

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏛️ Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

🎤 Invited Lecture

9:30 AM - 10:00 AM JST | 12:30 AM - 1:00 AM UTC

[R3-01]

Lattice thermal conductivity of dry ringwoodite: implications for mantle dynamics and thermal evolution of stagnant slabs

*Youyue ZHANG¹, Takashi YOSHINO², Masahiro OSAKO³, Steeve Gréaux¹ (1. GRC, Ehime Univ., 2. IPM, Okayama Univ., 3. National Museum of Nature and Science)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R3-02]

Amorphousization of calcium carbonate at high pressure and high temperature?

*Hiroyuki KAGI¹, Masahiro Takano¹, Yuichiro Mori¹, Hiroki Kobayashi¹, Konstantin Litasov², Hoku Kitagawa³, Noriyoshi Tsujino⁴, Sho Kakizawa⁴, Yuji Higo⁴ (1. UTokyo, 2. Russian Academy of Sciences, 3. Waseda Univ, 4. JASRI)

10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R3-03]

Re-evaluation of hydrogen concentrations of deep-mantle hydrous minerals by a combination analysis of secondary ion mass spectrometry and neutron structure analysis

*Takuo OKUCHI¹, Kenji Shimizu², Naotaka Tomioka², Narangoo Purevjav³, Shoichi Itoh⁴, Takayuki Ushikubo², Akimasa Suzumura⁵ (1. Kyoto University, IIRNS, 2. JAMSTEC Kochi, 3. Seoul National Univ, 4. Kyoto University, Grad Sch Sci, 5. Kyoto University, Grad Sch Hum Env)

🎤 Student Presentation Award Entry

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R3-04]

Temperature dependence of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio in wadsleyite by electron energy loss spectroscopy (EELS)

*Kazutaka YAMAGUCHI¹, Takaaki Kawazoe¹, Toru Inoue¹, Naotaka Tomioka² (1. Hiroshima Univ. Advanced Science., 2. JAMSTEC, Kochi institute)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R3-05]

Optimization of thermodynamic parameters for Mg_2SiO_4 wadsleyite and SiO_2 stishovite and their application to thermodynamic calculation of stability field of MgSiO_3 akimotoite

*Hiroshi Kojitani¹, Masamichi Noda², Toru Inoue³, Masaki Akaogi⁴ (1. Gakushuin Univ., 2. Delaware State Univ., 3. Hiroshima Univ., 4. Univ. of Tokyo)

🎤 Student Presentation Award Entry

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R3-06]

Discovery of a new hydrous phase at temperature and pressure conditions of the mantle transition zone

*Hikato Amano¹, Takaaki Kawazoe², Toru Inoue², Kazutaka Yamaguchi² (1. Hiroshima Univ. Sci., 2. Hiroshima Univ. Advanced Science and Engineering)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R3-07]

High-pressure and high-temperature density and the equation of state of dense hydrous phases, MgAl-phase D and Mg-phase D

Daichi MAEDA¹, *Toru INOUE¹, Yusuke EGI¹, Takaaki KAWAZOE¹, Yuji HIGO², Sho KAKIZAWA², Noriyoshi TSUJINO² (1. Hiroshima Univ., 2. JASRI)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R3-08]

The effect of pressure on the solid solubility of Al³⁺ into CaTiO₃-perovskite

*Takaya Nagai¹, Toru Shinmei², Toru Inoue³, Tetsuo Irifune² (1. Hokkaido Univ. Sci., 2. Ehime Univ. GRC, 3. Hiroshima Univ. Sci.)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R3-09]

Water solubility of CaSiO₃-CaTiO₃ perovskites and its implication for water cycle in the lower mantle

*Takayuki ISHII¹, Yingxin Yu² (1. Okayama University, 2. USTC)

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏛️ Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

◆ Invited Lecture

9:30 AM - 10:00 AM JST | 12:30 AM - 1:00 AM UTC

[R3-01] Lattice thermal conductivity of dry ringwoodite: implications for mantle dynamics and thermal evolution of stagnant slabs

*Youyue ZHANG¹, Takashi YOSHINO², Masahiro OSAKO³, Steeve Gréaux¹ (1. GRC, Ehime Univ., 2. IPM, Okayama Univ., 3. National Museum of Nature and Science)

Keywords : Ringwoodite, Thermal conductivity, High pressure, Mantle transition zone

Heat transport within the Earth's interior governs the long-term thermal evolution and dynamic behavior of the mantle. Accurate knowledge of the thermal conductivity of mantle minerals is essential for understanding these processes. Ringwoodite, a high-pressure polymorph of olivine, comprises ~60 vol% of the bottom mantle transition zone (MTZ) (Frost, 2008) and ~80 vol% of subducted harzburgitic lithologies (Irifune & Ringwoodite, 1987), exerting significant control over the thermal state of these regions. Seismic and electromagnetic tomography have revealed thermochemical heterogeneities in the MTZ (Houser, 2016; Goes et al., 2022), with some anomalies potentially linked to water incorporation. The difference in heat transport between dry and hydrous ringwoodite may thus be critical to understanding the origin of these heterogeneities. However, thermal transport properties of ringwoodite remain poorly constrained. Few studies have mainly measured thermal diffusivity or effusivity (Xu et al., 2004; Marzotto et al., 2020), with water-incorporated samples. The thermal properties of dry ringwoodite, a key reference for mantle modeling, are still lacking due to synthesis challenges. To address this, we synthesized dry $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ ringwoodite under deep mantle oxygen fugacity (IW buffer) using a Kawai-type multi-anvil press at 20 GPa and 1775 K. Thermal conductivity and diffusivity were simultaneously measured up to 1100 K using a pulse heating method. Results show that dry ringwoodite has significantly higher thermal conductivity than previously reported hydrous samples, indicating a suppressive effect of water. At the 660 km discontinuity, dry ringwoodite exhibits conductivity ~15% higher than decomposed post-spinel assemblages and ~45% higher than Al, Fe-bearing bridgmanite, while hydrous ringwoodite shows values comparable to the latter. These findings suggest that dry regions near hot plumes may experience faster heating, while wet areas near stagnant slabs may remain cooler, contributing to the observed thermal and chemical heterogeneity in the MTZ.

