

(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, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) – diopside (Di, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) 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 ($\text{Ca}_{0.06}\text{Mg}_{1.94}\text{Si}_2\text{O}_6$) + 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 中のコンドラール中から 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。

(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 (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 。