

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 藤井 卓

論文名: 高温高压下における硫酸カルシウムの相関係と安定性

—スラブの沈み込みを介した硫黄の地球深部循環の可能性の検討—

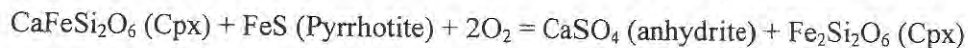
(Dissertation Title)

硫黄は地球上で最も普遍的に存在する揮発性成分の1つであり、その化学種 (S^{2-} , H_2S , S_2 , SO_2^{4+} , SO_3) を変化させながら島弧火山活動を中心に地球表層を循環している。近年の観測的研究から、沈み込み帯で沈み込む硫黄の総量は島弧火山活動により噴出される硫黄の総量より多く、一部の硫黄が硫酸塩鉱物や硫化物として地球深部へと沈み込むと考えられている。しかしながら、硫黄の沈み込むプロセスや高温高压下における硫酸塩鉱物の安定性などは明らかとなっていない。硫酸カルシウム ($CaSO_4$) は地球上で最も普遍的に存在する硫酸塩鉱物の1つであり、熱水噴出孔から析出し海洋底堆積物中に堆積している。地球内部では、150 km 以深で生成するダイヤモンド中の包有物として $CaSO_4$ が観察されていることから、 $CaSO_4$ は地球深部へと沈み込む可能性が示唆されている。しかしながら、 $CaSO_4$ のマントル条件下における相関係や安定性は殆ど明らかにされていない。

そこで第2章では、6-6型マルチアンビル高压発生装置とレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて、高温高压下におけるその場X線観察実験を通し、 $CaSO_4$ の熱力学的安定性を ~ 90 GPa, 2300 K まで検討した。その結果、 $CaSO_4$ は3つの構造多形、アンハイドライト (3 GPa 以下で安定)、モナザイト構造相 (3 \sim 13 GPa で安定)、バライト構造相 (最大 93 GPa まで安定) が高温高压下で安定であることが明らかとなった。アンハイドライトは室温下でモナザイト構造相へと圧力誘起相転移する一方で、モナザイト構造相からバライト構造相へ相転移する

には～20 GPaで少なくとも1500 Kまでの加熱が必要である。また、バライト構造相は最大93 GPa, 2300 Kの下部マントル条件まで安定であるが、～20 GPaおよび60 GPa以上の圧力下において、加熱後にそれぞれ準安定相の AgMnO_4 構造および変形バライト構造相へと相転移することが明らかとなった。またアンハイドライト、モナザイト、バライト構造相の密度を計算した結果、PREMモデルの密度よりも低く、この結果は CaSO_4 が地球深部で単体では重力的に不安定であることを示唆する。しかしながら、マントル鉱物やバルク岩石の包有物として地球深部へと沈み込む可能性は否定できない。また、硫酸塩鉱物(CaSO_4)は $f\text{O}_2$ に依存して還元的な環境下では硫化物(FeS)へと変化することが知られている。

そこで第3章では、川合型マルチアンビル高圧発生装置を用いて沈み込み帯の温度圧力条件において、マントル鉱物と流体が存在する状態での $f\text{O}_2$ 変化の影響による CaSO_4 の安定性を検討した。減圧回収試料の電子顕微鏡観察およびEDSを用いた組成分析に基づき、沈み込むスラブでの硫酸塩鉱物/硫化物の $f\text{O}_2$ 境界を決定した。その結果6 GPa, 800°Cにおいて、 $f\text{O}_2$ が $\log -9$ 以上の時、硫酸塩鉱物が安定であり、 $f\text{O}_2$ が $\log -11$ 以下の時、硫化物が安定であることが明らかとなった。この結果は硫酸塩鉱物/硫化物の $f\text{O}_2$ 境界が6 GPa, 800°Cでは $f\text{O}_2 = \log -11$ と -9 の間にあることが示唆される。より高圧下(9 GPa, 800°C)では、硫酸塩鉱物/硫化物の $f\text{O}_2$ 境界はおおよそ $f\text{O}_2 = \log -10$ に位置することが明らかとなった。さらに1 atm, 800°Cでの硫酸塩鉱物/硫化物の $f\text{O}_2$ 境界を以下の平衡関係式を用いて計算したところ、おおよそ $f\text{O}_2 = \log -12.4$ であった。



一方で、超高压変成岩帯のガーネット中の Fe^{3+} の固容量から見積もられた、沈み込み帯の $f\text{O}_2$ はおおよそ5 GPaで $f\text{O}_2 = \log -10 \sim -12$ であり、6 GPaで $f\text{O}_2 = \log -12.5 \sim -14$ である。これらを考慮すると、800°C以下の沈み込むスラブで CaSO_4 は5 GPaまで安定に存在し、5 GPaより高圧下においては硫化物へと変化し、地球深部へと沈み込む可能性が示唆された。しかしながら、硫酸塩鉱物/硫化物の $f\text{O}_2$ 境界は室温下で温度の上昇に伴い酸化的な環境下へとシフトすることが知られており、より高温のスラブでは CaSO_4 の安定領域が狭まり、硫化物の安定領域が広がることが予測される。それゆえ、より高温および高圧下で実験を行い、各温度での硫酸塩鉱物/硫化物の $f\text{O}_2$ 境界を決定する必要がある。