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[R3-02] Amorphousization of calcium carbonate at high pressure and high temperature?

*Hiroyuki KAGI¹, Masahiro Takano¹, Yuichiro Mori¹, Hiroki Kobayashi¹, Konstantin Litasov², Hoku Kitagawa³, Noriyoshi Tsujino⁴, Sho Kakizawa⁴, Yuji Higo⁴ (1. UTokyo, 2. Russian Academy of Sciences, 3. Waseda Univ, 4. JASRI)

Keywords : calcium carbonate、amorphous、high pressure and high temperature

地球表層から深部に至る炭素循環を議論する上で、海洋地殻の沈み込みにともない深部マントルへ炭素を運搬する炭酸カルシウムは重要な役割をもつ。炭酸カルシウムには、カルサイト、アラゴナイトといった結晶多形に加え、非晶質炭酸カルシウム(ACC: amorphous calcium carbonate)も存在し、バイオミネラルの前駆体などとして注目を集めている。ACCは化学式 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 1.5$)で表され、構造中に水を含む点が特徴である。常圧下では約400°Cで、室温下では1 GPa以下で結晶化することが知られている(Koga et al., 1998; Xu et al., 2006; Yoshino et al., 2012など)。Hou et al.(2019)は、炭酸カルシウム(アラゴナイト)が4-6 GPa、1000-1700 Kで非晶質化することを示し、ACCが沈み込み帯に存在しうること、ならびに炭素循環において重要な役割を果たしうる可能性を指摘した。さらに、Hou et al.(2024)は、高温高压下で弾性波速度を測定し、ACCによる地震学的な速度異常の可能性を報告した。一方、Litasov et al. (2017) は、3-5 GPa、1100 K以上の条件では非晶質化は観察されず、高温領域において無秩序相あるいは新たな結晶相が確認されたと報告している。Duzhbin et al. (2022)も類似の圧力領域で新たな結晶多形の存在を示唆し、非晶質化は認められなかった。このように地球内部の高温高压条件下でACCが安定に存在できるかは議論が分かれている。

本研究では、古屋敷産天然アラゴナイトを出発試料として、高温高压下X線回折実験を大型放射光施設SPring-8 BL04B1において行った。圧力発生にはSPEED-Mk.IIIにDIA型ガイドブロックシステムを組み込んだ川井型マルチアンビル装置を用いた。X線回折は $2\theta = 6^\circ$ でのエネルギー分散法、そして60 keVの単色X線を用いた角度分散法で測定した。いずれも炭化タングステン製TEL12 mmあるいは5 mmアンビル(26 mm角)を用い、約3 GPaから6 GPaまで加圧後、温度を室温から1400 -1500 Kまで上げながらX線回折パターンを取得した。

実験の結果、Hou et al.(2019)が提唱したアラゴナイト-ACCの境界温度を超えても、アラゴナイトの回折パターンに大きな変化は見られなかった。Litasov et al. (2017)が提唱した、より高温側に位置するアラゴナイト-無秩序相境界を超える温度では、回折強度の低下は見られたものの、Hou et al. (2019) で報告されたような非晶質化にともなうhaloピークは観察されなかった。なお、Hou et al.(2019)の実験はParis-Edinburgh型プレスを用いており、本研究に用いたマルチアンビル高压発生装置との加圧方式の違いが、異なる結果をもたらした要因である可能性がある。

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏛️ Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

