

高温・高圧のはなし

(鉱物合成の歴史と最近の地球科学の知識)

④

針谷 宥

13 水と水をふくむ2成分系

水はわれわれの生活には欠かすことのできない物質であるが その性質となると他の液体にくらべて特異で複雑な性質もっている。しかしあんがいわれわれはその性質については知らないことがおおい。また鉱物の生成や地球内部におけるいろいろな岩石の生成にも H₂O や H₂O—CO₂ 系あるいは H₂O—NaCl H₂O—SO₂ 系が複雑な高温・高圧流体として大きな影響をおよぼしていることは いろいろな現象から推定される。そこでこれらの流体の性質をすこしみてみることにしよう。

水は 374℃ までは気体と液体との差があるが それ以上の温度では流動体とでもよぶべき1つの相が存在するだけである。高圧になると水の相はずっと高温まで安定化して 100kb では 200~300℃ に融点が存在するようになる。温度をパラメーターとしたときの圧力と密度の関係はケネディー (G.C. KENNEDY) らの一連の研究とケイズ (F.G. KEYES) の検討などによって 第1図に示すようにまとめられる。この図から水は1000℃になるとかなりの高圧まで理想気体様であることがわかる。また自由エネルギーの値をみよう (第2図)。5b あたりまでは直線であるが 10b 以上では低温側が直線にのらなくなる。また 500b 1000b といった等圧線は 気体と液体の平衡線のすぐそばにあるので このあたりの圧力で中程度の温度では 水の関与する化学反応の平衡論で 圧力があまり大きな影響をしめさないことが推定

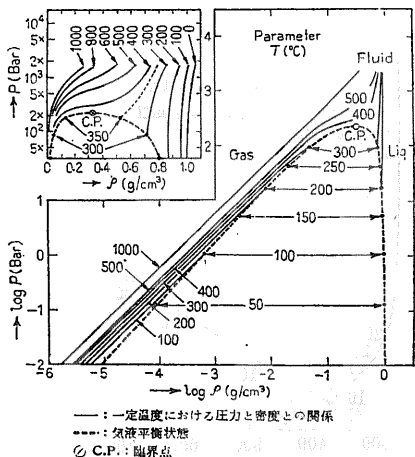
される。しかし超高压では急激に大きくなることが図からよみとれるであろう。

水の単分子は酸素の P 電子と 水素の S 電子とのσ結合によって結合していると考えられている。およその形は第3図のようになり 結合角は 液体や固体で 109.5° というのは水素結合による四面体構造 (109°28') に対応する。酸素原子は非常に大きいため 水素は酸素の電子雲のなかにうめこまれ ほぼ球形をなしているが 方向性を有している。

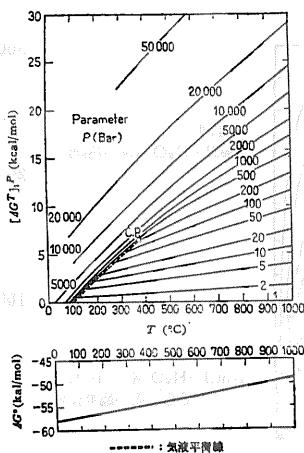
溶液の酸性・中性・塩基性という概念は pH=7 が中性というようにいわれるが これは25℃のときのみ成立することで 実際には [H⁺] = [OH⁻] となるときが中性である。温度によって中性点は 25℃ で pH=7 100℃ で pH=6.1 250℃ で pH=5.6 300℃ では pH=5.7 臨界点では pH=6.3 となる。また高温・高圧下では水のイオン積の対数は 温度が一定で圧力が増せば増加したがって中性点の pH は小さくなることがわかっている。

さてマントルには水が存在するのであろうか。おそらく高温・高圧下での状態であるので われわれが地表上でみる水とはだいぶ性質のちがったものであるであろうことは予想される。しかしいろいろな証から水は存在すると考えてよいようである。マントル上部の玄武岩質マグマがかたまて生じた玄武岩 ハンレイ岩とか 粗粒玄武岩を分析してみると必ず水がふくまれている。

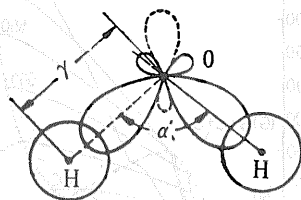
またマントル上部に由来すると思われる玄武岩中には カンラン岩ノジュールが見出され そのな



第1図 温度をパラメーターとしたときの水の圧力と密度との関係



第2図 水の自由エネルギー



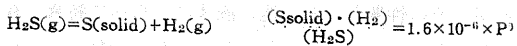
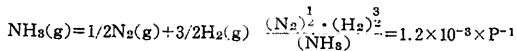
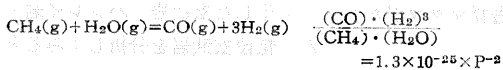
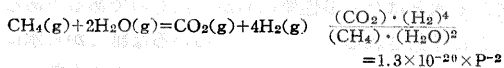
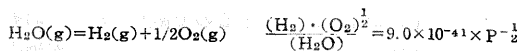
	γ (Å)	α (°)
気体	0.96	104.5
液, 固体	1.01	109.5

第3図 水分子の構造

かに角閃石やまれに雲母が少量ふくまれている。これらの鉱物は結晶構造中に水をもっているのだからマンテル中に水が存在することが予想されるがその量についてはよくわかっていない。水の存在状態について2つの可能性が考えられる。それは OH⁻ という形と (OH⁻ が2つあると H₂O と H⁺ になる) H₂O という形である。

