

熱水合成希土類フッ素炭酸塩鉱物の組成と結晶化学

Composition and crystal chemistry of hydrothermally synthesized rare earth fluorocarbonate minerals

磯部 博志 [1]; 西元 貴志 [2]

Hiroshi Isobe[1]; Takashi Nishimoto[2]

[1] 熊大院・自然科学・地球環境科学; [2] 熊大・理

[1] Dept. Earth Environ. Sci., Fac. Sci., Kumamoto Univ.; [2] Dept. Earth Environ. Sci., Fac. Sci., Kumamoto Univ.

はじめに

地殻における希土類元素 (REE) の挙動は、各種地球化学的過程の指標としてばかりでなく、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る。希土類元素を主成分とする鉱物として、フッ素炭酸塩鉱物の存在が知られており、カーボナタイトマグマや炭酸卓越熱水系による変質生成物を起源として存在している。熱水活動に関連する希土類元素の挙動には、最も普遍的に存在する炭酸塩鉱物である方解石の存在する系での希土類炭酸塩鉱物の示す結晶化学が重要な影響を与える。希土類フッ素炭酸塩鉱物であるバストネス石 ($\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F}$) やパリサイト ($\text{CaREE}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$) などは、熱水変質鉱物脈に伴い、方解石などと共存する場合がある。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り生成した希土類フッ素炭酸塩鉱物に現れる、希土類元素種とその組成、結晶化学との関係について解明を試みた。

実験

熱水合成実験は La, Nd, Gd 系について、 REEF_3 , $\text{REE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 試薬から調製した出発物質を用いて行った。温度 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ではテフロン容器、または金チューブと耐圧容器を用いた飽和水蒸気圧での実験を行った。 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ では、テストチューブ型熱水合成装置を用いて、圧力 100MPa での実験を行った。固液比は 1:5 または 1:1、実験期間は 6 ~ 126 日間である。実験生成物は、走査型電子顕微鏡による観察及び粉末 X 線回折を用いた解析を行った。

結果及び考察

実験の結果、すべての生成物において出発物質の希土類フッ化物結晶を置き換えてバストネス石が生成した。方解石はすべての生成物において残存していた。バストネス石には、有意な量の CaO 成分が含まれていた。CaO 重量比の半定量値は、Nd 及び Gd 系において 100°C で約 3%, 500°C で約 0.5% と温度に対し非常によい負の相関を示す。しかし、La 系においてはすべての生成物で約 0.5% 以下と、温度に依存しない。

粉末 X 線回折ピークの解析からは、バストネス石の格子定数について極めて特徴的な結果が得られた。六方晶系に属するバストネス石において、Nd 及び Gd 系では、a 軸、c 軸定数共に温度に対して正の相関を示した。一方、La 系においては格子定数は温度に対し負の相関を示した。さらに、 d_{110} ピークの半価幅は、すべての系で温度に対し負の相関を示した。しかし、 d_{002} ピークの半価幅については La 系については温度に対し単調な負の相関を示したが、Nd, Gd 系では約 300°C に最大値を持つ変化を示した。

6 配位のイオン半径は、 Ca^{2+} の 1.000 オングストロームに対し、 La^{3+} は 1.032 オングストローム、 Nd^{3+} は 0.983 オングストローム、 Gd^{3+} は 0.938 オングストロームである。バストネス石における希土類元素種による CaO 量、格子定数の温度依存性の差異は、希土類元素のイオン半径と Ca^{2+} のイオン半径の大小関係によって現れたものと考えられる。しかし Ca^{2+} と REE^{3+} が置換するためには、なんらかの形で電荷バランスを保つ必要がある。今回得られた結晶格子定数及び半価幅の変化は、実験温度に依存する結晶化あるいは REE と Ca 配置秩序化の進行と、CaO 量の変化に起因する格子定数変動の効果が重畳していることを示していると考えられる。