

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	大平 格	提出年	平成 29 年
学位論文の 題 目	Experimental study of δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H solid solution toward understanding the water transport and seismic anomaly in the Earth's lower mantle (δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H 固溶体に関する実験的研究：地球下部マントルにおける水輸送と地震波異常の理解へ向けて)		

論文目次

Contents

Abstract i

Acknowledgement iii

Contents v

Chapter 1: Introduction

1.1 Water in the Earth's interior 1

1.2 The δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H (MgSiO_4H_2) solid solution: newly discovered hydrous phases 4

1.3 References 8

Chapter 2: Phase equilibrium experiments assessing the stability of δ -AlOOH- ϵ -FeOOH- MgSiO_4H_2 Phase H solid solutions

2.1 Introduction 16

2.1.1 Stabilities of δ -AlOOH, ϵ -FeOOH, and MgSiO_4H_2 Phase H 6

2.1.2 Compositions of the δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H solid solution in complex systems 18

2.2 Experimental methods 21

2.2.1 Synthesis of starting materials 21

2.2.2 High-pressure, high-temperature <i>in situ</i> synchrotron XRD experiments	22
2.3 Results and discussion: effects of the composition of the hydrous solid solution on the water transport range	26
2.4 Implications for a new water transport model in the whole lower mantle	40
2.5 References	44

Chapter 3: Compression behaviors of δ -AlOOH- ϵ -FeOOH solid solutions

3.1 Introduction	51
3.1.1 The structure of δ -AlOOH: an order-disorder transition and symmetrization of hydrogen bond	51
3.1.2 The structure of ϵ -FeOOH and the high-spin-low-spin transition of Fe^{3+}	53
3.1.3 The structure of phase H: disordered hydrogen bonds at ambient pressure	55
3.1.4 Aim of this chapter: compressional behavior of the hydrous solid solution	56
3.2 Experimental methods	57
3.2.1 Synthesis of δ -(Al, Fe)OOH	57
3.2.2 Synchrotron XRD experiments	59
3.3 Results	61
3.3.1 Overview	61
3.3.2 Structural changes related to hydrogen bond near 10 GPa	70
3.3.3 An abrupt reduction in lattice constants and unit cell volume between 32 and 40 GPa	75
3.4 References	80

Chapter 4: Sound velocities of δ -AlOOH- ϵ -FeOOH solid solutions

4.1 Introduction	86
4.1.1 Seismic wave anomalies observed in the Earth's lower mantle	86
4.1.2 Sound velocities of the δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H solid solution and remaining issues	87
4.2 Experimental methods	88

4.2.1 Experimental setting for NRIXS under high pressures	88
4.2.2 Determination of sound velocities from NRIXS spectra	90
4.3 Results	95
4.3.1 Overview	95
4.3.2 Negative pressure dependence of v_D below 10 GPa	
9	9
4.3.3 The effect of spin transition on sound velocities	100
4.4 Implications for seismic anomaly in LLVPs	104
4.5 Extended Figure	112
4.6 References	113
 Chapter 5: Conclusions	
5.1 Conclusions	120

論文要旨

Abstract

Water transport from the Earth's surface to the deep interior and water circulation and distribution in a global scale are important for understanding the evolution and dynamics of the Earth. Water is transported into the deep mantle via hydrous minerals in subducting plates. The discovery of three isostructural hydrous phases with very high stability against temperature and pressure, δ -AlOOH, ϵ -FeOOH, and MgSiO_4H_2 -Phase H, suggests that a significant amount of water could be stored in subducting plates down to the lower mantle. This high pressure δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H solid solution seems to have a high bulk modulus owing to strong hydrogen bond characterized by an order-disorder transition and symmetrization of hydrogen bond in the lower mantle. Therefore, this solid solution may have the potential to cause a positive anomaly of v_ϕ . However, the possible existence, stability field, and physical properties of a δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H solid solution under lower mantle conditions have not been studied. To address these remaining issues, a series of high pressure experiments regarding this hydrous phase were conducted.

The phase equilibrium experiments concerning the compositions of natural plate rocks under lower mantle conditions demonstrate that a δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H solid solution can be formed in hydrous plates subducted to the mid-lower mantle. The stability of this solid solution is significantly influenced by bulk rock compositions. A δ -AlOOH- ϵ -FeOOH-Phase H solid solution formed in a hydrous peridotite decomposes and releases fluid H₂O at 1350–1450 km in depth, whereas a solid solution formed in a hydrous oceanic crust (MORB) is likely transported to at least a depth of 1640 km. These hydrous phases in subducting plates can likely be the cause of seismic scatterers and the water reservoir in the deep lower mantle.