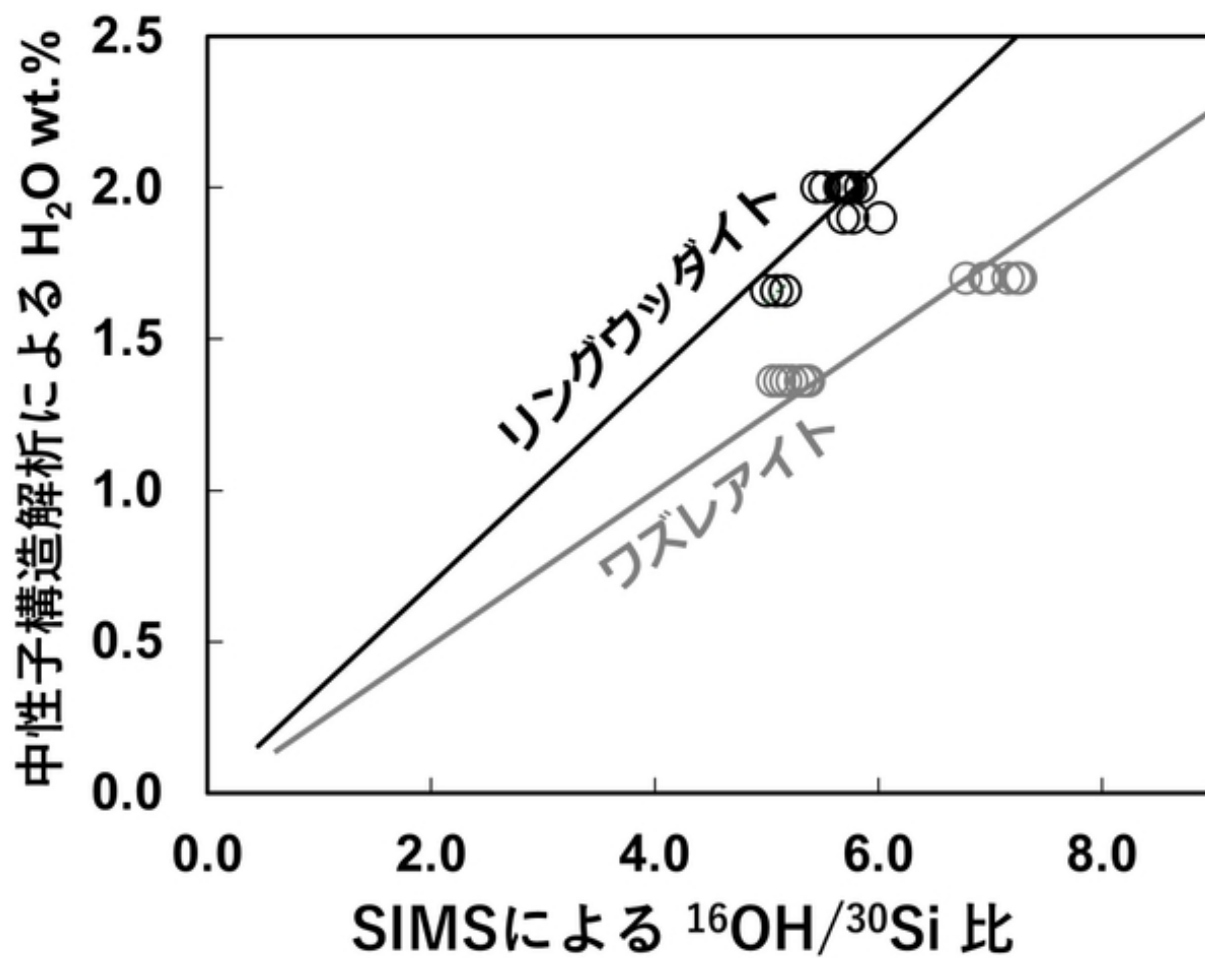
10:15 AM - 10:30 AM JST | 1:15 AM - 1:30 AM UTC

[R3-03] Re-evaluation of hydrogen concentrations of deep-mantle hydrous minerals by a combination analysis of secondary ion mass spectrometry and neutron structure analysis

*Takuo OKUCHI¹, Kenji Shimizu², Naotaka Tomioka², Narangoo Purevjav³, Shoichi Itoh⁴, Takayuki Ushikubo², Akimasa Suzumura⁵ (1. Kyoto University, IIRNS, 2. JAMSTEC Kochi, 3. Seoul National Univ, 4. Kyoto University, Grad Sch Sci, 5. Kyoto University, Grad Sch Hum Env)

Keywords : deep-mantle hydrous minerals, neutron diffraction, secondary ion mass spectrometry

Deep-mantle hydrous minerals play important roles in the evolution of the Earth. The total amount of hydrogen in these minerals has been discussed to easily exceed the entire mass of surface oceans. Therefore, hydrogen concentration analysis in these minerals synthesized at variable pressure and temperature conditions is a fundamental topic for considering the planet's physical, chemical, and biological evolutions related to hydrogen's storage and cycling. Our neutron diffraction studies quantitatively demonstrated the hydrogen site locations and concentrations in these minerals. On the other hand, Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) has been extensively applied in previous works to determine hydrogen concentrations in various types of mineral species; this method is capable of analyzing even smaller amounts of hydrogen than neutron diffraction. Recently, we quantitatively determined the hydrogen site and concentration of a synthetic lower-mantle bridgmanite, $(\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.10}\text{Al}_{0.03})(\text{Si}_{0.88}\text{Al}_{0.11}\text{H}_{0.01})\text{O}_3$, by a combination analysis of SIMS and neutron diffraction. As in this case, this combination analysis of the other deep-mantle hydrous minerals, which are synthesized under variable pressure-temperature conditions and chemical compositions, would be a very effective method for constraining the hydrogen budget within the Earth in a more robust manner. We thus analyzed our synthetic deep-mantle mineral crystals by SIMS, in addition to the previous neutron diffraction analyses. Representative results are shown in the Figure. It was originally expected that all mineral species would yield self-consistent results between SIMS and neutron diffraction; however, the results differed. The hydrous wadsleyite species shows its own trend, and it obviously deviates from the ringwoodite one that closely follows the general trend of the previously defined calibration line for hydrogen. It was thus inferred that the hydrogen concentrations in wadsleyite, as determined by SIMS analysis, had been extensively overestimated by about 30% at most. A more careful, crystal-structure-dependent calibration line system for future SIMS analysis is now under construction.



📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

◆ Student Presentation Award Entry

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[R3-04] Temperature dependence of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio in wadsleyite by electron energy loss spectroscopy (EELS)

*Kazutaka YAMAGUCHI¹, Takaaki Kawazoe¹, Toru Inoue¹, Naotaka Tomioka² (1. Hiroshima Univ. Advanced Science., 2. JAMSTEC, Kochi institute)

Keywords : Wadsleyite、Ferric iron、Oxygen fugacity、Electron energy loss spectroscopy

