

学 位 論 文 題 名

Phase transitions of enstatite under high pressure
and high temperature

(高温高压下におけるエンスタタイトの相転移について)

学位論文内容の要旨

地殻や上部マントルの主要構成鉱物の一つであるエンスタタイト (MgSiO_3) には、斜方エンスタタイト(空間群: $Pbca$)、プロトエンスタタイト($Pbcn$)、単斜エンスタタイトの低温型 ($P2_1/c$)、高温型 ($C2/c$) 及び高压型 ($C2/c$) という5つの多形の存在が報告されている。これら多形の結晶構造ならびに多形間の相転移については古くから、数多くの研究がなされているが、相転移の反応速度の問題や、プロトエンスタタイト、単斜の $C2/c$ 相が常温、常圧下に急冷凍結出来ない相であることから、まだ十分に明らかにされてはいない。本研究は、エンスタタイトの結晶構造及び相転移、特に高压型及び高温型のそれらを明らかにする為、マルチアンビル型高压装置と放射光を用いた 12GPa, 1200°C までの高温高压 X 線その場観察、1100°C までの高温粉末 X 線観察、高温又は高温高压合成後、急冷回収した試料の X 線回折装置、透過電顕を用いた解析を行った。

高压型 $C2/c$ 相は、これまでダイヤモンドアンビル装置を用いた室温での高压 X 線その場観察でしか確認されていなかったが、今回の高温高压 X 線その場観察の結果、低温型 $P2_1/c$ 相は高温高压下において約 2.5% の体積の減少を伴って、高压型 $C2/c$ 相に相転移し、広い温度圧力範囲において安定領域を持つことが明らかになった。この高压型 $C2/c$ 相の構造は、温度圧力の変化によらず、 β 角が高温型 $C2/c$ 相やダイオプサイド ($C2/c$) に比べて $101.5^\circ \sim 101.8^\circ$ という著しく小さい値で特徴づけられ、この結果は、高压型 $C2/c$ 相が高温高压下においても高温型 $C2/c$ 相やダイオプサイドとは構造が明らかに異なることを示している。低温型 $P2_1/c$ 相と高压型 $C2/c$ 相の室温高压における P - V データは、3 次の Birch-Murnaghan 状態方程式を用いて解析され、体積弾性率の圧力変化 K' を 4 と固定したとき、高压型 $C2/c$ 相の常温常圧下における体積 V_0 は $411.2(2.7) \text{ \AA}^3$ 、体積弾性率 K_0 は $84.3(8.3) \text{ GPa}$ 、低温型 $P2_1/c$ 相の V_0 は $415.9(8) \text{ \AA}^3$ 、体積弾性率 K_0 は $104.9(3.5) \text{ GPa}$ という結果が得られた。

高温型 $C2/c$ エンスタタイトの存在はこれまで数例報告されているが、その安定性や安定領域に関しては、まだ不明な点が多い。出発物質に低温型 $P2_1/c$ 相を用いた 1100°C までの高温粉末 X 線観察の結果は、1060 °C ~ 1100 °C の領域に高温型 $C2/c$ 相の存在を示すものであった。1100°C における高温型 $C2/c$ 相の β 角は、これまで報告された結果と同じく約 110° で、高压型 $C2/c$ 相の β 角より約 8° 大きい。一方、出発物質に斜方エンスタタイトを用いた実験では結果が異なり、1050°C ~ 1100°C の温度で高温安定相と考えられているプロトエンスタタイトに相転移した。この事は、斜方エンスタタイトが高温型 $C2/c$ 相に相転移しにくい事を反映しているのかもしれない。

高温高压合成後、急冷回収した試料の電顕観察では、(100)に平行な多数の積層欠陥が観察された。8GPa, 1000°C, 及び常圧, 1050°C の条件で合成された試料中には、(100)積層欠陥の両

側で低温型 $P2_1/c$ 相が $a/2$ ($\sim 4.5\text{\AA}$) ほど位相のずれた反位相の関係にあるのが観察された。この反位相境界は、急冷あるいは減圧過程で $C2/c$ 相が $P2_1/c$ 相に相転移する際に形成されたと考えられる。

ピストンシリンダー型高圧装置を用いた高温高圧実験では、これまで低温型 $P2_1/c$ 相の安定領域とされた圧力 15 kbar 温度 550°C で斜方エンスタタイトが安定であるとの結果を得た。この結果は、これまでに報告されている斜方エンスタタイトと低温型 $P2_1/c$ 相との相境界が、より低温側にシフトする可能性を示している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	藤野清志
副査	教授	渡辺暉夫
副査	助教授	菊地武
副査	講師	三浦裕行

学位論文題名

Phase transitions of enstatite under high pressure and high temperature

(高温高压下におけるエンスタタイトの相転移について)

エンスタタイト (MgSiO_3) は、地球の地殻および上部マントルを構成する主要鉱物であるとともに、多くの隕石にも含まれる普遍的な鉱物であり、これを含む岩石の熱履歴等を解析する上で、カギとなる鉱物である。にもかかわらず、その高温高压下での相関係や相転移については、いまだ不明な点が多い。特に、近年高压相として単斜晶系の $C2/c$ 相の存在が提唱され、常温高压下でのこの相への相転移の報告もなされているが、この相は常温常压下に急冷できないため、高温高压下でのこの相の存在はいまだ確認されておらず、その結晶学的データも不明のままであった。

本論文は、この高压型 $C2/c$ 相の問題を中心に、高温高压下でのエンスタタイトの相関係とそれぞれの相の結晶構造、および相転移の様子を解明する事を目的とし、そのために放射光を用いた高温高压 X 線その場観察実験と、高温高压合成後急冷した試料についての X 線・透過電子顕微鏡による測定・観察を行った結果をまとめたものである。

本研究の結果、著者は高温高压 X 線その場観察により、高压型の単斜 $C2/c$ 相が高温高压下の広い範囲で安定領域を持つことを初めて確認するとともに、この相が常压高温型の $C2/c$ 相とは異なる構造であることを明らかにした。さらに、X 線その場観察による構造データから、単斜の $P2_1/c$ 相と高压型 $C2/c$ 相について、常温高压下での状態方程式を導いた。また、高温型 $C2/c$ 相についても、高温 X 線実験により常压下 1050~1100℃での出現を観測し、その構造データを得ることに成功した。一方、高温高压合成後急冷した試料の電顕観察で、それらが高压または高温では $C2/c$ 構造であったことを示唆する微細組織を観察して、高温高压その場観察実験に調和的な結果を得るとともに、より低温低压の $P2_1/c$ 相の安定関係についても、X 線回折データにより新たな知見を得た。

以上、著者は高温高压下におけるエンスタタイトの構造と相転移について、これまで不明であったいくつかの点、とりわけ高压型 $C2/c$ 相の存在に関して、重要な成果を納めた。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。