

学位論文題名

Experimental studies on the phase relations
of manganese silicate minerals
and their application to the natural occurrences

(マンガン珪酸塩鉱物間における相関係の実験鉱物学的研究
及びその鉱物生成条件解明への応用)

学位論文内容の要旨

マンガン珪酸塩鉱物は変成作用をうけたマンガンを含む岩石に含有され、その生成温度・圧力及び母岩の組成等により様々な多様性をしめす。本論文においては、低変成度のマンガン鉱床に特徴的であるブラウン鉱と接触変成などの高変成度の鉱床に見られるマンガン準輝石類について、化学組成の多様性、共生する鉱物間の相関係およびこれらの物性の温度・圧力による変化を研究しこれらの生成条件を明らかにする事を目的とした。天然に産する試料の分析を基盤に、高温・高圧合成実験を行なった結果を報告する。本論文は二部に分かれており第一部では特異的な化学組成を示すブラウン鉱について天然試料の記載、組成変化の解析および組成変化の範囲を確認するために行った合成実験について報告し、この組成変化の機構について考察をおこなう。第二部においては、これまで研究されてきた準輝石類について、特にバラ輝石、パイロクスマン鉱およびバスタム石の化学組成分析および合成実験をもとに、新たに高温・高圧合成実験を行った結果を示す。さらに、合成実験の結果得られた試料の組成分析をおこない、共生するバラ輝石-パイロクスマン鉱間、バラ輝石-バスタム石間の陽イオン分配をもとめた。これにより分配係数の温度、圧力および組成による変化が明らかになり、これまで解析が困難であった三成分系(MnSiO_3 - MgSiO_3 - CaSiO_3)において共生する準輝石類の安定領域の関係式が確立された。

「第一部」

ブラウン鉱は組成式 $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ にて表され、低変成マンガン鉱床に普遍的に

見られる鉱物である。SiO₂成分含有量は10wt%で一定であると考えられていたが、道南の光鉱山より産するブラウン鉱のうち Si に富む組成を持つものが確認された。組成累帯組織を示す試料は中心部は理想組成に等しく、結晶粒の外縁に向かい Si に富む。Si の増加に伴い二価の陽イオンのうち Mg が Si とほぼ一対一の割合で増加するが、これに反し Ca は一定量を保つ。このような陽イオンの置換様式としてブラウン鉱への MgSiO₃成分の固溶を考え、この置換がどの程度まで可能であるかを合成実験を行い確認した。実験は大気中、1200℃にて行い、生成物質の格子常数を測定した。実験の結果、格子常数は MgSiO₃成分の固溶により減少し、特に c 軸の減少が顕著である事が認められた。格子常数の最小値を固溶限界とすると MgSiO₃成分の固溶量は天然試料と同量の最大 $x = 0.2$ (x は $Mn^{2+}_{1-x}Mg_xSi_x \cdot Mn^{2+}SiO_{3,2}$) であることが判明した。 x が 0.2 を越える出発物質組成のものはテフロ石と共生する。粉末回折 X 線にひろがりがない事および天然試料において Ca 含有量が一定である事などから、この $2Mn^{2+} \rightleftharpoons Mg + Si^{4+}$ の置換はブラウン鉱の積層構造の変化よりはむしろ積層内の置換によるものであると考えられる。

「第二部」

RSiO₃, R = Mn, Mg, Ca, Fe で表されるマンガン準輝石のうちバラ輝石、パイロクスマン鉱およびバスタム石に注目し、天然におけるこれらの鉱物の生成条件を求めることを目的とした。共生するバラ輝石-パイロクスマン鉱およびバラ輝石-バスタム石の各相の組成の温度・圧力条件による変化は MnSiO₃-MgSiO₃ および MnSiO₃-CaSiO₃ 系の研究により明らかであったが、天然に産するこれらの鉱物は Mn 以外に Mg, Ca, Fe を普遍的に含有するため、二成分系の相図を天然の生成条件に対比し生成条件を決定する事は困難であった。今回、MnSiO₃-MgSiO₃-CaSiO₃系における様々な温度・圧力条件下 (圧力 = 1bar ~ 10kb、温度 = 700 ~ 1200℃) での実験をピストンシリンダー型高圧発生装置、水熱合成装置を用いて行い、生成物中の共生相の化学組成を分析した。これらの実験結果より分配係数と温度、圧力、第三成分との関係が求められ、さらにこれらの関係式を統合することにより、各バラ輝石-パイロクスマン鉱、バラ輝石-バスタム石間の平衡条件が分配係数と温度、圧力および第三成分の関数として求まった。得られた関係式を生成温度・圧力が既知である鉱山産の試料の組成に適用した結果、良い一致がみられた。本研究で得られた結果をもとに、共生するこれらの鉱物の組成から未知の生成状況を推測できる可能性は十分あると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 藤 野 清 志
副 査 助 教 授 菊 地 武
副 査 講 師 三 浦 裕 行

