

学位論文審査の結果の要旨

氏 名	藤井 卓
審査委員	主査 大藤 弘明 副査 入舩 徹男 副査 井上 徹

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 ―スラブ沈み込みを介した硫黄の地球深部循環の可能性―

審査結果の要旨 (2,000 字以内 標準書式：日本工業規格 A4, 11 ポイント, 1 行 38 字, 1 頁 40 行, 左右余白 25mm)

本論文は、高温高压下における硫酸カルシウムの結晶構造と相関係、安定性について高压実験と放射光 X 線その場観察、および電子顕微鏡による回収試料の組織観察や化学組成分析などを通して多角的見地より調べた研究成果をまとめたものである。

硫黄は地球上で最も普遍的に存在する揮発性成分の一つであり、その化学種を様々に変化させながら島弧火山活動などを介して地球表層を循環している。近年の観測的研究によると、海洋プレートの上層堆積物中に硫酸塩や硫化物などの形で含まれている含硫黄鉱物の一部は、プレートの沈み込みによって地球深部へと運ばれるとされている。このような硫黄の地球深部循環の可能性は、ダイヤモンド中に含まれる硫化物や硫酸塩鉱物（包有物）の存在からも示唆されている一方で、そのメカニズムの詳細はほとんど理解されていない。また、地殻において最も普遍的に存在する硫酸塩鉱物の 1 つである硫酸カルシウム (CaSO_4) については、高温高压下での相転移や安定性を調べた包括的研究はなく、その高温高压挙動については未知な部分が多かった。

申請者は圧力条件に応じて 2 種類の高压発生装置（マルチアンビル装置とレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル）を使い分け、放射光 X 線を用いた高温高压下その場観察を通して約 90 GPa, 2300 K までの幅広い圧力温度条件における CaSO_4 の安定構造と相関係を調べた。その結果、常温常圧で安定な Anhydrite は、約 3 GPa で Monazite 構造相へ相転移し、さらに約 15 GPa で Barite 構造相へと相転移し、その後少なくとも 93 GPa, 2300 K まで同相が安定であることを明らかにした。加えて、加熱後の温度クエンチによって Barite 相が 2 種類の準安定構造へと変化することを観察し、それまで統一的な見解が得られていなかった CaSO_4 の高温高压相図についての全容を解明した。申請者はこの結果について論文にまとめ、Physics and Chemistry of Minerals 誌へ発表しているが、その論文の査読過程においても査読者の一人に関連テーマの先行研究を発表している Dr. W. Crichton 氏からも極めて高い評価を受けている。

さらに本論文の後半では、圧力-温度-酸素 fugacity ($f\text{O}_2$) が CaSO_4 の安定性に及ぼす影響について、マルチアンビル装置を用いた回収実験の結果に基づき、詳しく考察、議論されている。特筆すべきは高压実験後の回収試料の研磨断面の作成に関して独自の工夫を凝らした点で、

通常の機械研磨法ではなく Ar イオンビームを用いたイオンミリング法を用い、試料調整や研磨条件の最適化に注力した。その結果、(機械研磨で懸念される) 外部からの汚染物質の混入や試料ダメージなどの影響のないクリーンな研磨断面を作成することに成功している。これにより、フルイドやメルト相が共存する多数の空隙や析出物を含む試料においても、詳細な微細組織や析出物の組成分析が可能となり、高温高压下におけるフルイド/メルト相への硫黄の溶解度についても言及する (6-9 GPa の間でフルイド中への硫黄の溶解度が急増する) など重要な進捗が見られた。また、一連の実験結果より、硫酸塩/硫化物の境界を決める fO_2 条件が、圧力とともにより還元的な方向へ変化することを初めて明らかにした。これを実際の沈み込み帯で見込まれる fO_2 条件と照らし合わせると、沈み込み帯における硫酸塩 ($CaSO_4$) の安定領域は従来考えられてきたよりも格段に広がる可能性が高く、本論文では地球深部 250 km 程度の深さまで硫酸塩鉱物は沈み込み得ると結論づけている。

以上のように、申請者は高压実験と放射光 X 線その場観察、および回収試料の微細組織や化学組成分析などを通じて、高温高压下における $CaSO_4$ の結晶構造と相関係、安定性に関して、様々な側面から包括的な検討を行っている。結果として、沈み込み帯を介した硫黄の深部循環の可能性や当該温度圧力条件における硫黄の安定形態に関して新たな知見を得ており、関連分野へ与えるインパクトも大きいといえる。また、本論文中に示された観察・分析データはいずれも信頼でき、その結果についても十分に客観的かつロジカルな視点より解釈されており、本研究成果の斬新性を考慮しても理工学研究科の定める学位審査基準を満たしているといえる。以上より、本論文は博士 (理学) の学位に相応しい内容であると判断した。