

粉末回折ユーザーグループ

高温その場放射光粉末 X 線回折実験による低温型－高温型斜方輝石の相転移

大井修吾*・高谷真樹・兒玉 優・三宅 亮 (京大・理)

Phase transition between low and high temperature orthopyroxene by High Temperature
in situ Powder X-ray Diffraction experiment

Shugo OHI*, Masaki TAKAYA, Yu KODAMA, and Akira MIYAKE (Kyoto Univ.)

エンスタタイト($Mg_2Si_2O_6$)－ディオプサイド($CaMgSi_2O_6$)系の相関係については古くから研究が行われてきた。1970年代から1400°C付近で安定領域を持つ斜方輝石(Opx)相が注目され続け、その当時は低温領域に安定領域を持つ Opx と同一相であると考えられていた。しかし1980年代の論争の中、Opx は1000°C以下の温度と1370°Cから1445°C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の提案された(Carlson, 1988)。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) を提案した。ただし、それぞれの提案する空間群は *Cmca* (Jackson et al., 2004) と *Pbca* (Miyake et al., 2004) と、異なるものであった。そこで本研究では、高温その場 X 線回折実験を行い、実験的に LT-Opx と HT-Opx の相変化をその場観察し、HT-Opx の空間群および相転移次数を明らかにすることを目的としている。

実験に用いた試料は、 $MgO : SiO_2 : CaCO_3 = 41.5 : 54.2 : 4.2$ (wt%)の組成を持つゲルを1420°Cで1週間保持したものを粉末状にして用いた。試料は Opx + Fo + glass の混合物であり、Opx の化学組成は、 $Ca_{0.06}Mg_{1.94}Si_2O_6$ 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°Cまで昇温可能な電気炉にて高温その場粉末 X 線回折実験を行った。実験は RT から1400°Cまでの昇温および降温実験を行い、各温度で0.01° 間隔で1ステップあたり1.5秒の測定を行った。相転移温度付近では、10°C間隔で測定を行った。

実験の結果、温度上昇過程・下降過程ともに、1170°C付近の温度で体積変化が不連続になり、LT-Opx と HT-Opx の相転移は一次であることがわかった。この相転移により、a, c 軸は不連続に長くなり、一方 b 軸は短くなることがわかった。また、相転移温度の前後で、特に消滅・出現するピークが無いことから、HT-Opx の空間群は LT-Opx と同じく *Pbca* であることがわかった。これらの傾向は、Miyake et al. (2004) が示したものと同じである。したがって LT-Opx から HT-Opx への相転移は、isosymmetric phase transition であり、本研究により両相は熱力学的に異なる相であるということを示した。