1 $\times 4$	2.021(4)
Fe–O2	1.968(6)	Fe–O2 $\times 2$	2.011(5)	M1–O2 $\times 2$	2.049(6)
Fe–O3 ⁱ $\times 2$	2.661(5)	Fe–O3 $\times 4$	2.301(3)	Average	2.030
Fe–O4	1.928(5)	Average	2.319	n_c	5.99
Average	2.233	n_c	4.87	BVS	2.64
n_c	3.01	BVS	1.97	M2–O3 $\times 2$	1.980(6)
BVS	1.85	Cr1–O1 ⁱ $\times 2$	2.0323(9)	M2–O4 $\times 4$	2.155(4)
Cr1–O1 ⁱ $\times 2$	1.991(4)	Cr1–O2	1.972(3)	Average	2.097
Cr1–O3 ⁱⁱ	2.013(6)	Cr1–O3 $\times 2$	1.955(3)	n_c	5.55
Cr1–O4 ⁱⁱⁱ $\times 2$	1.968(4)	Cr1–O3	2.038(3)	BVS	2.30
Cr1–O4	1.977(6)	Average	1.997	M3–O2	1.980(6)
Average	1.985	n_c	5.92	M3–O3 $\times 2$	2.039(4)
n_c	5.99	BVS	2.88	M3–O4	2.151(6)
BVS	2.97	Bond angles (°)		M3–O5 $\times 2$	2.013(4)
Cr2–O1	2.060(6)	Cr1 ^{iv} –O1–Cr1 ^{iv}	90.42(5)	Average	2.039
Cr2–O2 ⁱⁱ	1.981(5)	Cr1 ^v –O1 ^{vi} –Cr ^v	89.58(5)	n_c	5.85
Cr2–O2 ⁱ $\times 2$	1.973(4)	Cr1 ^{vii} –O3 ^{vi} –Cr1 ^{vii}	95.1(2)	BVS	2.61
Cr2–O3 ⁱ $\times 2$	1.975(4)	Cr1 ^{vii} –O3 ⁱ ^{vii} –Cr1 ^{viii}	98.2(1)	M4–O1	1.943(6)
Average	1.990	Cr1 ^{vii} –O2 ^{vi} –Cr1 ^{viii}	124.1(3)	M4–O2 $\times 2$	2.014(4)
n_c	5.95	O3 ^v –Cr1 ^{vi} –O1 ^{vii}	171.3(1)	M4–O4 $\times 2$	2.042(4)
BVS	2.94	O2 ^{vi} –Cr1 ^{vi} –O3 ^{viii}	178.7(2)	M4–O5	2.000(6)
Bond angles (°)				Average	2.009
Cr1 ⁱ –O1–Cr1 ⁱ	96.0(3)			n_c	5.93
Cr1 ⁱⁱⁱ –O4–Cr1 ⁱⁱⁱ	97.4(3)			BVS	2.80

Cr1 ⁱⁱⁱ –O4–Cr1	100.3(2)	M5–O1×2	2.201(5)
Cr2 ⁱ –O2–Cr2 ⁱ	97.1(2)	M5–O3×2	2.176(4)
Cr2 ⁱ –O2–Cr2 ⁱⁱ	100.0(2)	M5–O5×2	2.223(4)
Cr2 ⁱ –O3–Cr2 ⁱ	97.0(2)	Average	2.200
Cr1 ⁱ –O1–Cr2	124.0 (2)	n_c	5.98
Cr2 ⁱ –O3–Cr1 ⁱⁱ	130.4(1)	BVS	1.71
O4–Cr1–O3 ⁱⁱ	160.1(3)	Bond angles (°)	
O4 ⁱⁱⁱ –Cr1–O1 ⁱ	175.5(3)	O1–M1–O1 ⁱⁱⁱ	89.1(3)
O2 ⁱⁱ –Cr2–O1	95.2(2)	O1–M1–O2 ^{ix}	98.8(2)
O2 ⁱⁱ –Cr2–O3 ⁱ	173.4(3)	O4–M2–O4 ⁱⁱⁱ	173.4(3)
		O3 ^{ix} –M2–O4 ⁱⁱⁱ	84.2(2)
		O5 ^{vi} –M3–O3 ^{ix}	163.7(3)
		O2 ^{ix} –M3–O4	178.3(3)
		O2–M4–O4 ^{vi}	174.8(3)
		O1 ^x –M4–O5	171.0(3)
		M3 ^{ix} –O2 ^{vi} –M1 ^x	122.2(3)
		M1–O1–M1 ^{vi}	90.9(3)
		M4 ^{vi} –O2–M1	95.9(3)
		M4 ^x –O1–M1 ^{vi}	98.2(3)
		M2–O4–M2 ^{vi}	84.9(2)
		M3–O4–M2 ^{vi}	92.0(2)
		M2–O3–M3 ^{ix}	100.4(2)
		M4–O4–M2	91.98(4)
		M3 ^{ix} –O3–M3 ^{ix}	90.7(3)
		M3–O5–M3 ^{iv}	92.1(3)
		M4 ^{vi} –O4–M3	95.2(2)
		M4–O5–M3	100.7(2)
		M3 ^{ix} –O2–M4	121.5(2)
		M4–O2–M4 ^{vi}	92.8(3)
		M4–O4–M4 ^{vi}	90.3(3)

Symmetry codes: (i) 1/2–x, –y, 1/2+z. (ii) 1/2+x, y, 1/2–z. (iii) –x, –y, –z. (iv) 1/2–x, 1/2–y, –z. (v) 1/2–x, 1/2–y, 1/2+z. (vi) x, y, z. (vii) 1/2+x, 1/2+y, z. (viii) x, y, 1/2–z. (ix) 1/2+x, 1/2–y, z. (x) 1/2–x, 1/2+y, –z.

n_c : effective coordination number

BVS: bond valence sum value

4-3-2 MgCr₂O₄

4-3-2-1 高温高压相関係

Table 4-5 に MgCr₂O₄ の高温高压実験結果をまとめた。一気圧室温における出発物質と回収試料の典型的な微小領域 X 線回折パターンを Figure 4-12 に示した。出発物質の X 線回折パターンは、spinel 型 MgCr₂O₄ のピークのみであり、回収試料の X 線回折パターンは Run no. 20 を除いて出発物質と異なる。以下に示すように、2 つの新規高压相 (Run no. 3 と 11) の合成に成功した。Table 4-6 は、SEM-EDS によって決定した出発物質と新規高压相の化学組成を示している。Figure 4-13 は、28 GPa、1600°C までの MgCr₂O₄ の高温高压相関係を示す。1100-1600°C、12-15 GPa の範囲で、spinel 型 MgCr₂O₄ は、初めに新規相と corundum 型 Cr₂O₃ (eskolaite) の混合相に分解する。この相変化は、Figure 4-12 中の Run no. 20 と 11 の異なる微小領域 X 線回折パターンに示されている。SEM-EDS による組成分析から、corundum 型 Cr₂O₃ と共存する新規相の組成は、原子比で Mg : Cr = 1.99(1) : 2.00(1) であり、Mg₂Cr₂O₅ 組成であることを示している (Table 4-6) 。Mg₂Cr₂O₅ 相の粉末 X 線回折パターンは、mLd 型 Mg₂Al₂O₅ (Enomoto et al., 2009) に似ている。以下に述べるように構造精密化により、Mg₂Cr₂O₅ の基本構造は mLd 構造である。

16-18 GPa、1100-1600°C で、この混合相は MgCr₂O₄ 相へと転移し、その組成は SEM-EDS による組成分析から Mg : Cr = 1.01(1) : 1.99(1) であった。この相の微小領域 X 線回折パターンは、Figure 4-12 中の Run no. 3 に示しており、そのパターンは CaTi₂O₄ に良く似ている。以下に示すように、Rietveld 解析から MgCr₂O₄ 相は CT 型構造であることを確認した。CT 型 MgCr₂O₄ は、少なくとも 28 GPa まで安定である。Rietveld 解析から、mLd 型 Mg₂Cr₂O₅ と CT 型 MgCr₂O₄ の格子定数を決定した。格子定数から、mLd 型 Mg₂Cr₂O₅ + corundum 型 Cr₂O₃ (Belokoneva and Shcherbakova, 2003) 混合相、CT 型 MgCr₂O₄ の密度は、それぞれ 4.77(4)、4.878(1) g/cm³ と計算される。これらの結果は Table 4-8 に示している。これらのことから、spinel 型 MgCr₂O₄ の密度 (4.415(1) g/cm³) (Lenaz et al., 2004) から mLd 型 Mg₂Cr₂O₅ + corundum 型 Cr₂O₃ 混合相への密度変化は 8.0% であり、混合相から CT 型 MgCr₂O₄ の場合は 2.3% となった。

Figure 4-12 中の 15.9 GPa、1000°C の微小領域 X 線回折パターン (Run no. 13) は、spinel 型 MgCr₂O₄ と共に MgO periclase + corundum 型 Cr₂O₃ が回収されたことを示しており、13.5 GPa、1200°C の微小領域 X 線回折パターン (Run no. 20) spinel 相単相であることを示している。これは Run no. 13 中の spinel 型 MgCr₂O₄ の一部が MgO periclase + corundum 型 Cr₂O₃ へ分解したことを示している。Run no. 13 での生成物である spinel 型 MgCr₂O₄ は、比較的低い温度であるために分解反応が速度論的に抑制されたために存在していると考えられる。その為、MgO periclase + corundum 型 Cr₂O₃ は、1000°C、14-17 GPa の範囲で安定であると解釈した。この鉱物組み合わせは、mLd 型 Mg₂Cr₂O₅ + corundum 型 Cr₂O₃ 混合相へ 17 GPa、1000°C で転移する。20 GPa 以上、1000°C で、上記で示したどの相のパターンとも異なる弱

く幅の広い X 線回折パターンが得られた。これは高温高压で安定だった相が、減圧過程で弱く幅の広い X 線回折パターンを持つ新規相へ転移した可能性を示しているのかもしれない。この P-T 条件で安定な相を明らかにするために高温高压下その場観察実験など更なる研究が必要となるだろう。Fan et al. (2008)は、天然のクロムスピネルでは 26.8 GPa、628 K までに相転移はないことを報告しているが、本研究による高温高压実験はより高温で行われている。MgO periclase (Boiocchi et al. 2001) + corundum 型 Cr_2O_3 の一気圧室温での密度は、 $4.78(4) \text{ g/cm}^3$ となり、mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 の密度と誤差の範囲で一致している。しかし相転移実験から、mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 は MgO periclase + corundum 型 Cr_2O_3 より高压側で安定であり、後者は高温高压で前者よりもわずかに密度が小さいことを示している。

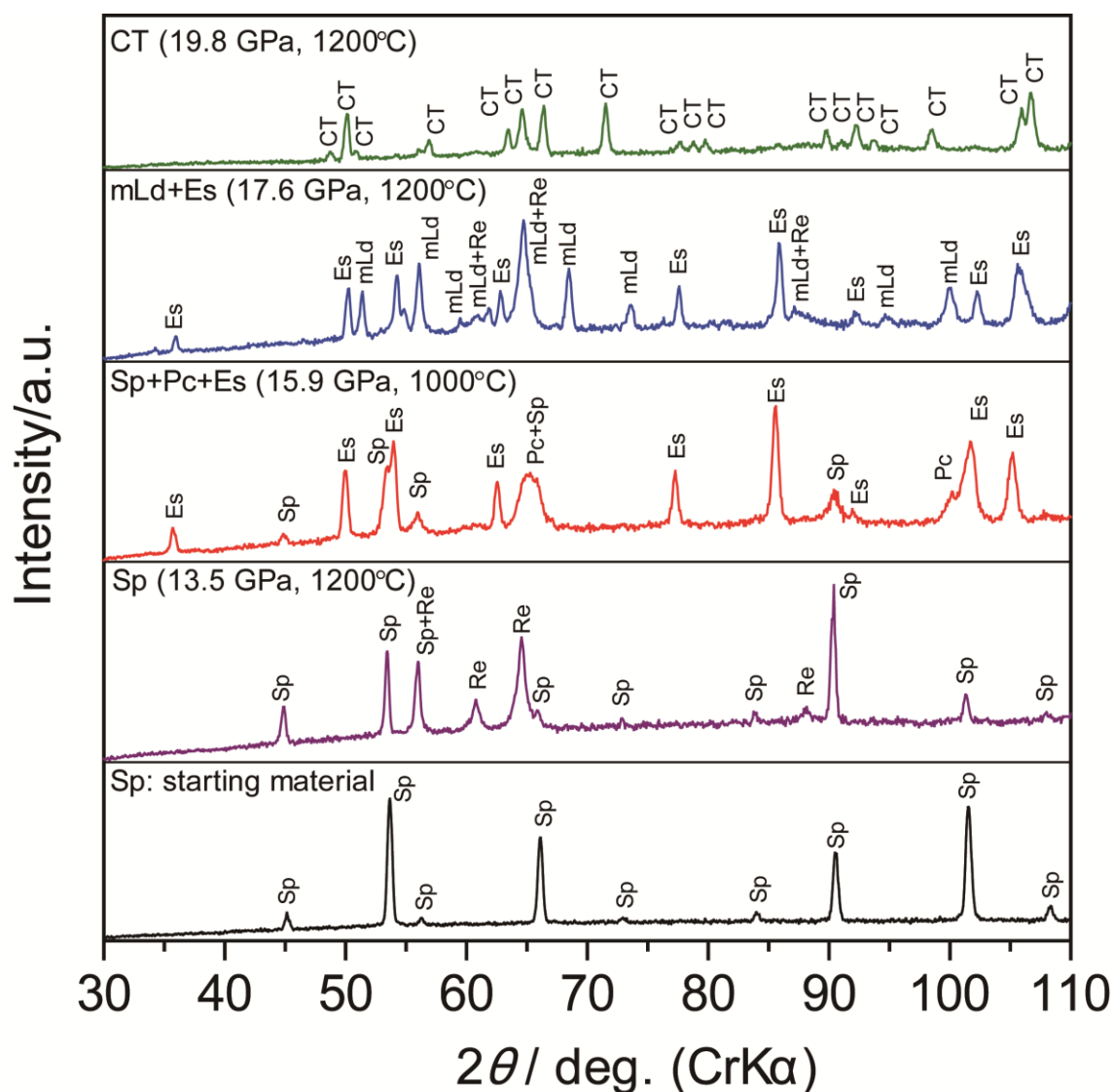


Figure 4-12. Microfocus X-ray diffraction patterns at atmospheric pressure and room temperature for the starting material and recovered samples, Run no. 20 (13.5 GPa, 1200°C), no. 13 (15.9 GPa, 1000°C), no. 11 (17.6 GPa, 1200°C) and no. 3 (19.8 GPa, 1200°C). Pressure and temperature in parentheses indicate the conditions of high-pressure experiments. Sp, spinel-type MgCr_2O_4 ; mLd, modified ludwigite-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$; Es, corundum-type Cr_2O_3 eskolaite; CT, CaTi_2O_4 -type MgCr_2O_4 ; Pc, rocksalt-type MgO periclase, Re: Re capsule.

