

高温・高圧のはなし

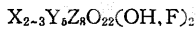
(鉱物合成の歴史と最近の地球科学の知識)

⑦

針谷 宥

j) 角閃石族

角閃石族の鉱物は (Si, Al)O₄ 四面体の複鎖でかたちづくられているイノ珪酸塩鉱物であって そのなかには単斜晶系のものと斜方晶系のものがある。一般的には



とかける。X は大きいイオンでしめられ Ca Na Mn Fe⁺² Mg など 2 をこえる部分は空孔に入っている。Y はそれより小さい配位数6の陽イオン Fe⁺² Mg Fe⁺³ Al などである。Z は配位数4で Si Al によってしめられている。X の位置は6~8 の配位数をとり M₄ site とよんでいる。Y は M₁ M₂ M₃ の site があり M₁ と M₃ の間ではランダムにイオンが分配される。M₂ site には一般に一番小さいイオンが入る。酸素の位置も図にみられるように O₁ O₂ O₄ O₅ O₆ O₇ と名づけられ O₃ の位置は一般に OH や F によってしめられている。角閃石族に属する鉱物の端成分は つぎのようなものがしられている。

Ortho-amphiboles

gedrite	Mg ₅ (Al, Fe ⁺³) ₂ Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	} Fe-Mg系
ferrogedrite	Fe ₅ ⁺² (Al, Fe ⁺³) ₂ Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	
anthophyllite	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
ferroanthophyllite	Fe ₇ ⁺² Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
clino-amphiboles		
cummingtonite	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
grunerite	Fe ₇ ⁺² Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	

tremolite	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	} Ca系
ferrotremolite	Ca ₂ Fe ₅ ⁺² Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
edenite	NaCa ₂ Mg ₅ Si ₇ AlO ₂₂ (OH) ₂	
ferroedenite	NaCaFe ₅ ⁺² Si ₇ AlO ₂₂ (OH) ₂	
pargasite	NaCa ₂ Mg ₄ AlSi ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	
ferropargasite	NaCa ₂ Fe ₄ ⁺² AlSi ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	
tschermakite	Ca ₂ Mg ₃ Al ₂ Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	
ferrotschermakite	Ca ₂ Fe ₃ ⁺² Al ₂ Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	
magnesio-hastingsite	NaCa ₂ Mg ₄ Fe ⁺³ Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	
hastingsite	NaCa ₂ Fe ₄ ⁺² Fe ⁺³ Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂	
glaucophane	Na ₂ Mg ₃ Al ₂ Si ₇ O ₂₂ (OH) ₂	} Na系
ferroglaucophane	Na ₂ Fe ₃ ⁺² Al ₂ Si ₇ O ₂₂ (OH) ₂	
magnesio-riebeckite	Na ₂ Mg ₃ Fe ₂ ⁺³ Si ₇ O ₂₂ (OH) ₂	
riebeckite	Na ₂ Fe ₃ ⁺² Fe ₂ ⁺³ Si ₇ O ₂₂ (OH) ₂	
arfvedsonite	Na ₃ Fe ₄ ⁺² Fe ⁺³ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
eckermannite	Na ₃ Mg ₄ AlSi ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
ferroeckermannite	Na ₃ Fe ₄ ⁺² AlSi ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
richterite	Na ₂ CaMg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	} Na-Ca系
ferrichterite	Na ₂ CaFe ₅ ⁺² Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	
magnesio-katophorite	Na ₂ CaMg ₄ Fe ⁺³ Si ₇ AlO ₂₂ (OH) ₂	
katophorite	Na ₂ CaFe ₄ ⁺² Fe ⁺³ Si ₇ AlO ₂₂ (OH) ₂	

さて少し安定関係の理論的考察をしてみよう。というのは はたして高圧実験による鉱物の平衡はその安定関係を十分に与えているのであろうかという疑問もあるからである。また岩石中における鉱物の共生がすべて平衡関係をたもっているかどうかの検討も必要となってくるからである。

自由エネルギーが最小の状態にあるということは その系が安定な平衡状態にあるといえる。このように Gibbs の自由エネルギーは 一定の温度 圧力のもとでその系の安定度をきめる尺度となるものである。温度 圧力の変化によっておこる自由エネルギーの変化は

