

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)

⑤

針谷 宥

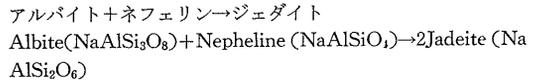
d) 斜長石

斜長石はもっとも普通にみられる造岩鉱物で 深成岩ばかりでなく 変成岩 堆積岩のなかにも広くみられる。また岩石の成因を考える上でも もっとも重要な鉱物であり 古くから鉱物学的・結晶化学的研究が多くおこなわれてきた。実験的な研究も1900年代の初めから数多く現在までおこなわれている。

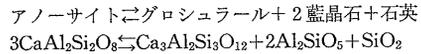
斜長石 (plagioclase) は 曹長石 (アルバイト $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) と 灰長石 (アノーサイト $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) をそれぞれ端成分とする連続固溶体であって 1913年にはボーエン (N. L. BOWEN) によって実験的に平衡図がもとめられた。多成分系中の斜長石の安定領域の検討 H_2O を含む系での研究などそのデータの蓄積は数多い。

古くには 常圧下における実験が主であったが 1950年代になると 高い水蒸気圧下で造岩鉱物の平衡関係をもとめる実験が一般的となった。1957年ヨーダー (H. S. JR., YODER) スターワート (D. B. STEWART) とスミス (S. R. SMITH) によっておこなわれた実験もその一つで 彼等は 5kb の水蒸気圧のもとでの斜長石の平衡図をもとめた。それによると この系の液相線や固相線の位置は常圧のときにくらべ 著しく低温側にずれ 線の間隔もかわる (第1図)。 (ボーエンの平衡図と比較参照されたい)。1960年ハーバード大学のバーチ (F. BIRCH) とレコンテ (P. LECONTE) は 15kb から 25kb の超高压のもとで アルバイト→ジェダイト+石英 の反応曲線をもとめ この反応による平衡曲線は $P(\text{bars}) = 6000$

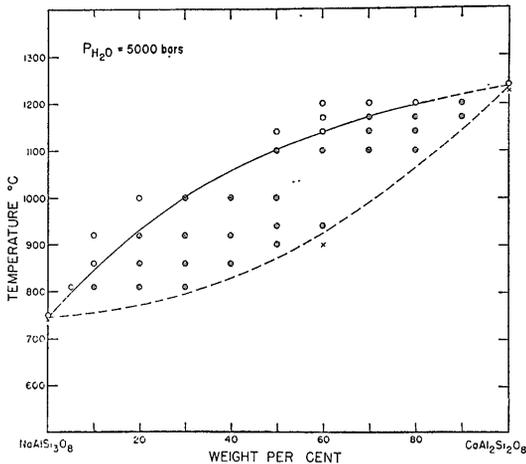
(± 500) + 20(± 2)T($^{\circ}\text{C}$) で 融解曲線のそれは $T(^{\circ}\text{C}) = 1115 + 0.011P(\text{bars})$ であることをしめした。この報告の3年前



の反応がロバートソン (E. C. ROBERTSON) パーチ (F. BIRCH) とマクドナルド (G. J. F. MACDONALD) によって研究されている。それらの結果は第2図中にしめしてある。一方他の端成分であるアノーサイトについては 1961年ボイド (F. R. BOYD) とイングランド (J. L. ENGLAND) によって 10kb の高压下で分解熔融し コランダム (Al_2O_3) をはき出すことがしられた。しかし長い間平衡図の作製はおこなわれなかった。1966年ヘイズ (J. F. HAYS) は

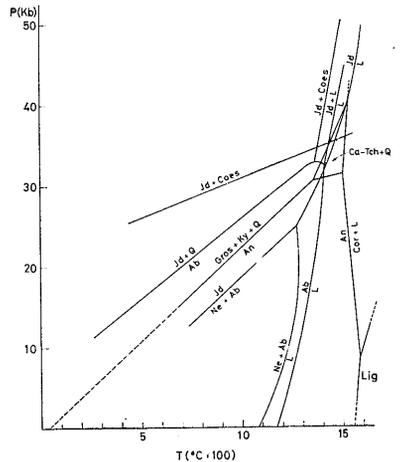


の平衡曲線を実験的に決定し $P(\text{bars}) = 28,500 + 23.9(T(^{\circ}\text{C}) - 1300)$ の関係式をしめした。アノーサイトの温度・圧力平衡図が長い間発表されなかったのは この鉱物が非常に安定であるため 平衡にたっせしめるための実験上の問題があったであろう。1968年筆者とケネ



第1図
5kb 水蒸気圧下での斜長石平衡図

第2図
超高压下における斜長石の安定領域と分解熔融曲線

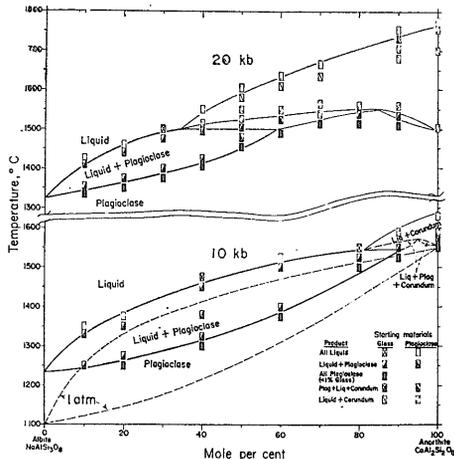


ディー (G. C. KENNEDY) は融解領域と分解領域の双方をふくめた平衡図を完成させることができた。第2図にその曲線もしめておいた。

さてアノーサイトがグロシユラールと藍晶石と石英の3つの相に分解することはすでに知られていたが、圧力 30kb 温度 1,350°以上でこの鉱物は Ca-チエルマックス-モレキュール (Ca-Tschermak's molecule, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) と石英に分解し、さらに高圧のもとではこの鉱物組み合わせはグロシユラール、藍晶石と石英の組み合わせにかかわることが知られた。しかしこの温度・圧力領域はきわめて小範囲にかぎられている。