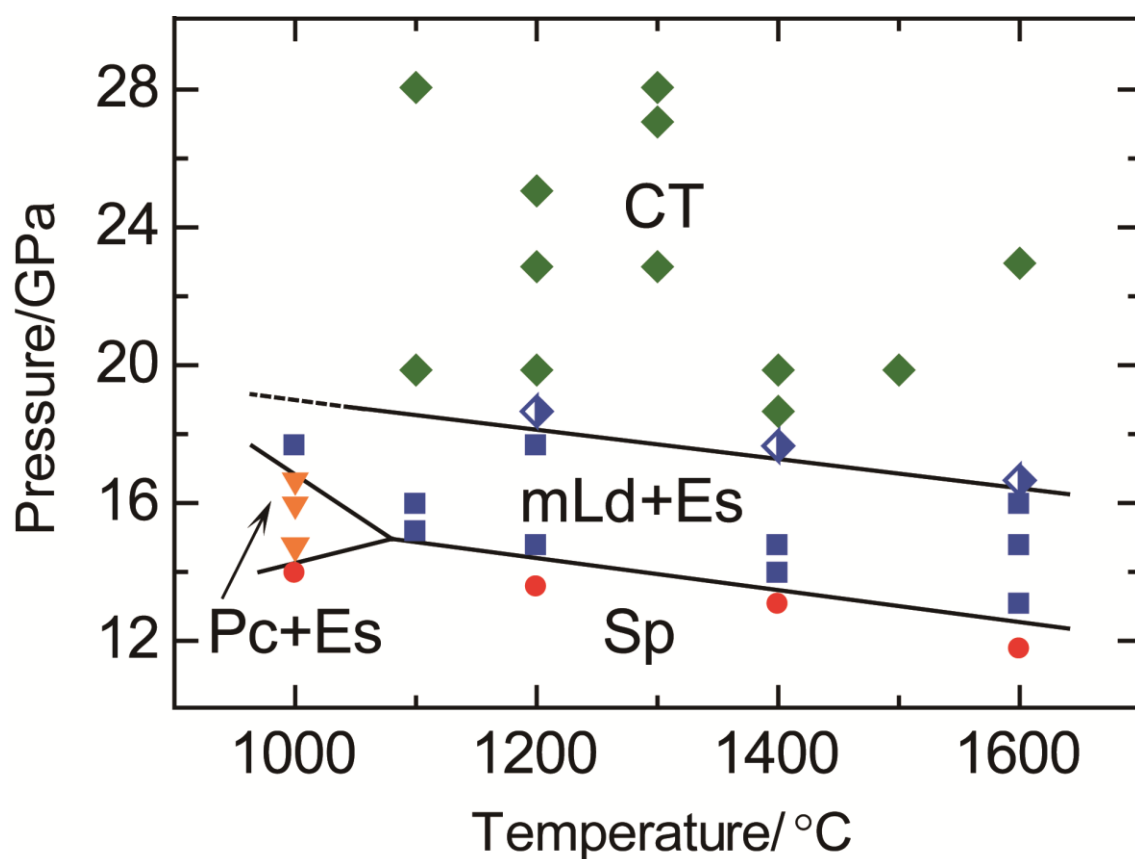


Figure 4-13. Phase diagram of MgCr_2O_4 at high pressure and high temperature. Solid circle, Sp; solid square, mLd + Es; half closed diamond, mLd + Es + CT; solid diamond, CT; solid inverse triangle, Sp + Pc + Es. Solid lines represent phase boundaries. A dashed line represents the extrapolated transition boundary of mLd + Es to CT. Sp, spinel-type MgCr_2O_4 ; mLd, modified ludwigite-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$; Es, corundum-type Cr_2O_3 eskolaite; CT, CaTi₂O₄-type MgCr_2O_4 ; Pc, rocksalt-type MgO periclase.

Table 4-5. Results of high-pressure high temperature experiments in MgCr₂O₄ by quench method.

Run no.	Pressure (GPa)	Temperature (°C)	Time (min)	^a Phases
34	13.9	1000	60	Sp
7	14.7	1000	120	Sp+Pc+Es
13	15.9	1000	120	Sp+Pc+Es
15	16.6	1000	120	Sp+Pc+Es
23	17.6	1000	120	mLd+Es
33	15.1	1100	60	mLd+Es
31	15.9	1100	120	mLd+Es
10	19.8	1100	60	CT
30	28.0	1100	120	CT
20	13.5	1200	60	Sp
19	14.7	1200	60	mLd+Es
11	17.6	1200	60	mLd+Es
22	18.6	1200	60	CT+mLd(tr)+Es
3	19.8	1200	60	CT
18	22.8	1200	60	CT
24	25.0	1200	60	CT
25	22.8	1300	60	CT
27	27.0	1300	60	CT
28	28.0	1300	60	CT
14	13.0	1400	60	Sp
5	13.9	1400	60	mLd+Es
16	14.7	1400	60	mLd+Es
17	17.6	1400	60	CT+mLd+Es
21	18.6	1400	60	CT
26	19.8	1400	60	CT
1	19.8	1500	60	CT
12	11.7	1600	60	Sp
8	13.0	1600	60	mLd+Es
4	14.7	1600	60	mLd+Es
9	15.9	1600	60	mLd+Es
6	16.6	1600	60	CT+mLd(tr)+Es
2	23.0	1600	60	CT

^aPhases in the recovered samples.

Abbreviations: Sp, spinel-type MgCr_2O_4 ; mLd, modified ludwigite-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$; Es, corundum-type Cr_2O_3 (escolaite) ; Pc, MgO periclase; CT, CaTi_2O_4 -type MgCr_2O_4 ; tr, trace.

Table 4-6. Chemical compositions of Spinel (Sp)-type MgCr_2O_4 , CaTi_2O_4 (CT)-type MgCr_2O_4 and modified ludwigite (mLd)-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

	^a Sp-type MgCr_2O_4	^b CT-type MgCr_2O_4	^b mLd-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$
MgO	20.85(28)	21.39(9)	34.75(21)
Cr_2O_3	78.35(44)	78.83(78)	65.78(40)
Total	99.20	100.22	100.52
O	4	4	5
Mg	1.00(1)	1.01(1)	1.99(1)
Cr	2.00(1)	1.99(1)	2.00(1)
C.T.	3.00(1)	3.01(1)	4.00(1)

^aStarting material

^bSamples used for synchrotron XRD measurements

Abbreviations: C.T., cation total

Table 4-7. Lattice parameters of modified CaFe_2O_4 (mCF)-type FeCr_2O_4 , CaTi_2O_4 (CT)-type MgCr_2O_4 and modified ludwigite (mLd)-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ obtained by Rietveld analyses.

Phase	CT-type MgCr_2O_4	mLd-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$
Space group	<i>Cmcm</i> (no. 63)	<i>Pbam</i> (no. 55)
<i>a</i> (Å)	2.85107(2)	9.62894(7)
<i>b</i> (Å)	9.48930(8)	12.4625(1)
<i>c</i> (Å)	9.67853(8)	2.85644(2)
<i>V</i> (Å ³)	261.849(4)	342.775(5)
<i>Z</i>	4	4
<i>V_m</i> (cm ³ /mol)	39.421(1)	51.605(1)
<i>D</i> (g/cm ³)	4.878(1)	4.507(1)

4-3-2-2 新規ポストスピネル相の結晶構造

CT 型 MgCr_2O_4 と mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の Rietveld 解析結果は、Table 4-8, 9 と Figures 4-14, 15, 16 に示した。Figures 4-14, 15, 16 で示した結晶構造は、VESTA (Momma and Izumi, 2008) によって描かれている。CT 型 MgCr_2O_4 と mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の構造パラメーターと信頼度因子 (R 値 (R_{wp} , R_e , R_B , and R_F)) は Table 4-8 に示した。CT 型 MgCr_2O_4 と mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の信頼度因子は十分に小さな値 (<5%) に収束した。CT 型 MgCr_2O_4 と mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ に関する原子間距離、結合角、有効配位数 (n_c) (Nespolo et al., 2001)、bond valence sum (BVS) (Brown and Altermatt, 1985) は、Table 4-9 に示した。 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ については、Rietveld 解析の結果に加え、透過型電子顕微鏡を用いて電子線回折パターンと高分解能 TEM 像を取得し微細構造を調べた。それらを Figure 4-17, 18, 19, 20 に示す。以下に各構造について詳細を述べる。

4-3-2-2a CaTi_2O_4 型 MgCr_2O_4

CT 型 MgCr_2O_4 の放射光粉末 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析の結果は、Table 4-8, 9 と Figure 4-14, 15 に示した。構造精密化において、CT 型 MgCr_2O_4 の等方性原子変位パラメーターは共通の値となるように制約条件を設けて精密化した。Figure 4-15 に示したように、稜共有した八面体の 4 つの二重鎖によって囲まれているトンネル中の Mg の配位数は 8 である (二面冠三角柱)。CT 型 MgCr_2O_4 を CaTi_2O_4 (Bertaut and Blum, 1956)、4-3-1-2b に示した CT 型 FeCr_2O_4 と比較した。 CrO_6 八面体の平均結合距離は 1.990 Å であり、それは Cr^{3+} (0.615 Å : 6 配位) と O^{2-} (1.40 Å) (Shannon, 1976) の有効イオン半径の合計である 2.015 Å に近い。O1-Cr1-O3 と O2-Cr1-O3 結合角は、それぞれ 172.4° と 179.8° であり、Bindi et al. (2014) によって報告された CT 型 MgCr_2O_4 の単結晶構造解析結果と良く一致している。一方で、 CaTi_2O_4 の O1-Ti1-O3 と O2-Ti1-O3 結合角は、それぞれ 171.2° と 166.2° である。その為、CT 型 MgCr_2O_4 の CrO_6 八面体サイトは、 CaTi_2O_4 の TiO_6 八面体サイトよりもより正八面体に近い。CT 型 MgCr_2O_4 と CaTi_2O_4 において、2 つの頂点共有した二重鎖の結合角 (Cr1-O2-Cr1 の 124.4° と Ti1-O2-Ti1 の 141.6°) は大きく異なる。これはトンネルサイトを占有している A カチオン (Mg^{2+} と Ca^{2+}) のイオン半径の差に依存しているのかもしれない。実際、CT 型 FeCr_2O_4 の Cr1-O2-Cr1 角度 (124.1°) は、CT 型 MgCr_2O_4 との値に近い。 MgO_8 二面冠三角柱の Mg-O 結合距離は、1.99-2.27 Å (MgO_6 三角柱) と 2.63 Å (最も長い Mg-O 結合距離) となったが、一方で、 CaTi_2O_4 の CaO_8 二面冠三角柱は 2.32-2.46 Å (CaO_6 三角柱) と 2.74 Å (最も長い Ca-O 結合距離) である。Mg の有効配位数 (n_c) (Nespolo et al., 2001) は 4.93 と計算され、 CaTi_2O_4 の Ca の値 (6.86) より小さな値となった。CT 型 MgCr_2O_4 の方がより小さな n_c 値となったのは、 Mg^{2+} と O^{2-} (1.40 Å) (Shannon, 1976) の有効イオン半径 (0.89 Å : 8 配位) の合計と比較して、かなり長い Mg-O 結合距離である為である。これは CT 型 FeCr_2O_4 の場合と同様に、トンネル中の Mg の配位数は 8 よりもむしろ 6 配位であることを示している。

4-3-2-2b $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$

(i) Rietveld 解析

Table 4-8, 9 と Figure 4-14, 16 に $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相の放射光粉末 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析結果を示した。初期構造として mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ を用いると、Table 4-8 に示すように信頼度因子は十分に収束した ($R_{\text{wp}} = 1.982\%$, $R_{\text{B}} = 3.294\%$, $R_{\text{F}} = 4.337\%$)。構造精密化において、mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の等方性原子変位パラメーターは、共通の値となるように制約条件を設けて精密化した。しかし、Figure 4-17 に示すように弱い余剰ピークが比較的低角側 ($2\theta =$ 約 $3\text{--}9^\circ$) に存在している。これは、 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相が超構造である可能性を示唆しているが、基本構造としては mLd 型構造である。より詳しい $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相の微細構造については、下記に示す。Figure 4-16 に示した mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の結晶構造は、5 つの非等価な陽イオンサイト (M1–M5) をもち、それらの内 4 つは、Mg と Cr がランダムに配置された $(\text{Mg}, \text{Cr})\text{O}_6$ 八面体であり、残り 1 つは MgO_6 三角柱である。 Cr^{3+} は高い結晶場安定化エネルギーを持ち、八面体サイトを好むため、全ての Cr^{3+} は M1-M4 サイト内にあると仮定した。M1-M4 サイトにおいて、それぞれのサイトでの平均の陽イオン–酸素距離 ($2.005\text{--}2.088 \text{ \AA}$) は、 Mg^{2+} ($0.72 \text{ \AA} : 6 \text{ 配位}$)、 Cr^{3+} ($0.615 \text{ \AA} : 6 \text{ 配位}$)、 O^{2-} (1.40 \AA) (Shannon, 1976) の有効イオン半径から計算される Mg–O、Cr–O 結合距離とはいくらか異なる。その為、M1-M4 サイト中の Mg^{2+} と Cr^{3+} の席占有率は、平均の原子間距離から決定し、その結果を Table 4-8 に示す。M5 サイトは、稜共有した八面体で構成されているジグザグ骨格中にあり、M5 サイト中の Mg^{2+} は MgO_6 三角柱を形成するために 6 つの酸素に囲まれている。 MgO_6 三角柱 (M5 サイト) の Mg–O 平均結合距離は 2.141 \AA であり、 Mg^{2+} ($0.72 \text{ \AA} : 6 \text{ 配位}$) と O^{2-} (1.40 \AA) (Shannon, 1976) の有効イオン半径の合計の値 (2.12 \AA) に近い。これらの結果は、 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相の基本構造は mLd 構造であることを示している。以上の特徴は、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ と似ている。