マンテル物質そのものをいまわれわれは手にすることはできないので推論をするよりしかたない。マンテル上部にさきほどの含水鉱物が存在するがより高压下では水を放出して無水の鉱物として存在した方が安定である。どのくらいの圧力すなわち深さで水が結晶構造のなかから放出されるのかはよくわかっていない。10kb 深さにして 35km 位では鉱物中の水は大部分が放出され自由に動ける水として存在するかもしれない。地球の内部に存在する揮発性物質は水ばかりでなく C N Cl S などの高温状態では何らかの化合物の形で蒸気になりうる元素がある。このような元素の間で生ずる化合物が安定に存在する関係を定量的にするには反応の平衡定数をもとめてそれらの関係式をとけばわかる。

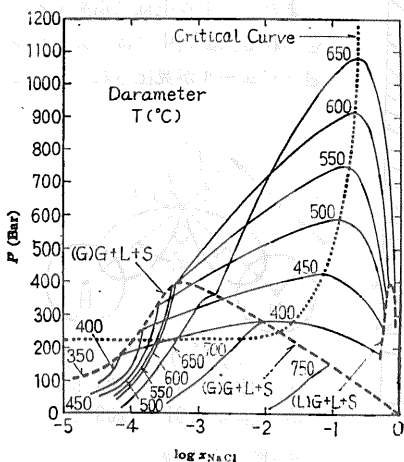
第1表 揮発性物質間の反応と平衡定数 (25℃)



表から計算すると H₂O(g) HCl(g) CO₂ N₂ H₂S の形が安定であることになる。このような揮発性物質が存在することは火山や温泉で直接観察されるし鉱物中にとりこまれている流動体からもしられることである。高温・高压の状態ですべてが気体・液体あるいは超臨界状態の流動体のいずれであつたにしろ多くの場合水を主体とし NaCl や CaCl₂ の不揮発性物質や CO₂ H₂S の揮発性物質が存在していることは確かである。また H₂O(g) や CO₂ などは酸素の分圧をきめるのにたいへん重要な役割りをはたしている。また地殻内で物質が移動するときこれらの流動体の役割りも大きい。そこでこれらの流動体の高温・高压下の状態と固体の流体中への溶解を考えてみよう。

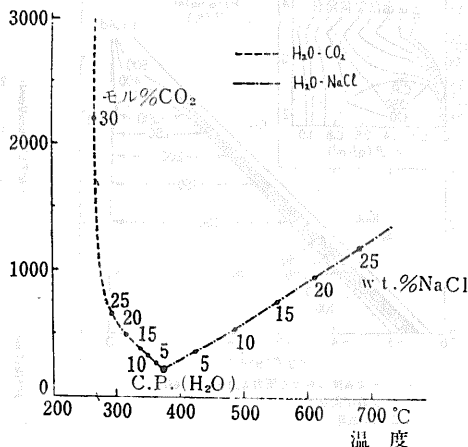
14 高压下での NaCl の溶解

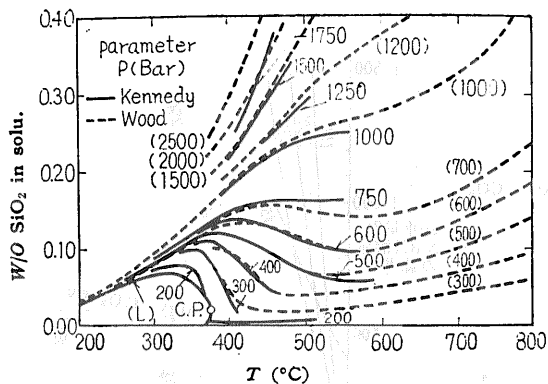
NaCl の溶解の例として H₂O—NaCl 系を考えてみる。第4図にしめたのはケネディーによって決定された図で気相・液相の組成をしめす温度の等しい線を濃度—圧力の図としてかいたものである。この系の臨界温度・臨界圧力は NaCl の濃度の増加とともに急に上昇することがわかる。第5図には H₂O—CO₂ 系と対比して種々の温度 圧力における臨界点をむすんだもので



第4図 NaCl—H₂O 系の溶解度

第5図 NaCl—H₂O 系と H₂O—CO₂ 系の臨界曲線





5重量%のNaCl溶液の臨界点は425℃ 356bar 20重量%では608℃ 945barとなることがよみとれる。また気相と液相との共存するある温度・圧力でのそれぞれの濃度も第5図からよみとれる。たとえば425℃ 300barで平衡な状態にある気相のNaCl濃度は0.2% 液相のそれは21%である。温度をそのままにして圧力をあげると、両相の組成はしだいに曲線の頂部に近づき、圧力が等温度線と系全体の組成をしめす塩濃度との交点によってしめされる以上になると、完全に均質な流動体となってしまふ。

15 SiO₂ の溶解度

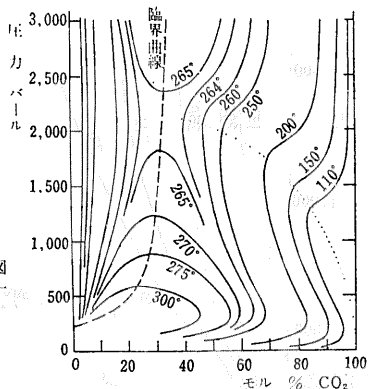
この物質の溶解度についても多くの測定があるが、ケネディーの図をしめしておく(第6図)。700bar以下では温度が上昇するほど溶解度が低下する。これは水の密度の低下のためである。これ以上の圧力では、圧力の増加とともに急激に溶解度も増加する。さてどんな形でとけているであろうか。ウッド(Wood)は、低圧では単純なイオンあるいは分子として、500bar以上ではSi(OH)₄、さらに高圧では[Si(OH)₄]_xの形をとって溶解していると考えた。しかし、フレデリクソン(A.F. FREDERICKSON)は300bar 200~370℃の条件で、オートクレーブをもちいて溶解度を測定した結果、試料室の下部で濃度がたかところから、これを重力場における粒度分布と考えると、石英は10⁴この程度のSiO₂単位をふくむコロイドとして溶解していると考えた。