1. はじめに

地球のマントル遷移層上部の約60%は、ウォズリアイトで構成されている。マントル遷移層には海洋プレートの沈み込みにより3価の鉄イオンが供給されている。また、下部マントル由来のダイヤモンド包有物と海洋島玄武岩に含まれるメルト包有物には3価の鉄イオンが20~80%含まれているものもあることが分かっている (e.g., McCammon et al., 1997; Moussallam et al., 2019)。3価の鉄イオンは、ウォズリアイトの弾性的性質を低下させ (Buchen et al., 2017)、含水化メカニズム (Kawazoe et al., 2016) を変化させることが分かっている。また、酸素分圧がウォズリアイトのソリダス温度を低下させ (山口, 2023 修士論文)、粒成長速度を速めること (Nishihara et al., 2006) も明らかになっている。マントル遷移層の平均温度は約1600°C (Katsura, 2022) とされているが、大きな温度不均質が存在する。沈み込むスラブとホットブルームの近傍での温度は大きく異なっており、その差はマントル遷移層下部では約1100°Cに及ぶ (Bao et al., 2022; Kubo et al., 2009)。このため、3価の鉄イオンがウォズリアイトの物性に及ぼす影響を制約するためには、ウォズリアイトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の温度依存性の解明が必要不可欠である。そこで本研究では、川井型マルチアンビル装置と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いてウォズリアイトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の温度依存性を明らかにするための高温高压実験と回収試料の分析を行った。

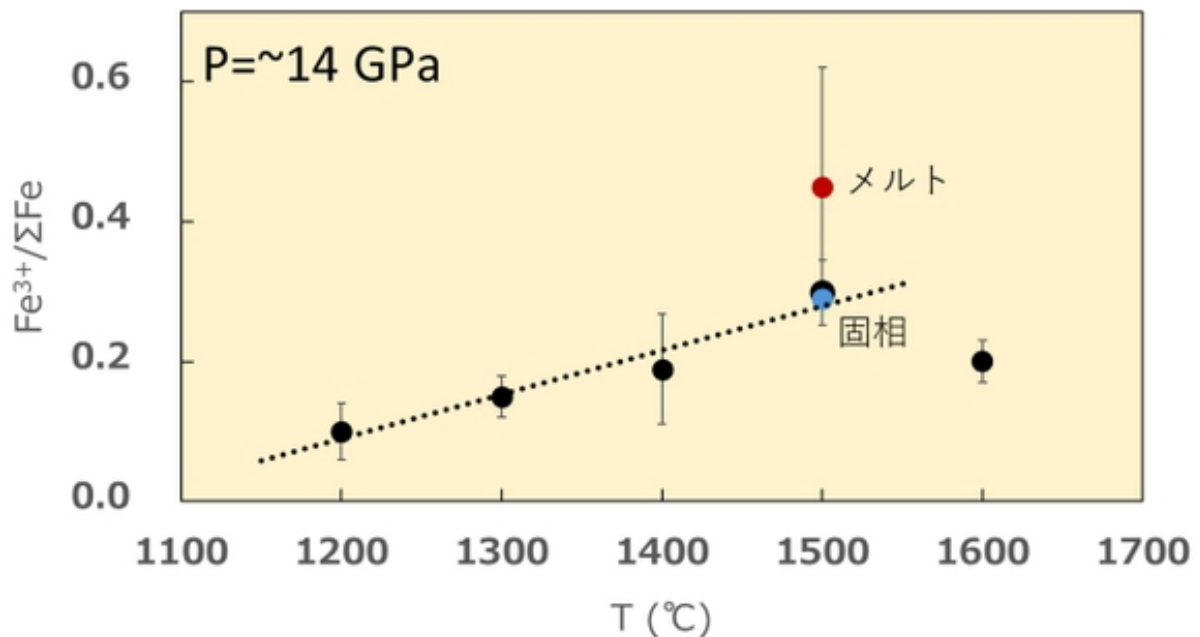
2. 実験・分析方法

出発物質にはサンカルロス産カンラン石の粉末を用いた。出発物質は酸素分圧バッファーとともにAuカプセルに封入した。高温高压実験は、広島大学設置の川井型マルチアンビル装置MAPLE600を用いて行った。実験は13.7~14.6 GPa、1300~1600°Cの温度圧力条件で行った。これらの温度圧力条件を1分から30分保持し急冷した。酸素分圧はRe-ReO₂バッファーとMo-MoO₂バッファーを用いて制御した。回収試料は、鏡面研磨後、反射顕微鏡および広島大学設置の電子プローブマイクロアナライザーを用いて観察し、化学組成を分析した。回収試料の相同定には、愛媛大学設置の微小領域X線回折装置、広島大学設置の顕微ラマン分光装置と高知コア研究所設置のTEMを用いた。ウォズリアイトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比の測定には、TEMの電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた。

3. 結果および考察

本測定の前には、電子線による試料へのダメージの影響を評価するために試料の電子線ダメージの測定時間依存性の評価を行った。時間依存性の評価は、10秒×1回の測定を積算す

る方法で行った。この結果、少なくともビーム照射時間が100秒までは電子線によるダメージは受けていないことが分かった。本測定は60～90秒で行ったため、本研究で報告する $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比はビームダメージの影響を受けていないと評価できる。1300～1500℃において、ウォズリアイトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は温度上昇とともに増加した。Re-ReO₂バッファー試料における各温度での $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は、1300、1400、1500、1600℃でそれぞれ 0.15 ± 0.03 、 0.26 ± 0.06 、 0.29 ± 0.04 、 0.20 ± 0.03 であった。1600℃の $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は温度とともに Fe^{3+} が増加する傾向と矛盾しているが、これは部分熔融でメルトが形成されウォズリアイトとの Fe^{3+} の分配が起きている可能性を示していると思われる。急冷メルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は、1500℃で 0.45 ± 0.17 であった。1600℃の急冷メルトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は今後測定する予定である。Mo-MoO₂バッファー試料における各温度での $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比は、1300、1400℃でそれぞれ 0.06 ± 0.03 、 0.12 ± 0.05 であった。これらの結果により、温度はウォズリアイトの $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 比に大きな影響を与えることが明らかとなった。Kuwahara and Nakada (2023)は、現在の上部マントルと下部マントルの酸化還元状態の違いの原因は、マグマオーシャンの結晶化ではなく、その後の下部マントルのFeの電荷不均化反応 ($3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}$) や後期微惑星集積による上部マントルの Fe^{3+} の還元反応だと説明している。しかし本研究の1500℃の結果は、ウォズリアイトとメルトで Fe^{3+} の分配が起こり、メルトに Fe^{3+} が濃集することを示している。このため、今後はマグマオーシャンにおけるウォズリアイトの結晶化を考慮した新たな酸化還元モデルを提唱する予定である。



Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[R3-05] Optimization of thermodynamic parameters for Mg_2SiO_4 wadsleyite and SiO_2 stishovite and their application to thermodynamic calculation of stability field of MgSiO_3 akimotoite

*Hiroshi Kojitani¹, Masamichi Noda², Toru Inoue³, Masaki Akaogi⁴ (1. Gakushuin Univ., 2. Delaware State Univ., 3. Hiroshima Univ., 4. Univ. of Tokyo)

Keywords : Mg_2SiO_4 wadsleyite、 SiO_2 stishovite、 MgSiO_3 akimotoite、thermodynamic calculation、phase equilibrium boundary

MgSiO_3 アキモトアイト(Ak)の熱力学パラメータを評価したKojitani et al. (2022)において、熱測定に使用された MgSiO_3 Ak試料は、従来の高圧実験や熱力学計算により示されてきた MgSiO_3 Akの安定領域から外れた圧力温度条件下で高圧合成された。このため、特にAkとその低圧相である Mg_2SiO_4 ワズレアイト(Wd)+ SiO_2 スティショバイト(St)との間の相平衡境界線の再検討が必要となっていた。本研究では、熱力学的手法によりその相平衡境界線の検討を行った。WdとStについて、実験誤差の大きかった落下溶解エンタルピー(ΔH_{d-s})の再測定を行い、同一の基準を採用することによる内部調和した標準生成エンタルピーを精度よく決定した。また、状態方程式と定圧熱容量(C_p)が自己調和するように熱力学パラメータを最適化した。さらに、得られた熱力学パラメータを適用して、 $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \text{ Wd} + \text{SiO}_2 \text{ St}] - \text{MgSiO}_3$ Ak相平衡境界線の熱力学計算を行った。

自己調和した熱力学パラメータの最適化は、 $P-V-T$ データへの3次の高温バーチーマーナガン状態方程式の最小二乗フィットとグリューナイゼンの関係式 $\alpha = \gamma_{th} C_V / (K_{T0} V_0)$ との繰り返し計算により行った。ここで、 α 、 γ_{th} 、 C_V 、 K_{T0} 、 V_0 は、それぞれ熱膨張率、熱的グリューナイゼン定数、定積熱容量、およびゼロ圧力での等温体積弾性率と体積である。 C_V は、低温 C_p の実測値を再現するような振動の状態密度モデルを用いた格子振動モデル計算により求めた。

MgO と SiO_2 石英の標準生成エンタルピー($\Delta_f H^\circ_{298}$)を基準とし、再測定した $\Delta H_{d-s}(\text{Wd})$ と $\Delta H_{d-s}(\text{St})$ を用いることにより、WdとStの標準生成エンタルピーは、 $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Wd}) = -2147.2 \pm 1.8$, $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{St}) = -874.9 \pm 0.5$ kJ/molと決定された。実験誤差から生じるそれらの $\Delta_f H^\circ_{298}$ 値の不確かさは従来の半分程度となり、熱力学計算で求められる相境界線の誤差の低減に大きく貢献している。Wdの熱力学パラメータについては、 $V_0(298 \text{ K}) = 40.52$

cm^3/mol 、 $K_{T0}(298 \text{ K}) = 169 \text{ GPa}$ 、 $\gamma_{th} = 1.23$ を固定することにより、Katsura et al. (2009)の $P-V-T$ データへの最小二乗フィットを行った。 $K'_T = 4.61(5)$ および $(\partial K_{T0} / \partial T)_P = -0.0289(4) \text{ GPa/K}$ が求められ、同時にグリューナイゼン関係式より α が、 $C_p(T) = C_V(T) + \alpha(T)^2 K_{T0}(T) V_0(T) T$

式より C_p が得られた。同様にして、Stの熱力学パラメータの最適化は、 $V_0(298\text{ K}) = 14.02\text{ cm}^3/\text{mol}$ のみを固定し、様々な γ_{th} においてNishihara et al. (2005)とWang et al. (2012)の P - V - T データへの最小二乗フィットにより行われた。最小二乗フィットの残差二乗和は、 $\gamma_{\text{th}} = 1.35$ のとき最小となった。そこで、 $\gamma_{\text{th}} = 1.35$ として得られた $K_{T0} = 305(1)\text{ GPa}$ 、 $K_T' = 4.25(7)$ 、 $(\partial K_{T0}/\partial T)_P = -0.0274(5)\text{ GPa/K}$ およびそれらから計算される α と C_p を最適化された値として採用した。得られたWdとStの熱力学パラメータおよびKojitani et al. (2022)によるAkの熱力学パラメータを用いることにより、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{ Wd} + \text{SiO}_2\text{ St} = 2\text{MgSiO}_3\text{ Ak}$ 相転移反応の相平衡境界線の熱力学計算が行われた。 $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Wd})$ および $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{St})$ を誤差範囲内で変化させることにより検討した相平衡境界線は、約20GPa付近とされていた従来の相境界線よりも、2~3 GPaだけ低圧側に位置することが判明した。本研究の熱力学的手法により新たに決定された MgSiO_3 系におけるAkの安定領域は、Kojitani et al. (2022)のAkの合成圧力温度条件と調和的である。

引用文献

- Kojitani et al. (2022) Phys. Earth Planet. Inter., 333, 106937.
 Katsura et al. (2009) Geophys. Res. Lett., 36, L11307.
 Nishihara et al. (2005) Phys. Chem. Miner., 361, 660–670.
 Wang et al. (2012) J. Geophys. Res., 117, B06209.

