Mn-Mg-Fe 系かんらん石固溶体の結晶化学*

Crystal Chemistry of Mn-Mg-Fe Olivine Solid Solution Series

藤 野 清 志 (Kiyoshi Fujino)**

Abstract

Intracrystalline cation distributions in solid solution of olivine structure, (Mn, Mg, Fe)₂SiO₄ were reviewed and discussed based on the results determined by X-ray and Mössbauer studies. A natural forsterite from a xenolith in a kimberlite showed a slight preference of Fe for the smaller M1 sites ($K_D=1.14$). Any significant effect of pressure on the intracrystalline cation distribution was not detected. A magnesian tephroite from a contact-metamorphosed manganese ore deposit showed a strong preference of Mn for the larger M2 sites ($K_D=0.0616$), and after heating at 1000°C for 3 weeks, its cation distribution changed to be a more disordered type ($K_D=0.279$). In Mg-Mn olivine, therefore, the ordering of Mn for M2 sites decreases with increasing temperature. In Mg-Fe olivine, the lack of cation ordering in metamorphic olivine can be explained by the assumption that the standard Gibbs free energy difference, ΔG° , for the cation exchange reaction between M1 and M2 sites is nearly zero in the range over the metamorphic temperatures.

1. はじめに

かんらん石は比較的整った構造をしており、置換しうる元素も限定されているが、その結晶内陽イオン分布を中心とした結晶化学的性質については不明の点が多い。

天然に多く産するかんらん石固溶体は Mg_2SiO_4 (forsterite) - Fe_2SiO_4 (fayalite) - Mn_2SiO_4 (tephroite) の3成分系として記述できる。このうち Mg-Fe 系は地殻下部から上部マントルの主要鉱物として地球科学的に重要な鉱物で多くの研究があるが、その結晶内陽イオン分布、特にその温度依存性については不明な点が多い。一方スカルンその他のマンガン鉱床に多く産する Mg-Mn 系と Fe-Mn 系については、その結晶化学的な研究はきわめて少ない。

* 1976年6月、日本鉱物学会（名古屋）および1977年5月、日本鉱物学会（東京）にて一部講演

** 愛媛大学理学部地球科学教室

そこで今回は, Mn を含むこの3成分系のかんらん石固溶体について, 最近筆者らが手がけた構造解析例をまじえて, その結晶内陽イオン分布を中心とした結晶化学的問題について述べてみたい。

2. 固 溶 関 係

上記3成分系に更に天然で関係する Ca_2SiO_4 成分を加えた4成分系の化学組成の置換関係を Fig. 1 に示す。Mg-Fe-Mn 系の間ではいずれも完全固溶体をつくるが, それらと Ca_2SiO_4 とは部分固溶しかせず, 特に2価イオンのイオン半径差の最も大きい Mg_2SiO_4 と Ca_2SiO_4 の間には, 1気圧下ではほとんど固溶領域がない。なお, Mg-Fe 系では Schulien, Friedrichsen and Hellner (1970) が熱水合成実験により 435°C 以下に solvus があるとの報告をしており, 又 Mg_2SiO_4 と MgCaSiO_4 (monticellite) との間にも solvus があるとの報告 (Brown, 1970) もある。

一方, 天然に産出するかんらん石固溶体の組成を Mg-Fe-Mn 3成分系でみてみると (Fig. 2), Mg-Fe 系および Fe-Mn 系では両端成分の間のほぼ全領域にわたって産出するのに対し, Mg-Mn 系では産出が forsterite と tephroite のほぼ中間から tephroite よりに限られているのがきわだった特徴である。

3. 結晶内陽イオン分布

かんらん石の構造はほぼ六方最密充填した酸素のパッキングの間に, 6配位の陽イ

Fig. 1 Substitutional relationships among Ca-Mg-Fe-Mn olivines.
(Brown, 1970)

Fig. 2 Chemical compositions of natural olivine solid solutions.
(Nambu, Tanida and Kitamura, 1975)

オンサイトが2種と4配位の Si サイトが1種ある。6配位の陽イオンサイトは M1, M2サイトと呼ばれ、それぞれ対称心と鏡映面上の特殊位置にあり、平均 M-O 距離は M1 の方が小さい。

この M1 と M2 への Mg と元素 M の分配について、次の様な陽イオン交換反応

を考え、この反応の標準自由エネルギー変化を ΔG° とする。結晶内分配係数 $K_D = (\text{M}/\text{Mg})_{\text{M1}}/(\text{M}/\text{Mg})_{\text{M2}}$ は、理想溶体近似と他の若干の仮定のもとで、

$$K_D = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \quad (1)$$

R: 気体定数

となり、 ΔG° が正なら $K_D < 1$ となって元素 M は Mg より M2 に濃集しやすく、 ΔG° が負なら $K_D > 1$ となって元素 M は Mg より M1 に濃集しやすいということになる。