学 位 論 文 題 名

Experimental studies on the phase relations
of manganese silicate minerals
and their application to the natural occurrences

(マンガン珪酸塩鉱物間における相関係の実験鉱物学的研究
及びその鉱物生成条件解明への応用)

天然の変成作用を受けた岩石中に広く産するマンガン珪酸塩鉱物は、マンガンが異なった原子価を取ることもあって、その結晶構造と化学組成の点で大きな多様性を示す。従って、それらの天然における産出も複雑であり、種々の温度と圧力条件における相互の相関係も未だ不明な点が多い。申請者はこれらのマンガン珪酸塩鉱物のうち、低変成度のマンガン鉱床に特徴的に産するブラウン鉱と、高変成度の鉱床によくみられるマンガン準輝石について、天然産の鉱物の詳細な観察と合成実験によって、それらの結晶学的な特徴と相関係を調べると共に、天然における生成条件解明の可能性を考察した。

まずブラウン鉱について、申請者はこれまでに報告されているブラウン鉱の組成 $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ の組成よりも Si と Mg に富むものを、北海道光鉱山より初めて見いだした。そこで MgSiO_3 成分が $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ に固溶すると考え、それがどれだけ固溶するかを調べる目的で 1200°C で合成実験を行った。そして X 線による生成物の格子定数の変化から、固溶は化学式 $\text{Mn}^{3+}_{3-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x \cdot \text{Mn}^{2+}\text{SiO}_3$ で最大 $x = 0.2$ まで起きることを見いだした。さらに生成物についての X 線のプロファイルと天然産の試料の化学組成の解析から、 MgSiO_3 成分固溶のメカニズムは、結晶構造中のある特定の層で $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ の置換が起きるためであると結論づけた。これにより、Si に富むブラウン鉱

の成因について、新たな可能性を提起した。

次にマンガン準輝石について、申請者は天然で広く産出するバラ輝石、パイロクスマン鉱及びバスタム鉱の相関係に取組んだ。これらの鉱物は MnSiO_3 - MgSiO_3 - CaSiO_3 の3成分系で記述できるが、その天然での組成領域はお互いにオーバーラップする部分があるなど、相関係もあまり明かでなく、これら鉱物の生成条件を解析することは、これまで非常に困難であった。この点につき、申請者は MnSiO_3 - MgSiO_3 - CaSiO_3 の3成分系で、ピストンシリンダー型高圧装置と水熱合成装置を用いて、種々の温度・圧力条件下（700～1200℃、1bar～10kbar）で合成実験を行い、その生成物についてX線による相の同定とEPM Aによる化学組成の決定を行った。その結果、種々の温度・圧力下で共存する2相ないし3相の上記準輝石の組成が得られたので、これらに熱力学の平衡条件式をあてはめて、バラ輝石-パイロクスマン鉱およびバラ輝石-バスタム鉱について、それぞれの分配係数 K_D を温度、圧力、それに第3成分（バラ輝石-パイロクスマン鉱系ではCa成分、バラ輝石-バスタム鉱系ではMg成分）の関数として表す式を導いた。この式を用いれば、天然の共存する上記鉱物について、それらの化学組成を測定することにより、その生成温度と圧力についての一義的な関係を得る事が出来、従ってなんらかの方法でその一方が推定出来れば、残りも推定できることになる。実際に、この式を生成温度と圧力が既知の天然産の試料に適用すると、計算結果と既知の温度・圧力との間には良い一致がみられた。従って、ここで得られた結果は、マンガン準輝石を含む母岩の生成温度・圧力を推定する方法への道を切り開いたものと言える。

以上の成果の一部はすでに論文として印刷されており、審査員一同は、申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格あるものと認めた。