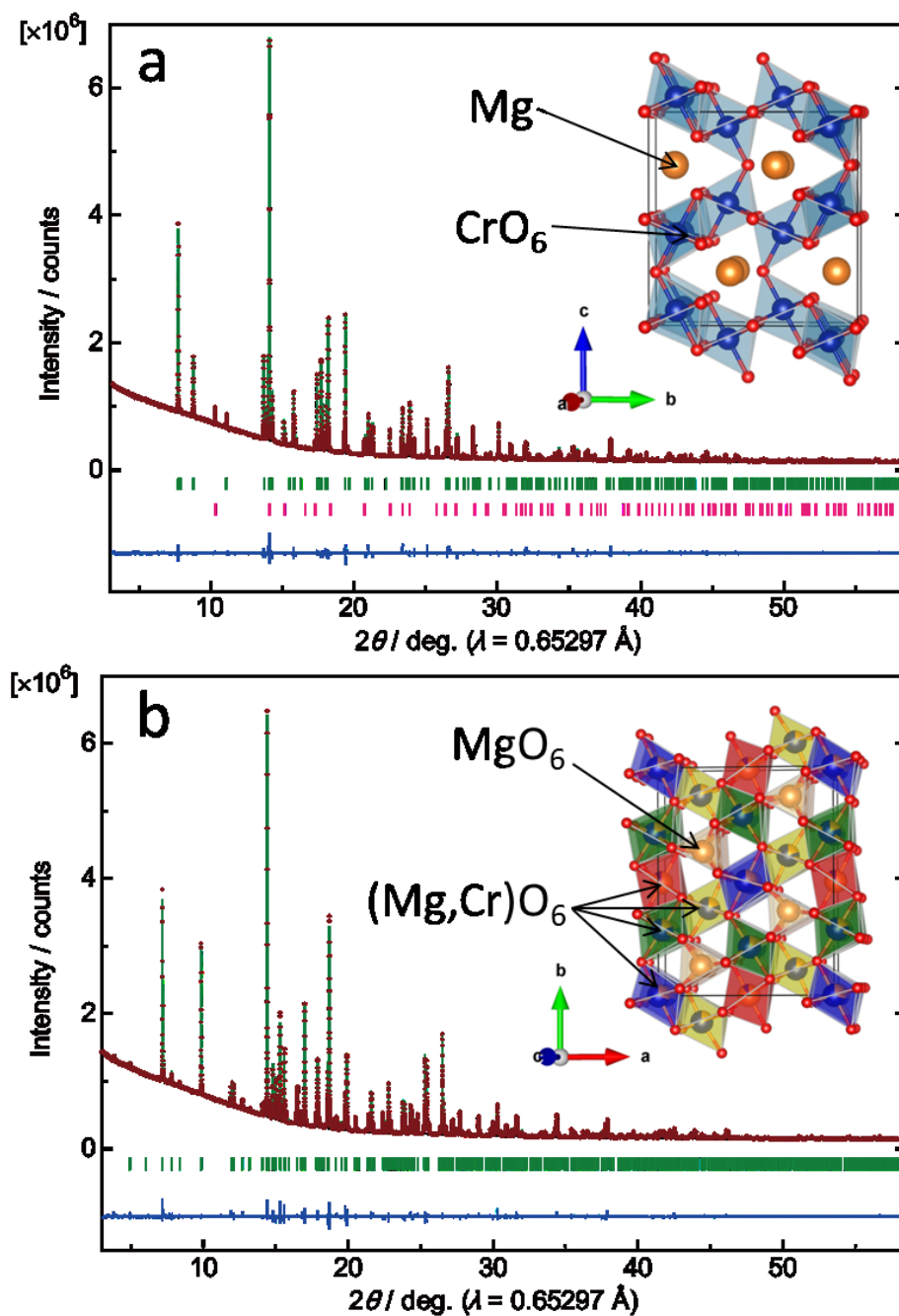


Figure 4-14. Rietveld refinements of CaTi₂O₄-type MgCr₂O₄ (a) and modified ludwigite-type Mg₂Cr₂O₅ (b). These X-ray diffraction patterns were measured at atmospheric pressure and room temperature. Data points and solid lines show the observed and the calculated profiles, respectively, and the residual curves between them are shown at the bottom. Bragg peak positions are indicated by small ticks. The upper and lower ticks in Figure 3(a) are for CT-type MgCr₂O₄ and corundum-type Cr₂O₃ (eskolaite), respectively. The ticks in Figure 3(b) are for mLd-type Mg₂Cr₂O₅. The refined crystal structure is shown in each profile.

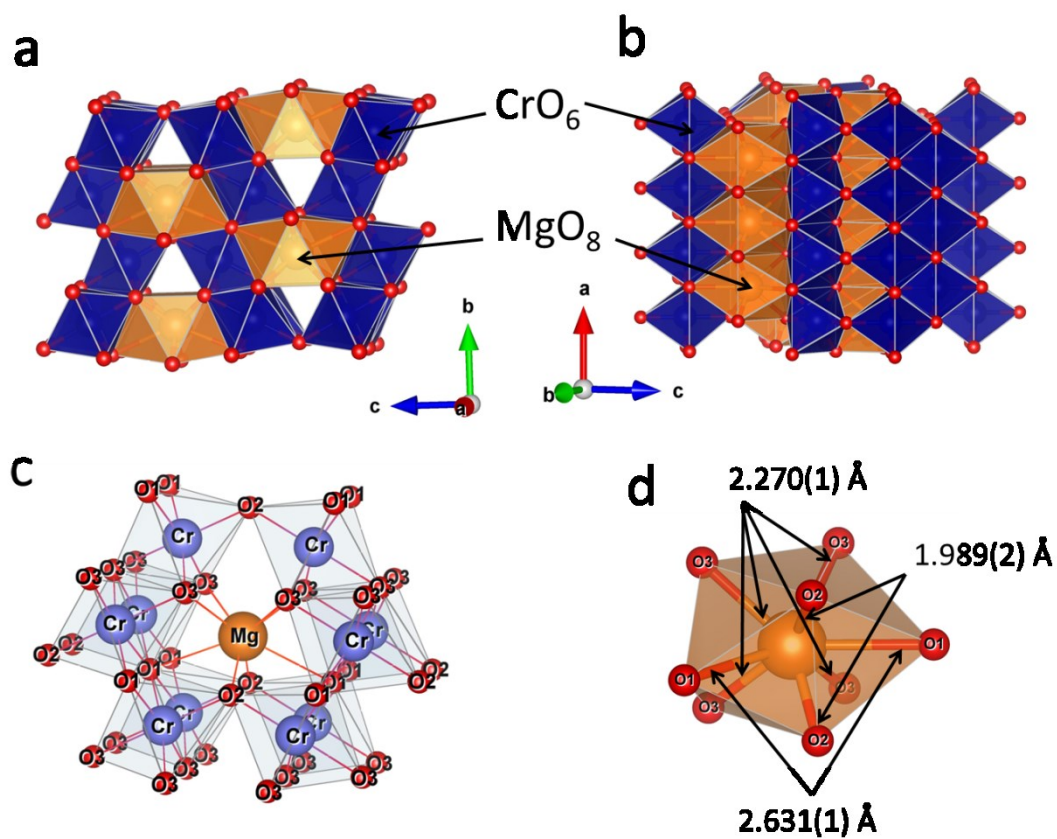


Figure 4-15. (a) and (b) Crystal structure of CaTi_2O_4 -type MgCr_2O_4 in b - c and a - c planes, respectively. (c) Coordination environments of Mg and Cr. (d) Mg-O distances and coordination environment of Mg.

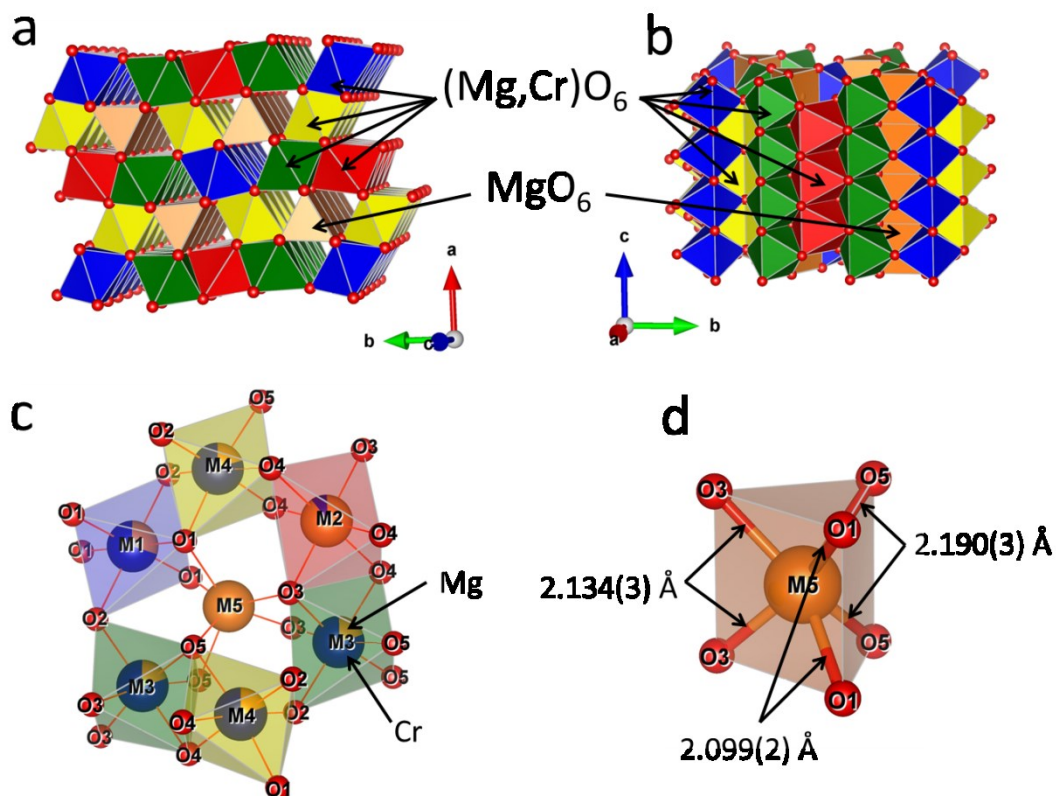


Figure 4-16. (a) and (b) Crystal structure of modified ludwigite-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ in a - b and b - c planes, respectively. (c) Coordination environments for Mg and Cr in M1-M5 sites. Occupancies of Mg and Cr in each site of M1-M4 are shown with the areas in each circle. (d) Mg-O distances and coordination environment of Mg in M5 site.

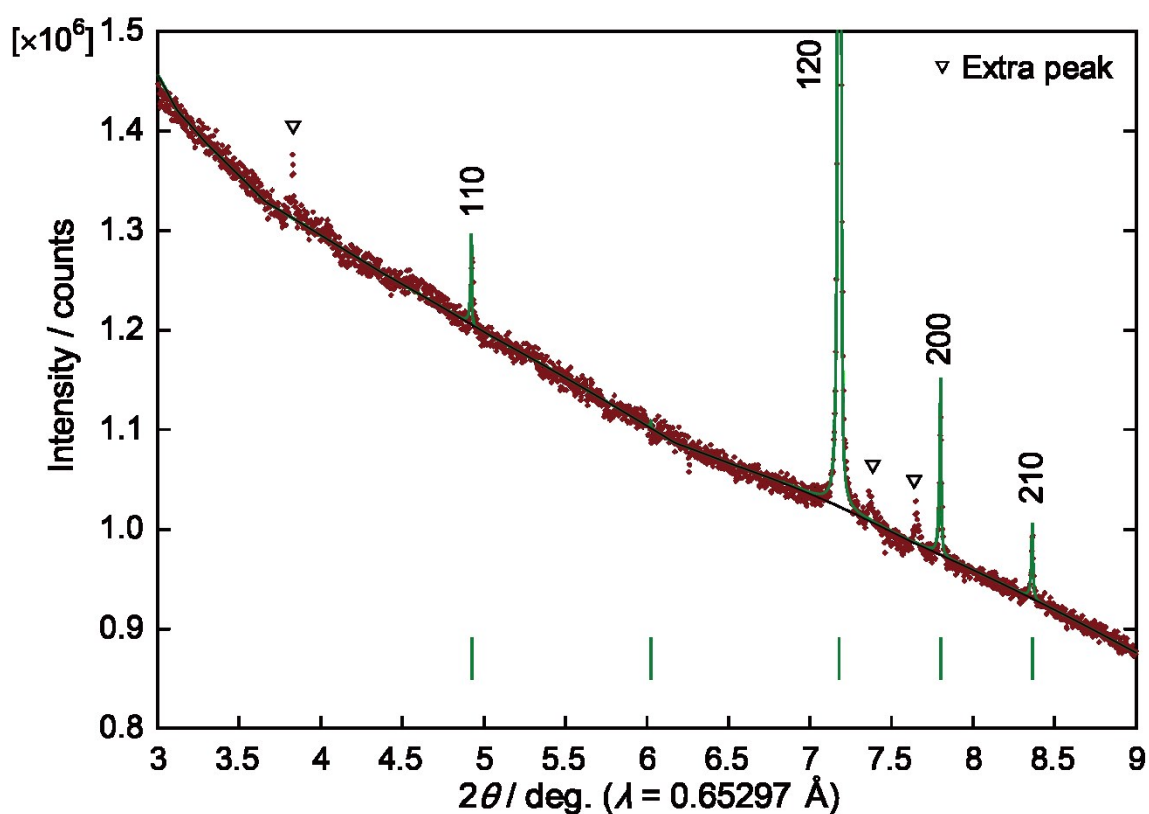


Figure 4-17. Enlarged view of low angle side of Rietveld analysis of $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$. Inverted triangles represent different diffraction peaks from those of mLD-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$. Data points and solid lines show the observed and the calculated profiles, respectively. Bragg peak positions of $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ are indicated by small ticks. The numbers above peaks are diffraction indexes of mLD-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Table 4-8. Structure parameters of CaTi_2O_4 (CT)-type MgCr_2O_4 and modified ludwigite (mLD)-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Atom	W.S.	g (Mg)	g (Cr)	x	y	z	$U_{iso} (\text{\AA}^2)$
CT-type MgCr_2O_4							
Mg	$4c$	1.0	0.0	0	0.1090(2)	0.25	0.0148(4)
Cr	$8f$	0.0	1.0	0	0.3670(1)	0.0707(1)	0.0076(1)
O1	$4b$	-	-	0	0	0	0.0033(2)
O2	$4c$	-	-	0	0.4629(3)	0.25	0.0033(2)
O3	$8f$	-	-	0	0.2676(2)	0.6134(1)	0.0033(2)
mLD-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$							
M1	$2a$	0.3	0.7	0	0	0	0.0067(3)
M2	$2d$	0.9	0.1	0	0.5	0.5	0.0140(5)
M3	$4g$	0.2	0.8	0.0202(1)	0.2883(1)	0	0.0110(2)
M4	$4h$	0.2	0.8	0.2717(1)	0.3843(1)	0.5	0.0072(2)

M5	4g	1.0	0.0	0.2431(1)	0.1310(1)	0	0.0169(4)
O1	4h	-	-	0.1413(2)	0.0310(2)	0.5	0.0067(2)
O2	4g	-	-	0.4049(2)	0.3514(2)	0	0.0050(2)
O3	4h	-	-	0.4019(5)	0.1440(2)	0.5	0.0050(2)
O4	4g	-	-	0.1335(3)	0.4287(2)	0	0.0050(2)
O5	4h	-	-	0.1578(3)	0.2468(2)	0.5	0.0050(2)

The reliability indexes for the CT-type MgCr_2O_4 .

$R_{\text{wp}} = 2.218\%$, $R_e = 0.170\%$

CT-type MgCr_2O_4 : $R_B = 2.777\%$, $R_F = 1.598\%$

Corundum-type Cr_2O_3 : $R_B = 5.980\%$, $R_F = 2.932\%$

The reliability indexes for the mLd-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

$R_{\text{wp}} = 1.982\%$, $R_e = 0.163\%$

mLd-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$: $R_B = 3.294\%$, $R_F = 4.337\%$

$g(\text{M})$: site occupancy of M.

W.S.: Wyckoff site.

