

## 希土類元素炭酸塩鉱物の熱水合成実験と相関係

### Hydrothermal experiments and phase relations of rare earth carbonate minerals

# 磯部 博志[1]

# Hiroshi Isobe[1]

[1] 熊本・理・地球科学

[1] Dept. Earth. Sci., Fac. Sci., Kumamoto Univ

希土類元素ふっ素炭酸塩鉱物の相関係は、普遍的な条件での熱水による希土類元素の移動/固定過程とその条件を理解するために必要である。バストネス石 - パリサイト - 方解石系鉱物の相関係を解明するために、熱水合成実験を試みた。実験条件は400度Cから650度C、圧力30MPaから100MPaである。100MPaでは、400度Cから600度Cの範囲でバストネス石 + 方解石が生成した。650度C、100MPa及び600度C、30MPaではバストネス石はそんなにせず、La oxide/carbonate が生成している。いずれの条件でもパリサイトは生成しなかった。これらの結果から、希土類元素炭酸塩鉱物の相関係を議論する。

#### ・はじめに

地殻中での希土類元素(Ln)の分布とその循環は、各種の地球化学的条件や過程の指標として研究されているばかりではなく、希土類資源の生成過程や種々の有用/有害元素の循環過程の理解に重要な手がかりとなっている。地殻中での物質の移動、循環過程の中でも、岩石、鉱物の変質、再結晶作用を伴う熱水活動は、熱水の持つ高い反応性、溶解能力により、元素の大規模な濃集、拡散をもたらす過程として知られている。移動する熱水の存在する場では、熱水の活動により鉱物から溶脱された元素は熱水とともに移動し、新たな鉱物として析出する。

鉱物の変質、結晶化過程は、温度 - 圧力条件や組成、関係する化学種の活動度によって規定される鉱物間の相関係と、鉱物 - 溶液反応を含む反応速度によって律せられる。溶存イオンとして炭酸が卓越する熱水系では、希土類元素は炭酸錯体を形成して移動し、温度条件の変化などにより炭酸塩鉱物として析出する。最も広く存在する炭酸塩鉱物は方解石であり、方解石の存在する系での希土類元素炭酸塩鉱物の相関係の解明は、普遍的な条件における熱水による希土類元素の移動/固定過程とその条件を理解するために必要不可欠である。

#### ・希土類元素炭酸塩鉱物の産状と相関係

希土類元素のふっ素炭酸塩鉱物であるバストネス石 ( $\text{Ln}(\text{CO}_3)\text{F}$ ) やパリサイト ( $\text{CaLn}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ )、シンキス石 ( $\text{CaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ ) は、熱水変質によって生成した鉱物脈として、方解石などと種々の鉱物組み合わせを作って存在する場合がある。これらの希土類元素鉱物は類似した結晶構造を持っているため、パリサイト中にバストネス石がシンタクシー成長によって形成している例が報告されている(e.g. Landuyt and Amelinckx, 1975)。また、これらの鉱物の組成は、バストネス石 - 方解石の二元系で表現される。しかし、これら相互間の相関係は、熱力学定数などから推定されている(Williams-Jones and Wood, 1992)ものの、実験的研究による確認は未だなされていない。本研究では、バストネス石 - 方解石系の出発物質を用いた熱水合成実験によって、これら鉱物の相関係の決定を試みた。

#### ・実験

合成実験は、バストネス石 - 方解石系からまずパリサイト組成について試みた。 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$  試薬を十分混合し、出発物質を調製した。実験は、テストチューブ型熱水合成装置を用い、銀チューブに出発物質を蒸留水と共に封入し、400度Cから650度C、圧力30MPaから100MPaで行った。実験時間は70から300時間である。実験生成物は粉末X線回折による鉱物相の同定及び顕微鏡観察を行った。

#### ・結果及び考察

100MPaでは、400度Cから600度Cの範囲でバストネス石 + 方解石が生成した。方解石は約20 $\mu\text{m}$ 以上に達する粒子も存在した。出発物質に見られる $\text{CaF}_2$ の回折線が存在しないこと、方解石が成長していることから、反応は十分進んでいるものと思われる。650度Cでは蛍石が存在し、La oxide/carbonate が生成している。30MPaでは、600度Cでバストネス石 + 方解石は不安定であり、650度C、100MPaとは異なるLa化合物が存在している。いずれの条件でもパリサイトは生成しなかった。これらの結果から、パリサイトの安定条件を含め、希土類元素炭酸塩鉱物の相関係を議論する。