いろいろな物質の溶解度は、500℃ 1,030 bar の条件下では(単位 ppm)

UO ₂	0.2	Ta ₂ O ₅	30	CaSO ₄	20
Al ₂ O ₃	1.8	Fe ₂ O ₃	90	PbSO ₄	110
SnO ₂	3.0	BeO	120	CaCO ₃	120
Nb ₂ O ₅	28.0	SiO ₂	2,600	ZnS	204

第6図 SiO₂ の H₂O への溶解度

第7図 H₂O-CO₂ 系の圧力-組成図(3,000bまで)



となる。

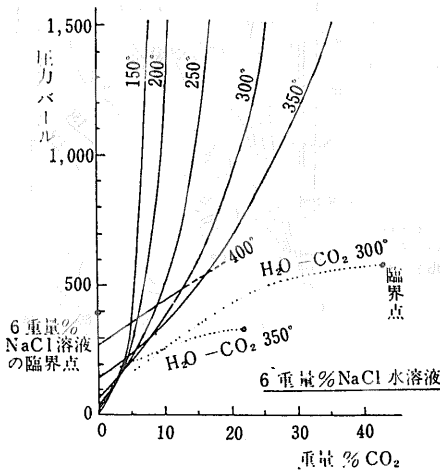
16 H₂O-CO₂ 系

ここでCO₂ガスの溶解をみよう。第5図でもみられたとおり、H₂O-CO₂系の臨界曲線はH₂O-NaClのそれとは著しい対照をしめしており、最低臨界温度は265℃で、そのときの圧力は2200bar、CO₂のモル濃度は約31%となる。第7図は武内とケネディーによるこの系の圧力-組成図である。いま300℃ 500barで平衡状態にある気相と液相の組成はそれぞれCO₂ 38モル%と13モル%であることが図からわかる。またもしこの系が温度25℃上昇するか、圧力が100barあがれば、これは超臨界状態の流動体となる。高い圧力の部分には上に凹となった等温度曲線がかかれる。したがって265℃ 2200barでCO₂ 30モル%の均質な流動体は、圧力をさらにあげていくと、CO₂の少ない相と多い相の2相に分離していく。すなわちある圧力で一度均質になった2成分系の流動体が、圧力の増加によってふたたび2相に分離する現象がみられるのである。このような現象はSO₂-N₂系、NH₃-N₂系などにもみられ、高圧側で分離した2相は、液相構造をもっていると考えられている。高圧下でCO₂の多い相を漠然と気相と考えることは不適當である。

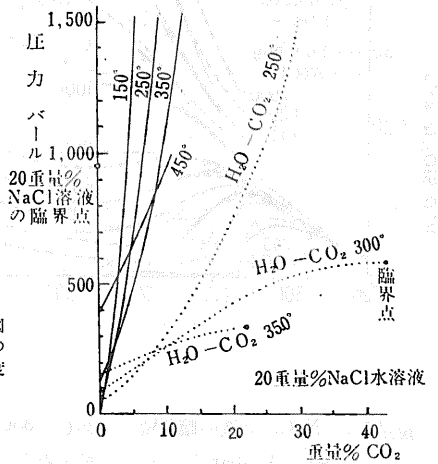
17 H₂O-NaCl-CO₂ 系

H₂Oの臨界温度におよぼすNaCl、CO₂の影響がまったく相反するものであることがわかった。それではこれらの3成分系ではどうであろう。6重量%と20重量%のNaCl溶液について第8、9図にしめた。

6%の臨界点は437℃ 390barで、各温度におけるCO₂の溶解度曲線はH₂O-CO₂系の液相の組成をしめす曲線と同じような形をしめしているが、液相中のCO₂の量は著しく減少している。20%では減少の傾向



第8図
6wt % NaCl 溶液中の CO₂
の溶解度



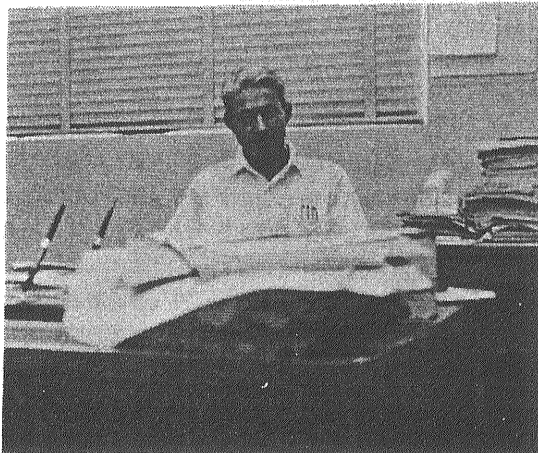
第9図
20wt % NaCl 溶液中の
CO₂ 溶解度

はさらに著しい。したがって臨界曲線の位置ははるかに高い温度・圧力側に移動していると考えられる。

水をふくむ2成分系の高温・高圧下での状態から NaCl で代表される不揮発性物質の溶解による臨界温度の上昇 CO₂ で代表される揮発性物質の溶解による臨界温度の降下がわかった。このことから 塩の濃度によっては 500°C 前後においてもあきらかに液相とよべる相が存在しまた CO₂ の量が増した適当な条件下では 300°C 以下でも超臨界状態になりえることがわかる。このことは鉱物の生成に関与する流動体の性質として重要なことである。