斜長石の端成分であるアルバイトもアノーサイトも高圧下では分解して輝石+石英の集合になることは興味ぶかいことであるが、この両者の輝石の安定領域が全く異なっていることに注意をはらう必要がある。

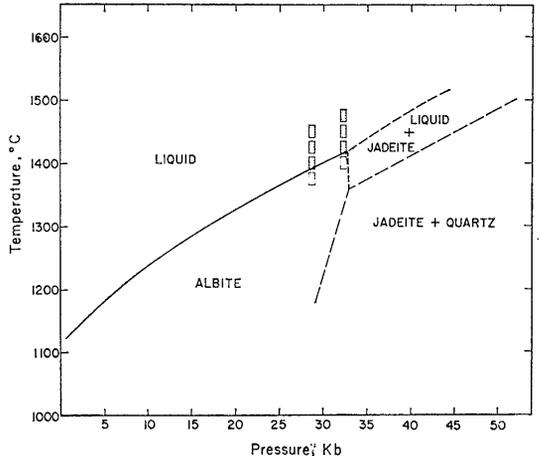
アノーサイトが高圧下で分解溶解することがわかった。その圧力は 9kb である。そこでポーエンの作製した斜長石固溶体の図は、高圧下ではアノーサイト側で修正されなければならない。1967年リンズレー (D. H. LINDSLEY) は 10kb 20kb の高圧下の斜長石固溶体の溶解関係を検討し、第3図のようなダイアグラムを発表した。おどろくべきことは 20kb の圧力で分解溶解は An_{35} の領域にまでひろがっていることである。さらに高圧ではこの領域は一層ひろまり、26kb では An_0 と An_{15} の間にまで広がりをもつことが知られている。とすれば純粋なアルバイトまでも高圧下では分解溶解をするのではないかと当然考えられる。事実ベル (P. M. BELL) とローゼブーム (E. H. ROSEBOOM JR.) は 32kb 以上ではジェダイトと液に分解溶解することを見出した。このことから 32kb 以上の高圧下では斜長石組成の初成液から斜長石が初成相として晶出できないことがわかるであろう(第4図)。



第3図 10kb 20kb 下での斜長石固溶体の平衡図

以上のデータは、いずれも乾式条件下での実験結果であり、天然の条件下では水の存在は無視できず、過剰な水の存在下では話しはまたかわってくる。このことについては後説で考えてみたい。

さて斜長石には、結晶の中心から外側にむかって組成が少しずつちがう、いわゆる累帯構造をしているものが普通にみられる。多くの場合中心部は外側にくらべてアノーサイト成分に富んでいるが、逆に中心部がアルバイト成分に富んでいるものもまれではない。まへのものを正規累帯構造、あとのものを逆累帯構造とよんでいる。またこれら両者が組み合わさった振動状累帯構造もみられる。このような累帯構造は、マグマから火成岩ができるときの分化経路をしめしているのかもしれない。また既存の岩石とマグマとの間の反応で逆累帯構造ができ、分化作用と混成作用がふくまざつてからみあつて振動状累帯構造ができると解釈される。1966年松本はこの斜長石の累帯構造を、マグマ溜りの深さの推定に利用できるであろうことを指摘した。概要を紹介しておこう。マグマが地下の深いところから上昇移動することは、高圧から低圧への過程のなかで晶出作用にどんな変化がおこるかを考える必要がある。いま斜長石連続固溶体を理想溶液として取扱い、高圧下における相平衡をきめ、図にあらわしたものが第5図である。まへののべたように高圧下では分解溶解をするので、この平衡図には少し問題がある。がしかし十分ゆっくり晶出作用がすすめば、この平衡図にしたがうとみてよいかもかもしれない。いま 10kb で晶出した斜長石 C_{10} が、マグマの上昇によって 5kb の圧力下に移動したとすれば C_{10} はとけて C_5 と m_5 にわかれる。このときとけのこの C_{10} と ガラス m_5 および C_5 の混在したものが固化のあとにのこされることもあるであろう。または C_{10} のと



第4図 アルバイトの分解と溶解関係、おおよそ 32kb 以上で分解溶解することに注意

けのこりだけが残存することもあるであろう。 つぎに m_5 は温度 T まで下って C'_5 を晶出する。 C'_5 が C_5 を核として成長すると 正規の累帯構造と逆累帯構造の組ができたということになる。 このようにしてより浅いところへマグマが移動することによって 振動状の累帯構造の生ずる可能性がある。 いま累帯構造のもっとも外側の部分が常圧で晶出したものと仮定し 固相線上で組成 C_0 をきめる。 C_0 を出発点として累帯構造の各部分の組成をきめながら 固相線上の位置を平衡図のうえでさかのぼれば ($C_0 \rightarrow C'_{2.5} \rightarrow C_{2.5} \rightarrow C'_5 \rightarrow C_5 \dots$) 中心部が晶出したときの圧力をもとめることができる。 出発点として常圧下の固相線をえらぶことや 高圧側ほど固相線・液相線の組成間隔がせまくみつもられていることなどで結局 圧力の見積りは最小値をあたえることになる。 現実にはマグマは多成分系であり また水蒸気圧の影響などでこのとおりにはいかにないにしても 第1近似としてつかえる可能性があるであろう。

