学位論文題名

Partitioning behavior of Mn^2 , Fe^2 , Co^2 , Ni^2 , and Zn^2 among olivine, orthopyroxene and silicate liquid at high pressure and high temperature.

(高温高圧下におけるオリビン、オルソパイロキシンとシリケイトリキッド間の Mn^2 、 Fe^2 , Co^2 , Ni^2 、 En^2 の分配の挙動について)

学位論文内容の要旨

固相と液相が共存する条件下において、種々の元素は固相と液相に分配される。 このことを研究することは岩石学、 鉱物学、 地球化学的に重要である。 岩石学的にはマグマの分化過程などを調べるために研究され、また鉱物学、 地球化学では、 元素が固相と液相に分配される機構について研究されている。 分配を決める本質的な要因は、イオンの大きさ、 結晶場安定化エネルギー、 融点、 電気陰性度であると言われる。 分配係数 ー イオン半径(PC-IR)図において、同じ価数のイオンの分配係数は、 上に凸の放物線を描くが、 その放物線からの小さなずれがその他の要因の影響であると思われる。 よって本研究では、 イオンの大きさに注目し研究を行った。 そしてPC-IR図上で、特に特異な性質を示すイオンに注目し、 オリビン(ol)、 オルソバイロキシン(opx)と液相の間の Mn、Fe、Co、Ni、と Znの分配を行った。

イオンの大きさの影響は、一般にイオン半径で示すが、ある鉱物中の元素のイオン半径はShannon and Prewitt (1969、1970)が示したイオン半径と異ると考え、イオン半径の代わりに金属一酸素 (M-0)の距離をイオンの大きさのパラメターとし、分配係数一MO距離 (PC-MO)図を提案した。 さらにol、 opxは、 6配位席が2個 (M1, M2)ある。 固相と液相間の元素の分配は、 M1と液相、 M2と液相、 M1とM2間で行われている。 よって相内陽イオン分配のデータを基にM1と液相、 M2と液相の分配係数を求め、 議論した。 このような報告は今までになく本報が最初である。また、olとopx間の分配についても固相と液相間の分配と同様の議論を行った。

実験はピストンシリンダー型高圧発生装置を用いた。 出発試料はMgO、SiO2、Mg(OH)2を主成分とし、 微量元素MnO、CoO、NiO、CuO、ZnO、Fe2SiO4を適量に混ぜた混合物である。 試料はPtカブセルに封入し圧力媒体内にある円筒形グラファイトの発熱体の中央に置いた。 実験はまず目的の圧力(1,3GPa)まで加圧し、その後目的の温度(1400°C、1560°C)まで加熱した。 1~3、3時間保持した後、 急冷法により試料を回収した。 回収した試料の一部は粉末X線法により相を同定し、一部はEPMAによる化学組成の分析のため薄片にした。 回収した試料はol、 opxであり他の相は存在しない。 BPMAによる微量元素の分析では加速電圧、 試料電流、 サンプリング時間の工夫を行った。 液相の分析ではビームを広げて行った。 CuはPtカブセルに固溶したため、分析できなかった。

分析値より分配係数 Kp (X/Mg) = (X/Mg) sol/(X/Mg) liq (X:Mn、Fe、Co、Ni、Znの濃度) (oleopxの分配係数 Kp (X/Mg) = (X/Mg) sol/(X/Mg) spx) を求め、 PC-IR図に示した。 ole液相間 (ol/liq) の分配について、 Znを除いてイオン半径の小さいものはol中に濃集し、イオン半径の大きいものは液相中に濃集する。 opxと液相間 (opx/liq) の分配はol/liqの分配と同様イオン半径の小さいものほどopxに濃集する。 Znについては、予期される分配係数より小さくなる。 oleopx間 (ol/opx)の分配はイオン半径の小さいものがol中に濃集することがわかった。