18 ケネディー教授の横顔(第10図)

高温・高圧の話をすすめていると ケネディー (G. C. KENNEDY) の業績が多く引用される。とくに筆者が彼の研究室に滞在していたことのみでなく 彼は高圧



第10図 ケネディー教授の近影

の分野に大きい貢献をしている。ここでケネディー教授の横顔をながめてみよう。

彼は1946年ハーバード大学で学位をとり 一時地質学者として米国地質調査所アラスカ支所に在職した。学位をうけてすぐ 1949年まで 助教授としてハーバート大学で3年間奉職している。当時ブリジマンやパーティの影響をうけ 高圧の研究にすすむようになったようである。1949年からずっとカリフォルニア大学地球物理学・惑星物理学研究所の正教授として 高圧下での研究一本に業績をあげている。1957年には米国鉱物学会賞を受賞し 米国における高圧研究や地球化学的研究のホープの一人と考えられている。

若い頃は火山や鉱床の研究を主とし とくに米国地質調査所アラスカ支所にいたところから アラスカの鉱床関係の論文が多くみられる。彼の最期のころの大きな業績は Silica の熱水条件下での溶解度を測定したもので高圧研究のめばえはすでに若い時からあったと思われる。とくに UCLA にうつってからは よき友人グリグス (D. T. GRIGGS) やマクドナルド (G.J.F. McDONALD) と協力してシンプルスクイザー型やピストンシリンダー型の高圧装置を開発し 高圧下での珪酸塩鉱物の安定性や相転移を研究してきた。若い頃の鉱床の研究や液体包有物の研究から 彼は鉱床形成の問題は鉱液の性質 とくに水やその他の揮発性物質や非揮発性物質の高圧下の性質を検討することが必要であることを痛感し 有名な水の状態図の作製にとりかかり つづいて CO₂—H₂O—CO₂—H₂O—NaCl 系と研究をすすめていった。

ここ10年間彼の研究は 地球化学への寄与ばかりでなく 高圧下での圧力測定にまつわる基礎的な問題 金属の転移やその熔融現象 高圧下における物質の圧縮率な

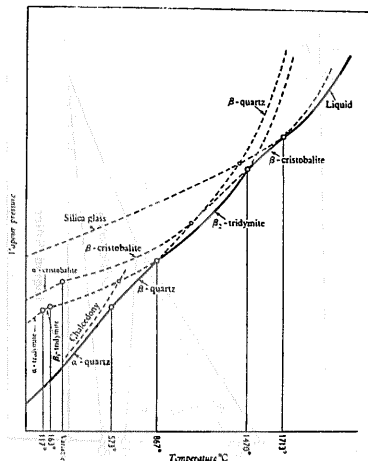
ど その研究は多方面にわたっている。そのため研究室の研究員は国際色ゆたかで 小生の滞在中には日本から2名(岩石学者 鉱物学者) ソビエト1名(鉱物学者) ドイツ1名(化学者) イギリス2名(化学者 地質学者) インド3名(地質学者 物理学者2名) 米国2名(地質学者)と その顔ぶれも多岐にわたっていた。これも彼の幅の広い研究分野をしめすものといえよう。ケネディーは実に多忙で UCLA の正教授のほかに 南アフリカ連邦高压実験所やいくつかの兼職をもって まったく世界中をとびまわっているという感じである。また彼はメキシコを中心とするプレコロンビア文化 南太平洋メラネシア古代文化の研究者としても有名で アイスのことも知っているのにはびっくりしたものである。古代の石器 土器などの年代測定などもおこなっていて『自他ともに地球化学はケネディーの趣味の1つである』ことをみとめている。一方蘭の栽培家としても専門家に近い。彼はまったく行動的で西部の人にふさわしいといえる。交通違反をしばしばおこない新車の Mustang をぶつけてこわしたり スピード違反で免許証をとりあげられたりは日常のことで そのたびに秘書のやっかいになっているようである。

彼は UCLA では講義をしていないので 年に1度研究所のゼミで話すことを聞けるだけが公式のものである。地球内部の温度の推定を小数点以下までしめして 議論をふつとうさせるのも彼の得意とするところである。

研究室では 机に腰かけコーヒーをあおりながら また 黒板を前にして ショカ声をはりあげて若い研究者と討論している。新しいアイデアはすぐに実行にうつす体制もうらやましい限りで 高压ガラス Cell などそのよい最近の例であろう。近年100kb 以上の静水压下での実験装置に 新しいアイデアを出し 早速今まで若い時からの主要研究の1つであった H_2O -gas 系の実験装置を一夜のうちに解体し 新しいものにとりかかっていく姿勢は学ばなければならないと思う。精力的な研究室のメンバーと 有能な工作室の技術員がいなければ彼のアイデアを十分に生かすことはできなかったであろう。すでに100編以上の論文を公表し 研究活動もさらに多岐にわたっていくであろうことはまちがいないまい。その成果が期待されるところである。

19 高压下でのいろいろな鉱物の転移

さていよいよ本論に入ることにしよう。一体圧力がかかると鉱物はどうなるのであろうか。簡単に考えれば すきまの多い構造をもっているものは すきまの少ない構造へとかわっていく。すなわち密度の大きい構