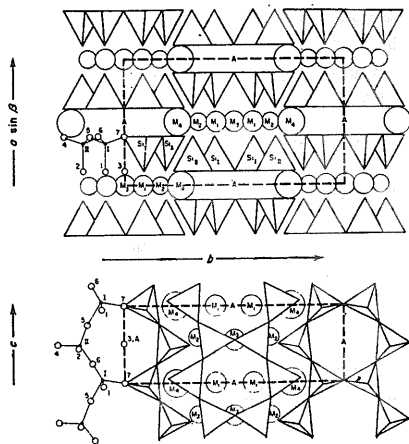
$$dG = VdP - SdT$$

であらわされる。そこで

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

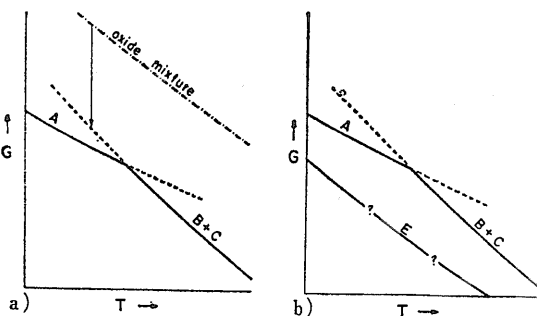
となる。



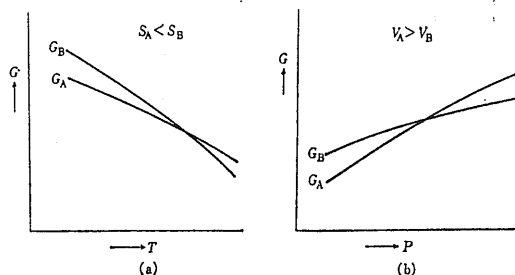
第1図 単斜角閃石の結晶構造

いま同じ化学組成をもつ2つの結晶相A、Bがあると
 する。一定の圧力のもとで温度を上げる場合 ある温
 度でAの方がBよりも安定だとすれば 両者の自由エネ
 ルギーは $G_A < G_B$ となる。温度があがると $\partial G/\partial T =$
 $-S < 0$ であるから G_A も G_B もかならず小さくなる。
 もし $S_A < S_B$ であるとすれば 第2図の(a)にみられるよ
 うに G_B の曲線は G_A の曲線より急傾斜でさがる。そ
 こでどこかでこの2つの曲線は交わる。この交点では
 $G_A = G_B$ でAとBとは共存するが それより低い温度で
 はAの方が また高い温度ではBの方が安定に存在する。
 すなわちエントピーの大きい値のBの方が高温で安定に
 存在することになる。一方温度を一定にして 圧力を
 あげたとときはどうなるであろうか。第2図(b)にみられ
 るように ある圧力でAの方がBより安定だとすると
 $G_A < G_B$ である。 $\partial G/\partial P = V > 0$ であるから 圧力の増
 加によって G_A も G_B も必ず大きくなる。もし $V_A > V_B$
 であれば G_A の曲線の方が G_B に比して大きい傾斜をも
 つことになる。したがってこの曲線もどこかで交わり
 その交点の圧力においては $G_A = G_B$ となり AとBと
 が共存しえる。それより高い圧力ではBの方が安定相
 である。いいかえれば 体積の小さいBの方が 大きい
 Aよりも高圧下で安定であることがわかる。よくし
 られているように高圧下で安定なほど 密度が高い
 という関係は このような熱力学的根拠をもっている。

さて合成実験のことを少し考えてみよう。多くの場
 合角閃石の合成反応は いちじるしく反応速度がおそい。
 そのためしばしば合成が不可能であるか または平衡に
 たっせしめることができないことがある。一般に合成
 実験では 化学試薬を当化学量的にまぜあわせて出発物
 質とする場合がおおい。いまG-T diagram を考えて
 みよう。出発物質が連続的に反応してある平衡相に達
 するが $(\partial G/\partial T)_P = -S$ であるので 温度に対してこれ
 らの曲線は負の傾斜をもつことになる(第3図a)。ある
 温度 T_1 より低温側ではA相が 高温側ではB+C相
 が安定に存在しえるが T_1 より低温側のA相安定領域で