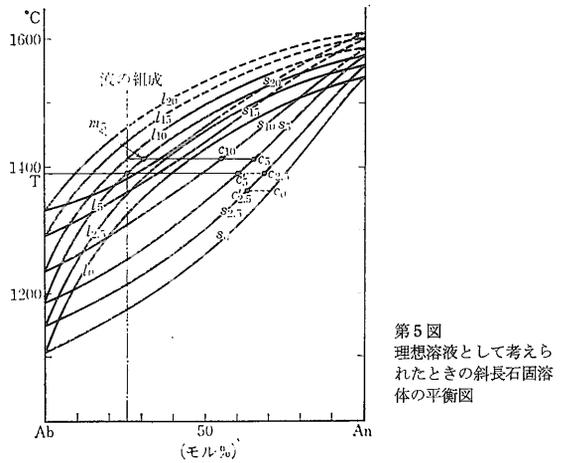
e) アルカリ長石

アルカリ金属は地球上に広く分布する元素である。 それらの元素は 長石や他のアルミノ珪酸塩中にふくまれて産出する場合が多い。 しかしながら地下深くでのこれらの元素の挙動については 全く不明な点がおおい。 アルカリを含む長石や他の珪酸塩の構造は すきまの多い構造をとっているものがおおいので 当然高圧下では密な構造へと転移するであろうことが予想されるであろう。 そのよい例はアルバイトがジェダイトと石英に転移するように。 しかしアルカリ長石の他のものはそう簡単には転移してくれないことがわかってきた。

第1表 アルカリアルミノ珪酸塩の高圧転移(1000~1100°C)

Pressure (kb)	出発物質	生成物
120	Ge ネフェリン (g) NaAlGeO_4	→ カルシウムフェライト構造 NaAlGeO_4
120	Ge ジェダイト (g) $\text{NaAlGe}_2\text{O}_6$	→ カルシウムフェライト NaAlGeO_4 + ルチル GeO_2
15	Ge 長石 (c) $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$	→ ジェダイト $\text{NaAlGe}_2\text{O}_6$ + ルチル GeO_2
25	Ge 長石 (c) $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$	→ ホーランドイト構造 $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$
120	Ge ネフェリン (c) $2\text{NaAlSi}_4\text{O}_{14}$	→ ジェダイト $\text{NaAlGe}_2\text{O}_6$ + NaAlO_2
120	カリ長石 (c) KAlSi_3O_8	→ ホーランドイト構造 KAlSi_3O_8
35	Ge カリ長石 (c) KAlSi_3O_8	→ ホーランドイト KAlGe_3O_8
120	リューサイト (c) $3\text{KAlSi}_2\text{O}_8$	→ ホーランドイト $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ + KAlO_2
90	Ge リューサイト (c) $3\text{KAlGe}_2\text{O}_6$ (?)	→ ホーランドイト $2\text{KAlGe}_3\text{O}_8$ + KAlO_2
90	3KAlGeO_4	→ ホーランドイト KAlGe_3O_8 + 2KAlO_2
35	Rb Ge 長石 $\text{RbAlGe}_3\text{O}_8$ (c) ?	→ ホーランドイト $\text{RbAlGe}_3\text{O}_8$
120	Rb 長石 $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ (g) ?	→ 新しい構造をもった $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$
120	ポルーサイト $\text{CsAlSi}_2\text{O}_8$ (g)	→ 新しい構造
120	ポルーサイト $\text{CsFeSi}_2\text{O}_8$ (c)	→ 新しい構造

(g) はガラスから また (c) は結晶から出発



第5図 理想溶液として考えられたときの斜長石固溶体の平衡図

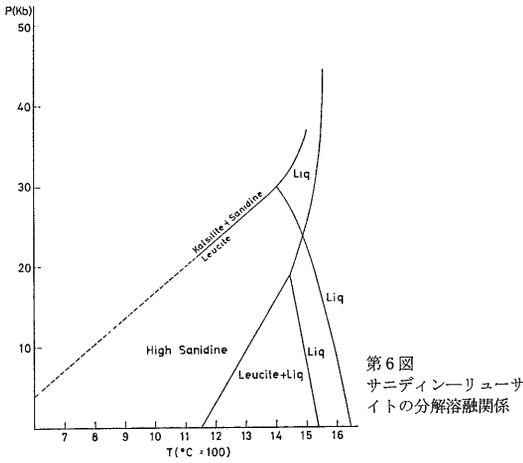
珪酸塩鉱物の Si の位置を Ge で置換してやると 両者は全く似た結晶化学的關係にあることがよく知られている。 そして Ge 化合物はわりに低圧で転移してくれるので Ge 化合物の転移から 似た化学組成をもつ珪酸塩の転移の様子を推測することができるので 多くの研究者によって Ge 化合物の研究がなされてきた。

ここでアルカリ長石ばかりでなく 他のアルカリを含むアルミ珪酸塩についても高圧転移を考えてみよう。 残念ながら平衡図としてしめされた報告は ほとんどないので第1表としてまとめてみる。

カリ長石は 120kb でホーランドイト構造にかわる。 これはどんな構造なのであろうか。 ホーランドイトという鉱物はマンガンの酸化物の名前である。 一般式で $A_{2-3}B_{8-z}X_{16}$ であらわされ A には Ba Pb K などのイオンが入り B は Mn X は O が入っている化合物で

正方晶系か偽正方晶系に属するものである。 この構造はルチル構造の変形したものと考えられ 非常に密な構造となっている。 すなわち深いマントルの中ではカリ長石組成は変型ルチル構造をもった密な物質となっているであろうと考えられる。

一方 Ge アルバイトは 15kb でジェダイトとルチル構造をもったものにかわり さらに 25kb ではやはりホーランドイト構造のものに転移する。 Ge ジェダイトは一層超高压下の 120kb では カルシウムフェライトとルチルに転移することから Na を含むホーランドイトはマントルの Si に不飽和

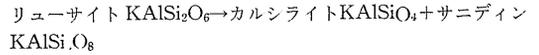


第6図
サニディン-リユーサイトの分解溶融関係

な状態で安定に存在することはできないであろう。深いマントル中ではNaはカルシウムフェライト ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 構造をもった状態になっているであろうことも推定される。表のなかで新しい構造をもった相としたものはSiの配位が8配位で等軸晶系に属する密な構造をもったものであろうことは推定されたがさらに検討を要するものである。