これまでにX線法又はメスパウアー法で実験的に得られたかんらん石固溶体の陽イオン分布についての報告によれば、Mg-Fe 系では Fe が M1 と M2 に対して無秩序配列かやや M1 に濃集する($K_D = 1.0 \sim 1.4$)事が明きらかになってきたが、おおむね火山岩起源のものが秩序化しているのに対して、変成岩起源のものは無秩序型であるという、通常と逆の傾向になっている (Virgo and Hafner, 1972; Smyth and Hazen, 1973)。また Fe-Mn 系では Brown (1970) が天然産についてX線法で、又

進野(1974)が合成物についてメスbauer法で解析を行い、それぞれ $K_D = (Mn/Fe)_{M1}/(Mn/Fe)_{M2} = 0.258, 0.247$ といずれも Fe は Mn よりも M1 サイトを好む秩序配列をしていると報告している。一方 Mg-Mn 系ではこれまで Ghose, Wan, Okamura, Ohashi and Weidner (1975) の高压合成物について Mn が強く M2 に濃集する ($K_D = 0.196$) という予備的な報告しかなく、天然産については確かな解析例がない。

そこでこうしたかんらん石固溶体の結晶内陽イオン分布とその温度・圧力依存性をみるため筆者らがX線解析を行ったいくつかの例(藤野・定永・加藤1976; 藤野・定永・竹内・加藤1977)について次に述べる。

4. X線法による天然産の陽イオン分布と加熱処理後の変化

実験に用いた試料とその結果を Table 1 にまとめてある。Table 1 の(1)は圧力の効果をみるためシベリア・ヤクートのダイヤモンドを伴うキンバーライトからの forsterite であり、(2)は京都府法華寺野の変成層状マンガニ鉱床からの magnesian tephroite, (3)はそれを1000°Cで3週間加熱後急冷したものである。また(4)はチョクラルスキー法によって合成した tephroite である。Table 1 の結果をみると、(1)の forsterite では $K_D = 1.14$ と Fe がやや M1 に濃集しているものの、これまでに報告されている火成岩又は変成岩起源のものと同じ様な値であり、高压による顕著な差はとくに認められない。これに対し、Table 1 (2)の magnesian tephroite では Mn が著しく M2 に秩序配列しており、天然のかんらん石固溶体としてはこれまで報告されたうちで最も秩序化した K_D 値を示している。また(2)を加熱処理した(3)では明らかにより無秩序型の陽イオン分布に変化しており、Mg-Mn 系では明瞭に陽イオン分布の温度依存性が認められた。そこで今問題としている温度領域で ΔG° が温度によらないとして、(1)式より異った温度 T_1, T_2 とそれぞれにおける分配係数 K_1, K_2 との関係式

Table 1 Intracrystalline cation distributions in olivine solid solutions determined by x-ray method.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Octahedral cations per SiO_4	$Mg_{1.85}Fe_{0.15}Mn_{0.002}$	$Mg_{0.27}Mn_{1.70}Fe_{0.02}Ca_{0.01}$	$Mg_{0.28}Mn_{1.69}Fe_{0.02}Ca_{0.01}$	Mn_2
a (Å)	4.7616 (4)	4.8745 (7)	4.876 (1)	4.9024 (6)
b (Å)	10.222 (1)	10.598 (2)	10.569 (3)	10.595 (2)
c (Å)	5.9913 (7)	6.2292 (9)	6.229 (1)	6.2555 (9)
No. of refl.	1618	1088	917	1711
R-value	0.026	0.033	0.036	0.032
Site occupancy				
M1	0.920 (8) $Mg + 0.080 Fe^+$	0.250 $Mg + 0.750 (2) Mn^+$	0.209 $Mg + 0.791 (2) Mn^+$	1.0 Mn
M2	0.929 $Mg + 0.071 Fe^+$ ($Fe^+ = Fe + Mn$)	0.020 $Mg + 0.973 Mn^+ + 0.007 Ca$ ($Mn^+ = Mn + Fe$)	0.068 $Mg + 0.922 Mn^+ + 0.010 Ca$ ($Mn^+ = Mn + Fe$)	1.0 Mn
$K_D = \frac{(M/Mg)_{M1}}{(M/Mg)_{M2}}$	1.14	0.0616	0.279	
	original sample	original sample	heated at 1000°C, 1 atm.	

