

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	野田 昌道
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
<p>Chemical and elastic properties of Al-bearing anhydrous bridgmanites            ( Al を含む無水ブリッジマナイトの化学的及び弾性的特性 )</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	井上 徹	
審査委員	教 授	安東 淳一	
審査委員	教 授	片山 郁夫	
審査委員	教 授	柴田 知之	
審査委員	教 授	須田 直樹	
審査委員	教 授	藪田 ひかる	
〔論文審査の要旨〕			
<p>ブリッジマナイトは、全地球の約 55 vol.%を占める下部マンツルの主要構成鉱物であり、地球で最も豊富に存在する鉱物である。この鉱物は上部マンツルに豊富に存在するカンラン石の高圧相転移現象によって、地球内部の約 660km (圧力 23 GPa) 以深で生じるケイ酸塩鉱物である。ペロブスカイト構造を持つため、ケイ酸塩ペロブスカイトとも呼ばれている。この鉱物の化学的及び物理的特性を明らかにすることは地球深部の状態及び運動、ひいては地球の進化を明らかにするうえで極めて重要である。</p> <p>ケイ酸塩ペロブスカイト構造の特徴は、Si イオンが O イオンに囲まれた 6 配位構造を持つことであり、カンラン石の 4 配位構造とは大きく異なる。そのため、地球深部で存在度の高い Al イオンの置換様式に変化を及ぼし、このことが化学組成及び物性値に影響を及ぼす。特に、地球深部で豊富に存在する Mg イオンや Si イオンの価数が偶数であることに對して、Al イオンの価数は奇数であるため、置換の際には更なる奇数イオンとのカップリング置換が必要となる。例えば H イオンが存在していれば、そのカップリング置換により下部マンツルの含水化が生じる可能性がある。</p> <p>このようにケイ酸塩ペロブスカイト中への Al の置換様式とその物理化学的性質を明らかにすることは極めて重要であるが、その実験的困難さから今まで系統的な実験が行われてこなかった。さらにこの鉱物の下部マンツル条件に相当する高温高压下での弾性波速度測定実験は皆無に等しかった。本研究は、下部マンツル条件下での物性測定に耐えうる良質試料の高温高压合成実験技術開発、及び弾性波速度測定実験技術開発を通じて、ケイ酸塩ペロブスカイト中への Al の固溶様式及びその物性への影響を明らかにしたものである。</p> <p>まず最初に、高温高压合成の際に出発試料及び高压セルの吸着水が悪影響を及ぼすため、</p>			

その影響を最大限に取り除く方法が考案された。その方法のポイントは、1) コンテナレス浮遊法を用いた高融点試料のガラス合成、2) NC加工機を使用した精密高圧セル及び試料加工、更に3) 貴金属カプセルによる完全試料封入、である。これらにより、従来の粉末試料を用いた吸着水の影響、更には高圧セルからの水の混入をなくした合成を可能とした。この方法を用いて、今までにないレベルでの無水条件下での高圧合成実験が可能となり、ケイ酸塩ペロブスカイト中へのAlの固溶機構及びその限界が明らかにされた。本研究結果から、先行研究で報告された多くの Al を含むブリッジマナイトは出発試料中の吸着水の影響のため、かなり含水化していたことが明らかにされ、逆に言えば水とAlが存在する環境下ではケイ酸塩ペロブスカイトは容易に含水化することが明らかとなった。

次に、この合成された試料は均質透明のナノ多結晶体であり、物性測定に最適であるため、この試料を用いて、下部マントル条件下での弾性波速度測定実験が SPring-8 の BL04 ビームラインを使用して行われた。測定法としては、川井型マルチアンビル型高圧発生装置と超音波干渉法による弾性波速度測定法を組み合わせ、高温高圧下における放射光 X 線その場観察法を採用した。特にケイ酸塩ペロブスカイトの安定領域は下部マントルの 23 GPa 以上の条件下であるため、この条件下で実験が可能となる高圧セル開発を行った。その結果、約 28 GPa, 900K までの P 波及び S 波同時測定が可能となった。そしてこれにより Al を含んだケイ酸塩ペロブスカイトの弾性波速度が明らかにされた。今回の実験結果は、下部マントルはコンドライト的な Si に富んだ組成である必要はなく、上部マントルと同様なパイロライト組成で説明可能な「パイロライト説」を支持する結果となった。

尚、今回の弾性波速度測定実験及びデータ解析の過程で、従来のボンド補正法では不十分であることに気づき、その定量的評価と改訂を行った。特に今回のような下部マントル条件下での測定を目指す場合、試料サイズは 1 mm 以下となり、従来のボンド補正法では大きな誤差を生じることが明らかとなった。今回、下部マントル条件下での弾性波速度測定実験が可能となったように、今後、ますますこの種の実験が進展していくことは間違いなく、このボンド補正法の重要性は増してくる。この重要性を定量的に示し、最適な補正法を構築した意義は極めて大きい。

このように、本研究では高温高圧実験技術開発、及びその弾性波速度測定データ解析における補正法の改訂・構築に貢献し、それらの手法を用いてケイ酸塩ペロブスカイト中への Al の置換及び物性値への影響を明らかにし、地球科学的に重要な下部マントル組成の制約を行った。更には下部マントルの含水化の可能性も指摘した。本研究の高圧実験分野及び地球科学分野への貢献は極めて大きい。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。

#### 公表論文

(1) Reassessment of a bond correction method for in situ ultrasonic interferometry on elastic wave velocity measurement under high pressure and temperature. Noda, M., Inoue, T., Tsuchiya, T. and Higo, Y., High Pressure Research (under review).

#### 参考論文

- (1) Sound velocities of Al-bearing phase D up to 22 GPa and 1300 K. Xu, C., Gréaux, S., Inoue, T., Noda, M., Sun, W., Kuwahara, H. and Higo, Y. Geophys. Res. Lett. 47, e2020GL088877, 2020.
- (2) Effect of Al on the stability of dense hydrous magnesium silicate phases to the uppermost lower mantle: implications for water transportation into the deep mantle. Xu, C., Inoue, T., Kakizawa, S., Noda, M., and Gao, J. Physics and Chemistry of Minerals, 48(31), 2021.
- (3) Melting phase relation of Fe-bearing Phase D up to the uppermost lower mantle. Xu, C., Inoue, T., Gao, J., Noda, M. and Kakizawa, S., American Mineralogist, 2022 (in press).