1967年リンズレイ (D. H. LINDSLEY) はカリ長石とリユーサイトの高圧下における溶融関係を検討した。カリ長石は1気圧で分解溶融してリユーサイトと液になることは1955年シャイラーとボーエンによって指摘されていた。しかし高圧下では19±1kbではリユーサイトを出さずそのまま溶融することがしられた。この溶融関係はアルサイトのそれとは全く異なっていることに気がつかれることであろう。リユーサイト+液が全部液となる曲線は負の傾斜である。このことをアノーサイトのそれと比較して考えてみるとアノーサイトの分解溶融曲線は負、コランダムが消えてすべて液になる曲線は正であるがカリ長石のそれは全く逆になっている。

さてそれではリユーサイトそのものの融解曲線はどうであろうか。第6図にしめされるようにこれもまた負の傾斜をもっている。そして高圧側では



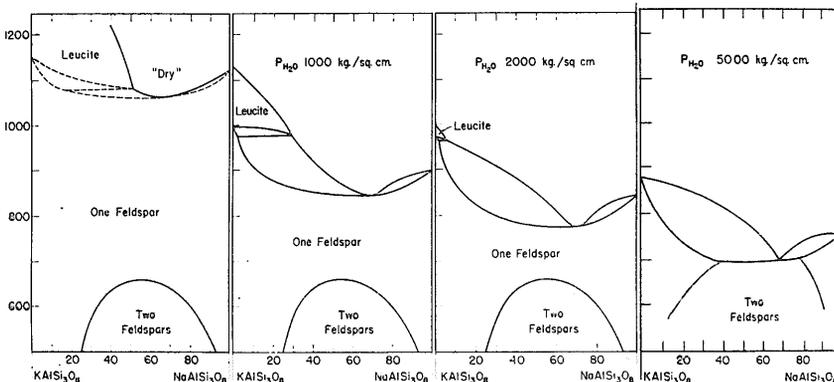
に分解することが知られている。

高温型のリユーサイトの密度は $\rho = 2.394\text{g/cm}^3$ であり KAlSi_2O_6 ガラスのそれは $\rho = 2.427\text{g/cm}^3$ でガラスの密度の方が大きい。液の方が結晶よりも密度が大であるためリユーサイトの融解温度は圧力の増加と共に減少し負の傾斜となるのである。このような例は珪酸塩鉱物では全くまれな現象であるが興味のある事実である。

f) 長石 + H_2O 系

天然における鉱物生成の場では水の影響の無視できないことは何度も強調してきた。そこで少し H_2O の関与したことを考えてみることにしよう。まずアルサイト—アノーサイトの固溶体平衡図はどうなるであろうか。5kbの H_2O 圧力下では300°Cも融解温度が低下することがヨーダー (H. S. JR. YODER) スティワート (D. B. STEWART) とスミス (J. R. SMITH) によってたしかめられた (1956年)。(第1図参照)

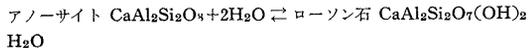
長石はテクト珪酸塩で Si^{+4} の1部分が Al^{+3} によって置換されそれによる電荷の変化をちょうど中和するように Si-O 4面体の間のすきまに K^+ Na^+ Ca^+ などが入っている。高温ではKとNaとの間も容易に置換がおこるようになりカリウム長石とナトリウム長石との間に連続固溶体系列ができる。しかしKとNaとの間のイオン半径のちがいがかなり大きいので低温では固溶体の形成される組成の範囲が両端成分に近い部分にかぎられその中間に広く不混和の領域ができる。



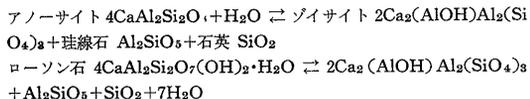
第7図
水蒸気圧下におけるアルカリ長石の平衡図

第7図は アルカリ長石の平衡図 (ボーエンとタートルによる) であり 左図から無水系 1kbH₂O 2kbH₂O 5kbH₂O の条件下での図であり 5kbH₂O はモース (S. A. MORSE) によって実験的に1969年にきめられたものである。 図からもわかるように水蒸気圧が高くなるにつれて 液相線も固相線もどんどん低温側にずれていく。 5kbH₂O では不混和領域を固相線がおおい もう連続的の固溶体をつくらなくなることがよくわかるであろう。

アノサイトと H₂O の系は1963年ニュートン (R. C. NEWTON) とケネデー (G. C. KENNEDY) によって実験的におこなわれた。 H₂O の圧力が高く 比較的の温度の低い場合はローソン石が また温度が高くなるにつれてゾイサイトが出来る。 ローソン石はほとんど一定した化学組成をもち ちょうどアノサイトに水が加わったような化学組成である。



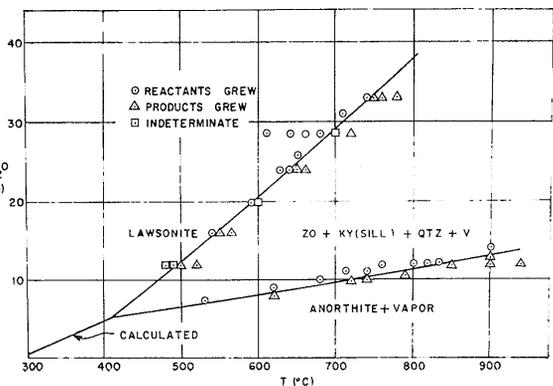
またゾイサイトのできる反応は



となる。 これらの鉱物は広域変成岩の中に産出することがおおい。(第8図)

g) オリビン

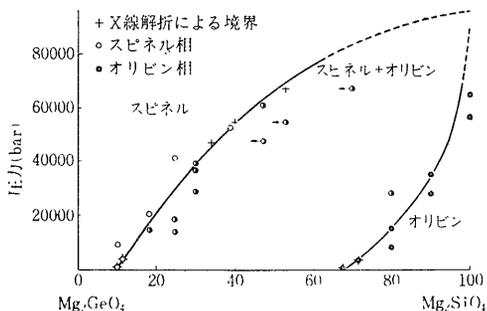
オリビンとスピネルが同質多形の関係にあることは1931年ゴールドシュミット (G. M. GOLDSCHMIDT) が Mg_2GeO_4 について指摘したのが初めてである。 この類推からバナル (BERNAL) とジェフェリー (JEFFREYS) は1930年代に常圧下でオリビン構造をとる Mg_2SiO_4 も高压下ではスピネルに転移すると考え この転移がマントル内の地震波速度の急増に重要に関係しているらしいことをのべた。 この予測は1958年以降にリングウッド (A.



