

## 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

伊神 洋平

$\text{Al}_2\text{SiO}_5$  多形、藍晶石 (kyanite, Ky)・紅柱石 (andalusite, And)・珪線石 (sillimanite, Sil) 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。また、これらを加熱することにより得られるムライト (mullite, Mul,  $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ ,  $x \approx 0.17-0.59$ ) は、材料科学において重要な鉱物である。しかし、この多くの分野の基礎と位置づけられている  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系の相関係において、特に Sil の関与する相関係の詳細が未解決の問題として残されている。Sil は他の  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  多形とは異なり、O の 4 面体席を Al と Si の 2 種類の原子が占めるため、Al/Si の配列が温度圧力条件によって無秩序化する可能性がある。この Al/Si の無秩序化は配列のエントロピー増加を引き起こすため、特に高温で、Sil と Mul の相関係や、Ky, And, Sil が共存する三重点を含む  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  多形の相平衡関係に強い影響を与えているものと考えられている。

そこで本研究では、(1) 高温での Sil と Mul との相関係、および (2) Sil 結晶中の Al/Si の秩序度が  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  相平衡に及ぼす影響、について詳細に検討し、Sil の関与する  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系の相関係の詳細を明らかにした。さらに、(3) 得られた結果を超高温変成地域に産する Sil の形成条件の推定に応用し、地球科学における有用性を検証した。

第一章では、(1) 高温での Sil と Mul との相関係を明らかにするために、高温・高圧処理した Sil に対し透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および粉末 X 線回折 (XRD) 実験を行った。TEM 観察では、加熱した Sil 中に Holland & Carpenter (1986) が観察したものと同様の反位相境界 (APB) に似た組織が形成されることを確認した。この組織の組成分布を走査透過電子顕微鏡法 (STEM) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて調べた結果、APB に似た境界部分は Al に富んでおり、Mul の形成による組織であることが分かった。また、粉末 XRD 実験においても、放射光を用いた高分解能 X 線回折計を用いることで、Sil 中にわずかに出現し

た Mul を捉えることに成功した。その結果から、Sil は高温で Sil-Mul 完全固溶体の存在を示唆するような連続的な振る舞いは示さず、不連続に Mul に変化することを確認した。また、Mul 出現についての反応速度論的な解析により、Sil から Mul が形成される温度は、大気圧下で約 1200 °C であり、先行研究で示されていた温度よりも低温であることを明らかにした。さらに、格子定数の解析により、高圧下で生成した Mul ほど *a* 軸が短く、Al に乏しい組成を持つことが分かった。以上の結果を整理することで Sil と Mul の相関係を明らかにし、従来の Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 温度圧力図および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二成分系相図を修正した。

第二章では、(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明らかにするために、TEM および EDS 検出器を用いた原子位置決定法である ALCHEMI (Atom location by channeling-enhanced microanalysis) 法を Sil へ初めて適用した。ALCHEMI 法は結晶構造が比較的単純な結晶を想定した手法であり、Sil に対してそのままの適応は困難であるため、その発展的手法である高角度分解能電子チャネリング X 線分光法 (HARECX) を導入した。実験の結果、まず、未加熱の Sil 結晶に対して、直径約 1.5 μm の領域から HARECX プロファイルの取得に成功した。各測定プロファイルは、Al/Si 秩序モデルでシミュレーションしたプロファイルと Al/Si 無秩序モデルでシミュレーションしたプロファイルの線形結合により非常によく再現することができ、Al/Si 秩序度を決定することができた。また、HARECX プロファイルは試料膜厚によっても大きな変化を示すが、収束電子回折 (CBED) 法による膜厚評価および入射電子線の Sil 中の平均自由行程の見積もりを合わせて行うことにより膜厚の効果を補正し、膜厚によらず一定の秩序度を得ることに成功した。これにより、単結晶 XRD 実験から推定した結果と一致する秩序度を得ることができた。次に、加熱した Sil 結晶の HARECX 分析においても、析出した Mul やガラス包有物を避けて、約 1.5 μm 径の Sil 領域から HARECX プロファイルを取得することに成功した。解析においても、全てのプロファイルについて線形結合モデルによるフィッティングに成功し、秩序度を決定することができた。なお、Sil 中の Al/Si 無秩序化が Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 相関係において大きな影響を持つことが Zen (1969) らにより指摘されて以来、加熱した Sil の Al/Si 秩序度に関する実験的な定量結果を示したのは本研究が初めてである。こうして得られた秩序度は、*b* 軸の長さとは非常に良い相関があることが分かり、Sil の *b* 軸の長さが秩序度のよい指標となることが明らかとなった。また、各試料の秩序度は、加熱温度の上昇に伴い明らかな連続的低下を示した。その結果を用いて、平衡秩序度を温度の関数として決定し、高温で準安定な disordered-Sil が存在する可能

性を示した。これらの結果から、Ky, And, Sil の三重点および Sil-And の相境界に平衡に関係する Sil の Al/Si は秩序配列をとることを示した。一方、Ky-Sil 相境界については温度上昇による Sil の Al/Si の無秩序化に伴い相対的に Sil の安定領域が広がることを示した。以上の結果を踏まえ、Sil 中の Al/Si の等秩序度線を併せて示す新しい  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  系温度圧力図を提示した。

第三章では、(3)第一章・第二章で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に、超高温変成地域とされる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。放射光粉末 XRD 実験の結果、Sil に加え、Mul の最強線位置にもわずかなピークを確認した。また、光学顕微鏡観察・走査型電子顕微鏡観察においてはこの Sil に特徴が認められなかったが、TEM を用いた  $l =$  奇数反射の暗視野像で APB が観察された。一方、TEM および STEM-EDS を用いた観察では Mul は見られなかった。また、HARECXS 法による秩序度分析の結果、現在の秩序度は 0.9 付近に局在しつつも、 $\sim 0.6$  から  $\sim 0.9$  の間に幅広く分布していることが分かった。以上の結果を(1)(2)の結果と比較することにより、研究対象とした Sil 中の組織は、高温下で Sil 中に APB に似た組織を伴って Mul が形成した後、冷却過程で Mul が Sil に相変化する際に部分的な Al/Si 秩序配列の不整合を引き起こし、真の APB に変化した、という一連の過程によって形成されたと推定した。これにより、研究対象とした Sil は、Mul が出現する温度、つまり、 $1200^\circ\text{C}$  を上回る高温を経験したと考えられる。この結果は先行研究 (Harley & Motoyoshi, 2000; Hokada, 2001) と調和的であるとともに、この地域の最高変成温度をさらに高温に制限する結果である。これは、Sil に対する微細組織観察と秩序度測定との組み合わせが高温経験に関する多くの情報をもたらした一例であり、他の地域にも応用できる可能性を示した。

以上のように本研究では、(1) Sil を高温・高圧で処理した試料の相同定を精度よく行うことで高温での Sil と Mul との相関係を明らかにした。また、(2)加熱した Sil の Al/Si 秩序度を実験的に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た。さらに、(3)天然の Sil を(1)(2)の観点を用いて観察した結果により、新たな熱履歴情報を引き出すことに成功し、(1)(2)の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。