

氏 名	さか もと し づ え 阪 本 志 津 枝
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2467 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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	The modulated structure and phase relation of clinopyroxene in the join of kosmochlor-diopside コスモクロア-ディオプサイド系単斜輝石の変調構造と相関係
論文調査委員	(主 査) 助教授 下 林 典 正 教 授 北 村 雅 夫 教 授 小 畑 正 明

論 文 内 容 の 要 旨

地殻や上部マントルの重要な構成鉱物である輝石は広い組成範囲の固溶体を形成する。その端成分であるコスモクロア ($\text{Ko:NaCrSi}_2\text{O}_6$) や透輝石 ($\text{Di:CaMgSi}_2\text{O}_6$)、ヒスイ輝石 ($\text{Jd:NaAlSi}_2\text{O}_6$) は、いずれも同じ空間群 $C2/c$ に属した単斜輝石である。本研究では、これら 3 成分系に属する単斜輝石の相関係を検討する目的で、透過型電子顕微鏡を用いて微細組織観察および微細領域組成分析を行なった。

その結果、Ko-Jd 系においては、組成が Ko_{15-90} の範囲の試料を電顕観察し、全て同じ結晶構造であり、相変化を示す特別な微細組織も観察されなかったことなどから、この系においては連続的な固溶体を形成していることを確認した。また、Di-Jd 系においては、中間組成域に存在するオンファース輝石 (空間群: $P2/n$) に Ko 成分が 30 モル% 程度まで固溶することを示した。本論文の根幹をなしている Ko-Di 系においては、さらに詳細に電顕観察を行った。

Ko-Di 系の単斜輝石は、天然における産出が著しく乏しかったこともあり、合成実験を主体とした数件の研究以外には、これまでその相関係に関してはあまり研究が進んでいなかった。本論文では、著者自らが発見・記載した (参考論文参照) 岡山県北部大佐山地域に産する Ko-Di 系単斜輝石を用いて研究を行った。この Ko-Di 系単斜輝石は、三郡変成帯大佐山メランジェ中のテクトニック・ブロックの一つであるトレモライト岩中に産する。半自形の柱状または針状結晶 (< 0.5mm) で、Ko 成分を最大 56mol% (Ko_{56}) 含み、ほぼ Ko-Di join 上の固溶関係がみられる。コアからリムに向かって、Ko 成分に乏しい透輝石 (Ko_{15-50})、Ko 成分に富む透輝石 ($\sim \text{Ko}_{50}$)、Fe を含む透輝石、ほぼ純粋な透輝石という組成傾向を示す。これらの Ko-Di 系単斜輝石を透過型電子顕微鏡で観察したところ、①中間組成において変調構造相 (インコメンシュレート相) が存在すること、ならびに②この系に不混和領域が存在することを初めて明らかにした。

①変調構造相

Ko-Di 系における中間組成域 ($\sim \text{Ko}_{50}$) の試料を電顕観察したところ、電子回折パターン中に衛星反射の出現が認められた。この衛星反射は、111 反射に沿った方向に伸びたストリークの極大点として観察される。ただし、Ko 成分に乏しい透輝石相においては、これらの衛星反射もストリークも観察されない。 $\sim \text{Ko}_{50}$ 付近の組成をもった試料について、衛星反射の出現位置から副格子の非整数倍の周期をもつ変調構造相 (インコメンシュレート相) が存在することが明らかとなった。変調構造は、造岩鉱物においては長石などで報告されているが、輝石においては本研究によって初めて見出されたものである。

試料が微細なため通常の X 線を用いた構造解析はできなかったものの、透過型電子顕微鏡による電子回折パターンの特徴から、この変調構造の構造モデルを考察した。その結果、(1)主反射と衛星反射の強度比が変わらないこと、(2)高次の衛星反射が出現しないこと、(3)対をなす衛星反射の強度が対称であることなどから、この構造は位相のそろった強度変調であると解釈された。すなわち、M サイトを占める陽イオンの秩序化により、コスモクロア成分に富むスラブと透輝石に富むスラブとが (111) 面で周期的に積層することにより形成されたと考えられる。

②不混和領域

Ko-Di 系単斜輝石においては、両端成分の空間群は $C2/c$ であることが知られている。ところが、上述のように、その中間組成にこれらとは異なる変調構造相が出現したので、変調構造相と $C2/c$ 相との関係について検討を行なった。

その結果、通常分析法である EPMA 分析において Ko_{35} の組成を示す領域をより局所分析の空間分解能の高い分析電子顕微鏡を用いて観察したところ、 $C2/c$ 構造と変調構造とが inter-finger に互層している組織が観察された。また、Ko 成分の減少につれて変調構造相がくさび形に細くなっていく様子も観察された。分析電顕により互層している領域での個々の組成を分析した結果、 $C2/c$ 構造の組成は $\sim Ko_{15}$ であり、隣接する変調構造相の組成は $\sim Ko_{35}$ であった。このことから、もともと均質な単相であったものが 2 相に分相した離溶組織であると考えられ、この系における不混和領域の存在を示したものである。

