

熱水条件における MnO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系鉱物の相関係Phase relation of the system MnO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O under hydrothermal conditions

# 磯部 博志[1], 井上 奈保美[2], 尾崎 正陽[3]

# Hiroshi Isobe[1], Nahomi Inoue[2], Masaharu Ozaki[3]

[1] 熊大・理・地球科学, [2] 熊大・自・自然システム, [3] 八洲開発(株)

[1] Dept. Earth. Sci., Fac. Sci., Kumamoto Univ., [2] Natural Environmental Sci., Kumamoto Univ., [3] Yashima Kaihatsu Co, Ltd.

MnO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系における caryopilite (cpl)、tephroite (tp)、Mn-clinopyroxene (Mcpx)、pyroxmangite (pxm)、及び rhodonite (rho) の生成条件、安定領域を明らかにすることを目的として熱水合成実験を行った。cpl を出発試料とした実験では、温度上昇に伴う相変化は cpl → tp+Mcpx → tp+pxm となった。また、MnO、SiO<sub>2</sub> 混合ゲルを出発試料とした場合、Mcpx の生成は得られなかった。Mcpx の低下下での生成は cpl の結晶化学的性質のためと考えられる。

## はじめに

地殻に存在する Mn は多くの場合 2 価のイオンとして鉄と共に、あるいは Mn を主成分とするケイ酸塩鉱物として存在している。Mn<sup>2+</sup>と Fe<sup>2+</sup>はイオン半径が近似しているため、これらのケイ酸塩鉱物は類似した性質を示す。MnO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系では、カンラン石構造の tephroite (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)、準輝石構造を持つ rhodonite 及び pyroxmangite (共に MnSiO<sub>3</sub>)、蛇紋石グループの caryopilite (Mn<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>6</sub>) の産出が知られている。MnSiO<sub>3</sub> 組成を持つ鉱物は、高圧下で天然には存在しない単斜輝石構造を持つ Mn-clinopyroxene に転移することが高圧実験によって示された (Akimoto and Syono, 1972)。また、rhodonite と pyroxmangite は熱水条件下でそれぞれ高温相と低温相であるとされている (Momoi, 1974; Maresch and Mottana, 1976)。しかし、これらの研究に示されている相境界は必ずしも一致していない。

これら鉱物間の関係、特に、天然の Mn 鉱床においてしばしば見られる、caryopilite と共存する場合のそれぞれの安定領域、相関係は、鉱床生成条件や生成後の変質過程の理解に重要な手がかりとなるものと考えられる。このため、本研究では天然 caryopilite 及び試薬を出発物質として、MnO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系鉱物の生成条件、安定領域を明らかにするための熱水合成実験を行った。

## 研究方法

熱水合成実験には、熊本県池の鶴鉱山産 caryopilite 及び、試薬から調製した出発物質を用いた。天然 caryopilite はハンドピックによって収集した。試薬は、オルトケイ酸テトラエチル及び金属 Mn から、所定の組成のゲルを調製した。実験は、test-tube 型熱水合成装置を用い、蒸留水と共にカプセルに封入した出発物質を、温度 300~700 °C、圧力 50 または 150MPa の条件で 3~20 日間保持することで行った。出発物質、生成物質は X 線粉末回折及び SEM/EDS によって観察、分析した。

## 結果および考察

天然 caryopilite を出発物質とした実験では、50MPa、150MPa 共に約 450 °C 以下では caryopilite に変化は見られなかった。約 450 °C 以上、550 °C 以下の領域では caryopilite は消失し、tephroite 及び Mn-clinopyroxene が生成した。さらに高い温度では、生成物は tephroite 及び pyroxmangite の組み合わせであった。従って、約 450 °C 以上の温度では caryopilite は  $Mn_5Si_4O_{10}(OH)_6 \rightarrow Mn_2SiO_4 + 3MnSiO_3 + 3H_2O$  の反応式に従って分解するものと思われる。

tephroite + pyroxmangite の組み合わせとなった実験生成物を、500 °C、50MPa に 482 時間おいた実験では、tephroite + pyroxmangite の鉱物相に変化は見られなかった。また、tephroite + Mn-clinopyroxene の組み合わせとなった生成物を 575 °C、50MPa においた実験では、121 時間で tephroite + pyroxmangite へ変化していた。これは、約 450 °C ~ 550 °C で生成した Mn-clinopyroxene は準安定相である可能性を示している。

ゲルを出発試料とした場合、Mn を 2 価に保った条件下において約 400 °C 以上で pyroxmangite が生成した。また、SiO<sub>2</sub> 成分が過剰な条件では、500 °C 以上で tephroite は生成しなかった。今回の実験において、ゲルを出発物質とした場合 300~700 °C、50MPa では 20 日間までの期間で caryopilite、Mn-clinopyroxene、rhodonite は生成しなかった。

以上の実験結果より、caryopilite は 300 °C よりもさらに低温で生成すると考えられる。また、熱水条件下で pyroxmangite は少なくとも約 700 °C まで安定であり、rhodonite はそれ以上の高温領域で生成すると思われる。層状ケイ酸塩鉱物である caryopilite を出発物質としたときのみ Mn-clinopyroxene が見られたことから、低下下

での準安定相としてのMn-clinopyroxeneの形成にはcaryopilite結晶構造中のSiO<sub>4</sub>四面体シートの存在が関係していると思われる。