Table 4-9. Interatomic distances and angles in the structures of CaTi_2O_4 (CT)-type MgCr_2O_4 and modified ludwigite (mLd)-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

CT-type MgCr_2O_4					
Bond length (Å)			Bond angles (°)		
$\text{Mg}-\text{O}^{\text{i}} \times 2$	1.989(2)	$\text{Cr}-\text{O}^{\text{iii}} \times 2$	1.958(1)	$\text{O}^{\text{vi}}-\text{Cr}^{\text{i}}-\text{O}^{\text{iii}}$	172.4(1)
$\text{Mg}-\text{O}^{\text{ii}} \times 4$	2.270(1)	$\text{Cr}-\text{O}^{\text{ii}}$	1.960(1)	$\text{O}^{\text{ii}}-\text{Cr}^{\text{i}}-\text{O}^{\text{iv}}$	179.8(1)
$\text{Mg}-\text{O}^{\text{i}} \times 2$	2.631(1)	$\text{Cr}-\text{O}^{\text{iv}}$	2.016(2)	$\text{Cr}^{\text{vii}}-\text{O}^{\text{i}}-\text{Cr}^{\text{viii}}$	89.58(4)
Average	2.290	$\text{Cr}-\text{O}^{\text{v}} \times 2$	2.023(1)	$\text{Cr}^{\text{vii}}-\text{O}^{\text{vi}}-\text{C}^{\text{vi}}$	90.42(4)
n_c	4.93	Average	1.990	$\text{Cr}^{\text{i}}-\text{O}^{\text{ii}}-\text{Cr}^{\text{iv}}$	124.7(1)
BVS	1.90	n_c	5.95	$\text{Cr}^{\text{ix}}-\text{O}^{\text{iii}}-\text{Cr}^{\text{x}}$	93.44(10)
		BVS	2.94	$\text{Cr}^{\text{ix}}-\text{O}^{\text{iii}}-\text{Cr}^{\text{iv}}$	96.81(9)

mLd-type $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$

Bond length (Å)					
M1 site		M2 site		M3 site	
$\text{M1}-\text{O}^{\text{i}} \times 4$	2.010(2)	$\text{M2}-\text{O}^{\text{x}} \times 2$	2.028(3)	$\text{M3}-\text{O}^{\text{x}} \times 2$	2.012(2)
$\text{M1}-\text{O}^{\text{x}} \times 2$	2.066(3)	$\text{M2}-\text{O}^{\text{iv}} \times 4$	2.117(2)	$\text{M3}-\text{O}^{\text{iii}} \times 2$	2.016(2)
Average	2.029	Average	2.088	$\text{M3}-\text{O}^{\text{iv}}$	2.062(3)
n_c	5.97	n_c	5.91	$\text{M3}-\text{O}^{\text{x}}$	2.064(3)
BVS	2.43	BVS	2.07	Average	2.030

			n_c	5.97
			BVS	2.42
M4 site		M5 site		
M4–O1 \times 2	1.963(2)	M5–O1 \times 2	2.099(2)	
M4–O2 ^{xi}	2.011(3)	M5–O3 \times 2	2.134(3)	
M4–O4 \times 2	2.029(2)	M5–O5 \times 2	2.190(3)	
M4–O5	2.035(3)	Average	2.141	
Average	2.005	n_c	5.93	
n_c	5.95	BVS	1.80	
BVS	2.59			

Bond angles (°)

O1–M1–O1 ^{vii}	90.6(1)	M3 ^{ix} –O2 ^{vi} –M1 ^{xii}	121.2(2)
M3 ^{ix} –O3–M3 ^{xv}	90.5 (1)	O1–M1–O2 ^x	97.32(7)
M1–O1–M1 ^{xii}	90.6(1)	M3–O5–M3 ^{xii}	90.2(2)
O4–M2–O4 ^{xii}	84.85(8)	M4–O2–M1 ^{xiii}	95.85(3)
M4 ^{vii} –O4–M3	96.64(5)	O3 ^x –M2–O4 ^{xii}	84.92(8)
M1 ^{xii} –O1–M4 ^{xiv}	96.15(5)	M3 ^{xii} –O5–M4	97.95(5)
O3 ^x –M3–O5 ^{vii}	169.29(9)	M2–O4–M2 ^{vii}	84.9(1)
M4 ^{vii} –O2–M3 ^{ix}	121.85(4)	O4–M3–O2 ^x	179.4(2)
M3–O4–M2 ^{vii}	92.0(1)	M4–O2–M4 ^{vii}	93.4(1)
O2–M4–O4 ^{xii}	176.12(1)	M3 ^{xv} –O3–M2 ^{ix}	96.2(1)
M4–O4–M4 ^{vii}	89.5(1)	O1 ^{xi} –M4–O5	172.0(2)
M4 ^{vii} –O4–M2 ^{vii}	92.16(3)		

Symmetry codes: (i) $1/2+x, y-1/2, z$. (ii) $-1/2-x, 1/2-y, 1-z$. (iii) $1/2-x, 1/2-y, z-1/2$. (iv) $x, y, 1/2-z$. (v) $1/2+x, 1/2+y, z$. (vi) $x-1/2, 1/2+y, z$. (vii) $1/2-x, 1/2-y, -z$. (viii) $-x-1/2, 1/2-y, -z$. (ix) $1/2-x, 1/2-y, 1/2+z$. (x) $-x-1/2, 1/2-y, 1/2+z$. (xi) $1/2+x, 1/2+y, 1/2-z$. (xii) $x, y, z+1$. (xiii) $-x, -y, 1/2+z$. (xiv) $1/2+x, y-1/2, 1/2-z$. (xv) $1/2-x, 1/2-y, 3/2+z$.

n_c : effective coordination number

BVS: bond valence sum value

(ii) 透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察

(i)で示したように、粉末 X 線回折パターンには mLd 型構造では説明できないピークが存在している。そこで超格子構造の可能性など、より詳細な結晶構造を調べるため、 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相の TEM による観察を行った。Figure 4-18 に $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相の(a) $h0l$ 、(b) $0kl$ 、(c) $hk0$ 面の制限視野電子線回折 (SAED) パターンを示す。図中の指数は a 軸が mLd 型構造の 2 倍としたときのものであり、Figure 4-18 (a)の $h0l$ 面、(c)の $hk0$ 面において、 $h00$ スポット間 ($h = 2n$ のスポット間) の d 値は mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ の a 軸の長さに対応している。 $h00$ ($h = 2n + 1$) のスポットに注目すると、スポットはかなり弱く、分裂しているように見える。Figure 4-18 (d)に $hk0$ 面の拡大図を示した。 $h00$ スポット間のスポットはおおまかに $[1-10]$ 方向に分裂している。 $h0l$ 、 $0kl$ 面においてはこのような分裂したスポットは観測できなかった。これはこの分裂したスポットが、 $hk0$ 面上に分布していることを示している。この分裂スポットを超格子スポットであると考え、Figure 4-18 は、mLd 構造に対して $2 \times a$ 、 b 、 c という格子定数であると考えて指数付けしている。このような分裂したスポットは、CuMn、CuAu、Fe-Nd-B など合金 (e.g. Watanabe, 1960; Watanabe and Takashima, 1975; Konno et al. 2006) で比較的多く報告され、酸化物でも $\text{Th}_{0.25}\square_{0.75}\text{NbO}_3$ (\square : 欠陥) などペロブスカイト化合物 (e.g. Chakhmouradian et al. 2000) で報告がある。このようなスポットの分裂が起こる原因は、何らかの要因で相内での部分的な相転移が起こり格子の配列に「ずれ」が生じ、反位相境界 (Anti-phase boundary: APB) が生成し、更にこの APB が規則的に配列することに起因している。APB とは、ずれた領域とずれのない領域との境界間の原子同士がお互いに区別できる場合 (超格子の場合)、境界を挟んで各領域の原子の位置関係が半周期ずれている境界を言う。APB は通常相内で不規則に生成されるが、上記に示した電子線回折パターンが分裂するような物質では規則的に並んでいる。これは単位格子がある一定個数集まりユニットを形成し、そのユニットが規則的に配列することで起こる。このような反位相境界の規則配列を以後長距離規則 (LRO) 構造と呼ぶ。この規則的な配列の方向はスポットの分裂方向と関係がある。本研究による電子線回折パターン ($hk0$ 面) から、スポットの分裂は $[110]$ 方向となっているため、この方向に関係した規則的な反位相境界のずれがあると考えられる。

Figure 4-19 に $hk0$ 面の電子線回折パターンを取得した粒子の一部の高分解電子顕微鏡像 (HRTEM 像) を示す。Figure 4-19 (a)は HRTEM 像を測定した粒子であり、丸で囲んだ領域を観察した。Figure 4-19 (b)は、HRTEM 像を結像した際に、寄与した逆格子点を示している。対物絞りによって小さい d 値の反射はできるだけ取り除いたが、格子が大きいために逆格子点の間隔が狭くなり、使用した TEM に設置してある対物絞りでは分裂したスポットのみからの格子縞を得ることはできなかった。Figure 4-19 (c)は、その HRTEM 像である。この格子縞は Figure 4-19 (b)の逆格子点からのものであるので、格子縞の間隔は、図に示しているように最小で mLd 型構造の a 、 b 軸の長さである。この像内の干涉縞の間隔は領域によって異なる。干涉縞の間隔は 2 種類あり、1 つは mLd 型構造の a 、 b 軸の長さに等しく、もう一

つは a 軸のみ mLd 型構造の 2 倍となっている。Figure 4-19 (c)の中に、それぞれの構造の単位格子を示している（図中の白い四角）。これらはそれぞれの間隔の干渉縞ごとに小さなドメインを形成している（以後前者を mLd 型構造ドメイン、後者を超格子構造ドメインと呼ぶ）。mLd 構造ドメインは、Figure 4-19 (c)の左下に観察することができた。このドメインでは mLd 型構造の単位格子が a 軸、 b 軸方向に整列している。超格子構造ドメインは Figure 4-19 (c)内で 2 つ存在している（上部と下部）。Figure 4-20 (c)に超格子構造ドメインについて詳細を示した。これらのドメイン内の単位格子の並び方は、4 つの単位格子で 1 つのユニットとなっており、そのユニットが規則的に配列している（図中の黄色い四角）。この領域が上記で示した LRO 構造にあたる。配列のタイプは上部と下部で異なる（以後上部ドメインは Type-I、下部ドメインは Type-II と呼ぶ）。Figure 4-20 (a), (b)にそれぞれ超格子構造（Type-I の領域）、mLd 型構造ドメインを用いて得られた高速フーリエ変換（FFT）像を示す。超格子構造ドメインから得られた FFT 像からは分裂したスポットが観測されるが、mLd 型構造ドメインからはそのようなスポットはなく、mLd 型構造由来のスポットのみとなっている。このように FFT 像からもスポットの分裂は、超格子構造ドメインからの回折により得られることがわかる。以下に各タイプの配列について説明し、観察された分裂スポットの出現を説明するために X 線回折理論を用いて回折強度を計算し、観測した分裂スポットの指数を計算値から得られる指数と定量的に比較した。

Type-I は、Figure 4-20 (c)に示した A のユニットが b 軸方向に 4 つ繰り返す構造が真の単位格子であり、その単位格子が a 軸方向に $-(3/2)a$ 、 b 軸に近い方向に $-a/2 + 4b$ のベクトルで繰り返している。その為、この領域の反位相境界は図中の破線で示したような階段状になる。そこで、それぞれの方向の繰り返しの数を L 、 M とすると、この LRO 構造の結晶構造因子 $G(h,k,l)$ は A のユニットの結晶構造因子を F^I とすれば、 F^I に掛かる部分の位相部分を省略すると以下ようになる。

$$G(h,k,l) = F^I \times \left(\frac{\sin \pi 4k}{\sin \pi k} \right) \times \left\{ \frac{\sin \pi L \left(\frac{3}{2} \right) h}{\sin \pi \left(\frac{3}{2} \right) h} \right\} \times \left\{ \frac{\sin \pi M \left(-\frac{h}{2} + 4k \right)}{\sin \pi \left(-\frac{h}{2} + 4k \right)} \right\} \dots (1)$$

従って、この LRO 構造の回折強度 $I(h,k,l)$ は以下ようになる。

$$I(h,k,l) \propto |F^I|^2 \times \left(\frac{\sin \pi 4k}{\sin \pi k} \right)^2 \times \left\{ \frac{\sin \pi L \left(\frac{3}{2} \right) h}{\sin \pi \left(\frac{3}{2} \right) h} \right\}^2 \times \left\{ \frac{\sin \pi M \left(-\frac{h}{2} + 4k \right)}{\sin \pi \left(-\frac{h}{2} + 4k \right)} \right\}^2 \dots (2)$$

Figure 4-21 に Type-I の計算回折パターンを示した。分裂したスポット強度の極大値の指数は、 $h = 1 \pm 0.34$ 、 $k = \pm 0.08$ であった。

Type-II は、Figure 4-20 (c)に示した B のユニットが b 軸方向に 4 つ繰り返す構造が真の単位格子であり、 a 、 b 軸の中間方向に $a + 2b$ 、 b 軸の方向に $8b$ のベクトルで繰り返している。その為、反位相境界は図の破線で示したようになる。そこでそれぞれの方向の繰り返しの数を L 、 M とすると、B のユニットの結晶構造因子を F^{II} として、LRO 構造の結晶構造因子 $G(h,k,l)$ は、以下ようになる。

$$\begin{aligned} G(h,k,l) &= F^{\text{II}} \left[1 + e^{2\pi i \left(-\frac{h}{2} + 4k \right)} \right] \times \left(\frac{\sin \pi 4k}{\sin \pi k} \right) \times \left\{ \frac{\sin \pi L(h + 2k)}{\sin \pi (h + 2k)} \right\} \times \left\{ \frac{\sin \pi 8Mk}{\sin \pi 8k} \right\} \\ &= 2F^{\text{II}} e^{\pi i \left(-\frac{h}{2} + 4k \right)} \cos \pi \left(-\frac{h}{2} + 4k \right) \times \left(\frac{\sin \pi 4k}{\sin \pi k} \right) \times \left\{ \frac{\sin \pi L(h + 2k)}{\sin \pi (h + 2k)} \right\} \\ &\quad \times \left\{ \frac{\sin \pi 8Mk}{\sin \pi 8k} \right\} \cdots (3) \end{aligned}$$

従って、この LRO 構造の回折強度 $I(h,k,l)$ は以下ようになる。

$$\begin{aligned} I(h,k,l) &\propto |F^{\text{II}}|^2 \times \cos^2 \pi \left(-\frac{h}{2} + 4k \right) \times \left(\frac{\sin \pi 4k}{\sin \pi k} \right)^2 \times \left\{ \frac{\sin \pi L(h + 2k)}{\sin \pi (h + 2k)} \right\}^2 \\ &\quad \times \left\{ \frac{\sin \pi 8Mk}{\sin \pi 8k} \right\}^2 \cdots (4) \end{aligned}$$

Figure 4-22 に Type-II の計算回折パターンを示した。分裂したスポット強度の極大値の指数は、 $h = 1 \pm 0.24$ 、 $k = \pm 0.12$ であった。

Figure 4-18 (d)から実測のスポット指数を見積もると、約 $h = 1 \pm 0.23$ 、約 $k = \pm 0.10$ であり、Type-II の値とほぼ同じとなった。以上のことから、Figure 18 (c)の電子線回折パターンは Type-II の LRO 構造で説明できると考えられる。本研究で取得した Figure 18 (c)の電子線回折パターンは、HRTEM 像を撮った領域ではなく、同じ粒子内の他の領域から得られたものである。両者の測定領域を揃えなかったのは、HRTEM 像を撮った領域が比較的試料が薄く、HRTEM 像を撮るのに適した領域であったことと、HRTEM 像を撮った領域が他の結晶面を向いた隣の粒子と隣接しており、良質な電子線回折パターンを取得することができなかった為である。本研究で直接 HRTEM 像と電子線回折パターンを対応させることはできなかったが、少なくとも電子線回折パターンを取得した領域は Type-II のドメインが支配的な領域であったことを示している。Figure 18 (c)のような面を向いた他の粒子を調べると、どの粒子にも分裂したスポットが観測された。Figure 4-23 に観測値と Type-I、Type-II のモデルにおける値をプロットした。本研究で計算により求めた値は、観測値の分布の範囲内に収まっている。このことから、Type-I、Type-II のモデルは少なくとも観測値を説明する妥当なモデル