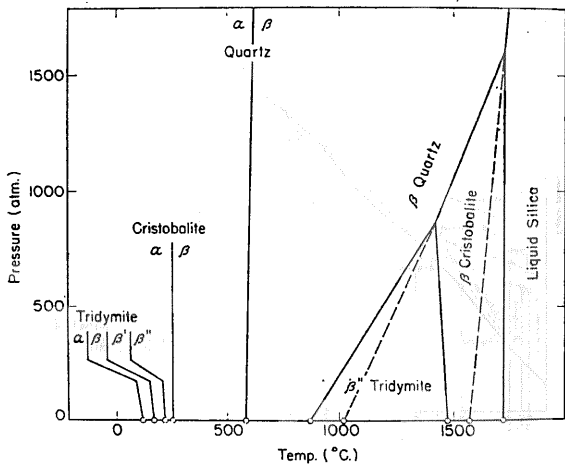
第11図
SiO₂ の高温における安定関係

造へとかわっていくことはよく知られた事実である。配位の数もだんだんと増し 結合様式もだんだん共有結合の度合がましてくると考えられている。水が存在すると異なった現象があらわれてくる。このようなことがらを いろいろな鉱物について P-T diagram をみながらながめてみよう。天然の現象は複雑な多成分系であることはうたがう予知のないことである。このような多成分系の高圧下での鉱物共生は 地球の内部を推定するのに重要な基礎資料となることはうたがいのないことである。

a) SiO₂ 系

SiO₂ という化学組成をもつ物質には いろいろな変態がいられている。ながい間これらの変態は石英 トリディマイトおよびクリストバライトの3種のみであると信じられていた。トリディマイトは1868年にラス(VON RATH)によって また クリストバライトも彼によって1884年にメキシコの火成岩の中からみいだされたものにつけられた名前である。これら3種の同質多形相はさらに数種の変態にわけられる。1889年ルシャテリエ(LE CHATELIER)によって 実験室内で高温型石英(β -quartz)がみつけれ トリディマイトの高温-低温型は 1884年メリアン(MERIAN)によって また クリストバライトの高温-低温型は1890年 マラード(MALLARD)によってみつけれ これらのいろいろな変態の安定関係は1913年フェンナー(C.N. FENNER)によって研究された(第11図)。

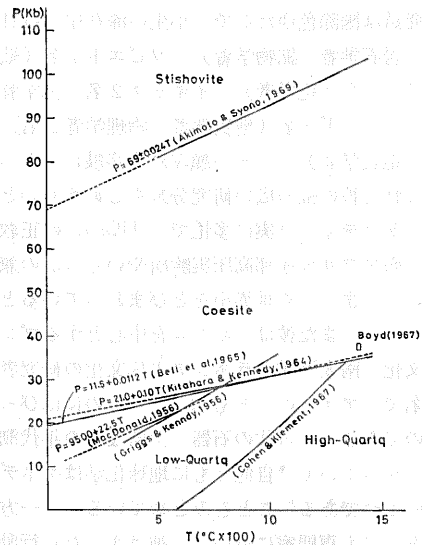
石英の多くの標本では 低温型の α -石英と高温型の β -石英の転移は 1気圧のもとで573°C 付近でおこる。しかしこの転移温度は 標本によってかなりことなることが知られている。その範囲は 573°C \pm 25°C の内に



第12図 SiO₂ 各相の高圧における安定関係

あるものが多く、ときには35℃の幅をもつものも示されている。一般的な傾向として、高い温度で生成した石英ほど転移温度が低い。この転移温度の変化はトリディマイトでもいえることである。圧力が上昇するとこの転移温度も上昇し、1000気圧について26℃上昇することが実験の結果わかっている。これらの相の関係を第12図に示した。近年になってさらに新しい相がみだされてきた。いわゆる高圧で安定なコース石 (coesite) とスティショフ石 (stishovite) である。

まえにのべたように、1953年コース (L. Coes) はもっとも簡単なピストンシリンダー型の高圧装置で、いろいろな鉱物の合成をおこない、そのなかで温度・圧力条件が 750℃、35kb で石英は密度の大きい新しい物質になることをみいだした。石英の密度が 2.65074 ± 0.0001 に比してこの物質のそれは 2.93 ± 0.02 である。1960年チャオ (E.C.T. Chao) 等によってアリゾナの隕石火口 (Meteor Crater) にこれと同じ物質が発見され、彼等はこれをコース石 (coesite) と名づけた。そして隕石落下の際のショックによる高圧によって形成されたものであろうとした。その後ドイツ、アラビア、米国のインディアナ州、オハイオ州にも発見されたが、いずれも隕石火口からである。1956年から1960年にかけて多くの研究者によってこの新しい物質コース石の安定領域をきめる高温・高圧実験がさかんにおこなわれた。第13図にそのおもなデータをしめしておいた。このなかでベル (Bell) 等やダキールとロイ (Dachille & Roy) はシアーストレスをかけた実験もおこなった (第13、14図を参照)。シアーストレスによって反応は速進されるが、とくに転移温度・圧力にえいきょうのないこともわかった。



第13図 石英—コース石—スティショフ石の安定領域

一方コーエンとクレメント (Cohen & Klement, 1967) は石英の α - β 転移を 35kb の圧力まで高圧示差熱分析で検討し、13図にみられるような転移曲線がえがかれることをしめた。これらの結果から α -quartz— β -quartz—coesite 転移の三重点は 1350℃、35kb の近辺にある。

