

## (論文内容の要旨)

輝石は主要な造岩鉱物であり、古くからその相関係について研究が行われている。Enstatite (En,  $Mg_2Si_2O_6$ ) - diopside (Di,  $CaMgSi_2O_6$ ) 系において、斜方晶系に属する輝石 (Opx) は En 端組成近傍に安定領域を有し、常圧において約 1000 °C 以下では orthoenstatite (Oen) が、約 1000 °C 以上では protoenstatite (Pen) が安定であることが知られている。しかし、Foster and Lin (1975) が En-Di 系において、Ca をわずかに固溶した組成でも 1400 °C 付近で Pen とは異なる別の Opx が存在すると報告して以降、数多くの研究が行われてきたが、En-Di 系における Ca を含んだ高温の Opx 相の問題は、Foster and Lin (1975) の発見以来 30 年以上たった今でも解決していない重要な問題である。また、もし高温の Opx が Oen とは異なる相であり、異なる 2 相の Opx が存在するということになると、Opx と Ca を含む単斜輝石の平衡共存を用いた輝石温度計について見直す必要があることを意味し、鉱物学的だけでなく、岩石学的にも非常に重要な課題である。

## (1) Enstatite-Diopside 系相図

本研究ではまず、合成実験を行い、1400 °C 付近の温度での Ca を含む Opx 相の出現を検証した。出発物質として En 端成分近傍での組成の異なる 3 種類のゲルを用いて、1352°C から 1450°C の間の異なる 11 点の温度における、合計 33 点の合成実験を行った。その合成試料は急冷回収後に、光学顕微鏡、粉末 X 線、走査型電子顕微鏡を用いた蛍光 X 線による組成分析や、後方散乱電子回折図形による相の同定を行い、各相の得られる温度範囲について検討した。本研究の実験の結果、プロトエンスタイトとピジョン輝石の中間的な組成をもった Opx を確認することができ、1442°C から 1370°C の間に高温相が存在することが確認された。

## (2) Ca を含んだ斜方輝石の高温相への相転移

Opx ( $Ca_{0.06}Mg_{1.94}Si_2O_6$ ) + forsterite + glass が含まれている試料を用いて高温その場放射光 X 線回折実験を行った。実験の結果、昇温・降温時において約 1160 °C で格子定数、モル体積の不連続が観察でき、一次の相転移が生じていることを発見した。さらに低温相 (LT-Opx)・高温相 (HT-Opx) とともに空間群が *Pbca* であることがわかった。すなわち、LT-Opx から HT-Opx への相転移は同じ空間群 *Pbca* のままの一次の相転移、つまり isosymmetric phase transition であることが示された。この結果は、1400°C 付近に安定領域を持つ Opx が LT-Oen と熱力学的に異なる相であることを示す直接的な証拠である。

## (3) 相転移の組成依存性

低温相から高温相への相転移の組成依存性を検討するために、Ca を含まない LT-Oen を出発物質として扱った高温その場放射光 X 線回折実験を行った。実験の結果、LT-Oen から Pen への相転移と、LT-Oen から HT-Oen への相転移がおこることが観察された。LT-Oen から HT-Oen の相転移は約 1120°C で観察され、Ca を含んだ HT-Opx の場合と同様、同じ空間群 *Pbca* のままの一次の相転移、つまり isosymmetric phase transition であった。実験結果から、高温で安定な相は Pen であり、HT-Oen は大気圧下では安定領域を持たないことを示す。

また本研究では、天然の高温物質である CV3 コンドライト、Y-86751 中のコンドルール中から HT-Opx を発見した。天然試料中で、この相を HT-Opx と認識した上での観察は、本研究がはじめてである。

以上のように本研究では、Opx には同じ空間群であるが LT-Opx と HT-Opx の熱力学的に異なる 2 種類の相があることを示し、30 年以上未解決であった En-Di 系の高温 Opx の問題を解決することができた。

氏名	大井修吾
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本学位申請論文は、高温型斜方輝石 (high temperature orthopyroxene) に着目し、長年問題となっていた enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ )-diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )系の相関係および低温型－高温型斜方輝石の相転移についての研究を行ったものである。輝石は主要な造岩鉱物であり、非常に古くから研究がされている。特に enstatite-diopside 系の相図は 1952 年に初めて提案されて以来、数多くの研究があるにもかかわらず、特に高温での相関係には問題点が残されていた。そのため本論文では、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設において高温その場放射光 X 線回折実験を行うことにより、この問題に取り組んでいる。

Enstatite-Diopside 系の相図において 1300～1450℃付近での相関係を明らかにするために、合成実験を行っている。その結果、1370℃から 1442℃の間にプロトエンスタタイトとピジョン輝石の安定領域の間に Opx の安定領域を確認した。続いて、Opx ( $\text{Ca}_{0.06}\text{Mg}_{1.94}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) + forsterite + glass が含まれている試料を用い、高温その場放射光 X 線回折実験を行った。実験の結果、昇温・降温時において約 1160℃で格子定数、モル体積の不連続が観察でき、一次の相転移が生じていることを発見した。さらに低温相 (LT-Opx)・高温相 (HT-Opx)ともに空間群が PbcA であることを明らかにした。すなわち、LT-Opx から HT-Opx への相転移は同じ空間群 PbcA のままの一次の相転移、つまり isosymmetric phase transition であることを明らかにした。この結果は、1400℃付近に安定領域を持つ Opx が LT-Oen と熱力学的に異なる相であることを示す直接的な証拠であり、この結果により長年問題となっていた Enstatite-Diopside 系の相図中に低温相とは異なる高温型の Opx が存在することを解明した。

続いて、低温相から高温相への相転移の組成依存性を検討するために、Ca を含まない LT-Oen を出発物質として扱った高温その場放射光 X 線回折実験を行った。実験の結果、LT-Oen から Pen への相転移と、LT-Oen から HT-Oen への相転移がおこることが観察した。LT-Oen から HT-Oen の相転移は約 1120℃で観察でき、Ca を含んだ HT-Opx の場合と同様、同じ空間群 PbcA のままの一次の相転移、つまり isosymmetric phase transition であることを明らかにした。また高温で安定な相は Pen であり、HT-Oen は大気圧下では安定領域を持たないことを示した。

以上のように、本学位申請論文は、enstatite-diopside 系の相関係および低温型－高温型斜方輝石の相転移について、これらの重要な知見を与えたものとして評価できる。さらに本論文では、天然の高温物質である CV3 コンドライト、Y-86751 中のコンドルール中から HT-Opx を初めて記載し、この相を天然試料中に発見している。

よって、本論文は、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められる。なお、主論文および参考論文に報告されている研究実績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。