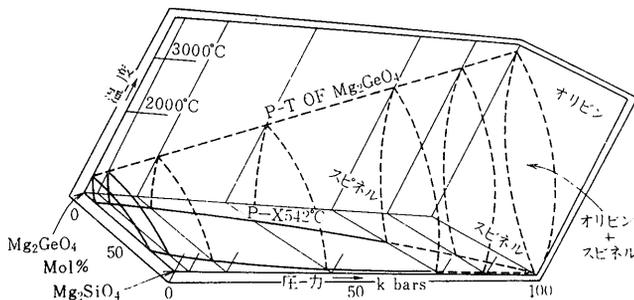
第8図 アノサイト + H₂O の平衡図

E. RINGWOOD) によって Fe_2SiO_4 Ni_2SiO_4 Co_2SiO_4 が 600~700°C 20~70kb でスピネル構造に転移することが発見されてから 強力に支持されるようになった。

マントル上部 (B層) を構成するダニ橄欖岩や ザクロ石橄欖岩の主要な構成鉱物であるオリビンは フォルステライト (Mg_2SiO_4) とファヤライト (Fe_2SiO_4) の固溶体で その組成は 70~90 Mg_2SiO_4 ・30~10 Fe_2SiO_4 と考えられている。 そこでこれらの組成のスピネル転移を実験室で再現させることは最大の興味があることである。 そこで1950年代のなかば頃より多くの研究者によってオリビンスピネル転移の研究がなされてきた。 珪酸塩そのものの転移はかなりの高压が必要なので Ge 酸塩の結果から珪酸塩の転移を推定する方法がとられた。 Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4 系について 1956 1958年にリングウッド (A. E. RINGWOOD) 1960年にダキール (F. DACHILLE) とロイ (R. ROY) によってくわしくしらべられた。 いずれもスクイザー型の装置で リングウッドは660°C 30kb ダキールとロイは500~1100°C 700b 3.8kb 14kb 40kb の条件で第9図にしめすような平衡図をつくった。 542°Cにおける状態図では Mg_2GeO_4 は700bで10%と Mg_2SiO_4 をスピネル型として固溶するのみであるが 圧力が60kbになると47%も固溶することがわ



第9図 542°Cにおける Mg_2GeO_4 - Mg_2SiO_4 のオリビンスピネル平衡図



第10図 Mg_2GeO_4 - Mg_2SiO_4 系の組成 温度 圧力を函数として三次元的にしめした図

かる。これらの関係を組成 温度 圧力の函数として三次元的に示めたのが第10図である。この結果からダキールとロイは純粋な Mg_2SiO_4 のオリビンスピネル転移は $542^\circ C$ で $100kb \pm 15kb$ でおこるだろうと推定した。1966年超高压発生技術の進歩にともなって $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ の固溶体系列についてスピネル型固溶体の合成が Mg にとんだ部分をのぞいてアメリカオーストラリアおよびわが国の3研究室から報告された。1969年1月オーストラリアでひらかれた「相転移と地球内部」に関するシンポジウムでビンズ (R. A. BINNS) によって $(Mg_{0.74}Fe_{0.26})_2SiO_4$ の組成のスピネルが隕石中から発見された報告によっていよいよ現実のものとなった。この組成のスピネルはリングウッダイトと命名された。

さてリングウッドとメジャー (A. MAJOR) は Fe_2SiO_4 から $(Fe_{0.2}Mg_{0.8})_2SiO_4$ の組成までのスピネル型固溶体の合成に成功したが Mg_2SiO_4 80%から100%までの間の領域ではスピネルができず もっと複雑なX線粉末線を与える未知の相ができることを見出し β 相と名づけた。そしてこの相は温度 圧力をクエンチした時にできる準安定相でなかろうかと考えた。その後秋本川井 リングウッド等は β 相は特定の温度 圧力で安定であることを見出した。そこでリングウッド等は第11図にみられるような平衡図を提出した。マントルに普通に存在すると思われる $(Mg_{0.89}Fe_{0.11})_2SiO_4$ 組成のカンラン石は 深さがますますつれて まず1部が Fe にとんだスピネル相に転移するが 圧力の増加と共にこのスピネルは β 相にかわり さらに高压では完全に β 相1相になると考えられる。もしマントル中に β 相が存在するとしても スピネルと β 相の密度はそうちがわないので今までのマントルの地球物理学的考察にはそれほど大き

な変化はおきないであろう。この β 相は 結晶化学的に興味があるばかりでなく 高压下の物質の構造や 地球内部における相変化を推測する上でもきわめて重要である。

h) ザクロ石

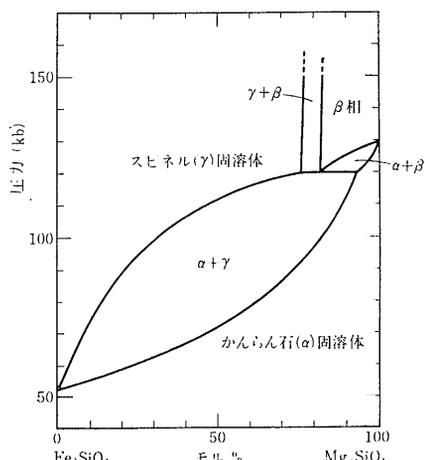
ザクロ石はむかしから変成岩に特有な鉱物であり また高压のもとで生成する鉱物であると考えられてきた。しかし適当な条件下では 火成岩のなかでも結晶しうるし また スペサルタイト アンドラダイト ウバロバイトなどは1気圧のもとでも合成できる。