このような安定領域の実験の結果から、もし石英が地下深くでコース石に転移しているとするならば、おおよそ 60km~100km の間でおこっていることが推定される。

さらにおどろくことは、1961年ソビエトのスティショフとポポフ (S.M. Stishov & S.V. Popova) はルチル型の構造をもった新物質を合成した。化学組成はもちろん石英と同じ SiO₂ で、比重が 4.35 とコース石にくらべもっと密度の高い物質である。彼等の合成した条件は 1200~1400℃、160kb と報告されたが、あとでこれは圧力のみつもりが、30%位高かったことがしられた。1962年これと同じ物質がコース石を天然に発見したチャオ (Chao) 等によってやはりアリゾナの Meteor Crater から発見され、スティショフ石 (Stishovite) と名づけられた。最近秋本、庄野によって報告された Coesite—stishovite の平衡曲線も第13図のなかにしめしておいた。

いままでのべてきたのはまったく水を含まない系のはなし (dry system) であった。H₂O が存在するとどうなるのであろうか。1955年タートルとイングランド (O.F. Tuttle & J.L. England) は SiO₂—H₂O 系の P—T 図を、圧力 2,000kg、石英—トリディマイト転

移付近を主としたものを発表した(第14図)。これによれば少しでも圧力があれば転移温度は急激に下り その曲線のスロープは $6\text{kg/cm}^2/\text{C}$ となり また 1400kg/cm^2 温度 1125C で石英は液となってしまうことがわかる。

このように H_2O の存在で転移温度が低下したり 液になる温度がぐんと減少することは他の鉱物の場合にも一般にみとめられることであって 天然の条件を考えて行くにはどうしても水の存在を無視できないので 水を含む系の研究はその意味でも重要となってくる。

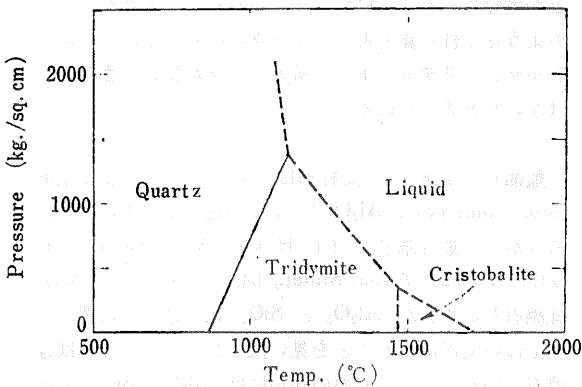
b) TiO_2 系

チタンの酸化物には3つの変態があることはよく知られている。天然の岩石のなかにも量こそ多くはないが チタンをふくんでいる。輝石のなかには5~6% 角閃石のなかにも同じ量のチタンを含んでいるものが知られている。最近月面岩石の研究がすすんで 地球上のものより異状に高いチタン成分をふくんでいることがわかった。

チタンはこのほかに鉄との化合物イルメナイト (FeTiO_3) として天然の岩石中によくふくまれている。

チタンの酸化物の3変態はブルーカイト アナターゼとルチルである。この3つの中で密度が一番大きいのはルチルで 高圧下ではこのルチル型になることが予想される。1968年ダキール (F. DACHILLE et al) 等は TiO_2 系の高温 高圧の状体での平衡図を発表した(第15図)。予想どおりブルーカイトもアナターゼもルチルに転移するが それは温度 500C 以上のときで これより低い温度領域では $\text{TiO}_2\text{ II}$ といわれる $\alpha\text{-PbO}_2$ の構造をもったものに転移することがわかった。ルチル型の構造は密な配列をもっているので高圧で安定な構造である。石英がルチル型構造(スティショフ石)に超高圧下でかわることも まえにのべたとおりである。

それでは $\alpha\text{-PbO}_2$ という物質の構造はどうなのである



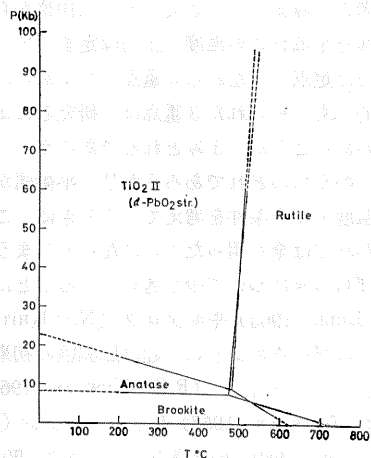
第14図 $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系

うか。少なくとも高圧で安定な密な配列をもっているであろうことは予想される。

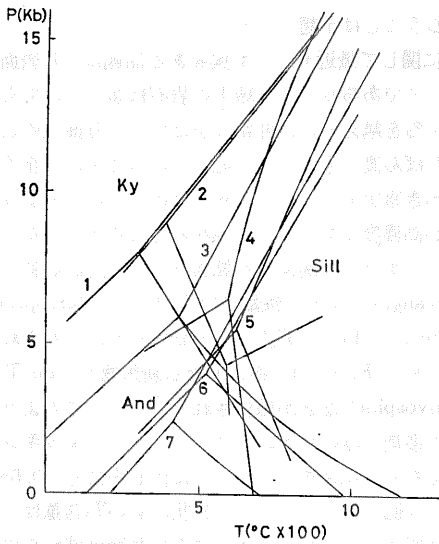
Ti に関して最近もっとも興味ある話題は 月表面物質についてであろう。地球上の岩石は多いものでもチタンが1%を越えるのは非常に少ない。月面上の岩石ではいちばん高いもので8%近くもあることは 全くおどろくべき事実である。なぜ月だけとくにこのようなチタンが高濃度であるのか 現在のところよくわかっていない。チタンに関係した鉱物として 月面試料からは チタンangite チタン鉄鉱 (FeTiO_3) や ferropseudobrookite (Mg, Fe^{2+}) Ti_2O_5 なる新鉱物がみいだされている。また Fe-Cr-Ti 系よりなる新鉱物や Fe-Ti よりなる ulvöspinel などが報告されている。このようなチタンの多量にみいだされたことは 全くショッキングなことであり 現在までに知られた隕石中にも 0.5~0.6% という低い値であるので 異状に高いTi含量は 月特有の性質であろうか。さらに広い月面地域からの試料によってさらに詳細な検討ができるのも そう遠いことではないであろう。アポロ12号の試料は2~3%Ti含量をしめし 11号の半分位の値である。月面上の地域によってかなり違った値をしめすようである。それにしても異常に高い値にはかわりはない。