The compressibility of δ -AlOOH- ϵ -FeOOH solid solution phases (hereafter, δ -(Al, Fe)OOH) was also measured in this study. P - V profiles of δ -(Al_{1-x}, Fe_x)OOH ($x = 0.047$ and 0.123) show that this hydrous phase undergoes two distinct structural transitions involving changes in hydrogen bond (an order-disorder transition and symmetrization) and a transition from high- to low-spin states. A change of axial compressibility of the two compositions of δ -(Al, Fe)OOH accompanied by an order-disorder transition occurs near 10 GPa. This pressure is consistent well with the condition at which δ -AlOOH undergoes the same transition. Abrupt volume reduction due to the spin transition was observed between 32–40 GPa in both δ -phases, which is ~ 10 GPa lower than the pressure condition of the spin transition in ϵ -FeOOH, suggesting a negative correlation between pressure required for the high- to low-spin transition and the Fe concentration can be applied to Fe³⁺ in the hydrous phase, as is also the case for Fe²⁺ ions in (Mg, Fe)O.

Finally, sound velocities in δ -(Al, Fe)OOH under the pressures corresponding to the lower mantle were addressed. Debye sound velocity of δ -(Al_{0.87}, Fe_{0.13})OOH has the minimum value at ~ 10 GPa, which could be caused by an order-disorder transition and consequent phonon-softening. At 32–40 GPa, the v_P and v_ϕ are abruptly reduced, while v_S increases. Above 45 GPa, the v_P and v_ϕ of the δ -phase increase with increasing pressure, whereas the v_S is constant up to the lowermost mantle pressure. In addition, the v_P and v_S are 2–3% and 13–17 % slower and the v_ϕ values are $\sim 4\%$ faster than average seismic velocities at 1900–2800 km in depth, respectively. This results suggest that 3–4 vol.% of δ -(Al_{0.87}, Fe_{0.13})OOH can reproduce all the negative anomalies of v_P and v_S and the positive anomaly of v_ϕ observed at a depth of 2271–2571 km in LLVPs.

別 紙

論文審査の結果の要旨

水（水素）は地球内部のダイナミクスに極めて重要な役割を果たしている。地球内部の水（水素）循環を考える上で、沈み込むプレート中で安定な含水相に関する研究は不可欠である。プレートは主にカンラン岩質、玄武岩質、海洋堆積物の層で構成される。

大平格の第一の研究では、超高压含水相である δ -Al₁₀₀H- ϵ -Fe₀₀H-Phase H (MgSi₀₄H₂) 固溶体について、その相関係と安定性を下部マントル深部の温度・圧力条件で調べた。その結果、Al に乏しい含水カンラン岩では、深さ 1350 から 1450 km においてこの固溶体は分解して H₂O を放出する一方、Al に富む含水玄武岩では、少なくとも 1640 km の深さまでこの固溶体は安定に存在できることを明らかにした。すなわち、沈み込むプレート中では、H₂O が各層で受け渡されつつ地球深部まで運ばれることが示された。

大平格の第二の研究では、 δ -Al₁₀₀H と ϵ -Fe₀₀H の固溶体について、放射光を用いた X 線回折実験を高圧力下で行った。実験は放射光施設である SPring-8 において、ダイヤモンドアンビルセルを使用して行った。実験には δ -(Al_{0.953}, Fe_{0.047})₀₀H および δ -(Al_{0.877}, Fe_{0.123})₀₀H の合成試料を用いた。この固溶体は直方（斜方）晶系である。詳細な X 線解析を行った結果、いずれも圧縮に伴って約 10 GPa で軸圧縮率が変化することを明らかにすることができた。この変化は、構造中の水素位置が秩序－無秩序変化を起こすことに起因すると考えられる。またこの固溶体では 32 から 40 GPa の間で圧縮曲線が変化することが分かった。これは含有されている Fe³⁺ が高圧力下でスピン転移を起こし、それに伴って体積が急激に減少するためであると考えられる。

大平格の第三の研究では、 δ -Al₁₀₀H と ϵ -Fe₀₀H の固溶体について核共鳴非弾性 X 線散乱 (NRIXS) 実験を高圧力下で行い、この固溶体の弾性波速度を測定した。先述の研究において δ -Al₁₀₀H と ϵ -Fe₀₀H の固溶体は 32 から 40 GPa の間で体積が急激に減少することを見いだしていたが、これはまた弾性波速度にも大きな影響を与えると考えられる。⁵⁷Fe を含む試料はドイツのバイエルン地球科学研究所(BGI)との共同研究で合成した。NRIXS 測定は米国の放射光実験施設である Advanced Photon Source で行った。実験の結果、45 GPa 以上の高圧下では縦波速度とバルク音速が圧力の増加に伴って増加するのに対し、横波速度は殆ど変化しないことが明らかとなった。また、実験結果に基づき、 δ -Al₁₀₀H と ϵ -Fe₀₀H の固溶体が下部マントルに存在した場合の音速変化を考察した。その結果、下部マントル最深部で観測されている地震波低速度域は、この固溶体が 5 から 10 vol.% 存在することで説明できることが示された。

以上の大平格の研究は、地球深部における高压含水相の構造と物性に関する一連の研究に基づき、地球深部科学に適用したものである。これらの研究によって、大平格は自立して研究活動を行うために必要となる高度な研究能力と学識を有することが示された。したがって、大平格提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格であると認める。