ルの一つであると考えられる。しかし、分裂したスポットの実測の指数をそれぞれ見積もったところ、 $h = 1 \pm 0.15\text{-}0.38$ 、 $k = \pm 0.08\text{-}0.12$ とわずかに指数が異なる様々なスポットが観測された。電子線回折パターンを取得する際、制限視野絞りにより限定した領域に電子線を照射しているが、その絞りのサイズは直径 280 nm 程度であり、それに対して超格子ドメインの大きさは約 30 nm × 30 nm 程度である。このことから、本研究で分裂スポットのばらつきが生じたのは、Type-I、Type-II どちらも含んだ領域の平均的な電子線回折パターンであるのかもしれない。また、 h の指数が、本研究で考案したモデルによって計算した指数より低い値も観測されていることから、他の LRO 構造を持つ領域も存在するのかもしれない。

本研究で発見した LRO 構造を持つ相は、過去に報告された合金やペロブスカイト型酸化物の分裂スポットの軸方向からのずれ角（約 0-7°）に比べ、大きい（約 45°）ことが特徴的である。このような LRO 構造を持つ相が生成する原因は良くわかっていないが、安定相からの何らかの構造相転移が起こる必要がある。本研究で扱った物質は、高压実験により合成した高温高压下で安定である物質である為、急冷から減圧にかけて準安定相転移が起きたために生じたと考えられる。この物質以外にも mLd 型構造を持つ物質として、本研究で構造決定した $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ や $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (Enomoto et al. 2009) がある。これらの物質でも同様の微細構造を持つ可能性があり、今後調べていく必要があるだろう。

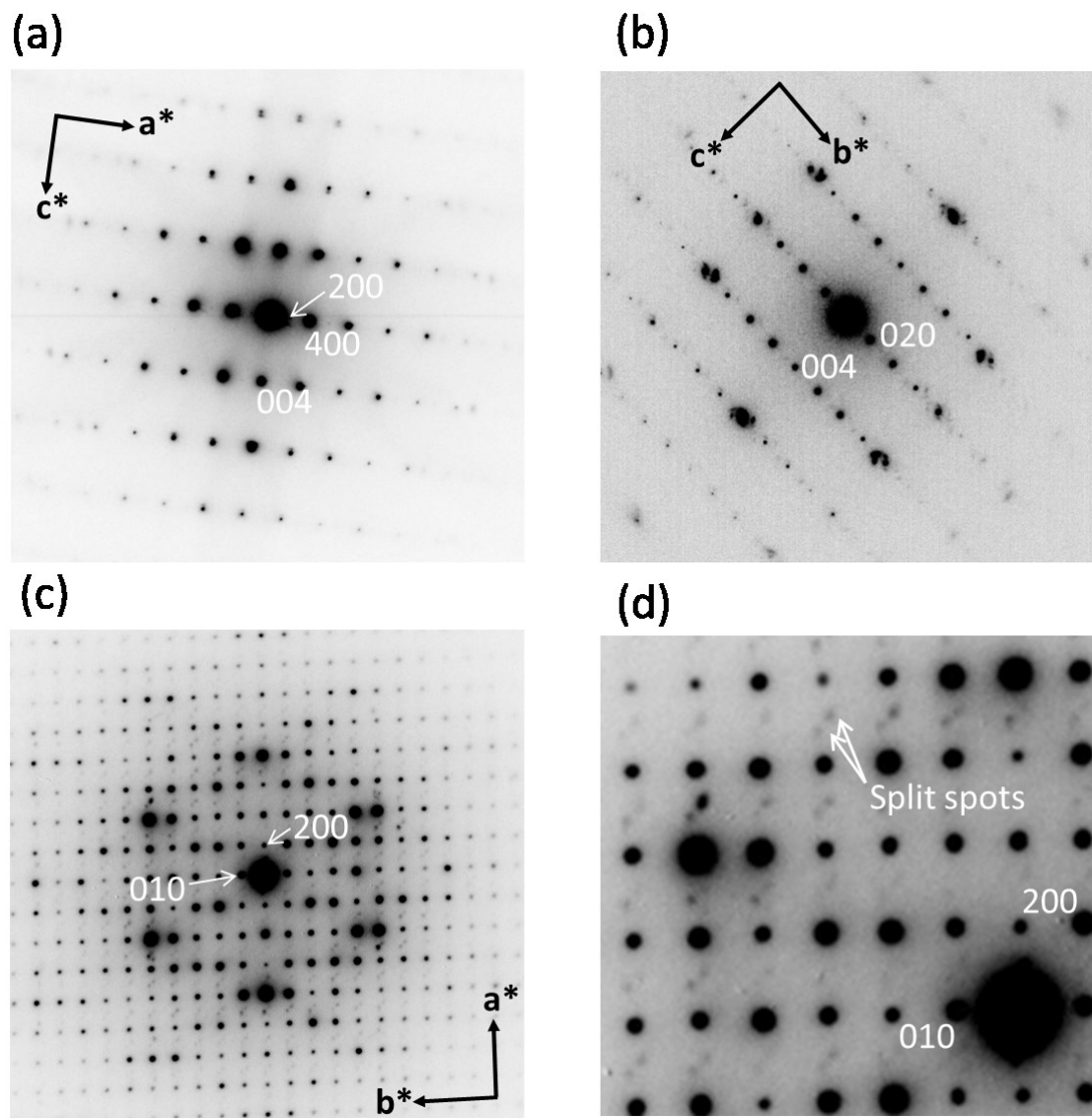


Figure 4-18. Electron diffraction patterns of (a) $h0l$ plane, (b) $0kl$ plane, (c) $hk0$ plane and (d) an enlarged view of (c) of the recovered sample ($\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$). The electron diffraction patterns were taken from different grains of the same run product.

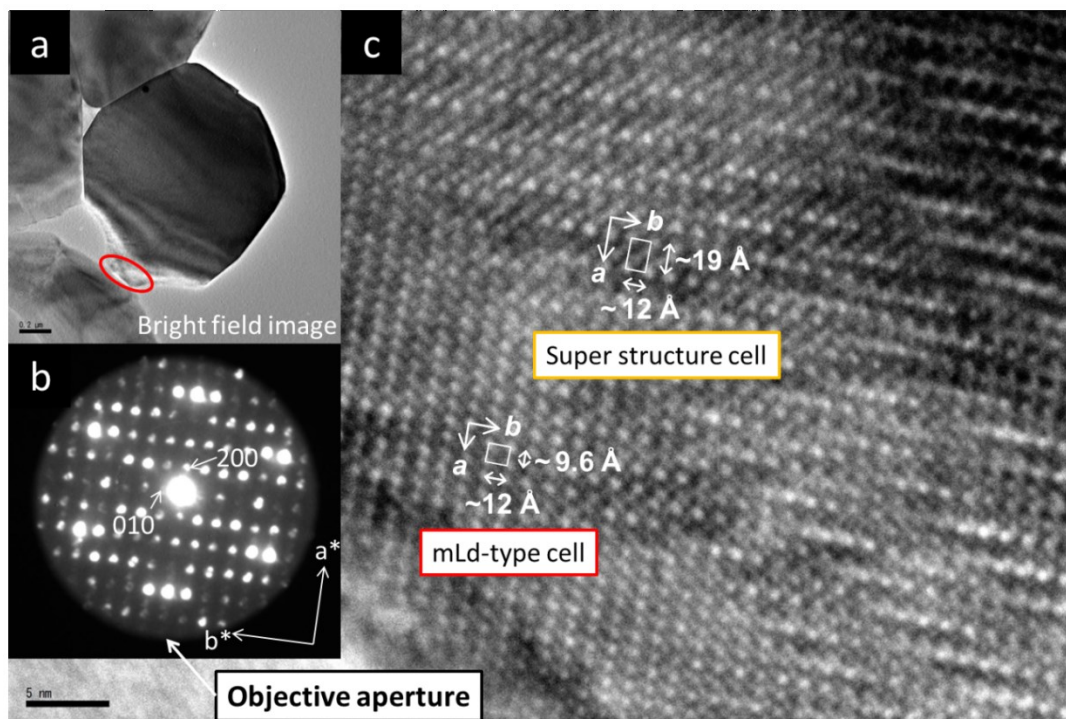


Figure 4-19. (a) Bright field image, (b) reciprocal lattice spots for the HRTEM image and (c) high-resolution TEM image of $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ at $hk0$ plane.

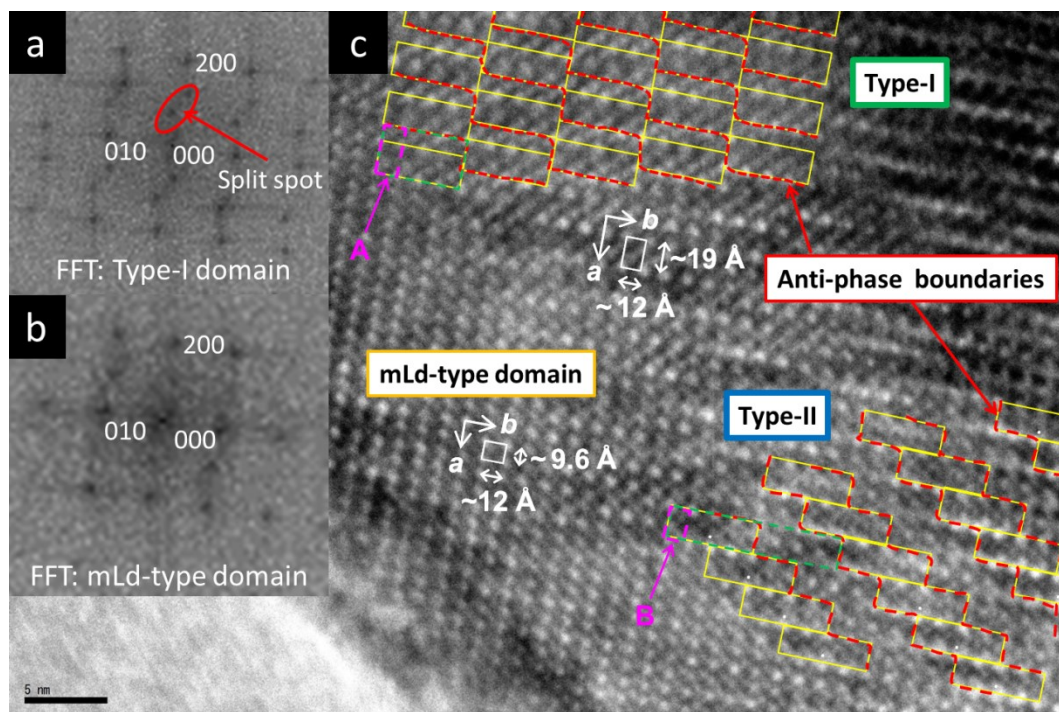


Figure 4-20. FFT image used (a) super structure domain (Type-I) and (b) mLd-type domain and (c) two long range ordered structures (Type-I and Type-II) in high-resolution TEM image of $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ at $hk0$ plane. Dashed lines are anti-phase boundaries.

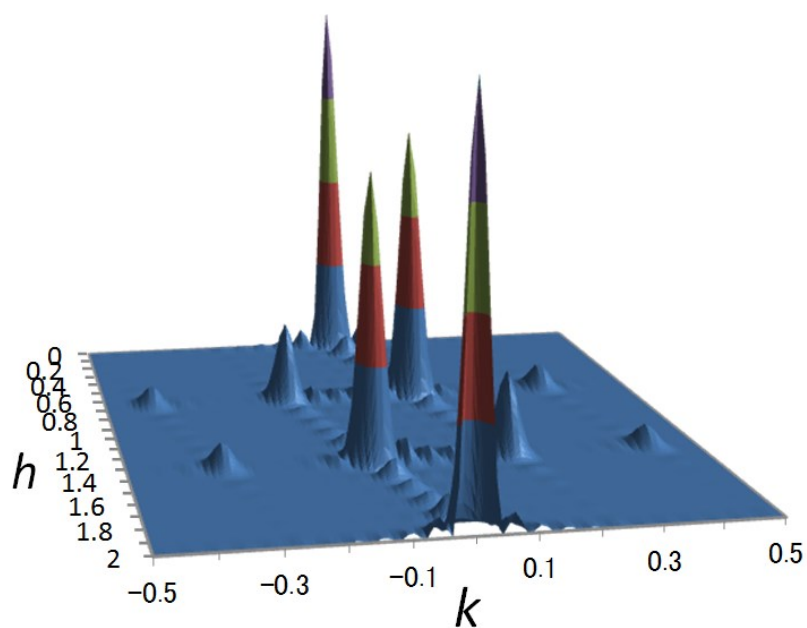


Figure 4-21. Calculated diffraction patterns of $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ of long range ordered structure (type-I).

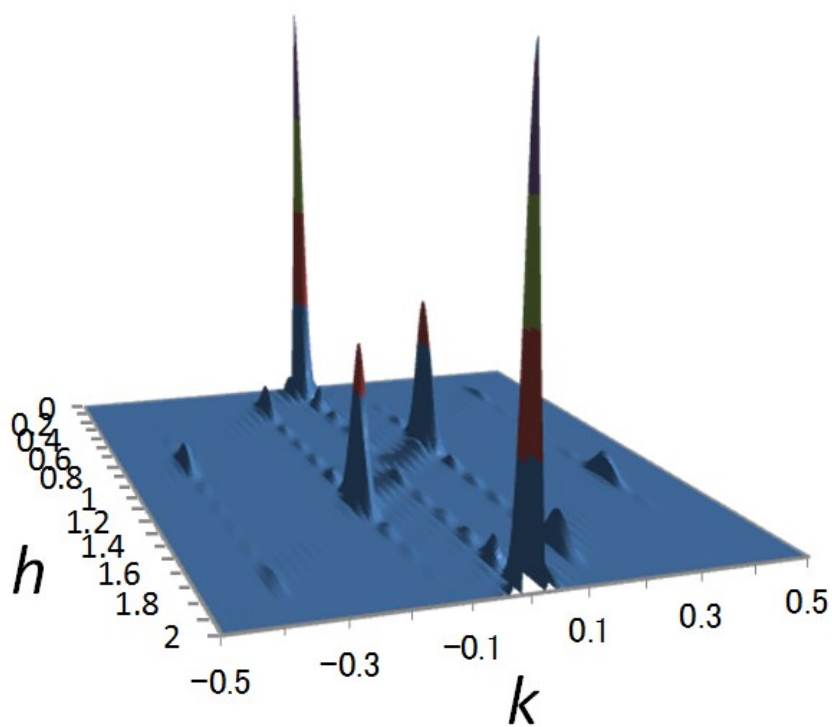


Figure 4-22. Calculated diffraction patterns of $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ of long range ordered structure (type-II).