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

◆ Student Presentation Award Entry

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[R3-06] Discovery of a new hydrous phase at temperature and pressure conditions of the mantle transition zone

*Hikato Amano¹, Takaaki Kawazoe², Toru Inoue², Kazutaka Yamaguchi² (1. Hiroshima Univ. Sci., 2. Hiroshima Univ. Advanced Science and Engineering)

Keywords : Hydrous phase、Mantle transition zone

1. はじめに

高圧地球科学において、地球内部の鉱物中における「水」の存在の有無およびその存在量とそれに伴う物性値の変化は、この分野が創始されて以降常に最重要テーマの一つである。長年の研究により多くの高圧含水相が発見され、無水であるとされていた名目上無水鉱物においても含水化することが明らかとなった。それらの含水相、水を含む名目上無水鉱物に共通する特徴として「温度が上昇すると脱水分解し、固相中の含水量が低下する」ことが挙げられる。故に、含水相は上部マントル～マントル遷移層において、比較的低温な沈み込むスラブ付近にしか存在しないとされている。ただし、近年では高圧含水相へのアルミニウムの固溶による脱水分解温度の上昇が報告され、注目されている(Li et al., 2022)。対照的にアルミニウムを含まない新規高圧含水相の探索は下火となっており、マントル遷移層までの含水相の探索は概ね完了したという認識も生まれている。本講演では、マントル遷移層に相当する温度圧力条件下において安定に存在できるアルミニウムを含まない含水相を発見したので報告する。

2. 実験方法

高温高圧実験は、広島大学設置の川井型マルチアンビル高圧発生装置MAPLE600を用いて行った。実験条件は、16-23.5 GPa、1600-1900℃、これらの温度圧力条件を30分から5時間保持し急冷した。回収試料は、鏡面研磨し、SEMで組織観察を行い、EPMAで化学組成を分析した。回収試料の相は、顕微ラマン分光法により同定した。

3. 結果および考察

本研究では、マントル遷移層の温度圧力条件下において安定に存在できるアルミニウムを含まない新規含水相を発見した。既知のアルミニウムを含まない含水相の内、マントル遷移層の圧力条件下にて最も高い温度まで存在可能な相は超含水B相であり、1400℃以下にて脱水分解する(Komabayashi et al., 2006)。一方、新相は16-23.5 GPaの圧力範囲において1600℃で安定であり、既知のアルミニウムを含まない含水相よりも200℃以上高い高温安定性を有する。また、1600℃はマントル遷移層における平均的な温度とされており、先行研究によるとカンラン岩組成ではこの温度圧力条件において含水相は存在せずウォズリイトなどの名目上無水鉱物が水の貯蔵を担っているとされている。本研究にて発見した新高圧含水相は1600℃にて安定であるためマントル遷移層において水の貯蔵および運搬を担っている可能性がある。

本講演では、この新規高圧含水相に関する研究結果を発表する。

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[R3-07] High-pressure and high-temperature density and the equation of state of dense hydrous phases, MgAl-phase D and Mg-phase D

Daichi MAEDA¹, *Toru INOUE¹, Yusuke EGI¹, Takaaki KAWAZOE¹, Yuji HIGO², Sho KAKIZAWA², Noriyoshi TSUJINO² (1. Hiroshima Univ., 2. JASRI)

Keywords : Dense hydrous magnesium silicate、phase D、equation of state、mantle transition zone、lower mantle

1. はじめに

沈み込み帯における主要な含水鉱物は蛇紋石である。蛇紋石は Dense Hydrous Magnesium Silicate (DHMS) に高圧相転移しながら地球深部に水を運搬する。その中で、Mg-phase D (理想化学式: $\text{MgSi}_2\text{H}_2\text{O}_6$, 含水量10wt%) はマントル遷移層から下部マントル付近で安定な高圧含水鉱物であり、下部マントルまで水を運搬する候補物質として重要である (Frost & Fei, 1998)。著者らの研究によりこのMg-phase Dには、Siサイトに Al^{3+} と H^+ の含水カップリング置換が起き、その置換は Al^{3+} が1 pfu (理想式 $\text{MgAlSiH}_3\text{O}_6$, 含水量15wt%, 以下MgAl-phase D) 付近まで可能であることが明らかとなった (Maeda et al., in preparation)。このMgAl-phase DはMg-phase Dよりも高含水量にも関わらず、26 GPaでは1550°C付近まで安定であり、100°C近く温度安定性が上昇している。MgAl-phase Dはマントル遷移層から下部マントル最上部の圧力条件下で安定であるため、下部マントルへの水の輸送を議論するうえで重要な含水相と考えられる。本研究では、放射光X線その場観察実験により、MgAl-phase D及びMg-phase Dの高温高圧下での状態方程式を明らかにした。そして得られた値を用いて、沈み込むスラブの密度プロファイルを含水量の関数として計算した。

2. 実験方法

出発試料のMgAl-phase D及びMg-phase Dは広島大学設置のマルチアンビル型高圧発生装置 (MAPLE600)を用いて合成した。放射光X線その場観察実験はSPRING-8 (BL04B1) 設置のマルチアンビル型高圧発生装置 (SPEED Mk II) を用いて行った。実験の温度圧力領域は0~28 GPa, 0~1000°Cである。温度は熱電対で測定し、圧力は試料に混合したAuの状態方程式から決定した。得られたX線回折パターンから格子定数・格子体積を計算し、バーチ・マーンガン状態方程式を用いて、体積弾性率、その圧力微分、及び熱膨張率を導出した。