ザクロ石はネソ珪酸塩に属し 独立した Si-O4 面体は その間に配位数6の位置にはいった3個の陽イオン Al Fe^{+3} Cr^{+3} や 配位数8の位置にはいった2個の陽イオン Mg Fe^{+2} Mn Ca によって相互にむすびつけられている。ザクロ石は連続的な固溶体をつくり その組成はきわめて多様であるが それらの固溶体は

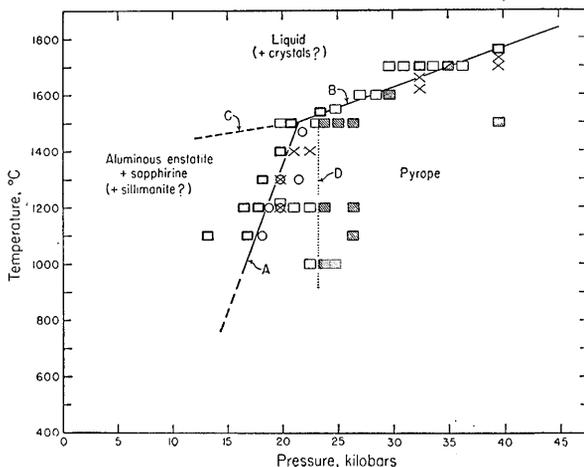
パイロープ	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$
アルマンディン	$Fe_3^{+2}Al_2Si_3O_{12}$
スペツサルティン	$Mn_3^{+2}Al_2Si_3O_{12}$
と	
グロシユラール	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
アンドラダイト	$Ca_3Fe_2^{+3}Si_3O_{12}$
ウバロバイト	$Ca_3Cr_2^{+3}Si_3O_{12}$

にわけられる。前3者をパイラスピイトといい 後3者をウグランダイトといって それぞれの固溶体系列をつくっている。最近ウグランダイト系とパイラスピイト系の固溶体とおもわれるものも発見され 興味のある事実が2 3みだされてきている。

さてこのザクロ石のなかでパイロープは決定的に高压鉱物で ボイド (F. R. BOYD) とイングランド (J. L. ENGLAND 1959年)によれば $100^\circ C$ 以上の温度では $7kb$



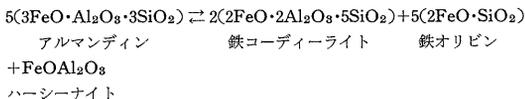
第11図 珪酸塩におけるオリビンスピネル平衡図



第12図 パイロープの安定領域

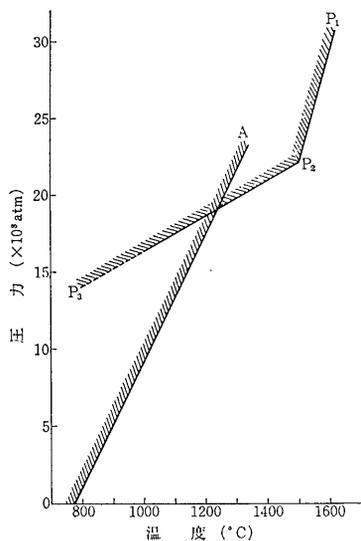
以上の圧力がないと安定でない。 低温度で鉱物を合成することは反応がきわめておそいため 彼等は 1100°C 13kb 以上の温度 圧力条件でパイロープの安定領域をしらべた。 その結果を第12図にしめす。 その結果は A線とB線でしめされる高圧側領域で安定に存在することがたしかめられた。 低圧側では Al に富んだ輝石とサフェリン (+珪綠石?) に分解することがしられた。 天然に産出するものは多くの場合 アルマンディンやグロシユラルとの固溶体をなしており それらの固溶体としての安定領域を検討することも必要であろう。

アルマンディンは高温側でつぎのように分解することが 1955年ヨーダーによってたしかめられた。



パイロープとアルマンディンの安定領域を比較して第13図にしめしておいた。 またパイロープとアルマンディン固溶体の生成に必要な温度と圧力の関係を図にしめたのが 第14図である (YODER と CHINNER, 1960年)。 各温度でしめされた線より上方は ザクロ石が安定に存在し 下方ではザクロ石とその分解生成物の集合体になる。 さて前にものべたように鉄を含む珪酸塩の安定領域は酸素の分圧に大きく左右される。 そこでアルマンディンの安定領域も酸素分圧の変化によってかわることは当然予想されることである。

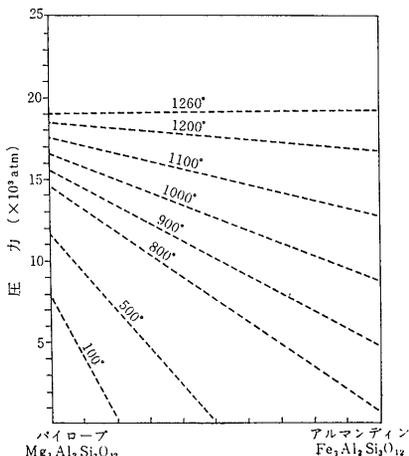
1968年スー (L. C. Hsu) はバッファー方式によっていろいろな酸素分圧下におけるアルマンディンの安定領域をしらべた。 熱水合成装置により H₂O をふくんだ出発物質をもちいて実験をおこない 多くの興味あるデータをえている。 流体圧が2000barsにおけるダイヤグ



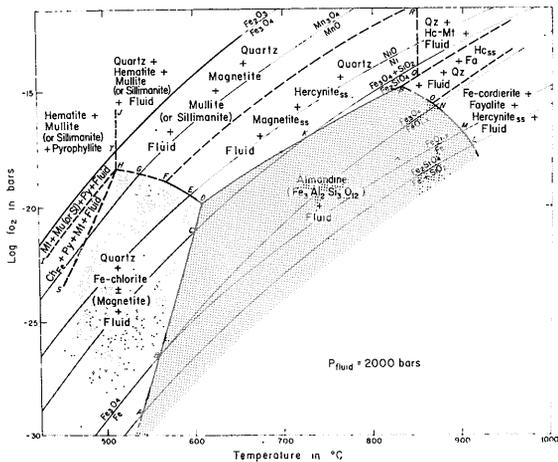
第13図
パイロープとアルマンディンの安定領域
P₁-P₂ はパイロープの溶解曲線
P₂-P₃ の線の高圧側でパイロープが安定に存在する
Aはアルマンディンの分解曲線で低温 高圧側でアルマンディンは安定に存在する