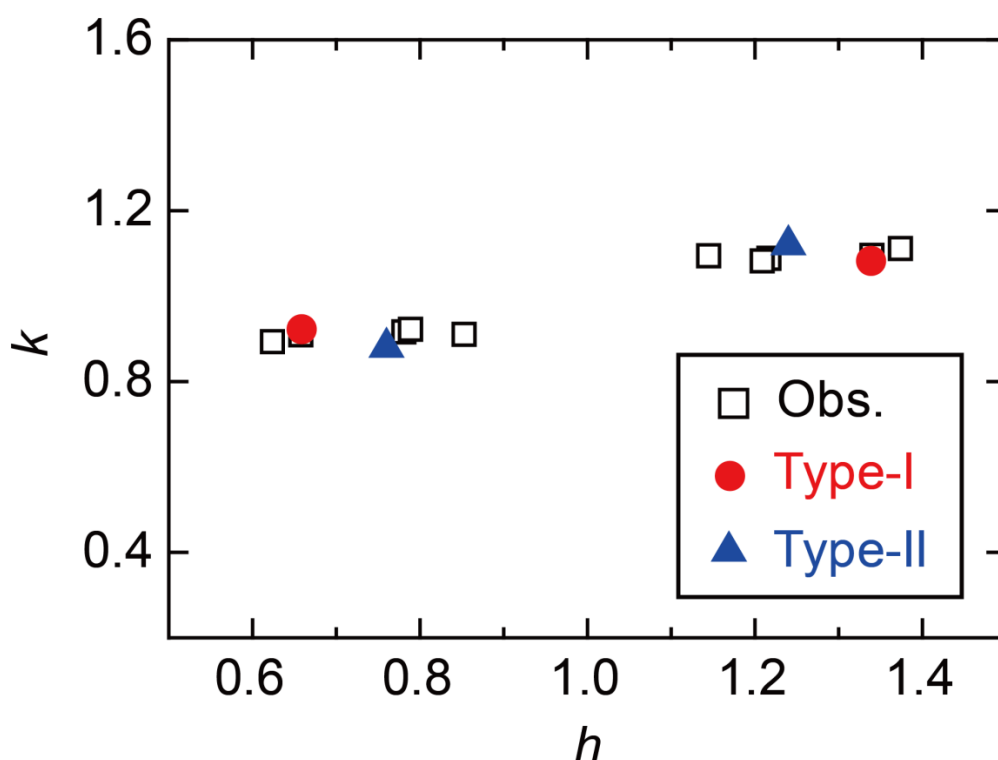


Figure 4-23. Observed and calculated patterns of split spots on a^*-b^* plane of $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Solid circle: Type-I, solid triangle: Type-II, open square: observed value.

4-3-3 隕石学的应用

Chen et al. (2003b)により、 FeCr_2O_4 に富んだCF、CT相がSuizhou隕石中のメルトベイン付近で初めて見つかった。その内、 FeCr_2O_4 に富んだCF相は最近 xieite という鉱物名がつけられた (Chen et al., 2008)。この隕石中で発見されたポストスピネル相の組成は、 $(\text{Fe}_{0.9}, \text{Mg}_{0.1})\text{Cr}_2\text{O}_4$ と近似することができるため、主に上記で示した FeCr_2O_4 の結果をこれら高压相の成因に適用する。 FeCr_2O_4 の高温高压相関係から18 GPa以上で、CT型及びCF型 FeCr_2O_4 が安定であるが、CF型 FeCr_2O_4 は急冷回収できず、CF型とかなり似たX線回折パターンをもつmCF型構造へと変化する。X線回折パターンの変化があまりないため、Chen et al. (2003b)で報告されたCF相はmCF相である可能性が高い。しかし、天然の FeCr_2O_4 に富んだ相中の Mg^{2+} 、 Al^{3+} のような微量成分がCF型構造を安定化させているのかもしれない。天然の FeCr_2O_4 に富んだ相の一つがCF相であるとした同定方法は、天然で発見されたCF相と同じ組成試料のレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルを用いた高温高压合成の結果が基となっている。その中でCF相であるとする根拠は、格子定数のみから議論されており、構造解析は行われていない。その為、隕石中の FeCr_2O_4 に富んだCF相の直接の構造解析が必要であると考えられる。Figure 4-3は、天然隕石中の FeCr_2O_4 に富んだCF及びCT相は、それぞれ18 GPa以上1300°Cより低温と高温で形成されたことを強く示している。 FeCr_2O_4 に富んだCT相は隕石中の比較的高温のメルトベインと接触またはその中に存在しており、CF

相は CT 相と FeCr_2O_4 に富んだスピネル (Sp) 相の間 (メルトベインから若干離れた位置) に発見されている (Chen et al., 2003b, Chen et al., 2008)。これらの観察は、CT 相 FeCr_2O_4 が CF 型よりも高い温度で安定であるという Figure 4-3 の実験結果と一致している。本研究により 13-18 GPa で合成された mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 の分解相は、衝撃変成隕石中で Sp、CF、CT 相の間に発見されなかった。 FeCr_2O_4 に富んだ CT 相、CF 相、majorite garnet、Fe を含む ringwoodite、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ に富んだ lingunite は隕石中で発見されている (Xie et al., 2011a, b)。これら高压相の安定領域 (Kubo and Akaogi, 2000, Ito and Takahashi, 1989, Yagi et al., 1994, Liu, 2006, Akaogi et al., 2010) を考慮すると、CF 相と CT 相は衝撃変成の間に、隕石中の様々な領域で約 23 GPa までの圧力と融解温度までの温度で生成したことを示している。Figure 4-3 の結果を考慮すると、 FeCr_2O_4 に富んだ CF、CT 相は、18-23 GPa、それぞれ 1300 °C より低温と高温の領域で生成したことを提案する。

4-3-4 超高压クロミタイトへの応用

Yang et al. (2007) は、ルオブサオフィオライト中でダイヤモンドやコーサイトのような高压鉱物を含むポディフォームクロミタイト (橄欖岩 (蛇紋岩) 中に不規則塊状に産出するクロミタイト) を発見した。彼らは、コーサイトは上部マントル深部 (>9 GPa) で生じたスティショバイトの仮晶鉱物であると解釈している。さらに Yamamoto et al. (2009) は、ルオブサオフィオライトのクロミタイト中のクロマイトにコーサイトとクライノパイロキシンの離溶ラメラが存在していることを報告している。Yamamoto et al. (2009) と Arai (2010, 2013) は、CF 相が CaO や SiO_2 成分を含むことができるため、これらクロマイト中の離溶ラメラは、マントル内を上昇する過程で CF 相からコーサイトとクライノパイロキシンの離溶ラメラが存在するクロマイトへ逆転移したと解釈している。更に、ルオブサオフィオライト中の超高压クロミタイトは、Chen et al. (2003a, b) の FeCr_2O_4 に富んだ CF 相の合成圧力に基づいて、12.5 GPa 以上のマントル深部で生成したということを提案している。上記に示したように、本研究により FeCr_2O_4 の詳細な高温高压相関係を決定し、800-1600 °C、12-16 GPa でクロマイトは、CF 相に直接転移せず、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 へ分解し、16-18 GPa で CF 相 (比較的低温側) または CT 相 (比較的高温側) に転移する。 FeCr_2O_4 のこれらの転移の振る舞いは、 MgCr_2O_4 ととても良く似ている。 FeCr_2O_4 と MgCr_2O_4 の結果を考慮すると、 MgCr_2O_4 - FeCr_2O_4 系において、mLd 型 $(\text{Mg,Fe})_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 の混合相が、12-18 GPa で安定であると考えられる。Yamamoto et al. (2009) によって報告されたクロミタイト中の天然クロマイトの化学組成は、 $(\text{Mg}_{0.77}, \text{Fe}^{2+}_{0.22})_{0.99}(\text{Al}_{0.42}, \text{Cr}_{1.46}, \text{Fe}^{3+}_{0.11})_{1.99}\text{O}_4$ であり、 MgCr_2O_4 - FeCr_2O_4 系固溶体として近似することができる。ゆえに、ルオブサオフィオライトのクロミタイト中の天然クロマイトは、マントル深部で CF 相または CT 相であり、マントルを上昇する過程でクロマイトへ変化したという上記のシナリオについて議論する。本研究による高压実験から、mLd 型 $M_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 ($M = \text{Mg, Fe}$) 混合相は、粒径約 3-5 μm であり、 MgCr_2O_4 と FeCr_2O_4 それぞれの組成において約 13-18 GPa、1400-1600 °C、

1 時間の保持時間で合成された。その為、マントル温度がこの圧力条件で 1400-1600°C (Akaogi et al., 1989)であることを考慮すると、マントルを上昇する CF 相または CT 相は、地球科学的時間スケールで少なくとも数 mm から数 cm の mLd 型 $(\text{Mg,Fe})_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 に完全に分解すると考えられる。このように混合相の粒成長が起こると、マントルを上昇する過程で混合相からクロマイト単相への反応を終結させることは困難であると考えられる。これは本研究による MgCr_2O_4 と FeCr_2O_4 の高温高压相関係を基にして、CF 相または CT 相からクロマイトへの直接の転移が起こらないということを根拠にしている。しかし、ルオブサオフィオライトの天然クロミタイトの研究において、mLd 型 $(\text{Mg,Fe})_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ + corundum 型 Cr_2O_3 分解相の存在が未だ報告されていない。その為、ルオブサオフィオライトのクロミタイトの生成圧力について、約 12-15 GPa に相当する 360-450 km よりも深いマントル条件を経っていないという制約条件を置くことができる。天然クロミタイト中でこの分解相が存在するかどうか更なる注意深い調査が必要とされるだろう。

4-3-5 AB_2O_4 、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ポストスピネル化合物の結晶化学

Table 4-10 に本研究で合成に成功した AB_2O_4 ポストスピネル化合物を示した。本研究により、いくつかの AB_2O_4 ポストスピネル化合物の合成に成功（未発表データ）し、得られた多くのポストスピネル相は CaTi_2O_4 (CT)型構造を有していた。しかし、過去に報告されたポストスピネル相は CaFe_2O_4 (CF)型構造が多く、これら CF、CT 型ポストスピネル相の合成には何らかの条件を満たす必要があると考えられる。本研究を含めたこれまで報告されたポストスピネル型化合物の情報を基に、各構造を安定化させる要因について考察する。この考察では、高温高压下ではポストスピネル型構造だが一気圧に急冷回収できないものは除いている。それは高温高压下でのイオン半径が Shannon (1976)で示されている値よりも圧縮されることで大きさが変化し、且つその変化はイオンの種類によって異なるはずであるため、これを考慮した安定性のメカニズムを考えることはかなり複雑なものとなるためである。イオンの圧縮率についても考慮した安定性のメカニズムを考えることは重要であるが、材料としてまたは類縁物質としてのポストスピネル化合物の設計という観点からは、一気圧で回収可能ということが最も重要な要素であると言える。その為、本研究では一気圧に急冷回収可能な化合物を用いて議論を進める。過去に ABX_3 ペロブスカイトでは、Goldschmidt の許容因子 (Goldschmidt, 1926) により安定化の指標が提案されている。また、 AB_2O_4 化合物においても電気陰性度とイオン半径の関係から安定化する結晶構造を決定する方法が提案 (Kugimiya and Steinfink, 1968) されているが、Wang et al. (2012)で議論されているように、この方法では説明できない物質が多く新たな指標が必要であると考えられる。本研究で注目しているポストスピネル相は、A サイトイオンが入るための、八面体骨格が形成するトンネル構造を有している。これは比較的イオン半径の大きな A サイトイオンを収容するために必要な構造的特徴である。このことから各種ポストスピネル相が安定化する条件として、A サイトイオンと B サイトイオンのイオン半径の大きさの比が一つの指標とな

る可能性がある。そこで、Figure 4-24, 25 にポストスピネル相の A サイトイオン（8 配位）と B サイトイオン（6 配位）のイオン半径または、 A サイトイオン半径（8 配位）と $R_{(B)}/R_{(A)}$ 比をプロットした。Figure 4-24 から、 A サイトのイオン半径が比較的大きい場合（ Cd^{2+} や Ca^{2+} ）に CF 型構造、比較的小さい場合（ Mg^{2+} や Fe^{2+} ）に CT 型構造となる傾向があることがわかる。この傾向は CT 型構造がより高密度構造であり、トンネルの大きさがより狭くなっていることと調和的である。 Mg^{2+} の軸上を見てみると B サイトイオン半径が大きくなるにつれて CF→CT→CF と変化してくように見える。これは B サイトイオンが大きくなることでトンネル構造も大きくなり、CF 型構造をとりやすくしていると考えられる。更に Figure 4-25 で $R_{(B)}/R_{(A)}$ 比の変化のみをみると系統性はないように見えるが、 A サイトイオン半径の大きさが小さく、 $R_{(B)}/R_{(A)}$ 比が 0.67~0.72 という比較的狭い範囲でのみ CT 型構造が得られている。このことから、CT 型構造を安定化させるためには A サイトカチオンの充填の程度が大きいかかわっていると考えられる。つまり、 A サイトイオンと B サイトイオンの大きさのみではなく、 A 、 B サイトイオンを変えた際の酸素が作るトンネル構造の大きさの変化も重要なパラメーターであると考えられる。 FeCr_2O_4 は高压下で CF 型構造を有するものの、1 気圧では mCF 型構造をとることが示された。このように急冷回収できない理由も、1 気圧での Fe^{2+} のイオン半径がトンネルの大きさに対して比較的小さいために CF 型構造で安定化できなかったと考えられる。また、 Mg^{2+} を用いたポストスピネル相の合成で、CF 型構造が現れなかったこともポストスピネル相の構造的特徴と調和的である。以上のことから、トンネル構造を有するポストスピネル型化合物は、イオン剛体球モデルから概ね考えることができ、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。

また、上記に示したように $A_2B_2O_5$ ポストスピネル化合物の合成にも成功した。これらの結晶構造は比較的最近報告されており、合成例はほとんどない。現在までに $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (mLd) 型と Fe_4O_5 型構造が報告されており、本研究では前者の構造を有する新規相（ $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ）が合成された。これらの構造は良く似ており、稜共有した $(A,B)\text{O}_6$ 八面体のつながり方の違いにより、形成されたトンネル構造がわずかに異なり、 A サイトイオンの配位数が変化することが特徴的である。前者はトンネル中の A サイトイオンの配位数は 6 であるのに対し、後者は 8 である。高配位数であるほど高压側で安定である傾向があることを考えると、後者は前者の高压相である可能性がある。また、 Fe_4O_5 型構造のトンネル構造に注目すると、上記で示した CT 型構造のものと同一である。mLd 型構造はのトンネルは稜共有した八面体 6 つのから構成されており、収容できるイオンの大きさに対する柔軟性は Fe_4O_5 型構造のものより低い可能性がある。実際、 Fe_4O_5 型構造は一気圧で CaFe_3O_5 という化合物の合成報告 (Evrard et al., 1980) があり、比較的大きなイオン半径をもつ Ca を収容できる点で、これらの構造に関してもイオン半径から考えることができるかもしれない。しかし、合成例が少なく、更に八面体サイトは A 、 B イオンがディスオーダーしているなどかなり複

雑である。一気圧に回収可能な両者の関係をより良く理解するためには、今後 $A_2B_2O_5$ 系において高圧相転移を調査する必要もあるだろう。

AB_2O_4 、 $A_2B_2O_5$ ポストスピネル化合物の高圧合成はこれまでほとんど報告がなく、その詳細は良くわかっていなかった。本研究により、スピネル型 AB_2O_4 からの高圧実験により、様々な高圧相転移が起こり、更に急冷回収可能な新規物質が数多く合成可能であることがわかった。スピネル型化合物は幅広い組成で合成できるため、「高圧」を用いた合成手法により、数多くのポストスピネル相が合成可能であると予想される。その為、新規物質の合成範囲を大きく拡大でき、地球科学、物質科学など様々な分野での応用が期待できる。

Table.4-10. Post-spinel-type compounds synthesized in this study.