第3図 G-T ダイアグラム

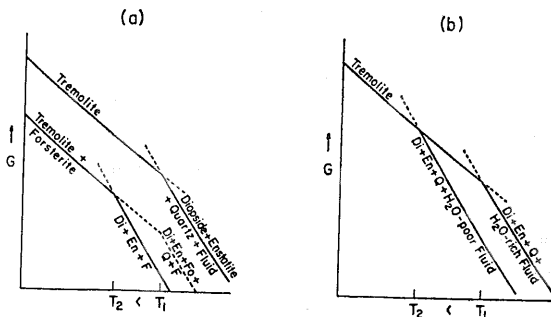


第2図 温度と圧力による自由エネルギーGの変化

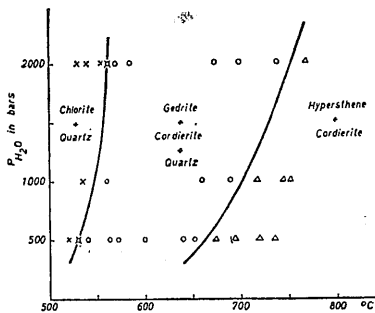
B+C相は不安定相として出現する可能性もあろう。
 またAやB+C相よりもっと自由エネルギーの低いE相
 を仮定してみよう(第3図b)。もしこのE相が合成で
 きないとすれば その安定領域についてのインフォーメ
 ーションはえられない。しかしもしE相が天然のある
 温度 圧力条件下で存在するとすれば $A = B + C$ とい
 うのはいづれも不安定相と考えなければならないかもし
 れない。そこで実験と天然の条件下での平衡を Tremolite
 を例にとって考えてみよう。

等圧下で $P_{fluid} = P_{total}$ の場合の G-T ダイアグラム
 で考えてみる。Tremolite は T_1 の温度以上では ダイ
 オプサイドとエンスタタイトと石英に分解する。しか
 し今フォルスティライトが存在していれば 第4図(a)に
 みられるように ダイオプサイド+エンスタタイト+フ
 オルスティライト+石英の共生は不安定で より安定な
 ダイオプサイド+エンスタタイトになる。このことは
 フォルステライトと石英は共存しないことを意味する。
 もしこれに H_2O が加わった時 H_2O フイガシィティの
 変化によってダイオプサイド+エンスタタイト+石英の
 安定領域は (b)にみられるように T_2 から T_1 へと変化す
 ることがよみとれるであろう。このような関係は今ま
 で多くの研究者によってのべられて来たところである。

角閃石の高温 高圧下における研究は 多くは熱水溶
 液下でおこなわれてきた。もちろん水を含んだ鉱物と
 いうばかりでなく 角閃石の安定領域の研究は 低圧側
 にその興味のある中心があったからである。しかし近年あ



第4図 トレモライトのための G-T ダイアグラム

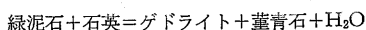


第5図 chlorite+quartz=gedrite+cordierite+H₂O と gedrite+quartz=hypersthene+cordierite+H₂O の Pfluid-T ダイアグラム

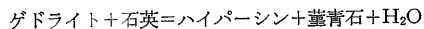
種の角閃石は 地下深くで生成したと思われる岩石中に安定に存在しているらしいことがわかり もっと高圧下での実験のデータがぼつぼつしられてきている。

ゲドライト (Mg, Fe⁺²)₆Al₂Si₆Al₂O₂₂(OH)₂

直閃石は (Mg, Fe⁺²) Si ⇌ Al Al 置換によって 多量の Al を含む直閃石になる。この鉱物をゲドライトとよんでいる。ゲドライトの平衡関係は 1966 年アケラ (J. AKELLA) とウインクラー (H. G. F. WINKLER) によって検討された。彼等はクローライトと石英を出発物質とし (ferrogedrite の種結晶をもちいた) その bulk proportion を Mg₅₆ Fe₄₄ としておこなった。その結晶は第5図にしめすごとくである。ゲドライトの安定領域は 2000 P_{H₂O} bars で 550°C から 750°C の間にある。しかしこの領域はゲドライト単相域ではなく ゲドライト+堇青石+石英の集合となる。すなわち