3. 結果及び考察

MgAl-phase Dの圧力-体積-温度 (P-V-T) 関係を図に示す。格子体積は(110), (111), (201), (021), (112), (211), (121)の回折線から計算した。室温データの解析からMgAl-phase Dでは $V_0 = 87.43 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$, $K_{T0} = 146 \pm 3$, $K'_T = 5.2 \pm 0.4$, Mg-phase Dでは $V_0 = 84.84 \pm 0.09 \text{ \AA}^3$, $K_{T0} = 168 \pm 1 \text{ GPa}$, and $K'_T = 4.3 \pm 0.3$ が得られた。今回得られた値を用いて沈み込むスラブ

の密度プロファイルを計算した。沈み込むスラブの温度を1000°C, 周囲のマントルの温度を1600°Cと仮定した場合, 含水量が5 wt%までは十分重く, 沈み込みが可能ながことが明らかとなった。

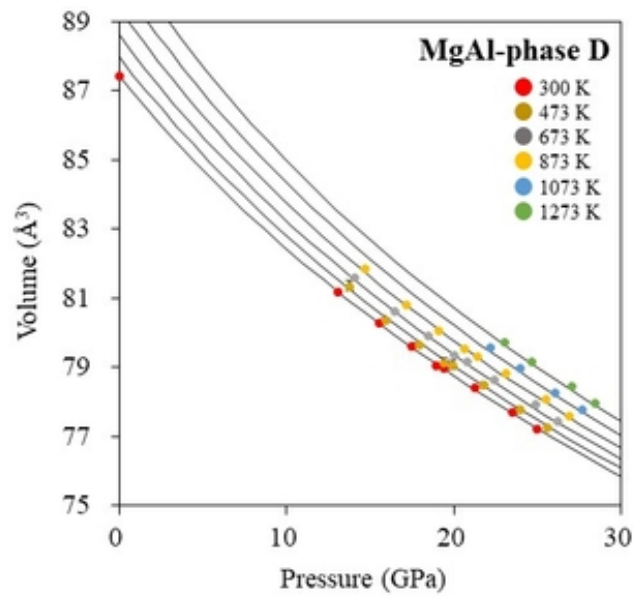


図 MgAl-phase Dの圧力-体積-温度 (P-V-T) 関係

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[R3-08] The effect of pressure on the solid solubility of Al^{3+} into CaTiO_3 -perovskite

*Takaya Nagai¹, Toru Shinmei², Toru Inoue³, Tetsuo Irifune² (1. Hokkaido Univ. Sci., 2. Ehime Univ. GRC, 3. Hiroshima Univ. Sci.)

Keywords : CaTiO_3 、perovskite、solid solubility of Al、high pressure、structural changes

ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物結晶は、多様なイオンの固溶に寛容である。例えば、チタン酸塩 $\text{A}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ の場合の固溶メカニズムには、 A^{2+} と Ti^{4+} を他の2価や4価の陽イオンでそれぞれ置換するものだけでなく、結晶全体の電荷を中性に保つように、2個の A^{2+} を1価と3価の陽イオンでカップル置換（例： $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{La}^{3+}$ ）、 A^{2+} と Ti^{4+} をそれぞれ3価の陽イオンで置換（例： $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ ）、1価と5価の陽イオンでカップル置換（例： $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Nb}^{5+}$ ）など多くが知られている。その他に本研究で対象とする、 Ti^{4+} を3価の陽イオンで置換すると同時に電荷補償で酸素欠陥を導入するメカニズムもあり、私たちの研究室ではこれまで CaTiO_3 ペロブスカイトの $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ の置換、すなわち、 CaTiO_3 - $\text{CaAlO}_{2.5}$ 系の固溶に伴う構造変化や Al^{3+} の局所構造を調べてきた。その結果、大気圧下では約26 mol%まで固溶し、ペロブスカイト構造の対称性が、 Al^{3+} の固溶量が約22mol%までは直方晶系であるものの、約25mol%以上では立方晶系、その間の固溶量（23mol%）では正方晶系といったモルフォロジカルな変化をしていくことがわかってきた。一方、高圧下では原子間距離の短縮により、酸素欠陥の生成は欠陥近傍の静電的反発が強くなることが予想され、高圧下では酸素欠陥を生成する固溶メカニズムが好ましくなくなる可能性がある。実際、ペロブスカイト構造をもつ MgSiO_3 ブリッジマナイトへの酸素欠陥を生成する固溶メカニズムによる Al^{3+} の固溶量が、圧力の増加とともに急激に減少することが報告されている[1]。このような背景のもと本研究では、高圧下（10 GPa、1300 °C）における CaTiO_3 - $\text{CaAlO}_{2.5}$ 系の相関係について実験的研究を行ったので報告する。なお、この研究成果は、共同利用・共同研究拠点である愛媛大学先進超高压科学研究拠点（PRIUS）との共同研究（2022-A07、2023-A11、2024-A14）による。

CaTiO_3 - $\text{CaAlO}_{2.5}$ 系において、バルクの $\text{CaAlO}_{2.5}$ 成分が20、40、50、60、80、100 mol%となるような、 CaTiO_3 結晶とバルク組成が $\text{CaAlO}_{2.5}$ となる $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ と $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 結晶の混合物、あるいは、 CaTiO_3 結晶と $\text{CaAlO}_{2.5}$ 組成ガラスの混合物を準備し、出発物質とした。高圧合成実験は、愛媛大学地球深部ダイナミクスセンター(GRC)に設置されたマルチアンビル超高压発生装置(ORANGE-3000)を用い実施した。TEL11mmの超硬アンビル、一辺18mmの MgO 圧媒体を用い、出発試料は金カプセルに封入し、高温発生にはグラファイトヒーターを用いた。高温高圧の合成条件は、大気圧での結果との比較のために10 GPa、1300 °Cとし、1