Composition	Structure	$R_{(A^{2+})}$ (eight-coordination)	$R_{(B^{3+})}$ (six-coordination)	$R_{(B)} / R_{(A)}$
MgCr ₂ O ₄	CT	0.89	0.615	0.691
MgV ₂ O ₄	CT	0.89	0.64	0.719
FeCr ₂ O ₄	CF→mCF	0.92	0.615	0.668
FeCr ₂ O ₄	CT	0.92	0.615	0.668
FeV ₂ O ₄	CT	0.92	0.64	0.696
MnCr ₂ O ₄	CF	0.96	0.615	0.641

Abbreviations: CT, CaTi₂O₄-type; CF, CaFe₂O₄-type; mCF, modified CaFe₂O₄-type.

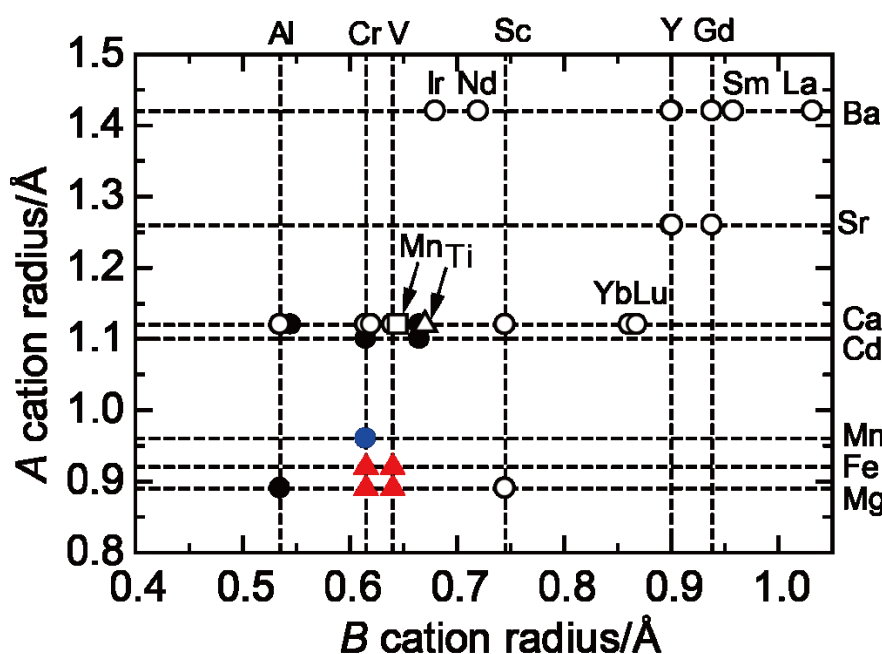


Figure 4-24. Relations between ionic radii of A-site and B-site cations and crystal structures of $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ post-spinel phases. Open circle, CaFe₂O₄ (CF)-type (high-temperature synthesis); solid circle (black), CF-type (high-pressure and high-temperature synthesis); solid circle (blue), CF-type

(this study); open triangle, CaTi_2O_4 (CT)-type (high-temperature synthesis); solid triangle (black), CT-type (high-pressure and high-temperature synthesis); solid triangle (red), CT-type (this study); CaMn_2O_4 -type (high-temperature synthesis).

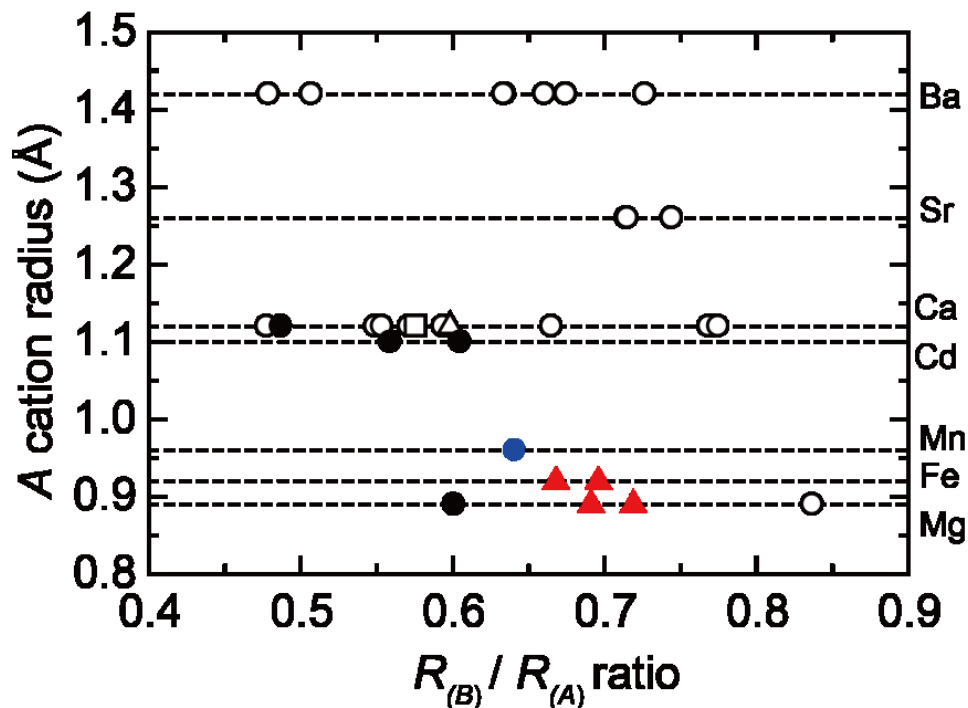


Figure 4-25. Relations between ionic radii of A -site and B/A ratio-site and crystal structure of $A^{2+}B^{3+}_2\text{O}_4$ post-spinel phases. Open circle, CaFe_2O_4 (CF)-type (high-temperature synthesis); solid circle (black), CF-type (high-pressure and high-temperature synthesis); solid circle (blue), CF-type (this study); open triangle, CaTi_2O_4 (CT)-type (high-temperature synthesis); solid triangle (black), CT-type (high-pressure and high-temperature synthesis); solid triangle (red), CT-type (this study); CaMn_2O_4 -type (high-temperature synthesis).

4-4 参考文献

- 塚本翔一 (2009) FeCr_2O_4 と MgAl_2O_4 の高压相関係. 修士論文, 学習院大学理学部.
- Akaogi, M., Hamada, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Okada, M. (1999) High-pressure transitions in the system MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4 : a new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 115, 67–77.
- Akaogi, M., Haraguchi, M., Nakanishi, K., Ajiro, H., Kojitani, H. (2010) High-pressure phase relations in the system $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ - $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ with implication for Na-rich CAS phase in shocked Martian meteorites, *Earth and Planetary Science Letters*, 289, 503-508.
- Akaogi, M., Ito, E., Navrotsky, A. (1989) The olivine-modified spinel-spinel transitions in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 : calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application, *Journal of Geophysical Research*, 94, 15671-15685.
- Arai, S. (2010) Possible recycled origin for ultrahigh-pressure chromitites in ophiolite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 105, 280-285, doi: 10.2465/jmps.100622a.
- Arai, S. (2013) Conversion of low-pressure chromitites to ultrahigh-pressure chromitites by deep recycling: A good inference. *Earth and Planetary Science Letters*, 379, 81-87, doi.org/10.1016/j.epsl.2013.08.006.
- Arévalo-López, Á.M., Dos santos-García, A.J., Castillo-Martínez, E., Durán, A., Alario-Franco, M.Á. (2010) Spinel to CaFe_2O_4 Transformation: Mechanism and Properties of β - CdCr_2O_4 . *Inorganic Chemistry*, 49, 2827-2833, doi:10.1021/ic902228h.
- Belokoneva, E.L., Shcherbakova, Y.K. (2003) Electron density in synthetic esclaite Cr_2O_3 with a corundum structure and its relation to antiferromagnetic properties, *Russian journal of inorganic chemistry*, 48, 861-869.
- Bertaut, E.F. and Blum, P. (1956) Détermination de la Structure Ti_2CaO_4 par la Méthode Self-Consistence d'Approche Directe. *Acta Crystallographica*, 9, 121-125.
- Bindi, L., Sirotkina, E., Bobrov, A.V., Irifune, T. (2014) X-ray single-crystal structural characterization of MgCr_2O_4 , a post-spinel phase synthesized at 23 GPa and 1600 °C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, 638-641.
- Boiocchi, M., Caucia, F., Merli, M., Prella, D., Ungaretti, L. (2001) Crystal-chemical reasons for the immiscibility of periclase and wüstite under lithospheric P, T conditions. *European Journal of Mineralogy*, 13, 871-881.
- Brown, I.D., Altermatt, D. (1985) Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica*, B41, 244–247.
- Chakhmouradian, A. R., Mitchell, R. H., Burns, P.C. (2000) The A-site deficient ordered perovskite $\text{Th}_{0.25}\square_{0.75}\text{NbO}_3$: a re-investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 307, 149-156.
- Chen, M., Shu, J., Xie, X., Mao, H.K. (2003a) Natural CaTi_2O_4 -structure FeCr_2O_4 polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,

- 67, 3937-3942, doi: 10.1016/S0016-7037(03)00175-3.
- Chen, M., Shu, J., Mao, H.K., Xie, X., Hemley, R.J. (2003b) Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite. PNAS, 100, 14651-14654, doi/10.1073/pnas.2136599100.
- Chen, M., Shu, J., Mao, H.K. (2008) Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph. Chinese Science Bulletin, 53, 3341-3345, doi: 10.1007/s11434-008-0407-1.
- Decker, B.F., Kasper, J.S. (1957) The structure of calcium ferrite. Acta Crystallographica, 10, 332-337.
- Dobrzhinetskaya, L., Wirth, R., Yang, J.-S., Hutcheon, I., Weber, P., Green, H.W. (2009) High pressure highly reduced nitride and oxides from chromite of a Tibetan ophiolite. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 106, 19233–19238.
- Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., Prokopenko, V.B., Le Bihan, T. (2002) Equation of state and crystal structure of NaAlSiO_4 with calcium-ferrite type structure in the conditions of the lower mantle. High Pressure Research, 22, 495-499.
- Enomoto, A., Kojitani, H., Akaogi, M., Yusa, H. (2009) High-pressure transitions in MgAl_2O_4 and a new high-pressure phase of $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. Journal of Solid State Chemistry, 182, 389-395, doi:10.1016/j.jssc.2008.11.015.
- Evrard, O., Malaman, B., Jeannot, F., Courtois, A., Alebouyeh, H., Gerardin, R. (1980) Mise en évidence de $\text{CaFe}^{2+}_2\text{O}_6$ et détermination des structures cristallines des ferrites de calcium $\text{CaFe}_{2+n}\text{O}_{4+n}$ ($n = 1, 2, 3$): nouvel exemple d'intercroissance. Journal of Solid State Chemistry, 35, 112-119.
- Fan, D., Zhou, W., Liu, C., Liu, Y., Jiang, X., Wan, F., Liu, J., Li, X., Xie, H. (2008) Thermal equation of state of natural chromium spinel up to 26.8 GPa and 628 K. Journal of Material Science, 43, 5546–5550.
- Funamori, N., Jeanloz, R., Nguyen, J.H., Karner, A., Caldwell, W.A. (1998) High-pressure transforms in MgAl_2O_4 . Journal of Geophysical Research, 103, 20813-20818, doi: 10.1029/98JB01575.
- Geisber, H.G., Pennington W.T., Kolis, J.W. (2001) Redetermination of CaMn_2O_4 . Acta Crystallographica, C57, 329-330.
- Goldschmidt, V. M. (1926) Die Gesetze der Krystallochemie. Naturwissenschaften, 14, 477-485.
- Hill P.M., Peiser, H.S., Rait, J.R. (1956) The crystal structure of calcium ferrite and β calcium chromite. Acta Crystallographica, 9, 981-986, doi:10.101107/S0365110X56002862.
- Irfune, T., Fujino, K., Ohtani, E. (1991) A new high-pressure form of MgAl_2O_4 . Nature, 349, 409-411.
- Irfune, T., Naka, H., Sanehira, T., Inoue T., Funakoshi, K. (2002) In situ X-ray observations of phase transitions in MgAl_2O_4 spinel to 40 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. Physics and Chemistry of Minerals, 29, 645-654.

- Ito, E., Takahashi, E. (1989) Post-spinel transformation in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ and some geophysical implications. *Journal of Geophysical Research*, 94, 10637-10646.
- Kojitani, H., Enomoto, A., Tsukamoto, S., Akaogi, M., Miura, H., Yusa, H. (2010) High-pressure high-temperature phase relations in MgAl_2O_4 . *Journal of physics: Conference Series*, 215, 012098, doi:10.1088/1742-6596/215/1/012098.
- Konno T.J., Uehara, M., Hirose, S. (2006) State of two-dimensional long-period superstructure in the metastable Fe-Nd-B phase. *Philosophical Magazine*, 86, 1427-1441.
- Kosiner, K., Rea, J.R. (1974) Crystal structure of ferrous phosphate, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, *Inorganic Chemistry*, 13, 2876-2880, doi: 10.1021/ic50142a021.
- Kubo, A., Akaogi, M. (2000) Post-garnet transitions in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ up to 28 GPa: phase relations of garnet, ilmenite and perovskite. *Earth and Planetary Interiors*, 121, 85-102.
- Kugimiya K., Steinfink, H. (1968) Influence of crystal radii and electronegativities on the crystallization of AB_2X_4 stoichiometries. *Inorganic chemistry*, 7, 1762-1770.
- Kyono, A., Grams, S.A., Yamanaka, T., Ikuta, D., Ahart, M., Mysen, B.O., Mao, H.K. Hemley, R.J. (2012) The influence of the Jahn-Teller effect at Fe^{2+} on the structure of chromite at high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39, 131-141, doi:10.1007/s00269-011-0468-6.
- Lavina, B., Dera, P., Kim, E., Meng, Y., Downs, R.T., Weck, P.F., Sutton, S.R., Zhao, Y. (2011) Discovery of the recoverable high-pressure iron oxide Fe_4O_5 . *PNAS*, 108, 17281-17275, doi/10.1073/pnas.1107573108.
- Lenaz, D., Skogby, H., Princivalle, F., Halenius, U. (2004) Structural changes and valence states in the $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ solid solution series. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, 633-642, doi: 10.1007/s00269-004-0420-0.
- Liu, X. (2006) Phase relations in the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ at high pressure – high temperature conditions and their implications for the petrogenesis of linguite. *Earth and Planetary Science Letters*, 246, 317-325.
- McCammon, C. (1993) Composition limits of Fe_xO and the earth's lower mantle. *Science*, 261, 923-925.
- Momma, K., Izumi, F. (2008) VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41, 653-658.
- Nespolo, M., Ferraris, G., Hoppe, R. (2001) Charge distribution analysis of ceramic materials. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2, 38-44.
- Ohtani, E., Hirao, N., Kondo, T., Ito, M., Kikegawa, T. (2005) Iron-water reaction at high-pressure and temperature, and hydrogen transport into the core. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 77-82, doi: 10.1007/s00269-004-0443-6.
- Ringwood, A.E. (1975) *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. McGraw-Hill, New York,

NY, 618pp.