c) 藍晶石-珪線石-紅柱石の平衡関係

Al_2SiO_5 という化学式をもつ鉱物は 3つの同質多形が知られている。それらは藍晶石 (kyanite) 珪線石 (sillimanite) と紅柱石 (andalusite) である。これらの鉱物は変成岩のなかによく産出し 温度・圧力にたいする指示鉱物として 古くからこれらの間の平衡関係が多くの研究者によって報告されてきている。この3つの鉱物の Molar volume (cm^3) をくらべてみると



第15図 TiO_2 の高圧平衡図



第16図 藍晶石—珪線石—紅柱石の平衡図

- 1. Bell (1963) 2. Khitarov et al (1963)
- 3. Holm and Kleppa (1966) 4. Althaus (1967)
- 5. Richardson et al (1969) 6. Newton (1966)
- 7. Weill (1966)

藍晶石 44.11 → 珪線石 49.91 → 紅柱石 51.54 の順序に大きくなっており、同じ温度で安定であるときには、この順序で低い圧力のところに安定領域をもつ。藍晶石よりは珪線石の方が高い温度で安定であり、珪線石と紅柱石とは、通例とは逆に体積の小さい珪線石の方が高温で安定である。そこでこの2つの鉱物の間の平衡曲線は負の傾斜をもつことになる。

いままでに報告された安定関係のうち、代表的なものを第16図に示しておいた。

さてこの温度—圧力平衡図をみながら、3つの鉱物の安定関係を考えてみよう。まえにのべた相律から、3つの鉱物が共存するときの温度・圧力は定まってしまっている。図の上では定点、すなわち3重点としてあらわされる。実験的にもとめられた3重点は、研究者によって、ずいぶん差のあることがよみとれるであろう。正しい3重点はこのうちのどれであろうか？ 平衡図から天然における温度・圧力条件を考えていくときに、このようにばらつかれては全く困ったことになってしまう。そこでこのばらつきについて少し考えてみることにする。ベル (P.M. BELL, 1963) やキタロフ (N.I. KHITAROV, et al 1963) のデータのように、超高圧実験の初期の温度・圧力点と、ニュートン (R.C. NEWTON 1966) アルサス (E. ALTHAUS 1967) やリチャードソン (S.W. RICHARDSON et al 1969) の定点とは、2~5kb、50~300℃位のちがいがみられる。これらの3重点の値と使用

第2表 3重点の温度・圧力とその実験条件

	温度 (°C)	圧力 (kb)	出発物質	H ₂ Oの存在	装置
Bell (1963)	300	8.0	ゲル天然鉱物種	+ ?	ブリジマンタイプのピストン&アンビル
Khitarov(1963)	390	9.0	ゲル	+	ブリジマンタイプ、圧力物質にパイロフィライト
Newton(1966)	520	4.0	合成天然鉱物	-	ピストンシリンダータルクセル使用
Weill(1966)	410	2.4			
Holm(1966)	432	5.9			
Althaus(1967)	595	6.6	天然鉱物	-	熱水合成装置
Richardson(1969)	622	5.5	天然鉱物	±	ガス圧・水圧による高圧装置ピストンシリンダ

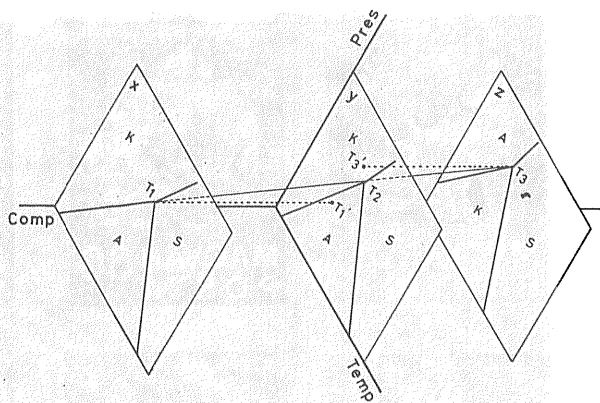
した装置、出発物質、水の有無等をまとめて第2表に示してみた。圧力測定のところ、正しい試料内の圧力をもつことが如何に困難であるかを書いたが、当然実験の技術が進歩するにつれてより正確な圧力を推定することが可能であることはいままでもない。そこで圧力の見積り方にずいぶんちがいがでているのであろう。その意味では近年のデータがより信頼できそうである。

第2表にみられるように報告者によって使用装置、出発物質にずいぶんちがいがみられる。ベルやキタロフ等が使用したブリジマンタイプの高圧装置は、試料容器内の圧力の均一性には問題のある装置であって、その意味ではピストンシリンダ型や熱水合成装置の方がすぐれている。また出発物質にゲルをつかうか、合成鉱物や天然鉱物をつかうかによって、多少のちがいはでてくるであろう。Al₂O₃—SiO₂系の鉱物は温度・圧力に対して非常に安定であって、平衡に達せしめるためには長時間の実験が必要である。たとえばリチャードソン等は珪線石—紅柱石間の平衡実験で、3kb、600℃の条件で、2,814時間という長い実験をおこなっている。固体圧縮の高圧装置では、長い時間温度・圧力を一定に保つことが困難であることはいままでもないことである。このような条件が重なりあってデータにばらつきがでるが、アルサスやリチャードソン等のデータが信頼できるのではないかと考えられる。

