

# 珪線石のムライト化の放射光粉末 X 線回折実験と微細組織観察

伊神洋平<sup>1</sup>、大井修吾<sup>2</sup>、高谷真樹<sup>1</sup>、兒玉 優<sup>1</sup>、三宅 亮<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>京大・理、<sup>2</sup>京大・人環

## Powder X-ray diffraction and transmission electron microscope experiments for mullitization of sillimanite

Youhei IGAMI<sup>1</sup>, Shugo OHI<sup>1</sup>, Masaki TAKAYA<sup>1</sup>, Yu KODAMA<sup>1</sup>, and Akira MIYAKE<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Kyoto Univ.

High-temperature powder X-ray diffraction experiments were carried out to estimate the temperature of mullitization and the microstructures in sillimanite were observed by transmission electron microscope (TEM). Our results show that diffraction peaks of mullite appear above 1200°C and structures like antiphase boundaries (APB's) were observed in the samples whose diffraction pattern had mullite peaks. So, we thought mullite peaks relate to APB-like-structures. According to this study, APB-like-structures observed in the Napier Complex were formed above approximately 1200°C.

珪線石( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , 空間群:  $Pbnm$ )は地質学的に重要な  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  多形の一つで、特に高温の指標となる鉱物である。 $\text{AlO}_6$ 八面体鎖と $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ 四面体鎖が互いにリンクしながら  $c$  軸に伸張した構造をしており、四面体サイトの Al/Si は交互に秩序配列している。この珪線石中の四面体サイトの Al/Si の秩序度が  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の相関係に大きく影響すると考えられている。しかし、高温で Al/Si が無秩序化する際には、 $2\text{Al}^{3+} + \square = 2\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-}$  の置換が起こり、珪線石より Al に富むムライト( $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ , 空間群:  $Pbam$ )に変化すると考えられている。例えば、Holm & Kleppa (1966) は熱量計算から、珪線石→ムライト+  $\text{SiO}_2$  の反応が約 1120°C で起こることを示している。しかし、Tomba et al. (1999) は、X 線回折実験において、ムライトのピークが 1500°C で出現し始めたとしている。一方、Holland & Carpenter (1986) は、1300-1685°C・18-20kbar で加熱した珪線石中に反位相構造に似た組織やガラス質の析出物を透過型電子顕微鏡(TEM)観察し、これは Al/Si 無秩序化により作られたとしているが、X 線回折実験の結果から、この珪線石は  $\text{SiO}_2$  を吐き出しながら連続的にムライトと固溶したと考えている。天然の珪線石の観察において、三宅ほか(2008, 日本鉱物科学会)は南極 Napier 岩体の片麻岩中の珪線石に反位相構造を観察している(図 2A)が、前述のように、反位相構造によって予想される最高到達温度は明確にできていない。そこで本研究では、三宅ほか(2008)で扱った Napier の珪線石の最高到達温度を求めることを目的とし、珪線石を加熱し、高い角度分解能を有する放射光 X 線回折実験と TEM による微細組織観察を行った。放射光 X 線回折実験は、放射光施設 Photon Factory (PF)にて高分解能多連装粉末回折計と 1500°C まで昇温可能な電気炉を用いて行った。初期試料としては南極の Lützow-Holm 岩体の Rundvågshetta 産の珪線石結晶を用いた。初期試料からはムライトのピークが見られず、反位相構造もないことを確認している。

1200°C で 240h 保持した試料の粉末 X 線回折パターンから、珪線石のピークに加え新たなピークが検出された(図 1)。さらに、1470°C で 1150h 保持した試料の回折パターンからはクリストバライトのブロードなピークも出現する。このことから、新たに出現したピークはムライトのピークであり、珪線石→ムライト+ $\text{SiO}_2$  の反応が起こったことが考えられる。また、ムライトのピークが出現した試料のいくつかを TEM 観察した結果、 $l$ =奇数反射を用いた暗視野像において反位相構造に似た組織が観察された(図 2B)。実験の結果、珪線石は約 1200°C 以上でムライトピークが出現し、同様にピークが出現している試料から実際に反位相構造に似た組織が確認できることから、ムライトピークの出現と反位相構造のような組織とは関係があることが示唆される。本研究の結果から、三宅ほか(2008)にて珪線石中に反位相構造が観察された南極 Napier の最高到達温度は約 1200°C 以上である可能性が考えられる。

## References

- Holland, T.J.B. and Carpenter, M.A. (1986) Aluminium/silicon disordering and melting in sillimanite at high pressures, *Nature*, **320**, 151-153
- Holm, J.L. and Kleppa, O.J. (1966) The thermodynamic properties of the aluminosilicates *The American Mineralogist*, **51**, 1608-1622
- Tomba, A., Camerucci, M.A., Urretavizcaya, G., Cavalieri, A.L., and Sainz, M.A. (1999) Elongated mullite crystals obtained from high temperature transformation of sillimanite *Ceramics International* **25**, 245-252