- Rogge, M.P., Caldwell, J.H., Ingram, D.R., Green, C.E., Geselbracht, M.J., and Siegrist, T. (1998) A new synthetic route to pseudo-brookite-type CaTi_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 141, 338–342.
- Sack, R.O., Ghiorso, M.S. (1991) Chromite as a petrogenetic indicator. *Reviews in Mineralogy*, 25, 323–353.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751–767.
- Speziale, S., Zha, C.S., Duffy, T.S., Hemley, R.J., Mao, H.K. (2001) Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: implications for the pressure-volume-temperature equation of state. *Journal of Geophysical Research*, 106, 515–528.
- Watanabe, D. (1960) Study on the ordered alloys of gold-manganese system by electron diffraction, II. Au_4Mn . *Journal of the physical society of Japan*, 15, 1251–1257.
- Watanabe, D., Takashima, K. (1975) Periodic antiphase domain structure in the off-stoichiometric CuAu II phase. *Journal of Applied Crystallography*, 8, 598–602.
- Wang, X., Guo, Y., Shi, Y., Belik, A.A., Tsujimoto, Y., Yi, W., Sun, Y., Shirako, Y., Arai, M., Akaogi, M., Matsushita, Y., Yamaura, K. (2012) High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Electromagnetic Properties of CdRh_2O_4 : an Analogous Oxide of the Postspinel Mineral MgAl_2O_4 . *Inorganic chemistry*, 51, 6868–6875.
- Xie, X., Chen, M., Wang, C.Y. (2011a) Occurrence and mineral chemistry of chromite and xieite in the Suizhou L6 chondrite. *Science China Earth Science*, 54, 998–1010, doi: 10.1007/s11430-011-4199-9.
- Xie, X., Sun, Z., Chen, M. (2011b) The distinct morphological and petrological features of shock melt veins in the Suizhou L6 chondrite. *Meteoritics and Planetary Science*, 46, 459–469, doi: 10.1111/j.1945-5100.2100.01168.x.
- Yagi, A., Suzuki, T., Akaogi, M. (1994) High pressure transitions in the system KAlSi_3O_8 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 12–17.
- 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.
- Yamanaka, T., Uchida, A., Nakamoto, Y. (2009) Structural transition of post-spinel phases CaMn_2O_4 , CaFe_2O_4 and CaTi_2O_4 under high-pressures up to 80 GPa. *American Mineralogist*, 93, 1874–1881.
- Yamaura, K., Huang, Q., Moldovan, M., Young, D.P., Sato, A., Baba, Y., Nagai, T., Matsui, Y., Takayama-Muromachi, E. (2005) High-Pressure Synthesis, Crystal Structure Determination, and a Ca Substitution Study of the Metallic Rhodium Oxide NaRh_2O_4 . *Chemistry of materials*, 17, 359–365.

- Yang, J.S., Dobrzhinetskaya, L., Bai, W.J., Fang, Q.S., Robinson, P.T., Zhang, J., Green, H.W. (2007) Diamond- and coesite-bearing chromitites from the Luobusa ophiolite, Tibet. *Geology*, 35, 875-878, doi: 10.1130/G23766A
- Yong, W., Botis, S., Shieh, S.R., Shi, W., Withers, A.C., (2012) Pressure-induced phase transition study of magnesiochromite (MgCr_2O_4) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 196-197, 75-82.

第5章 総括

地球マントルにおける構成鉱物の高压相転移とそれに基づくマントルの物質循環の理解を主な研究目的とし、マントル岩石（パイロライト、中央海嶺玄武岩（MORB）、ハルツバージャイト）とクロムスピネル系鉱物の高温高压相転移をマルチアンビル高压発生装置により調べ、それらの詳細な相平衡関係や新規ポストスピネル高压相の結晶構造を明らかにした。

以下に得られた結果（第3、4章）をそれぞれまとめ、全体を総括して本研究によりマントルの物質循環についてどこまで明らかになったのかについて述べる。

第3章

マントル岩石（パイロライト、MORB、ハルツバージャイト）の 660 km 不連続面付近の相関係を、1600~2200°Cの範囲でマルチセル法を用い各岩石組成について同時に決定した。パイロライトの相関係では、比較的高温且つ遷移層の圧力条件で、リングウッドイト（Rw）は温度の上昇に伴い徐々にガーネット（Gt）とマグネシオウスタイト（Mw）に分解し、最終的に全て Gt + Mw へと変化し、これらの安定領域がこれまでよりも低圧側まで広がっていることが明らかになった。また、パイロライトのポストスピネル転移の dP/dT 勾配は-1 MPa/°Cであり、ポストガーネット転移は、0-5 MPa/°Cであり、前者は約 2000°C、後者は約 2100°C以上でそれぞれ支配的な相転移であることが分かった。この勾配を用いてホットスポット直下の 660 km 不連続面の凹凸について考えると、これら勾配のみでは説明できないことがわかった。パイロライトの密度は、1600°Cの場合と比較して高温ほど遷移層から下部マントル上部にかけて低密度であることが分かった。このことからプリュームの組成がパイロライトであるならば、プリュームは 660 km 不連続面で密度変化による抵抗なく上部マントルへと上昇することができると考えられる。

パイロライトとハルツバージャイトのポストスピネル転移を比較すると、パイロライトの方が 1600°Cではより転移圧力が低くなり、 dP/dT 勾配はより緩やかな負の勾配となった（ハルツバージャイトのポストスピネル転移の dP/dT 勾配は-3.3 MPa/°C）。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と、遷移層条件では 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。その後、MORB のポストガーネット転移が起これば、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とが分かった。この密度関係は、1000°Cまで相関係を外挿した場合でも同じ傾向であり、1600°Cのパイロライトのポストスピネル転移後の密度よりも MORB、ハルツバージャイトの密度が高くなることはなかった。このことから、各岩石の相関係から得られる密度変化から各岩石の 660 km 不連続面付近の挙動を考えると、MORB、ハルツバージャイトは、遷移層下部で滞留する可能性が考えられる。更に深部まで MORB とハルツバージャイト

トが沈み込むためには、スラブの主要成分であるパイロライト層から剥離しないことが必要となる。

第4章

クロムスピネル系鉱物として FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の高温高压相転移を 12-28 GPa、800 (MgCr_2O_4 は 1000°C) -1600°C の範囲で決定した。また、新規相については、Rietveld 解析を行い（一部の試料については透過型電子顕微鏡による微細構造の観察も行った）、結晶構造を決定した。

スピネル (Sp) 型 FeCr_2O_4 は約 12-16 GPa で modified ludwigite (mLd) 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ と corundum 型 Cr_2O_3 に分解し、1300-1400°C 以上、16-18 GPa でこの混合相は、 CaTi_2O_4 (CT) 型、この温度以下では modified CaFe_2O_4 (mCF) 型 FeCr_2O_4 へ転移した。この系では、3 つの新規ポストスピネル相 (CT 型、mCF 型 FeCr_2O_4 、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) の合成に成功した。特に mCF 型 FeCr_2O_4 はこれまでに報告例のない新規構造であり、CF 型構造の A サイトイオンの位置をトンネル方向に約半周期シフトさせた構造であることがわかった。高温高压下その場観察実験の結果から、高压下では CF 型構造であり、減圧過程で mCF 型構造へと相転移することが分かった。この結果は、隕石中で発見された FeCr_2O_4 に富んだポストスピネル相の一つが mCF 型構造であることを強く示唆している。

Sp 型 MgCr_2O_4 は 1100-1600°C、12-15 GPa の範囲で、初めに mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ と corundum 型 Cr_2O_3 の混合相に分解し、16-18 GPa でこの混合相は CT 型 MgCr_2O_4 へ転移した。1000°C では MgO periclasite と corundum 型 Cr_2O_3 に最初に分解後、mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ と corundum 型 Cr_2O_3 へと転移し、その後一気圧に回収できない未知相へと転移した。この系では、2 つの新規ポストスピネル相 (CT 型 MgCr_2O_4 、mLd 型 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$) の合成に成功した。また、mLd 型 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Mg}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ は、 $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ の報告以後初めて合成された化合物である。

上記 2 つのクロムスピネル系鉱物の高温高压相関係から、マントルを循環したとされるクロミタイトの起源について考察した。 FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の相関係は互いに似ており、マントルの地温勾配に沿って、mLd 型 $(\text{Mg,Fe})_2\text{Cr}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の混合相が生成すると考えられる。このような分解相が地表で発見されたクロミタイト中で発見されていないことから、クロミタイトのマントル循環範囲は、従来の説である下部マントル深部ではなく上部マントル中部より浅い領域まで (約 12 GPa 以下) であると考えられる。

また、 $A^{2+}B^{3+}_2\text{O}_4$ ポストスピネル化合物の高压相である CF 型や CT 型が安定化する因子について考察した。これはイオン半径から概ね考えることができ、CT 型構造は CF 型構造に比べトンネルの隙間が小さく、収容できるイオンの大きさの範囲はかなり狭い。その為、CT 型化合物の合成の際に重要なのは、B サイトイオンに対する A サイトイオンの相対的な大きさであると考えられる。

本研究は、マントルを構成している主要岩石と、その物質を直接的に調べることができる高压変成岩という 2 つの方向からマントルの物質循環の理解を目指した。

前者の結果は、マントルを循環する物質の挙動を考える上で最も重要な基盤となる各岩石の高压相転移とそこから得られる各岩石間の高温高压下の密度差を決定した。実際の地球物理学的観測結果を考慮すると、この結果のみからマントルの物質循環を明らかにできるわけではなさそうである。今後各岩石中の鉱物の精密な物性値の蓄積とシミュレーション計算を組み合わせることで、これまでよりも詳細なマントルでの物質移動を議論できるようになっていくであろう。また今後、含水系や炭酸塩成分を含んだ系での岩石の高压相転移と鉱物化学を調べる上で、本研究により明らかにされた水や炭酸塩成分を含まない岩石の高压相関係は重要な基礎となるだろう。

後者の結果は、クロミタイトがマントル内物質循環を理解する重要な指標岩石の候補となる可能性が低いことを示すことができ、これまでのクロミタイトに関する議論を見直す必要性を示すことができた。天然で発見されたクロミタイトのより詳細な分析とより実際の系に近い条件（ SiO_2 成分が鉱物組み合わせに与える影響など）での高压実験が今後必要となるだろう。

以上本論文は、これまでの研究よりも詳細にマントル岩石、鉱物の高压相転移を明らかにし、マントル内物質循環の解明という地球科学における第 1 級の重要な問題の解明につながる結果を得ることができたと言える。今後本論文で得られた結果を基に、地球内部で重要な多種の物性測定やシミュレーション計算、そしてより複雑な系（水や炭酸塩成分の含有系）も含めたマントル岩石、鉱物組成の高温高压相関係を決定することで、マントルの物質循環についての研究が発展していくと期待される。

謝辞

本研究の主要部分は、学習院大学理学部化学科赤荻研究室の実験装置を用いて行われました。下記に本論文に携わった方々への謝辞を述べます。

本研究の指導教員である赤荻正樹教授には、研究テーマの設定から得られた結果の議論に至るまで多くの助言をいただき、円滑に研究を進めていくことができました。また、国内外の学会での発表や論文執筆の際には、非常に細部まで実験結果・発表内容に対して多くのご指導をいただき、語学力の向上と本分野への理解を深めることができました。また、学会を通じて多くの方を紹介していただき、他大学、研究機関との共同研究のきっかけを与えて下さり、本研究の更なる発展や将来の進路の方向性など広い視野をもって考えることができました。本研究室の梶谷浩助教には、研究に対する姿勢・結果の解釈の仕方、マスマルチ計算やバーチ・マーナガンの状態方程式を用いた高温高压下の体積の計算プログラムなど研究を進めていく上で必要な解析手法について多くの助言をいただきました。また、学会発表や論文投稿の際には、細かな手直しからわかりやすい表現方法など発表に対する姿勢まで多くの助言をいただき、成果を伝えることの重要性を教えていただきました。

同学科の稲熊宜之教授、森大輔助教には、SPring-8 大型放射光施設 (BL02B2) での粉末 X 線回折測定をさせていただきました。また、本研究の第 4 章の内容に関して有益な議論をしていただき、他研究室の学生であるにも関わらず論文の添削や実験結果の解釈について熱心にご指導いただき、他分野ということもあり普段と異なった視点から考える機会を与えていただきました。現稲熊研究室博士研究員の相見晃久氏には、第二高調波発生応答観測や稲熊研究室設置の電気炉やグローブボックスなど装置の使用方法について多くのご指導をいただきました。また、リートベルト解析に関する議論や各種構造解析プログラムの使用方法など、本研究の発展にご協力いただきました。

2011 年度に本学大学院を修了された現名古屋大学大学院工学研究科助教である白子雄一氏には、実験の基本からリートベルト解析の解析方法のご指導や本研究の第 4 章の内容に対して多くの議論をしていただきました。また、物質材料研究機構の山浦一成教授や松下能孝博士など普段接することが少ない他分野の方々との交流の場を設けて下さり、本研究の発展に大きく貢献していただきました。また、2009 年度に本学を卒業された当時赤荻研究室所属の塚本翔一氏には、本研究第 4 章の FeCr_2O_4 の高压相転移に関して先駆的に研究され、本研究の完成に大きく貢献していただきました。

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの入船徹男教授には、普段から学会などで本論文の内容に関して有益な議論をしていただき、本研究の発展に貢献していただきました。更に本論文の審査もしていただいています。同センターの藤野清志教授には、主に本論文の第 4 章に関わる透過型電子顕微鏡の使用方法について、一対一での熱心なご指導だけでなく無償のセミナーを開いていただくなど、X 線、電子の回折現象の基礎から辛抱強く多くのご指導をいただきました。また、実験結果について現状を正確に把握することや一

一つ一つ丁寧に進めていくという基本的ながら意識が低かった点など再確認することができ、研究生活に対する姿勢など多くのことを学ばせていただきました。

物質材料研究機構の山浦一成主幹研究官、松下能孝博士、辻本吉廣博士には、SPring-8 大型放射光施設 (BL14XU) での粉末 X 線回折測定を行っていただきました。また、山浦一成主幹研究官、松下能孝博士、遊佐斉博士には、本論文第 4 章の内容について、論文執筆の際多くの助言をいただきました。特に松下能孝博士には、リートベルト解析について多くの助言をいただきました。

岡山大学地球物質科学研究センターの山崎大輔准教授、芳野極准教授、辻野典秀助教には、本研究の第 4 章で示した SPring-8 大型放射光施設 (BL04B1) での高温高压下その場観察実験の高压セルの準備から高压実験まで細かなご指導をいただきました。更に本研究の第 4 章の内容に関する論文の添削をしていただきました。特に辻野典秀助教には、 LaCrO_3 ヒーターを用いた高压セルの開発に関して有益な助言をいただき、行き詰っていた開発の進行に大きく貢献していただきました。また、同センター伊藤英司名誉教授と米田明准教授には本研究について有益な議論をしていただきました。

SPring-8 大型放射光施設の肥後祐司博士と現総合科学研究機構東海事業センター舟越賢一グループリーダーには、高温高压下相の場観察実験で各種装置の点検、調整、装置の操作についてご指導をいただき、円滑に実験を行うことができました。

また、本研究の一部は日本学術振興会特別研究員制度に基づく研究費を用いて行いました。この場を借りて御礼申し上げます。

本学在籍中に関わった苦楽を共にした本研究室の先輩・同期・後輩には、研究以外の面でも大変お世話になり、長い研究生活のモチベーションを高く保つ助けとなりました。

上記の方々と本章では割愛させていただいた本研究に関わった多くの方々に感謝します。最後に、学業に専念できるよう常にサポートしてくれた両親に深く感謝します。