藍晶石—珪線石—紅柱石は、ほんとうに当化学量的 (stoichiometry) に Al₂O₃ と SiO₂ の比が 1 : 1 なのだろうか。最近筆者は (Y. HARIYA, W.A. DOLLASE & G.C. KENNEDY; Amer. Miner., 54, 1419~1441, 1969) 珪線石とムル石が Al₂O₃ と SiO₂ 比が連続的に変わる固溶体の関係にあることを見出した。そうならば珪線石といわれているもののなかには Al₂O₃ : SiO₂ の比が 1 : 1 よりかなりずれているものが存在する。X線

のデータからも天然の珪線石についてはそういう。
とすれば藍晶石も紅柱石もほんとうに当化学量的である
かどうか凝わしい。

もしこれらの鉱物が 当化学量的な化合物よりずれて
いるとすれば これらの鉱物は 1 成分系 Al_2SiO_5 として
取扱えず 2 成分系 $Al_2O_3-SiO_2$ に属するものとして
考えなければならず 相律から 3 相共生の場合の自由度
は 1 となる。 すなわち不変点である 3 重点は組成軸の
方向に移動するであろう。 この移動の方向は非当化学
量的な化合物の実験によってしることもできるが 今ま
ったくイデアルに第17図をえがいてみた。 アルサス
ニュートンとリチャードソン等のデータで $Al_2O_3:SiO_2$
の比が正確にわかっていれば ある程度定量的な考察が
できるであろうが 残念ながら分析値とX線のデータが
あるのはリチャドソンのもののみである。 しかしニュ
ートンの使用した出発物質の珪線石と リチャドソンの
それとではあきらかに 単位格子の a 軸の長さ と 体積
の関係にちがいがみられる。 前述の筆者の文献から推
定すると ニュートンの使用した珪線石の方が $Al_2O_3:$
 SiO_2 比が大ききようにおもわれる。



第17図 Al_2SiO_5 系の鉱物の安定関係(圧力-温度-組成図)
A 紅柱石 S 珪線石 K 藍晶石 Tは3重点

第17図で圧力軸 温度軸 組成軸の 3次元直交座標を
考える。 γ 面上での 3重点 T_2 は 全く当化学量 Al_2O_3
 SiO_2 とする。 γ 面から α 面に また α 面にそれぞれ
 Al_2O_3 の増加 減少 ($Al_2O_3:SiO_2$ が 1:1より増大・
減少方向) の組成を考えると α 面 α 面上での 3重点
 T_1, T_3 は T_2 とは同じ温度 圧力点にはならないであ
らう。 T_1, T_2, T_3 を結ぶ直線は当然組成軸とは平行
でない。 しかしその傾斜は現在のところわからない。
今リチャードソンのデータをかりに γ 面上の 3重点とす
れば ニュートンのデータは α 面上の 3重点になるのか
もしれない。 これはあくまでも珪線石の $Al_2O_3:SiO_2$
の関係から予想したものである。 そうするとアルサス
のデータは α 面上の T_3 となる。 いま非当化学量的 3
つの場合のそれぞれの 3重点を温度・圧力面上に投影す
ると γ 面上の T_1, T_2, T_3 となり いかにも 3重点
が実験者により異なっているように思えるが 実際は試
料の非当化学量的影響であることがよみとれるであろう。
最近おこなわれた 3人の近似の 3重点のちがいは この
ようにして説明されるのかも知れない。

このような 3重点のちがいは 装置 試料 圧力測定
といろいろな原因が考えられるが 近年の高压技術では
実験技術は一応正確度を増しているのだから 筆者は最後
のべたように 試料の非当化学量によるものであると考
えていきたい。 今後このような観点からの実験データ

が蓄積される必要があろう。 天然における 3相共存の
温度・圧力条件を考える場合にも これらの化合物がは
たして当化学量的化合物であるかどうか十分ぎんみして
考える必要がある。 ちなみに現在まで発表された藍晶
石 珪線石 紅柱石の分析値をみると $Al_2O_3:SiO_2$ に
かなりの変動があることがわかるであろう。 また天然
の鉱物には Fe_2O_3 や TiO_2 がかなりの量含まれている
ものもある。 当然これらの元素の存在による 3相共
存点の変化も考えられるであろう。

さてこうなると温度・圧力図表を作製する場合 出発
物質と反応生成物の詳細なぎんみが必要となる。 さい
わい最近微小部分の分析が可能になってきているので
それらの方法をもちいての検討が今後必要となってくる
であろう。 また天然の鉱物の正確な化学分析値もぜひ
必要となってくる。 とくに 3相共存の温度・圧力を考
えるとき 当化学量からのずれは あらたなインフォー
メーションを与えてくれるであろう。

藍晶石 珪線石 紅柱石の 3相共存点にたいするいろ
いろな値についての考察をおこなってみたが いまだに
たしかかなことはよくわからない。 図から天然の条件を
推定するとき だれだれの実験結果と一致するからこう
だというディスカッションの仕方をさらにすすめて 非当
化学量的化合物として鉱物を取りあつかえば それらの
安定領域の広がりも異なってくることを考えて考察をす
すめなければならないであろう。

(筆者は 北海道大学理学部地質学鉱物学教室)