

氏名	とう しょう いち 藤 昇 一
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2310 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 地 球 惑 星 科 学 専 攻
学位論文題目	Interface structure of augite precipitates in orthopyroxene (斜方輝石中に析出するオーザイト離溶相の界面構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 北 村 雅 夫 教 授 小 畑 正 明 教 授 嶋 本 利 彦

論 文 内 容 の 要 旨

斜方輝石中に析出したオーザイト離溶相は(100)面に平行なラメラ状の形態をとることがよく知られている。その一方で、オーザイト離溶相がラメラ以外の形態をとることも報告されているが、その離溶組織は、これまで成因が明らかにされていなかった。本研究では、上部マントル由来のゼノリス中の斜方輝石に析出するオーザイト離溶相の形態を、光学顕微鏡を用いて詳細に観察し、ラメラ状、バンド状、ロッド状およびプレブ状の4タイプに分類できることを示した。これらの離溶相の成因は、ラメラ状の形態で析出した後、バンド、ロッドタイプを経てプレブへと形態を変化させることにより形成したと考えることができる。そこで、これらの形態変化の原因を界面構造の微視的な視点から検討することを目的として、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。

(1) 界面の整合性の変化

TEMを用いた観察により、ラメラ状離溶相の界面の整合性がラメラの厚さに強く依存することが明らかとなった。すなわち、ラメラが薄いときには転位をもたない完全な整合界面であるのに対し、厚いラメラの界面は転位を含んだ半整合界面である。このような界面の整合性の変化とラメラの厚さとの相関を定量的に把握することを目的として、(100)面内でbおよびc軸の、二つの結晶軸方向に沿って並ぶ転位間の距離を測定することにより転位密度(単位長さあたりの転位の数)を求めた。その結果、b軸に沿った方向で測定した転位密度は、ラメラの厚さがおよそ33nmの時点で急激に立ち上がり、少なくとも100nmに達するまでは、増加がつづき、その後はラメラの厚さが増大しても、転位密度がほぼ一定になる傾向を示した。ここで、転位が出現し始めるラメラの厚さは、整合から半整合へと変化する臨界厚さと見なすことが出来る。一方、c軸に沿った方向での転位密度の測定では、転位密度が上昇し始めるラメラの臨界厚さはb軸に沿った方向より薄く、およそ8nmであるという結果を得た。この結果は、薄いラメラの界面では、c軸方向に沿って並ぶ $b=[001]$ の刃状転位の列だけからなる半整合界面が形成されるのに対し、ラメラの粗大化に伴う厚さの増大に従って、 $b=[001]$ と $b=[010]$ の二方向の転位によって形成される転位網を含んだ半整合界面へと変化するというVan Duysen et al. (1985)による観察と一致する。ただし、彼らは、観察事実を単に定性的に示しているだけであるのに対して、本研究では、ラメラの厚さに伴って、界面構造の性質が連続的に変化する過程を初めて定量的に明らかにした。それにより、離溶現象に伴って変化するエネルギー変化のうち、相分離による自由エネルギーの低下を差し引いた非化学的エネルギー項を、ラメラの厚さの関数として初めて定式化し、それにより整合から半整合への界面構造の変化を、定量的に議論することが可能となった。

(2) バーガースベクトル

半整合界面をもつ離溶相について、界面上の転位のバーガースベクトルをTEMをもちいた高分解能像観察によって決定した。その結果、離溶相であるオーザイトの $1/2[110]$ のバーガースベクトルを持つミスフィット転位が存在することがわかった。この結果は、離溶相-母相間の界面において、転位が次のように分解することを示唆する; $[010]=1/2[110]+1/2[-110]$ 。 $b=1/2\langle 110 \rangle_{\text{aug}}$ のバーガースベクトルを持つ転位が、(100)界面に存在することにより、ラメラの半整合

界面にステップが作られる。これらのステップは、ラメラの粗大化および形態変化の過程における界面の曲面化に重要な役割を果たしていると思われる。また、離溶相の向かい合った両側の界面で測定したバーガースペクトルの方向から、これらの転位はラメラ内部での分岐によって形成された可能性を考慮することができる。このメカニズムによれば、ひずみの増大に対して順次転位が形成可能であり、ラメラの厚さの増大に伴う転位密度の増加を説明できる。

(3) 離溶相の形態変化

転位を含む界面で囲まれた離溶相の形態変化は、体積を一定に保ったまま、離溶相の総界面積を減少させるために生じたと考えられる。その結果として、離溶相はラメラ状から、バンド状およびロッド状を経て、プレブ状へと形態を変化させる。形態変化の過程で、*c* 軸に伸びた形態を持つバンドやロッドが出現するのは、界面エネルギーの異方性の影響を受けたためであると考えられる。さらに、この過程における Ca と (Mg, Fe) との間の相互拡散を考慮した結果、本研究で用いた試料中で観察したサイズの離溶相が、形態を変化させるためには、長期間のアニーリングを必要とすることが推測される。例えば、これらの離溶相が上部マントルにおいておよそ 1000 から 1100°C に置かれた場合の形態変化に要する時間を見積もったところ、少なくとも 2000 年以上アニーリング環境下に置かれていたという結果を得た。