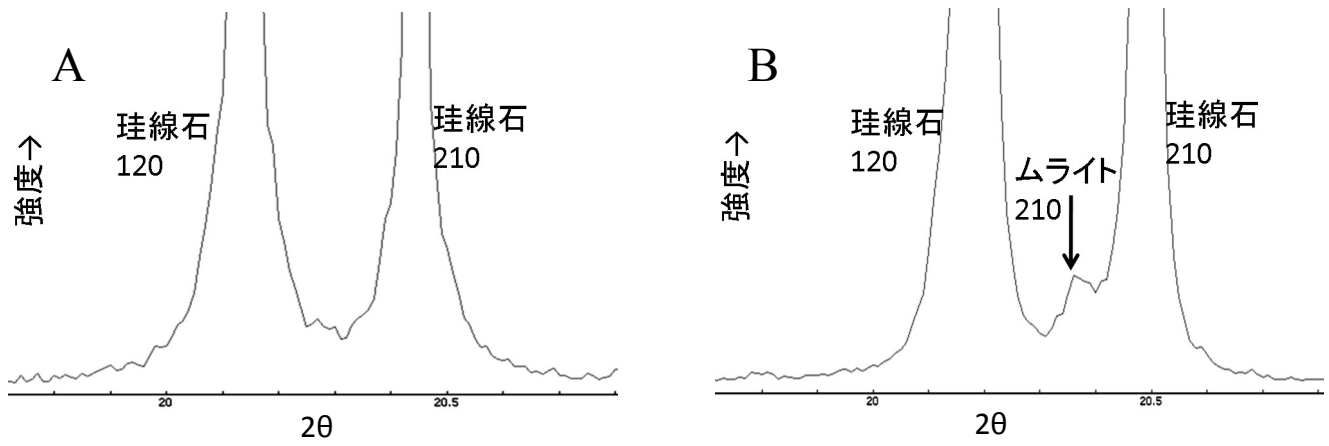


図 1. 放射光粉末 X 線回折パターン

A : 初期試料の X 線回折パターン

B : 1200°C-240h 保持試料の X 線回折パターン

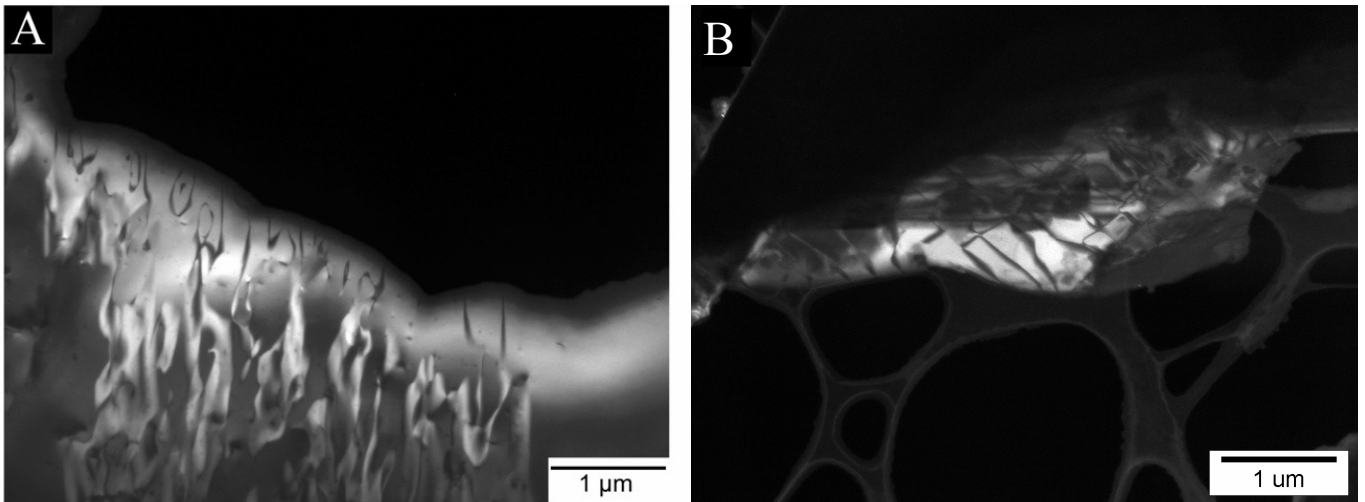


図 2. A : Napier の片麻岩中の珩線石に見られた反位相構造 (三宅ほか, 2008)

B : 本研究で 1470°C-1150h 保持した試料中に見られた構造