これまで、Ko-Di 系単斜輝石において、天然に産する試料および合成試料のどちらからも離溶組織は観察されていなかった。本研究において、初めて離溶組織が観察され、不混和領域の存在が明らかになった。本研究で用いた単斜輝石を産する大佐山地域の温度圧力条件は 6-12kb; 250-530°C と見積もられている。さらに、合成実験の結果なども加味して、Ko-Di 系の単斜輝石の相関係を検討し、本研究で発見された変調構造相の領域や不混和領域などを考慮した相関係図を提唱した。

論文審査の結果の要旨

輝石は、火成岩や変成岩中に広く産出する主要造岩鉱物の一つである。一般に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、輝石の化学組成や結晶構造、微細組織などの研究が古くから行われてきている。しかし、本研究の対象としているコスモクロア ($Ko: NaCrSi_2O_6$) を含む系では、天然の産出例に乏しかったことがら、他の系に比べると研究が進んでいなかった。ところが、申請者のこれまでの研究（参考論文 1～5 など）により、コスモクロア成分を含む輝石は蛇紋岩とヒスイ輝石岩が存在するような地質帯に普通に産出することがわかった。天然に産するコスモクロア成分を含む単斜輝石の組成は、ほぼコスモクロアと透輝石 ($Di: CaMgSi_2O_6$)、ヒスイ輝石 ($Jd: NaAlSi_2O_6$) との 3 成分系であらわされるが、申請者はこの系におけるほぼ全ての組成範囲を網羅して記載している。とくに、岡山県北部の大佐山地域において申請者自身が発見・報告した日本初産のコスモクロアは、Ko-Di join 上に組成の variation をもつ世界で唯一のものであった。本申請論文には、こういった背景を踏まえて、コスモクロア成分を含む単斜輝石の相関係を明らかにすることを目的とし、主に透過型電子顕微鏡によるサブミクロンスケールでの観察を行った成果がまとめられている。

本申請論文では、(a) Ko-Jd 系単斜輝石が連続固溶体であることや、(b) Di-Jd 系における中間組成相である Omphacite には 30 モル% 程度までコスモクロア成分が固溶し得ることも言及しているが、特筆すべき成果は (c) Ko-Di 系において①中間組成域で変調構造相が存在することを見出した点ならびに②離溶組織の発見によりこの系に不混和領域が存在することを明らかにした点である。これらについては以下に簡単に記述するが、とくに変調構造相は、輝石においては初めての報告であり、輝石の新しい秩序様式の発見という点で、鉱物学的に非常に大きな意義があるものといえる。

変調構造相：Ko-Di 系単斜輝石の中間組成に普遍的に衛星反射が観察されることから、変調構造相の存在をみいだした。この構造は、これまでに輝石からは報告されておらず、本申請論文の研究によって初めて見つかった構造である。

また、電子回折パターンの特徴を理論的に解析して、その構造モデルについて検討した。すなわち、(1) 主反射と衛星反射の強度比が変わらず、(2) 高次の衛星反射が出現せず、(3) 対をなす衛星反射の強度が対称であるという特徴から、この構造は位相のそろった強度変調を受けており、M 席を占める陽イオンの秩序化により、Ko に富むスラブと Di に富むスラブが (111) 面で周期的に積層した構造となっているというモデルを構築した。

不混和領域：Ko-Di 系単斜輝石において、通常分析法で Ko_{35} の組成を示した領域をより分析の空間分解能の高い分析電子顕微鏡により観察したところ、単相ではなく $C2/c$ 相と変調構造相とが指交的に互層している組織が観察された。前者は Ko 成分に乏しい透輝石相 ($\sim Ko_{10}$) であり、変調構造相の組成は $\sim Ko_{40}$ であった。このことから、観察された組織が、もともと単相であったものが 2 相に分相した離溶組織であると考え、この系における不混和領域の存在を初めて明らかにした。

さらに、本申請論文では、上述のような変調構造相や不混和領域といった新しい知見に基づいてコスモクロア成分を含む相関係を検討して、これらを矛盾なく説明できる相関係図を提案した。

以上のように、コスモクロア—透輝石系単斜輝石において、輝石で初めて変調構造相の存在をみだし、その構造モデルを提案したことは、鉱物学的に非常に意義がある。また、これまで合成実験によってのみ議論されてきたこの系に関して、天然に産する試料の観察を行い、不混和領域の存在を明らかにしたことは、コスモクロア成分を含む単斜輝石の相関係を考える上で新しい重要な知見を与えたものとして評価できる。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諮問した結果、合格と認めた。