以上のように、斜方輝石中の離溶オージャイトの界面構造に着目した研究を行った結果、離溶現象に伴い変化する自由エネルギーのうちの非化学的部分の定式化に成功した。さらに、オージャイト離溶相は、長期間にわたるアニーリングによって粗大化するのに伴って、界面エネルギーを減少させるために多様な形態へと変化していくことが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

鉱物が示す微細組織は、鉱物が受けた熱履歴や応力履歴を反映している。したがって、そのような組織を解析することによりその鉱物の形成史に関する情報を引き出すことが出来る。また、鉱物内部の微細組織の形成は、ほぼ閉鎖系内で起こる現象であるため、考慮すべき要素が限定でき、より厳密な議論が可能であるという特徴をもつ。

輝石は、火成岩や変成岩に広く出現する重要な造岩鉱物であり、広い範囲の固溶体を形成し、温度や圧力の変化に対して特徴的な相変化を示す。そのため、化学組成や結晶構造、さらには微細組織などの研究が鉱物学的・岩石学的に古くから精力的に行なわれてきた。なかでも、Ca-Mg-Fe 系に属する輝石は、斜方輝石と単斜輝石に分類され、後者はさらに Ca に富むものと Ca に乏しいものとに分けられる。冷却時にそれらの相に相分離することにより形成される離溶組織については、これらの微細組織から母岩の経てきた熱履歴についての情報を得ることができるためにとくに多くの研究が行われてきた。

申請者は、マントル起源の岩石（マントルゼノリス）に含まれる斜方輝石中に離溶したオージャイト（Ca に富む単斜輝石）相の形態に注目して研究を行なった。一般には、斜方輝石中に析出したオージャイト離溶相は（100）面に平行なラメラ状の形態をとることがよく知られている。一部例外的にラメラ状以外の形態の報告もあるが、それらの成因に関してはまったく議論されていなかった。申請者は、マントルゼノリス中の斜方輝石に析出するオージャイト離溶相の形態を詳細に観察し、その形態がラメラ状、バンド状、ロッド状およびプレブ状の 4 タイプに分類できることを示した。このように輝石中の離溶相の形態を整理して分類したのは初めてのことと思われる。さらに、これらの離溶相がそれぞれ初生的に形成したのではなく、ラメラからバンド、ロッドを経てプレブへの一連の形態変化により形成したとするモデルを提案し、その妥当性を検証するために様々な形態をとる離溶相の界面構造に着眼した。このような問題設定に基づき、母相である斜方輝石とオージャイト離溶相との界面の整合性に着眼して、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた高分解能像観察を行った。

TEM を用いた観察の結果、ラメラ状離溶相の界面の整合性がラメラの厚さに強く依存することが明らかとなった。すなわち、ラメラが薄いときには、転位のない完全な整合界面であるのに対し、厚いラメラの界面は、転位を含んだ半整合界面へと変化する。このような整合性の変化とラメラの厚さとの相関をより詳細に把握するために厚さの異なるラメラ状離溶相の界面において転位密度（単位長さあたりの転位の数）を測定した。このような測定例はこれまでに報告されておらず、非常に意義があり、本申請論文の大きな成果の一つである。

また、界面の状態が整合から半整合へと変化するラメラ厚（臨界厚）に方位依存性があり、*b* 軸に平行な場合の臨界厚（33nm）は *c* 軸に平行な場合の臨界厚（8nm）よりも有意に大きいことを示した。この結果は、Van Duysen et al. (1985) による観察と一致する。ただし、彼らは観察事実を定性的に述べているに過ぎないのに対し、本論文ではラメラの厚さと転

位密度の相関を初めて定量的に明らかにした点で意義がある。さらに、相分離による化学的な自由エネルギーの低下の効果を除いた自由エネルギー変化をラメラの厚さの関数として取り扱い、整合から半整合への界面の変化を初めて定式化することに成功した。

また申請者は、半整合界面で観察される転位のバーガスベクトルを TEM による高分解能像観察により直接的に決定した。その結果、 $1/2[110]$ のバーガスベクトルをもつミスフィット転位の存在を確認した。この手法は、TEM による転位のバーガスベクトルの決定が行なわれているコントラスト法に比べて高い技術を要するものであり、導き出した結果のみならず申請者の努力も高く評価されるべきものである。さらに、そのバーガスベクトルが (100) 界面上に存在することにより、ラメラの半整合界面にステップが作られる可能性を示し、これらのステップが、ラメラの粗大化および形態変化の過程における界面の曲面化に重要な役割を果たしていることに着目した。すなわち、離溶相の形態変化に関して設定したモデルに対して、このようなラメラの粗大化に伴う界面の曲面化によって、さらには界面エネルギーを下げるために離溶相の界面の総面積を小さくする必要性から、その形態がラメラ状から、バンド状およびロッド状を経て、プレブ状へと形態を変化させると結論づけた。

以上のように、斜方輝石中のオーザイト離溶相の粗大化と形態変化を界面構造の変化と関連付けた研究は、輝石の離溶現象の理解に新しい重要な知見を与えたものとして高く評価することが出来る。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た。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諮問した結果、合格と認めた。