高温側では

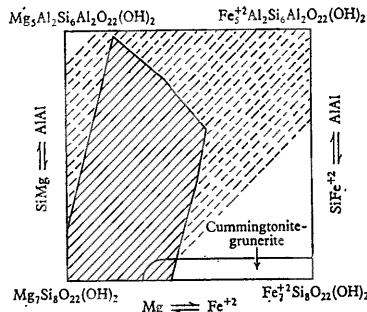


に分解する。酸素分圧をコントロールしていない実験であるが おおよそマグネタイト+石英—ファイアライトバッファーを用いたときの酸素分圧と考えてよいようである。

直閃石 Mg₇Si₈O₂₂(OH)₂

直閃石とゲドライトは SiMg ⇌ AlAl の置換によっているが Mg ⇌ Fe⁺² の置換によってそれぞれ ferroanthophyllite と ferrogedrite になる。これら4相の関係は第6図にしめされるとおりである。直閃石は変成岩のなかにも見出される鉱物で 交代作用や変成作用をうけたときに多量にできることがある。

直閃石端成分を最初に合成したのは 1949年ボーウエン (N. L. BOWEN) とタートル (O. F. TUTTLE) によ



第6図 直閃石—ゲドライトの組成領域

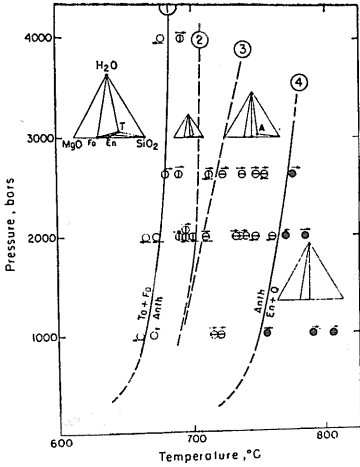
てであって タルクを出発物質とし 800°C 1054bars でおこなった。しかし同じコンディションで 長時間加熱すると 直閃石は分解して エンスタタイト+石英になることがわかった。そのご1952年ヨルダー (H. S. YODER JR.) によって MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O の研究がおこなわれたが 直閃石の安定領域は見出してない。

1963年グリーンウッド (H. J. GREENWOOD) は 直閃石のための温度 圧力図を完成した。出発物質は合成結晶をもちいている。第7図にそのダイアグラムをしめしておいた。曲線①は直閃石の低温側安定限界で これより低温ではタルク+フォルステライトの共生にかわる。また曲線④は高温側の安定限界で これより高温では分解して エンスタタイト+石英になることがわかる。またグリーンウッドは計算から この直閃石はおおよそ 20~25kb まで安定であることをしめた。その関係を第8図にしめす。曲線②は直閃石とフォルステライトがエンスタタイトになるリミットをしめし ③はタルクが分解して中間的な不安定相の直閃石と石英の集合になることをしめしている。

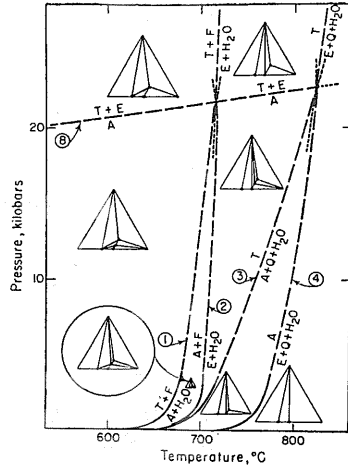
直閃石と鉄直閃石系は 1965年ヘルナー等 (E. HELLNER) や1966年ハインリッセン (TH. J. HINRICHSEN) によって検討されている。当然 Fe⁺² を含む系なので 酸素分圧の考慮がなされなければならない。彼はマグネタイト—鉄系とマグネタイト—ウースタイト系のバッファーをもちいて実験をおこなった。ハインリッセンの結果を第9図にしめす。合成実験の結果 直閃石と鉄直閃石の固溶関係は Fe₇⁺²Si₈O₂₂(OH) の分子でおおよそ60%までであることがわかる。もっと Fe⁺² が富んだ側では 1 phase として安定ではなく 直閃石 オリビンと石英の集合体になる。

