

## 斜方輝石の高温その場粉末 X 線回折実験

大井修吾\*・三宅 亮・下林典正・北村雅夫(京大・理)・八島正知(東工大・総理工)

High Temperature in situ Powder X-ray Diffraction Study of Orthopyroxene

Shugo OHI\*, Akira MIYAKE, Norimasa SHIMOBAYASHI, Masao KITAMURA (Kyoto Univ.),  
Masatomo YASHIMA (Tokyo Inst. Tech.)

エンスタタイト( $Mg_2Si_2O_6$ ) - ディオブサイド( $CaMgSi_2O_6$ )系において、1970年代から1400 付近で安定領域を持つ斜方輝石(Opx)相が注目され続けており、当時は低温領域に安定領域を持つ Opx 相と同一であるとされていた。しかし1980年代の論争の中、Opxは1000 以下の温度と1370 から1445 の離れた温度で安定領域をもつことが確認されたが、高温・低温の両相が同一のものであると考えると熱力学的に矛盾が生じるため、高温相は低温相とは異なるものであると提案された。しかし当時は、低温相と高温相の違い、あるいは高温型の結晶構造が確認できず、この問題は解決を迎えることができなかった。近年、この相に関して Jackson et al. (2004) と Miyake et al. (2004) はそれぞれ Opx の高温相である高温型斜方輝石 (HT-Opx) を確認した。ただし、高温相である HT-Opx の構造に関しては、前者は空間群  $Cmca$ 、後者は  $Pbca$  と異なる見解を示した。

本研究では高分解能高温粉末回折実験を行うことで、低温における Opx の結晶構造と高温における Opx の結晶構造を比較することを目的としている。

実験に用いた試料は、Opx 単結晶をピックアップにより取り出した試料 A と、Opx + Fo + glass の混ざった試料 B とを、約 1:2 の割合で混ぜたものを出発物質として用いている。試料 A は  $MgO : SiO_2 : CaCO_3 : V_2O_5 = 31.8 : 48.0 : 18.5 : 1.6$  (wt%) で混ぜた酸化物の試薬を 1420 で4日保持し、そこから100~300  $\mu m$  程度の大きさの Opx 単結晶をハンドピックアップして得ている。また、試料 B は  $MgO : SiO_2 : CaCO_3 = 41.5 : 54.2 : 4.2$  (wt%) の組成を持つゲルを 1420 で1週間保持して得ている。Opx の化学組成は、 $Ca_{0.054}Mg_{1.946}Si_2O_6$  である。

高温その場粉末 X 線回折実験には放射光施設 PF のビームライン BL-4B2 に設置されている高分解能粉末 X 線回折装置と 1600 まで昇温可能な電気炉にて高温その場粉末 X 線回折実験を行っている。実験は RT において 0.004° 間隔で 1 ステップあたり 2.0 秒、1420 において 0.004° 間隔で 1 ステップあたり 3.5 秒の実験を行い、それぞれ Rietveld 解析を行った。

1420 の実験において、 $C$  格子の消滅則を破るピークが見られたため空間群は  $Cmca$  ではないことがわかった。また、特に新しく強度を持つピークや消滅するピークが見られなかったため、空間群は低温型と同じく  $Pbca$  であるということが示された。RT における解析の結果、 $R_{wp} = 8.76$ 、 $S = 1.27$  であり、 $a=18.24860(9)$ 、 $b=8.82393(5)$ 、 $c=5.18759(4)$ 、 $V=835.328(9)$   $^3$  であり、O3B1-M2A の距離は 2.1922、O3B2-M2A の 3.09931 となった。また、1420 における解析の結果、 $R_{wp} = 10.07$ 、 $S = 2.17$  であり、 $a=18.59299(3)$ 、 $b=8.97138(2)$ 、 $c=5.34236(1)$ 、 $V=891.1304(29)$   $^3$  であり、O3B1-M2A の距離は 3.2156、O3B2-M2A の 2.71084 となった。この結果は低温型と高温型で近接する M2A に O3B が異なることを示しており低温相から高温相に転移する際に O3B-M2A のつなぎかえが起こっていることを示している。このことは、Miyake et al. (2004) が行ったシミュレーションの傾向と一致している。