まず、系内に H_20 がある場合とない場合をopx/liqの分配を用いて比較を行った。 この場合、上式の分配係数では変化が見られないため、分配係数を $k(X)=X^{50}l/X^{1/q}$ とした。 分配係数は H_20 が存在する時大きくなる。 特にk(Ni)が大きくなる。 これは液相の構造が H_20 のために変化したと考えられる。

次に分析の結果から得られた分配係数($K_D(X/Mg)$)と天然及び他の実験による分配係数をPC-IR図上で比較した。o1/Iiqの分配ではほぼ同じ結果を示す。opx/Iiqの分配では天然のものとほぼ同じ結果を示すが、 $K_D(Z_R/Mg)$ は天然のものより本実験のほうが少し大きい。o1/opxの分配については天然のものと同じ傾向を示す。よって本実験の結果は充分、天然現象を表していると言える。

 K_D (Z_D/Mg) は PC-IR図で予期されるより小さくなる。 これは Z_D は 6配位席より 4配位席を好むためと言われる。 しかし 6配位席中の Mg , Fe , MD と Z_D の静電的な席のエネルギーを比較すると、 これらの差はほとんどなく、 6配位席に入る入り安さは同じである。 Z_D の異常はイオンの大きさのパラメターをイオン半径とした事に依ると考えた。 そこでそ

01やpxは2つの6配位席(M1, M2)を持ち、これらは大きさが異なっている。 固相と液相間の分配はM1と液相、 M2と液相、 M1と M2間で行われており、 分配の挙動を明確に調べるにはこれらの分配係数を求める必要がある。 そこで、 相内陽イオン分配のデータを基に理想固溶を仮定し、 M1と液相、 M2と液相間の分配係数を求めた。 これは今までになく本研究が初めてである。 01/1iqの PC-M(1) 図では、 M(1)-0距離に対して分配係数は負の急勾配を示し、 M(1)-0距離の小さい元素ほどM1に濃集する。 PC-M(2) 図では、 負の緩やかな勾配を示し、 イオンの大きさにあまり依存しない。 0px/1iqの PC-M(1) 図については、 o1/1iqと同様に M(1)-0距離の小さいものほどopxに濃集し、 PC-M(2) 図では、緩やかな負の勾配を示すが、 o1/1iqの PC-M(1)、 PC-M(2) 図のような極端な違いはない。 01/opxでは分配係数とそれぞれの席のM-0距離の差でイオンの大きさの影響を調べたが、 o1/liqや opx/liqの分配のような傾向は見られなかった。

以上をまとめるとPC-1R図を用いるよりもPC-MO図を用いた方がイオンの大きさの影響をより明瞭に示すことができ、2nの異常はイオン半径を用いたためと考えられる。 さらにol、opxの2つの席と液相間の分配係数を初めて求め、席の性質により分配係数が大きく異なることが解った。01/opxでは固相と液相間の分配のような明瞭な傾向は見られなかった。

学位論文審査の要旨

主查 教授 針谷 宥副查 教授 由井俊三

副査 教授 荒牧重雄

鉱物と液相間あるいは2つの鉱物間の微量元素の分配は0numa et al. (1968)以来約10年間、多くの研究がなされてきた。その結果をMatsui et al. (1977)は次のようにまとめた。分配係数とイオン半径の関係の図(PC-IR図)から分配係数はイオン半径に対して上に凸の放物線を描く。それは結晶構造が分配の挙動を決め、ある鉱物に最適のイオン半径を持つ元素がその鉱物に最も濃集する。しかしZnは放物線に乗らず、イオン半径から予測される分配係数より非常に小さくなる。このことは解釈が困難であり特異な元素として取り扱われてきた。

