

学 位 論 文 題 名

Garnet-perovskite transformation and its implications
for the mineralogy of the lower mantle

(ガーネット-ペロブスカイト相変態と下部マンツルの鉱物学)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

はじめに

マンツルのダイナミクスや沈み込むスラブの挙動を考える上で、下部マンツルにおけるガーネットの高圧相変態は非常に重要である。特に、下部マンツルにおける Al や Ca のホスト相は何か？そして下部マンツルの主要相と考えられている斜方晶ペロブスカイトの固溶体成分、特に Al、Ca 固溶量の温度・圧力依存性などを考える上で非常に重要である。

本研究では、Fe 含有量の異なる天然のパイロープガーネットを出発物質に用いて、レーザー加熱ダイヤモンドアンビル型高圧装置(DAC)と分析電顕の組み合わせにより、下部マンツルにおけるポストガーネット相について考察した。

実験方法

出発試料には、超高压変成岩中のパイロープ ($Fe/(Mg+Fe) = 0.06$, 以下 P_{yd} と呼ぶ)、ガーネット・レルゾライト中のパイロープ ($Fe/(Mg+Fe) = 0.19$, 以下 P_{yc} と呼ぶ)、とエクロジャイト中のパイロープ ($Fe/(Mg+Fe) = 0.37$, Ca にも富む, 以下 P_{ys} と呼ぶ) の定方位の単結晶および粉末試料を用いた。

これらの試料について、28~60 GPa の圧力下で YAG (圧媒体 NaCl) または CO₂ (圧媒体 Ar) で加熱し、回収試料を X 線と分析電顕で解析した。化学組成分析では、ビームの輝度に注意し、組成既知の標準試料を用いて実験的に求めた補正係数 (K-values) を用いた (Fujino et al., 1996)。また、試料 P_{yc} および P_{ys} については、ダイヤモンドアンビルと放射光を組み合わせた高圧 X 線その場観察も行った (Funamori et al., 1997)。

結果と考察

3 種類の出発試料とも、相変態後の主生成相は斜方晶ペロブスカイトであったが、P_{yd} と P_{ys} では高圧まで Al に富む相 (コランダム-イルナイト相や構造未知相) とスティショバイトが共存したのに対し、P_{yc} では 33GPa 以上の圧力でペロブスカイト相のみになった。この違いは出発物質中の Al 量 (P_{yc} が最も少ない) によっていると思われる。また、いくつかの試料で珪酸塩としては初めての三方晶 LiNbO₃ 相が見いだされたが、高

温 X 線その場観察により、この相は減圧過程で斜方晶のペロブスカイト相から相転移した準安定相であることが判明した。この回収試料の電顕観察では、相転移を示唆する $\{10\bar{1}2\}$ hex. 集片双晶が数多くみられた。また、約 35 GPa で CO₂ レーザーによって加熱した単結晶試料では、LiNbO₃ 相と Pv 相のラメラ様組織が観察され、LiNbO₃ 相の $\{10\bar{1}2\}$ hex. と Pv 相の $\{1\bar{1}0\}$ ortho. あるいは $\{001\}$ ortho. がほぼ平行の関係が確認された。さらに、この相はペロブスカイト中の Al 量が多いほど出現しやすい傾向がみられた。最近、Kesson et al. (1995) が Al に富む三方晶ペロブスカイト相が存在すると報告したのは、この相の間違いである可能性が高い。

Al に富む相として、今回コランダム-イルメナイト相 (Al₂O₃-MgSiO₃ 固溶体) のほかに組成がそれに近いが、より Al に乏しい構造未知の相が見いだされた。また、この相は、M²⁺ (M=Mg, Ca, Fe) と Si⁴⁺ の比が 1 対 1 からややずれる傾向がある。しかし、これら Al に富む相の量比は、Fe に富む試料においては高圧になるほど少なくなっていた。