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\ln K_1}{\ln K_2} \quad (2)$$

を用いて, Table 1 の(2)と(3)のデータから(2)の試料の陽イオン交換反応の凍結温度を推定すると, $T=310^\circ\text{C}$ と求まる。この値の絶対値にはさほどの信頼性はないが, この試料のあった変成層状マンガン鉱床は産状からして, 直下の granodiorite による変成作用の際に比較的ゆっくりと冷えたらしい(加藤, Private Communication, 1979)という事と定性的には合致している。

又これまでの報告と上の結果を総合すると, Mg-Fe-Mn 相互のサイト優先性については, より小さな M1 サイトへの濃集度については $\text{Fe} \geq \text{Mg} > \text{Mn}$ という順序になり, Fe と Mg についてはイオン半径の大小関係とサイトの大小関係が一致していない点が特異である。これについては玉田(1976)が静電エネルギーの立場から Mg

Fig. 3 A plot of cell parameters versus composition for Mg-Mn olivine solid solution series.

(Fujino, Sadanaga, Kato and Takéuchi, 1980)

が Fe よりもイオン性の強い事で説明できるとしており, Fujino, Sasaki, Takéuchi and Sadanaga (1980) のかく種かんらん石についての電子密度解析の結果も Mg が Fe や Mn よりイオン性に富む事を支持している。

4. 陽イオン分布と格子定数の関係

結晶内陽イオン分布がかわれば, それにつれて格子定数も変化する。したがって固溶体の組成に対する格子定数変化もその固溶体の生成条件によって異ってくる。Fig. 3 は forsterite-tephroite 系の格子定数をいくつかの試料についてプロットしたものである。図の実線で結んだ▲印は Nishizawa and Matsui (1972) による1300°C, 1 atm における合成物の結果であって, 第1表(3)の試料よりも更に無秩序型の陽イオン分布を反映していると思われる。それに対し, tephroite 成分 85 mole %での○印は Table 1 (2)の試料に対するものであり, 格子定数のうち特に b が Nishizawa らのプロットから著しくずれている事が特徴的である。しかし(2)の加熱処理によって, より無秩序型の陽イオン分布になった(3)の試料 (Fig. 3 の×印) では, 格子定数 b の値もほぼ Nishizawa らのプロット上の上のっている。また Matsui and Syono (1968) によれば, Ni が強く M1 に秩序配列する Ni-Mg 系の場合 (Fig. 4) も格子定数の大きい Mg よりで b が直線から上向きに著しくずれている。一方はほぼ無秩序型の陽イオン分布をする Mg-Fe 系では, a, b, c ともにほぼ直線的に変化する。従って格子定数のうち特に b の直線性からのずれは, 陽イオン分布の秩序度のインディケーターになるように思われる。とくにイオンの大小がサイトの大小と一致したタイプの秩序配列の場合は, 例外なく b が大きい方のイオンよりのところで直線より上向きにずれるようである。

しかし秩序配列で b が直線から

Fig. 4 A plot of cell parameters versus composition for Ni-Mg olivine solid solution series. (Matsui and Syono, 1968)

Fig. 5 A plot of the mean M-O distances versus site occupancy for Mg-Mn olivine solid solution series. 'Original' and 'heated' correspond to the specimens of (2) and (3) in Table 1 of this paper, respectively.
(Fujino, Sadanaga, Kato and Takéuchi, 1980)

著しくずれている Mg-Mn 系の場合でもサイト占有率に対する平均 M-O 距離の変化 (Fig. 5) はほぼ直線上にのる。

5. 結晶内陽イオン分布の温度・圧力依存性についての考察

かんらん石の M1 と M2 サイトに対する陽イオン分布の温度依存性については、先に述べたように、Mg-Fe 系では高温でより秩序型になるという一見奇妙な傾向を示

$$K_D = \frac{(\text{M/Mg})_{\text{M1}}}{(\text{M/Mg})_{\text{M2}}} = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$$

	600	1000	T (°C)
M = Fe	$\Delta G^\circ \doteq 0$ $K_D \doteq 1$	$\Delta G^\circ < 0$ $K_D > 1$	→

M = Mn		$\Delta G^\circ > 0$ $K_D < 1$	

Fig. 6 A model for the temperature dependence of cation distributions in natural olivine solid solutions.
(Fujino, Sadanaga, Kato and Takéuchi, 1980)