申請者はオリビンと液相、オルソバイロキシンと液相、オリビンとオルソバイロキシン間で Mn²+, Fe²+, Co²+, Ni²+, Zn²+の分配を実験的に行い、 Znの特異性について新しい解釈をした。 分配の挙動はイオンの大きさや元素が入る席の大きさに関係がある。まず PC-IR図でイオン半径は Shannon and Prewitt(1969, 1970)を用いているが、このイオン半径は各々の鉱物の中のイオンの大きさを表していないと考えた。 そしてイオン半径の代わりに、 金属と酸素間 (M-0)距離を用い、分配係数とM-0距離の関係の図(PC-M0図)から Znの特異性についての考察を行い、また、オリビンとオルソバイロキシン間の分配係数は、 2つの鉱物のM-0距離の差を用いて議論を行った。 オリビンやオルソバイロキシンは 2つの 6配位 (M1とM2)席を持つ。 これらの鉱物と液相間の分配は M1 席と液相、 M2席と液相、 M1席と M2席間で元素の分配が行われ、 それぞれの鉱物の席と液相間の分配係数とM-0距離の関係を調べ、 Znの特異性の考察を行い、また、 オリビンとオルソバイロキシン間においても各席間の分配係数を求め、 それぞれの鉱物の M(1)-0、 M(2)-0距離の差との関係を示し議論した。

実験結果のPC-IR図では、 イオン半径はNiが69pm(最小)、 Mnが83pm(最大)で、 イオン 半径の差が小さいため、 放物線は直線に近似できる。 この結果は他の研究者の結果と ほぼ一致し、分配係数はイオン半径に対して負の勾配を持った直線関係を示すが、 の分配係数は直線からはずれ異常に小さくなる。 PC-MO図では、 オリビンと締相、 ソパイロキシンと液相、 オリビンとオルソパイロキシン間ではM-0距離に対して負の勾 配を持った直線関係を示し、 2nの分配係数はその直線上に乗り、 Znの特異性は見られ かくかる この結果はZn2+のイオン半径(Shannon and Prewitt; 1969,1970)は小さく 見 積られ、 オ リ ビ ン や オ ル ソ パ イ ロ キ シ ン 中 で の イ オ ン の 大 き さ を 反 映 し て い な い た めの見かけの異常であることを示している。 さらに、 相内陽イオン分配を研究する分 野と各相間の分配を研究する分野の間では、それぞれ独自に研究が進められており、 相内陽イオン分配を考慮して各席と液相間の分配の挙動を研究し、各席と液相間の分 配係数を求めたのは、全く新しい試みである。オリビンのM1席あるいはM2席と液相、 オルソパイロキシンのM1席あるいはM2席と液相間の分配係数とそれぞれの鉱物のM(!) - O あるいはM(2)- O 距離の関係はそれぞれ負の勾配の直線関係を示し、 Z n の特異性は見 オリビンやオルソパイロキシンのM1席と液相間の分配係数とM(1)-0距離の 関係は勾配が急になり、 M(1)-0距離の小さい元素ほどM1席の多く濃集し、 M2席と液相 間 の 分 配 係 数 と M(2) - 0 距 離 の 関 係 は 勾 配 が 緩 や か で あ り、 イ オ ン の 大 き さ に 関 係 な く、 M2席に濃集することを示した。これらは、 席の性質を明確に示していると言える。 か し、 オリビンとオルソパイロキシン間の各席間の分配においては、 直線的な関係は 得られていない。この原因については他の要因を考える必要がある。

以上のように、本論文は固相と液相間の微量元素の分配に関して、新しい見地から分配の挙動を説明し、今まで特異な元素として取り扱われていた Znの挙動に関して、PC-MO図を用いる事により他の元素と同様の解釈ができることを示した。 さらに現在まで議論がなされていなかった鉱物中の席と液相間の分配についても固相と液相間の分配の挙動を明確に説明することができた。 これらの結果は鉱物学および地球化学の分野に寄与するところが大きい。

参考論文 4編の 2編は主論文の基礎となっており、 高い評価を受けている。 以上のように審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに充分な資格を有すると認めた。