ペロブスカイト相への Fe, Al, Ca の固溶量については、レーザー加熱による温度の不均一性のため、必ずしもすべての結果が整合的とは言えないが、全体としては次のことが言える。ペロブスカイト相中の Fe 固溶量が多いほど Al と Ca の固溶量も多い傾向があり、またこれら 3 元素のペロブスカイト相への固溶量は、高圧になるほど大きくなる傾向があった。

以上の結果から、Al に富むガーネットの下部マントルにおける相変態を考えると、いったんは Mg に富む斜方晶ペロブスカイト相および Ca に富む立方晶ペロブスカイト相と Al に富む相に分解するものの、下部マントル深くなるにつれて Al に富む相およびスティショバイトは、斜方晶ペロブスカイトに徐々に固溶されてなくなっていき、また Ca に富む立方晶ペロブスカイト相もこれまでの見積もりよりは減少していくことが予想される。

文献

Funamori, N., Yagi, T., Miyajima, N. and Fujino, K., (1997)

A new transformation in garnet: orthorhombic perovskite to LiNbO₃ phase on release of pressure. *Science*, 275, 513-515.

Fujino, K., Miyajima, N., Yagi, T., Kondo, T., and Funamori, N., (1997)

Analytical electron microscopy of the garnet-perovskite transformation in a laser-heated diamond anvil cell. *The Proceedings of U.S.-Japan Seminar, AGU, Washington.* in press.

Kesson, S.E., Fitz Gerald, J.D., Shelley, J. M. G., and Withers, R. L., (1995)

Phase relations, structure and crystal chemistry of some aluminous silicate perovskites. *Earth and Planetary Science Letters*, 134, 187-201.

学位論文審査の要旨

主査	教授	藤野清志
副査	教授	渡邊暉夫
副査	助教授	菊地武
副査	講師	三浦裕行
副査	助教授	八木健彦

東京大学大学院理学系研究科（物性研究所）

学位論文題名

Garnet-perovskite transformation and its implications for the mineralogy of the lower mantle

（ガーネット-ペロブスカイト相変態と下部マンツルの鉱物学）

近年、上部マンツル物質が下部マンツルにおいて、どのような物質に相変態をするかが盛んに研究されている。それらの中で、いまだ不明な点の多い課題のひとつが、ガーネットの相変態である。特にAlに富むガーネットが下部マンツルにおいて、ペロブスカイト1相になるのか、それともAlに富む別の相を伴うのか、また下部マンツルにおけるペロブスカイト相は斜方晶系なのか、それとも別の晶系になるのかが問題になっている。この課題は、ガーネット層を含む沈み込むプレートの運動とも密接に関係している。

本論文は、この下部マンツル条件におけるガーネットの相変態について、レーザー加熱ダイヤモンドアンビル型高圧装置と分析電子顕微鏡を組み合わせた手法で研究したものである。著者は、それぞれの手法に新たな試みや改良を行った。特に、ダイヤモンドアンビル型装置による超高圧実験では、これまでほとんど例のないガーネットの単結晶を出発物質に用いた実験を行なって粉末試料の場合と比較したり、また分析電顕による回収試料の組成分析では、適切なビーム径の選択と実験的に求めた補正係数を使用して、超高圧試料について信頼性のある分析値を得ることに成功した。

その結果、Alに富むガーネットの下部マンツル条件における主高圧相は斜方晶系のペロブスカイト相であるが、条件によりAlに富む未知の相をとともなうこと、珪酸塩としては初めてのLiNbO₃相が減圧の過程で斜方晶のペロブスカイト相から準安定相として相転移すること、またペロブスカイト相に含まれるFe, Al, Ca量の間には正の相関関係があり、いずれも高圧になるほど増大する傾向がある、などの新たな重要な結果を得る事ができた。これらの結果は、特に沈み込むプレートの下部マンツルでの振る舞いの解明

に大きく貢献する事が期待される。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。