カミングトン閃石 Mg₇Si₈O₂₂(OH)—グリユネ閃石 Fe₇⁺²Si₈O₂₂(OH) 系

Li をふくむホルムクイスト閃石 (holmquistite) というめずらしい鉱物をのぞくと 角閃石族のなかで斜方晶系



第7図 MgO—SiO₂—H₂O系のP—T図
F Fo: フォルフトライト T Ta: タルク
E En: エンスタタイト A Anth: 直閃石
Q: 石英



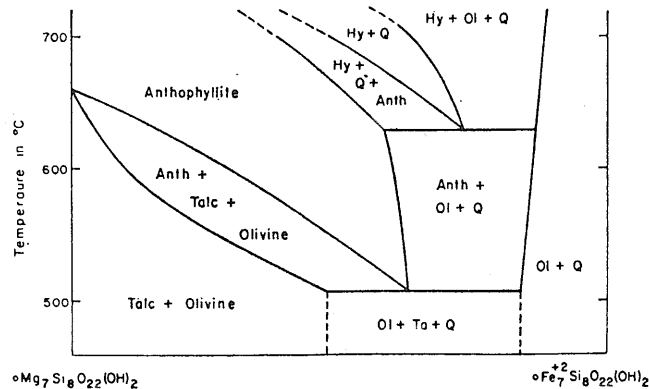
第8図 MgO—SiO₂—H₂O 系のさらに高圧下における平衡予想図 (記号は第7図と同じ)

に属するものは 直閃石とゲドライトのみで 他の角閃石はいずれも単斜晶系のものである。

天然に産出するカミングトン閃石は $Fe^{+2}/(Mg+Fe^{+2}) = 0.3 \sim 1.0$ であるが この固溶体系列のなかで Fe^{+2} の多いものをグリュネ閃石 比較的Mgの多いものをカミングトン閃石とよんでいる。また (Mg, Fe^{+2}) が Mn でおきかわったものをダンネモル閃石といい MnO にして14.8%までふくまれるものが天然にみつまっている。

第10図は直閃石 カミングトン閃石とホルンブレンドの化学組成上の関係をしめたもので カミングトン閃石は Ca をほとんどふくまず ホルンブレンドとの間に組成上の間隙が広く存在する。この不混和の領域の幅は温度が高くなるとせまくなるらしい。

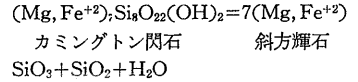
さてこの系の角閃石の端成分の合成に成功したものはないようである。1935年ボーウエン(N. L. BOWEN)とシャイラー (J. F. SCHAIERER) はFを含んだ $F_2Mg_7(Si_4O_{11})_2$ と $F_2Fe_7(Si_4O_{11})_2$ 系の合成をおこなった。1959年ボイド (F. R. BOYD) は この系の仮想的なダイアグ



第9図 直閃石—鉄直閃石の擬2成分系におけるT—Xダイアグラム (PH₂O: 1000bars PCO₂: 50bars)

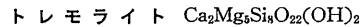
ラムを考え 第11図にしめされるような共生関係をしめすだろうとした。

直閃石やカミングトン閃石は もっと高温になると斜方輝石や鉄オリビンに分解することがわかる。



どうも合成実験では これらの相は安定相としてえられないようであるが 1966年シュルマン (K. SCHÜRMAN) は Fe—Mg 斜方角閃石を合成することができたと報告した。しかしこの実験は CaO が 2.7wt% くらいふくまれている天然の鉱物から出発している。Ca を含んだ

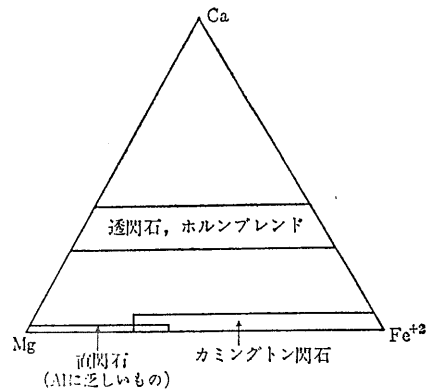
グルネル閃石は450°C~595°Cで1000barsの圧力下でまた Ca を含むカミングトン閃石—グルネル閃石固溶体はもっと高温でえられた。そこで彼は天然におけるカミングトン閃石の生成にはCaO や MnO の存在する環境で生成されたものではなかろうかと考えた。今までおこなわれたこの系の鉱物の分析値をみると かならずといってよいほど CaO か MnOあるいは双方がわずかに含まれていることがわかる。



