

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	伊神 洋平
論文題目	Phase relation and Al/Si-disordering of sillimanite at high temperatures (高温における珪線石の相関係と Al/Si 無秩序化)		
(論文内容の要旨)			
<p>Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>多形、kyanite (Ky) , andalusite (And) , sillimanite (Sil) は、温度圧力の指標となるため地球科学的に大変重要な鉱物である。また、これらを加熱することで得られるmullite (Mul, Al<sub>2</sub>(Al<sub>2+2x</sub>Si<sub>2-2x</sub>)O<sub>10-x</sub>) は、材料科学的に重要な鉱物である。しかし、このAl<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系相関係において、特にSilに関する相関係の詳細が未解決問題として残されている。Silは、0の4面体席を2種類の原子 (Al, Si) が占める構造をしており、温度圧力条件によってAl/Siの配列が無秩序化する可能性があるためである。そこで本研究では、(1) SilとMulとの相関係および(2) Sil結晶中のAl/Siの秩序度がAl<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>相平衡に及ぼす影響について詳細に検討した。さらに(3) 得られた結果を天然のSilの形成条件推定に応用し、地球科学における有用性を検証した。</p> <p>第一章では、(1) SilとMulとの相関係を明らかにするため、高温・高圧処理したSilに対し透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と放射光粉末X線回折 (XRD) 実験を行った。TEM観察では、反位相境界 (APB) に似た網目状の組織を伴うMulの形成を発見した。また、放射光XRD実験でもSil中にわずかに出現したMulを捉えることに成功し、反応速度論的解析によって、SilからMulが形成される温度を大気圧下で約1200 °Cと決定した。さらに、加熱によるAl/Siの無秩序化はSilの<i>b</i> 軸の変化として検出できることを見出した。以上の結果からSilとMulの相関係を明らかにし、従来のAl<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>温度圧力図とSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二成分系相図を修正した。</p> <p>第二章では、(2) SilのAl/Si秩序度のAl<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>相平衡への影響を明らかにするため、TEMおよびエネルギー分散型X線分光 (EDS) 検出器を用いた原子位置決定法である高角度分解能電子チャネリングX線分光法 (HARECXS) を熱処理したSilへ適用した。その結果、Mul等の析出物を避けた直径約1.5 μmの領域からのAl/Si秩序度の定量的決定に初めて成功した。得られた秩序度は加熱温度の上昇に伴う連続的低下を示し、平衡秩序度を温度の関数として表すことができた。この結果から、Sil-Andの相境界はほとんどAl/Si配列変化の影響を受けない一方、Ky-Sil相境界は温度上昇に伴い影響を受け、相対的にSilの安定領域が広がることを示した。以上から、Sil中のAl/Si秩序度を併せて示す新しいAl<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>系温度圧力図を提示した。</p> <p>第三章では、(3) 得られた結果の地球科学における有用性を検証するため、超高温変成帯南極ナピア岩体リーセルラルセン山に産するSilを研究対象とした。放射光XRD実験の結果、Silに加えMulの最強線位置にもわずかな強度を確認した。また、TEM観察によりAPBを発見した。このAPBは、高温下でSil中に網目状の組織を伴い形成したMulが冷却過程で再度Silに変化する際に残したAl/Si配列の不整合であると推定した。これにより1200 °Cを上回る高温経験の可能性を示した。この結果はこの地域の最高変成温度の下限を高温側に更新する温度である。</p> <p>以上のように本研究では、(1) 高温高圧処理したSilの高分解能分析により、Sil-Mul相関係を明らかにした。また、(2) 加熱したSilのAl/Si秩序度の実験的決定に初めて成功し、Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>相平衡関係への影響を明らかにした。さらに、(3) 天然のSilを(1) (2) の観点を用いて観察することで熱履歴の制約に成功し、本研究結果が地球科学に対し大きな有用性を持つことを明らかにした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本学位申請論文は、温度圧力の指標となるため地球科学において大変重要な鉱物である珪線石(Sil)、藍晶石(Ky)、紅柱石(And)からなる $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 多形、およびこれら高温相であるムライト (Mul)についての相関係を解明したものである。さらにSil中のAlとSiの秩序度についても決定し、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 相平衡関係への影響について明らかにしたものである。

まず、Silの高温高压実験の走査/透過型電子顕微鏡(S/TEM)観察の結果から、境界部分のみがAlに富み、Mulにより形成されている反位相境界(APB)に似た組織を確認している。また、放射光を用いた高分解能粉末X線回折(XRD)の結果から、Sil中に出現した微量のMulを捉えることに成功し、Silが高温でMulに変化し、その相転移温度は、大気圧下で約1200\_Cと決定している。

次に、Sil中のAl/Siの秩序度を、TEMを用いた高角度分解能電子チャネリングX線分光法(HARECXS)を初めてSilへ適用し、精度よく定量している。得られた秩序度は、熱処理の温度の上昇に伴い明らかな連続的低下を示し、秩序度を温度の関数として定量的に表すことに成功している。また、Silのb軸の膨張率もAl/Si秩序度と非常に良い相関があることを示している。こうして得られた結果から、Ky, And, Silの三重点付近の温度では、Silは秩序構造をとることを示す一方、高温ではSilのAl/Siの無秩序化に伴いSilの安定領域が広がることを示している。

これらの結果からSilとMulの相関係を踏まえた $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の相図、およびSil中のAl/Siの等秩序度線を加えた新しい $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 系の温度圧力図を提案している。

さらに、南極ナピア岩体リーセルラルセン山に産するSilの放射光粉末XRDの結果、Mulのわずかなピークを確認し、TEM観察の結果でAPBに似た組織を観察している。これらの結果から、本論文で決定した相関係を用いて、このSilは、Mulが出現する温度である1200\_Cを上回る高温を経験したことを示している。

以上のように本研究では、高温・高压下でのSilとMulとの相関係を明らかにし、さらに高温でのSilのAl/Si秩序度を、TEMを用いて定量することに初めて成功し、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 相平衡関係への影響を明らかにして示す。さらに、天然のSilについても分析を行い、新たな熱履歴情報を引き出すことに成功している。本研究で提案する $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 二成分系相図およびSil中のAl/Siの等秩序度線を併せて示した新しい $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 系温度圧力図は、今後の変成岩の熱史を制約する上で非常に有用であるといえる。また、HARECXSを用いたAl/Siの秩序度決定法は、他の鉱物中の秩序度や元素分配を知る上で有用な手法であるといえる。

よって、本論文は京都大学大学院理学研究科の博士(理学)の学位論文にふさわしい内容と独創性を備え、学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年1月20日に論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を公開で行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降