

氏名(本籍)	まつ い とも あき 松 井 智 彰 (静岡県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 乙 第 1,508 号		
学位授与年月日	平成11年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当		
学位論文題目	Crystal Chemistry of Synthetic Mn-bearing-Feldspars (合成含マンガン長石の結晶化学)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	下 田 右
副 査	筑波大学教授	理学博士	梶 原 良 道
副 査	筑波大学教授	理学博士	末 野 重 穂
副 査	筑波大学講師	理学博士	木 股 三 善

論 文 の 内 容 の 要 旨

長石(一般式 MT_4O_8 ; M: 8配位席, T: 4配位席)は、地殻の火成岩中に最も多量に存在する珪酸塩鉱物であり、 SiO_4 と AlO_4 の四面体が連続的に頂点で結合した三次元フレームワークの隙間を陽イオンが占有する結晶構造からなる。その主要な端成分は灰長石($CaAl_2Si_2O_8$)、曹長石($NaAlSi_3O_8$)、カリ長石($KAlSi_3O_8$)で、結晶構造のM席はRb, NH_4^+ , Sr, Ba, Pb, Eu, La, H, Liによって、T席はP, Ga, B, Ga, Fe^{3+} , Mg, Fe^{2+} によって置換可能である。しかしながら、Mnの固溶限界や構造中での占有席は、天然および合成のいずれの長石でも未だ解明されていない。本研究では、窒素ガス流通下の非酸化環境による乾式法でMnを含む灰長石・曹長石・カリバリウム長石を合成した後、EPMAと単結晶構造解析によってMnの固溶限界とその結晶構造における占有席を決定して、長石におけるMnの結晶化学的挙動を解明することにより、天然におけるMnに富む長石の稀産性の原因を説破することに成功した。その結果は以下の3つに集約される。

(a) $CaAl_2Si_2O_8$ - $MnAl_2Si_2O_8$ 系列では、 Mn^{2+} は Ca^{2+} を約25%まで置換し、同時に $\square Si_4O_8$ 成分(\square はM席の欠損)を最大で約5 mol%固溶することが示された。結晶構造は、Al/Siの部分的な無秩序状態を示し、3つに分割されたM席の配置は、高温型曹長石のNa席の4分割モデルに類似する。また、 $\square Si_4O_8$ 成分の固溶によりフレームワークが収縮するため、 Mn^{2+} の固溶が促進され、灰長石端成分の高圧構造とは異なる、新しい収縮構造が実証された。

(b) $NaAlSi_3O_8$ - $MnAlSi_2O_8$ 系列において合成された曹長石は、MnOを最大17.48wt.%も含有し、Mn端成分 $MnAl_2Si_2O_8$ としては70.3mol%にも達する。結晶構造は、M席を3つに分割したモデルによって精密化され、Al/Siの部分的な無秩序状態を示した。さらに、T-O-T角度の回転から結晶化学的効果を比較すると、端成分曹長石の高圧構造とは異なり、Li-長石 $LiAlSi_3O_8$ と同様の収縮構造であることが証明された。

(c) $KAlSi_3O_8$ - $BaMnSi_3O_8$ 系列で合成された長石相には、Baに富むコアとKに富むリムの2つの領域が存在しており、各単結晶構造解析の結果、 Mn^{2+} がM席を占有するモデルに信頼性があることが判明し、Al/Siの部分的な無秩序配列も証明された。一方、化学分析値からは、 Mn^{2+} はKに富む領域では $BaMnSi_3O_8$ 成分としてT席を占有し、Baに富む領域では $MnAlSi_2O_8$ 成分としてM席を占有すると推定される。固溶量はそれぞれ最大約7 mol%と(a), (b)の系列より少量で、これはカリバリウム長石では灰長石・曹長石よりも結晶構造のフレームワークが膨張するためであると考えられる。

以上の結晶化学的特徴から、天然での含マンガン長石の稀産性は、灰長石、曹長石、カリ長石の各端成分において、その原因が異なることが推察され、火成岩の生成過程と照合して、以下のように結論づけられた。

- (1) 灰長石は結晶構造から Mn^{2+} を排斥しないが、マグマの分化過程において、 Mn^{2+} は有色鉱物に優先的に固溶されるため、Mnに富む灰長石の産出が稀となる。
- (2) 曹長石は長石の主要な三つの端成分のうちで最も多量に Mn^{2+} を固溶できるが、曹長石が晶出する火成作用末期の段階（温度）になると、マグマ中には Mn^{2+} が乏しい。
- (3) カリ長石は、 Mn^{2+} にとってM席は大きすぎ、T席では小さすぎる為、微量の Mn^{2+} しかM席とT席に固溶できない。

審査の結果の要旨

本論文は、「普遍的遷移金属元素であるマンガンを含む長石が、天然ではなぜ生成されないのか」という長年の難問を解明したことで、珪酸塩鉱物の構造階層の全段階（オルソ珪酸塩からフレームワーク珪酸塩）におけるマンガンの結晶化学的挙動を証明すると同時に、「固溶体鉱物への元素の分配は、各端成分の結晶構造に依存する内的要因と生成環境の外的要因に支配される」という新しい鉱物の生成原理の構築を世界に発信する結果となった。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。