ラムは第15図にみられるとおりである。 この結果からアルマンディンの安定領域は 2000barsの圧力下で600°Cでは log fo₂ の値が-20から 830°C付近で-15位の酸素分圧が安定領域の上限で それ以上の酸素分圧下では石英 ハースーナイト マグネタイトの共生となり 図でみられるように Ni-NiO バッファーによる酸素分圧下ではアルマンディンは安定に存在しえないことがわかる。 また530°C以下では酸素分圧が低くても 石英 鉄緑粘土 (マグネタイト) の共生になってしまう。 彼のデータは 3000bars までであるが 圧力が高くなるとアルマンディンの安定領域も広がるが それは単に高温側に広がって行くのみである。 彼の結果とヨーダーの結果を比較し また酸素分圧による安定領域のずれが 第16図からよみとれるであろう。

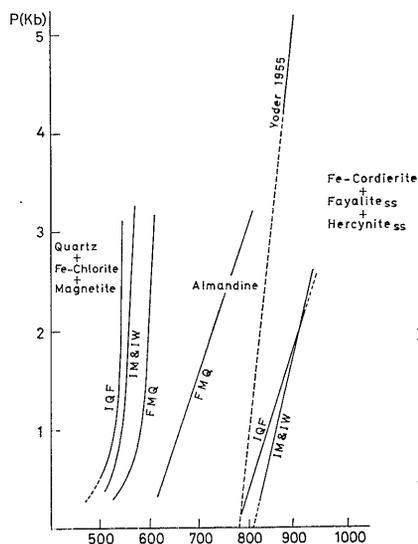
パイラロスピイト系列のもう1つのザクロ石は マンガンをふくんだスペサルティンで この鉱物は 1atm の



第14図
パイロープ-アルマンディン系ザクロ石の生成に必要な温度-圧力関係図



第15図 いろいろな酸素分圧下におけるアルマンディンの安定領域

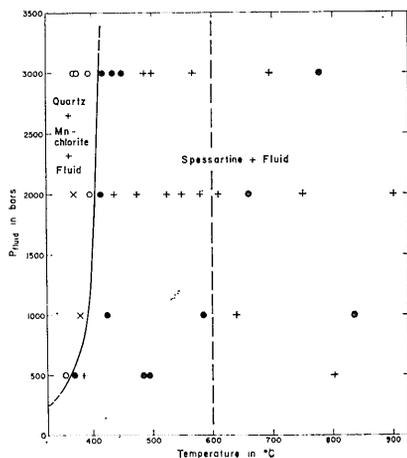


第16図
いろいろなオキシゲンパフファ-を使用したときのアルマンデインの安定領域でFMQは安定領域が非常にせまくなる

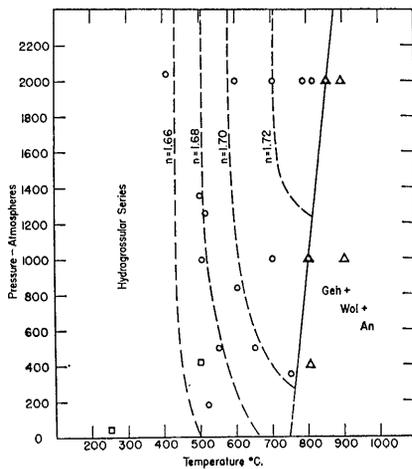
もとでも合成できる。そこで古くから合成がおこなわれ 最初に合成したのは1883年ゴ-ルガン(A. GORGEN)によってであった。そのご1943年スノー (R. B. SNOW) によるMnO-Al₂O₃-SiO₂系の研究 また圧力下での合成は クリストフ-ミツチエル・レヴィ-エ(M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY, 1953)や コ-ズ (COES 1955年) によっておこなわれた。

アルマンデインの安定領域を研究した ス-は このスペサルティン(の安定領域も検討した。17図にみられるようにそのデータは 3000bars までのものであるが 400°C 以下 500bars 以上の圧力下では 石英 Mn- 緑泥石の共生に分解することがわかる。

さて天然に産出するザクロ石は ほとんどが固溶体であるが その中でも端成分として重要なのはグロシユ-ールであろう。この鉱物の低圧側での安定領域は 19



第17図 スペサルティンの安定領域



第18図 ハイドログロシユ-ールとグロシユ-ールの安定領域

54年ヨ-ダーによって研究され 天然のものは 1,060°C ±20°Cでゲ-レン石 (Ca₂Al₂SiO₇) アノ-サイト(Ca Al₂Si₂O₆) とヴォラストナイト (Ca[SiO₃]) に分解することがしられた。グロシユ-ールの Si⁴⁺ の位置を 4 (OH)⁻ によって置換されたザクロ石がある。これをハイドログロシユ-ールというが 人工的には Si が完全にぬけてしまった Ca₃Al₂(OH)₁₂ の組成のものも合成することができる。この端成分とグロシユ-ールとの間には連続的な固溶関係にあることもしられている。