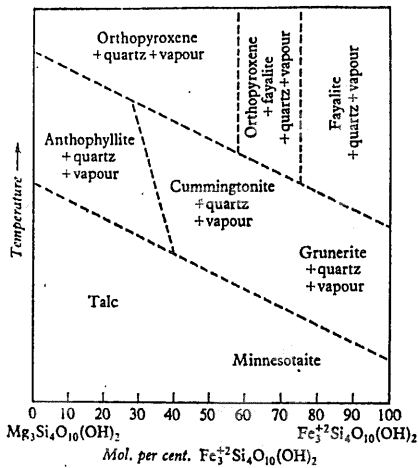
つぎに Ca をふくむ角閃石について考えてみよう。

代表的なものはトレモライトである。まえにものべたように角閃石族の鉱物は 複雑な固溶関係にあるので Ca 角閃石のおもな置換関係を第12図にしめす。このうち Al も Na もほとんどふくまないものを トレモライト—アクチノ閃石系という。

さてトレモライトを最初に合成したのは ミッチェル—レヴィ (MICHEL-LÉVY, 1957) である。彼はドロマ

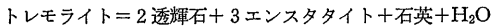


第10図 カルシウム角閃石と直閃石とカミングトン閃石の組成関係



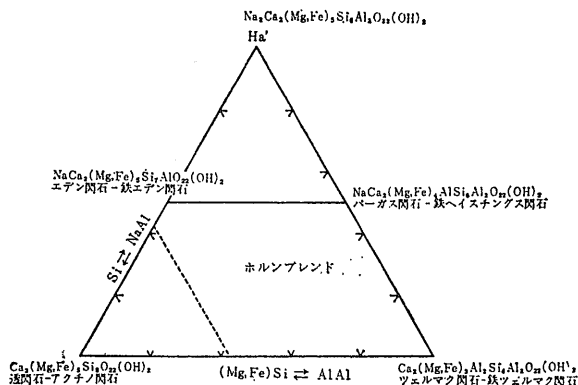
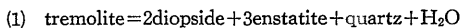
第11図 $Mg_0Si_4O_{10}(OH)_2 - Fe_3^{+2}Si_4O_{10}(OH)_2$ join の T-X ダイアグラム (仮想的な図)

イトと石英を出発物質とし Na_2CO_3 の存在下で熱水条件下 $400^{\circ}C \sim 450^{\circ}C$ 270bars で合成に成功した。その後1959年にはボイド (F. R. BOYD) によってこの鉱物の安定領域が決定された。第13図にしめすように以外にこの角閃石が高温まで安定であることがわかる。おおよそ 1000bars で $835^{\circ}C$ まで安定に存在する。しかし Mg が Fe^{+2} でおきかわると分解温度は低温側にずれるがこのことについてはのちにのべる。さて高温では



に分解する。

1962年グリーンウッド (H. J. GREENWOOD) は $CO_2 + H_2O$ の流体の存在下におけるトレモライトの等圧下 T-X ダイアグラムを計算によってもとめ 第14図のような図を完成した。それぞれの反応は



第12図 カルシウム角閃石におけるおもな置換関係

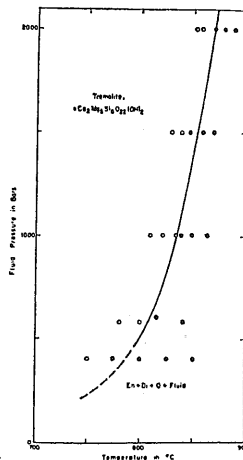
- (2) tremolite + 3calcite + 2quartz = 5diopside + 3 CO_2 + H_2O
- (3) 5dolomite + 7quartz + H_2O = tremolite + 3calcite + 7 CO_2
- (4) serpentine + 9calcite + 5 CO_2 = tremolite + 7dolomite + 7 H_2O

である。(1)の反応は簡単な脱水反応であり (2) (3) (4)は流体中に $CO_2 + H_2O$ がふくまれるときのトレモライト + 炭酸塩鉱物の安定領域をしめしたものであるがたとえば 曲線(2)では およそ $CO_2 : H_2O$ が 3 : 1 のところに トレモライト + 方解石 + 石英の安定の温度に対する最大点がみられる。しかし 1964年メッツ (P. W. METZ) とウィンクラー (H. G. F. WINKLER) は実験的に この(2)の系についての安定領域をさだめ 第15図にしめされるようなダイアグラムを完成した。この結果は CO_2 75mole% で $540^{\circ}C$ のところにこの系の安定の限界があり グリーンウッドの計算した値と一致することを見出している。しかし曲線のかたむきは必ずしも一致していない。 CO_2 gas の影響は 天然の鉱物生成の場を考えるときに重要になることはいうまでもない。C-O-H系ガス中における鉱物の平衡関係の実験も最近多くおこなわれるようになってきた。

