

氏名	川 崙 智 佑 かわ さき とし すけ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 548 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 地 質 学 鉱 物 学 専 攻
学位論文題目	Thermodynamic properties of olivine, orthopyroxene and garnet (カンラン石, 斜方輝石及びザクロ石の熱力学的性質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 早 瀬 一 一 教 授 中 沢 圭 二 教 授 笹 嶋 貞 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はカンラン石, 斜方輝石, 及びザクロ石についてそれらの熱力学的性質を次にのべる順序により説明した。

i) 先づ一般的な問題として共存する二相の化学組成に関して元素分配平衡反応が非線型関数によって記述される点に着目し, 非線型最小二乗法により鉱物の熱力学的性質を決定した。

ii) カンラン石とザクロ石間の Fe^{2+} と Mg^{2+} の分配実験を Ca-free の系で 20~50 kbar, 1000°C~1300°C の条件で行い, これら二相間の Fe^{2+} , Mg^{2+} の分配平衡反応の温度, 圧力依存性を求めた。本研究と Ca を含む天然の超塩基性岩の化学組成からなる他の研究結果とをくらべると“見かけの分配係数”が著しく異なる。これは実験に用いられた鉱物相に於ける Ca の有無に由来する。それがため天然の系の実験で得られた“みかけの分配係数”は本研究で得られたものよりも系統的に大きな値をもち, かつザクロ石中の Ca^{2+} イオンの増加に伴って増大することがわかった。したがって天然の超塩基性岩中のザクロ石は Fe-Mg-Ca 三成分正則溶液モデルにしたがい, この鉱物中の異種原子間の相互作用エネルギーは Ca-Fe イオン対, Fe-Mg イオン対, Ca-Mg イオン対の順に大きくなることがわかった。

iii) $FeSiO_3$ - $MgSiO_3$ - Al_2O_3 系における斜方輝石とザクロ石との相平衡関係を 50 kbar 1100°C 及び 50 kbar 1300°C の条件のもとで決定した。系の $\frac{Fe}{Fe+Mg}$ 値が 0 mole% から 100 mole% まで増加するに
したがってザクロ石と共存する斜方輝石中の Al_2O_3 の量は 1100°C の実験で 1.0 mole% から 0.5 mole% まで減少し, 1300°C の実験で 1.8 mole% から 1.3 mole% まで減少する。このためザクロ石と共存する斜方輝石中の Al_2O_3 の量から天然の超塩基性岩の平衡圧力を求めるには $\frac{Fe}{Fe+Mg}$ 値による補正が必要となる。また斜方輝石中の Al_2O_3 の量は 50 kbar では少いので両鉱物間の Fe^{2+} と Mg^{2+} の分配平衡に関しては斜方輝石中の Al^{3+} イオンの影響を受けない。したがって斜方輝石とザクロ石間の Fe^{2+} と Mg^{2+} の分配平衡は両鉱物共に Fe-Mg 二成分正則溶液モデルとして扱えば十分であることが明らかにな

った。

iv) 上述の ii) iii) の実験結果と Matsui, Nishizawa によるカンラン石—斜方輝石間の Fe-Mg 分配実験の結果をあわせるとカンラン石, 斜方輝石, ザクロ石の間に生ずる化学反応の最もあり得べき熱力学的パラメーターが求められた。更にその結果を天然の超塩基性岩に似た化学組成による他の実験結果に適用したところカンラン石, 斜方輝石, ザクロ石は共に正の非理想性を示し, それぞれの鉱物の結晶内に於て Fe^{2+} - Mg^{2+} イオン対による相互作用エネルギーはザクロ石, 斜方輝石, カンラン石の順に大きくなることがわかった。

斜方輝石を FeSiO_3 - MgSiO_3 - Al_2O_3 の三成分正則溶液としてとりあつかうと, ザクロ石と共存する斜方輝石中への Al_2O_3 の固溶する量が計算出来る。

天然物に類似した組成でカンラン石, 斜方輝石, ザクロ石が共存するものの化学組成から熱力学的に計算すると, それと同等の岩石の出来た温度, 圧力が推定できた。その結果は圧力に関しては精度が高く ± 3 kbar で求められるが温度に関しては $\pm 200^\circ\text{C}$ となりやや精度がおちる。

論文審査の結果の要旨

本研究の独創性は元素分配のデータから鉱物の熱力学的性質を求めるときに従来は線型最小二乗法で扱っていたが, それに代って非線型最小二乗法を用いて成功したことである。

実験としてはカンラン石とザクロ石の間の Fe^{2+} Mg^{2+} の分配実験から二相間のこの両元素の分配平衡時の温度, 圧力, 組成の依存性を定量的に求めたものである。

従来斜方輝石とザクロ石の相平衡実験では, MgSiO_3 - Al_2O_3 系としてなされていたが本研究ではこれに加うるに FeSiO_3 として三成分系で 50 kbar に於て実験をし, より天然の岩石に近い組成に於て Fe の影響を求めた結果 Fe の入った斜方輝石の非理想性が求められた。

以上の実験をあわせて, これを天然物に応用したところカンラン石, 斜方輝石, ザクロ石三相間に生ずる化学反応は, それらの化学組成から岩石が出来た温度を推定するためには鈍感であるが, 圧力を推定するには非常に精度よく測定出来るという結果を得た。

以上の如く本研究は天然の岩石の生成条件を求める基礎実験に理論的なうらづけをあたえた点に価値がある。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。