すのに対し、Mg-Mn 系では高温でより無秩序型の分布を示すことについて、筆者らは現在 Fig. 6 に示すようなモデルを考えている。

すなわち、Mg と元素 M との結晶内交換反応の ΔG° に着目すると、Mg-Fe 系の場合には通常の変成温度付近でたまたまこの ΔG° がほぼ 0 に近い値となるため、見かけ上無秩序型の陽イオン分布になるが、より高温になるにしたがって ΔG° が負となって Fe がやや M1 に濃集した分布になる。すなわち変成温度付近での無秩序型陽イオン分布は、エントロピー効果によるのではなくて、Mg に対する Fe の M1 と M2 への嗜好性がたまたま変成温度付近で等しくなる事による。

これに対して、Mg-Mn 系では問題とする温度領域では常に ΔG° が正のある値をとっているため、高温でエントロピー効果により、より無秩序型の陽イオン分布になる。こう考えると一見奇妙な天然のかんらん石固溶体の陽イオン分布が矛盾なく説明できる。上に述べた Mg-Fe 系の ΔG° の温度変化には静電エネルギーが寄与していると考えられる (Fujino, Sadanaga, Kato and Takéuchi, 1980)。

一方陽イオン分布に対する圧力の効果については、最近熊沢・床次 (1979) は地球深部で Mg-Fe 系かんらん石は高压の効果により、Fe が無秩序型を経由して M1 ではなく逆に M2 に秩序配列する可能性を述べている。しかし少くともここに述べた上部マントル起源の forsterite では、地球深部での陽イオン分布が quench されているかどうかの議論はあるものの、そうはなっていない。又 Mg-Mn 系では、Ghose et al. (1975) の 20 Kb, 1150°C での合成物 $[(\text{Mg}_{0.53}\text{Mn}_{0.47})_2\text{SiO}_4]$ では $K_D=0.196$ で、Table 1 (3) の 1000°C で加熱処理した試料 ($K_D=0.279$) よりも、より高温でありながらより秩序化した陽イオン分布になっている。しかしこの点については、圧力の効果による秩序化という考え方と、固溶体の非理想性のために ΔG° が組成により変わる為との、2通りの考え方が可能であって、現時点ではそのどちらであるとも断じられない段階である。

6. おわりに

Mn を中心に Mn-Mg-Fe 系固溶体の陽イオン分布とその結晶化学を論じてきたが、Mg-Mn 系の陽イオン分布には明瞭に温度依存性があり、今後の系統的な高温平衡実験と天然の産出との対比の結果によっては地質温度計としての可能性も考えられる。また Mg-Mn 系は Mg-Fe 系にくらべて秩序分布の程度がはるかに強い。それ故 Mg-Fe 系に solvus があるならば、Mg-Mn 系にも solvus が存在する事が十分考えられる。Mg-Mn 系かんらん石の天然の産出がほぼ 1:1 の中間組成から Mn よりに限られている事もあるいはこうした solvus の存在と関係があるかもしれない。

最後に、貴重な試料を提供された東北大金研の武居文彦博士ならびに国立科学博物館の松原聡博士に感謝する。

文 献

- 1) Brown, G. E. : Ph. D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia (1970)
- 2) 藤野清志・定永両一・加藤 昭 : 鉱物学会年会講演要旨集, 87 (1976)
- 3) 藤野清志・定永両一・竹内慶夫・加藤 昭 : 鉱物学会年会講演要旨集, 64 (1977)
- 4) Fujino, K., R. Sadanaga, A. Kato and Y. Takeuchi : (1980) (in preparation)
- 5) Fujino, K., S. Sasaki, Y. Takeuchi and R. Sadanaga : (1980) (in preparation)
- 6) Ghose, S., C. Wan, F. P. Okamura, H. Ohashi and J. R. Weidner : *Acta Cryst.*, A **31**, Part S 3, S 76 (1975)
- 7) 熊沢峰夫・床次正安 : 三鉱学会講演要旨集, 44 (1979)
- 8) Matsui, Y. and Y. Syono : *Geochemical Jour.*, **2**, 51-59 (1968)
- 9) 南部松夫・谷田勝俊・北村 強 : 東北大選研彙報, **31**, 59-70 (1975)
- 10) Nishizawa, O. and Y. Matsui : *Phys. Earth Planet. Interiors*, **6**, 377-384 (1972)
- 11) Schulien, S., H. Friedrichsen und E. Hellner : *Neues Jahrb. Mineral. Monatshefte*, 141-147 (1970)
- 12) 進野 勇 : 岩鉱, **69**, 354-363 (1974)
- 13) Smyth, J. R. and R. M. Hazen : *Amer. Mineral.*, **58**, 588-593 (1973)
- 14) 玉田 攻 : 三鉱学会講演要旨集, 114 (1976)
- 15) Virgo, D. and S. S. Hafner : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 305-312 (1972)

(昭和54年12月27日受理)