～3時間保持した後、急冷回収した。回収試料はXRDとSEM-EDS分析し、評価を行った。

出発試料のバルクの $\text{CaAlO}_{2.5}$ 成分が20 mol%では直方晶系ペロブスカイト構造相、 $\text{CaAlO}_{2.5}$ 成分が50、60 mol%では立方晶系ペロブスカイト構造相、 $\text{CaAlO}_{2.5}$ 成分が100 mol%ではブラウンミレライト構造相の単相が生成する結果を得た。一方、 $\text{CaAlO}_{2.5}$ 成分が80 mol%の出発物質からの生成相は、 $\text{CaAlO}_{2.5}$ 成分が出発物質よりわずかに少ない約77 mol%の立方晶系ペロブスカイト構造相と微量のブラウンミレライト型 $\text{CaAlO}_{2.5}$ が共存していることが分かった。その他これまで得られた結果をすべて考慮すると、大気圧1300 °Cでは約26 mol%であった CaTiO_3 - $\text{CaAlO}_{2.5}$ 系ペロブスカイトの $\text{CaAlO}_{2.5}$ 成分の固溶限界は、実験前の予想とは異なり、高圧下10 GPa, 1300 °Cでは約77 mol%にまで大きく広がり、また、固溶量が約35 mol%以上では立方晶系であることが示唆された。今回の系においては、大気圧下では $\text{CaAlO}_{2.5}$ 組成の安定相は存在しない。しかしながら、少なくとも2.5 GPaの高圧下ではブラウンミレライト構造相が安定となり[2]、今回の結果で10 GPaにおいても安定であったことが固溶領域の拡大が関係している可能性がある。

参考文献[1] Z. Liu, T. Ishii, T. Katsura: Geochemical perspectives letters, **5**, 12 (2017). [2] V. Kahlenberg, R.X. Fischer, C.S.J. Shaw: American Mineralogist, **85**, 1061 (2000).

Oral presentation | R3: High-pressure science and deep Earth's material

📅 Wed. Sep 10, 2025 9:30 AM - 12:00 PM JST | Wed. Sep 10, 2025 12:30 AM - 3:00 AM UTC 🏠 Oral Presentation B (Room No. 28)

R3: High-pressure science and deep Earth's material

Chairperson: Takeshi Sakai (Ehime University), Ryosuke Sinmyo (Meiji University), Takayuki Ishii (Okayama University)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[R3-09] Water solubility of CaSiO_3 - CaTiO_3 perovskites and its implication for water cycle in the lower mantle

*Takayuki ISHII¹, Yingxin Yu² (1. Okayama University, 2. USTC)

Keywords : mantle、water、calcium perovskite、basaltic crust

水は沈み込むスラブによってマントル深部に輸送され、マントル鉱物の化学的・物理的性質に大きな影響を与える。含水リングウッダイトの発見により、遷移層は少なくとも局所的に含水化していることが明らかとなった。しかし、主要下部マントル鉱物であるブリッジマナイトやフェロペリクレスの含水量は0.1 wt.%以下と低いことが知られており、下部マントルにおける水の分布は未だ不明瞭である。

CaSiO_3 立方晶ペロブスカイト(デイブマオアイト)は、下部マントル橄欖岩や地殻物質中に豊富に含まれる鉱物の一つである。最近の実験的研究や理論研究によりデイブマオアイトの含水量が報告されているが、先行研究間で整合的な結果が得られていない。その理由の一つとして、デイブマオアイトは急冷回収することができないため、一気圧での精密な含水量分析が困難であることが挙げられる。 CaTiO_3 成分を40 mol%以上含むカルシウムペロブスカイトは、急冷可能であることが知られている。そこで本研究では、 CaSiO_3 デイブマオアイトの含水量を推定するため、川井型マルチアンビルプレスにより、 CaSiO_3 - CaTiO_3 系ペロブスカイト単結晶を含水条件下で合成した。回収した単結晶を用いて、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)により常圧下での精密な含水量測定を行った。

高圧実験は、岡山大学惑星物質科学研究所に設置された川井型マルチアンビルプレスを用いて行った。出発物質として天然スオルナイト $[\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$: CaTiO_3 =6:4または2:8 (モル比)の粉末混合物を準備した。これら試料を、溶接した白金カプセルに入れ、15-25 GPa、1700-2100 Kの条件でペロブスカイト相の単結晶合成を試みた。すべての実験で、回収試料は、100-300 μm のペロブスカイト単結晶と含水メルトで構成されていた。組成分析は、電子線マイクロアナライザで行い、格子定数は、単結晶X線回折計 (XRD) で決定した。

回収した試料の体積は、 CaSiO_3 - CaTiO_3 系の無水ペロブスカイト相と一致することが分かった。これまでの CaSiO_3 - H_2O 系の研究では、 $\text{Ca}^{2+}=2\text{H}^+$ の置換機構によりデイブマオアイト中に水が入り、体積減少を引き起こす可能性が示唆されていたが、そのような体積減少がないことが確かめられた。また、回収試料のFTIRスペクトルからはOHバンドが観測されなかった。これらの結果から、 CaSiO_3 - CaTiO_3 系ペロブスカイト相の水溶解度は、非常に低いことが明らかとなった。この結果は、 CaSiO_3 デイブマオアイトの含水量も非常に低い可能性を示唆している。

発表では、本研究結果から下部マントルの水分布について詳しく議論する。