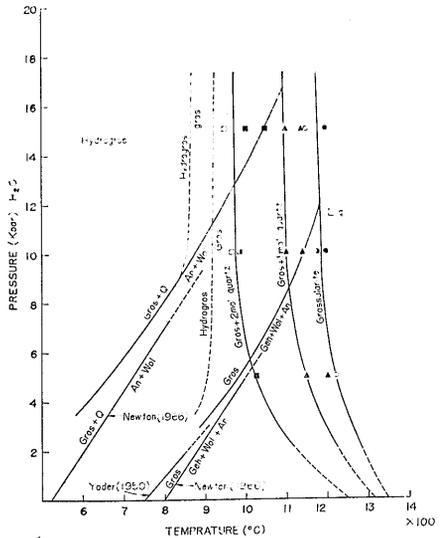
ヨ-ダーはこのハイドログロシユ-ールの安定領域もふくめた グロシユ-ール-H₂O系の圧力-温度図を発表した (第18図)。一方ピストリウスとケネディ- (C. W. F. T. PISTORIUS and G. C. KENNDY, 1960) は シンプルスクイ-ザ-型の高圧装置によって 15.5kb までの圧力下で同じ系の研究をなした。1966年ニュ-トン (R.C. NEWTON) は 水を含まない系でのグロシユ-ールとグロシユ-ール+石英の安定領域を検討した。筆者とケネディ-は 1970年に H₂Oを含む系でグロシユ-ールとハイドログラシユ-ールとの関係を また石英を加えたときのこれらの安定領域の研究をし 第19図にしめすような結果をえた。ハイドログロシユ-ールの組成変化は 圧力には殆んど関係せず もっぱら温度によって支配される。もし過剰な石英が存在するときには グロシユ-ールの安定領域はずっと高圧側につれてしまう。この図のなかにはグロシユ-ールが液になる曲線もえがかれている。石英が 1mole 2mole と過剰になるにつれて 融解曲線がどんどん低温側にずれていくことがわかるであろう。またグロシユ-ールの安定領域もどんどん小さくなっていく。

さてウグランダイト系列のもう1つ重要なアンドラダイトについては 筆者が UCLA 滞在中に ア-ンスト (W. G. ERNST) の研究室の大学院学生であったガスタフソン(W. I. GUSTAFSON) によって研究されていた。彼のデータによると非常に広い安定領域をもっているらしい。fo₂-T 曲線例えば (第15図を参照してほしい) QFM(石英・フィアライト・マグネタイト パフファ-) とマグネタイト・鉄・パフファ- マグネタイト・ウ-スタイト・パフファ-の示す酸素分圧下で

安定である。低い f_{O_2} 低温度では マグネタイト+ヴ
ォラストナイト ヴォラストナイト + Kirschsteinite
($CaFeSiO_4$) と Kirschsteinite+Xonotlite ($Ca_6Si_6O_{17}$
(OH)₂) になるらしい。また高温側ではマグネタイト
+ヴォラストナイト+ O_2 に分解する。およそ400°C以
下では ハイドロアンドラダイトが彼によって合成され
たのも最初であろう。

最近ザクロ石で面白いことがわかりつつある。少し
そのことにふれてみよう。まづ第1に1968年メースン
(B. MASON) は隕石の中から $Mg_3Fe_2^+Si_3O_{12}$ という化
学組成をしめすザクロ石をみつけたことがある。第2
に同年ニクソン等 (NIXON and HORNING) は Mg_3Cr_2
 Si_3O_{12} という組成をもつザクロ石を南阿のキンバライト
の中よりみつけた。もっとも後者の Cr の入ったもの
は 完全な端成分を発見したものではなく パイロープ
ーウバロバイトの固溶体をみだし 端成分の発見の可
能性が充分にあることを指摘し Knorringite という新
しい名前をつけた。そうして考えてみると実は 1952
年にファーマス (F. H. S. VERMAAS) は $Mn_3Fe_2^+Si_3O_{12}$
の化学組成をもつザクロ石に Colderite という名をつけ
また仮想的な分子として Skiagite $Fe_3^+Fe_2^+Si_3O_{12}$ と
いうものも昔から考えられていた。こうなってくると
パイラロスパイト系列のザクロ石とウグランドイト系列
のザクロ石の間にも固溶体が存在するらしいことがうか
がいはいることができる。

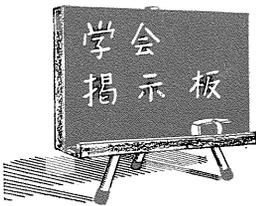
1968年伊藤順とフロンデル (C. FRONDEL) は グロシ
ュラルとスペサルタイトの間は連続固溶体であることを
を実験的に合成でたしかめた。いま筆者はこの Mn を
Fe におきかえたグロシュラルとアルマンディンの間



第19図 グロシュラルの安定領域と H_2O 存在下での溶融関係
(ヨルダー ニュートンのデータと比較のためしめた)

の関係をしらべているが どうやら固溶体の可能性が大
きい。このようにながめるとザクロ石の固溶体は今ま
で考えられていたより もっともっと複雑であることが
予想される。最近メスバウアースペクトルによって鉄
を含む鉱物の Fe の電荷 配位などをきめる仕事が多く
おこなわれるようになってきた。ごく最近筆者は Ski-
agite Molecule を含むザクロ石 (アンドラダイト) を発
見したので ザクロ石の固溶体問題については 高压合
成のデータの蓄積とともに 興味ある問題がひらかれて
いくように考えられる。

(筆者は 北海道大学理学部地質学鉱物学教室)



・Symposium on the Indian Ocean and Adjacent Seas

1. 1971年1月12日~18日
2. インド洋および近傍海域に関するシンポジウム (地質・地球物理・堆積・海洋・天文・水産)

3. コーチン (インド)
4. インド海洋生物学協会
5. The Convener, Symposium on the Indian Ocean and Adjacent Seas, Marine Fisheries P. O., Ramanathapuram District, Madras State, India

2. 第3回国際花粉学会議
3. ノボシビルスク (ソ連)
4. 国際花粉学会
5. M. I. Neistadt, Institute of Geography, Acad. of Science of the USSR, Staromonetny per 29, Moscow B-17, USSR

・Asian Regional Conference, International Association of Hydrogeologists

1. 1971年8月18日~27日
2. 国際水文地質学会アジア地域会議
3. 東京
4. 日本地下水学会
5. 川崎市久本135 地質調査所水資源課内 日本地下水学会 電 (044) 86-3171 (代)

・3rd International Conference on Palynology

1. 1971年6月19日~25日

[注] 1. 開催年月 2. 会合名 3. 会場 4. 主催者
5. 連絡先 (掲載順位は原稿到着順)