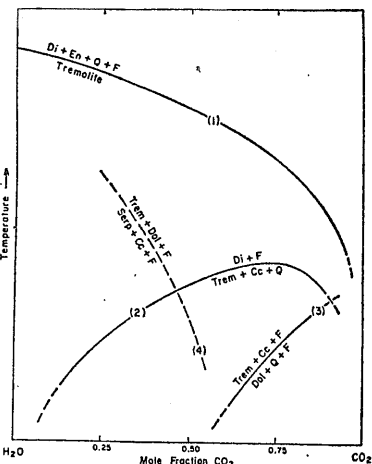
鉄トレモライト $Ca_2Fe_5^{+2}Si_8O_{22}(OH)_2$

鉄トレモライトは トレモライトの Mg を Fe^{+2} で置換した化学組成をもつ。 Fe^{+2} をふくむので天然酸素分圧によってその安定領域はかわってくる。

1966年アーンスト (W. G. ERNST) によっていろいろなバッファーをつかった実験がおこなわれた。まず第16図にしめされた曲線は マグネタイト-鉄とマグネタイト-ウスタイト バッファーをもちいたときの鉄トレモライトの安定領域をしめしたもので マグネタイト-鉄バッファーをもちいたときの安定限界は 1000bars P_{fluid} で $465^{\circ}C$ である。この温度以上では ファイア



第13図 トレモライトの相平衡図



第14図 流体中に $CO_2 + H_2O$ がふくまれるときのトレモライトの安定領域

En: エンスタタイト
Di: ダイオプサイド
Q: 石英
Trem: トレモライト
Dol: ドロマイト

ライト+石英+ヘデンベル輝石+流体に分解する。この輝石は $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6\text{—FeSiO}_3$ の固溶体で おおよそ $\text{Hd}_{85\text{—}95}\text{Fs}_{15\text{—}0.5}$ の組成をもつものである。酸素分圧を変化させるため マグネタイト+石英—ファイアライトバッファ—をもちいたときの鉄トレモライトの安定領域を第17図にしめす。また 3000bars P_{fluid} における $f_{\text{O}_2}\text{—T}$ を第18図にしめし 酸素分圧の変化による鉄トレモライトの安定領域をしめしてある。曲線 (1) (4) (8)はそれぞれ

- (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4$
- (4) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{+SiO}_2\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$
- (8) $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{—SiO}_2\text{+Fe}$

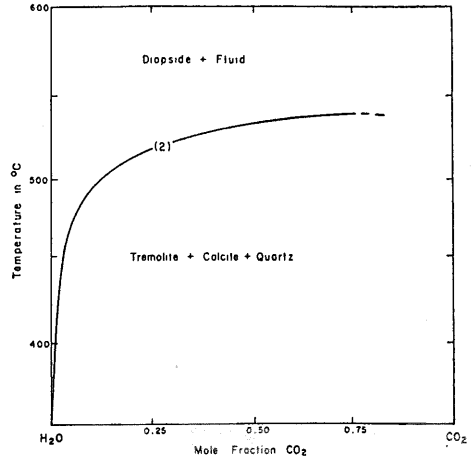
系バッファ—による $f_{\text{O}_2}\text{—T}$ をしめしている。

ポイドによるトレモライトの安定領域とアーンストによる鉄トレモライト (マグネタイト+石英—ファイアライトバッファ—) の安定領域の比較を第19図にしめしておいた。鉄トレモライトの安定領域はトレモライトのそれより 350~370°C 低温側であることがしめされている。

アクチノ閃石 $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe}^{+2})_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

AlもNaもほとんど含まないものをトレモライト—アクチノ閃石系 $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe}^{+2})_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ というがそのうちMg端成分に近いものをトレモライト それより Fe^{+2} が多いものをアクチノ閃石とよんでいる。

1966年ヘルナー (H. HELLNER) とシエルマン (K. SCHÜRMMANN) は アクチノ閃石の安定領域を $P_{\text{H}_2\text{O}}=1, 000$ bars と P_{CO_2} 50bars の熱水条件下で検討した。その実験結果の T—X 図を第20図にしめす。この実験で



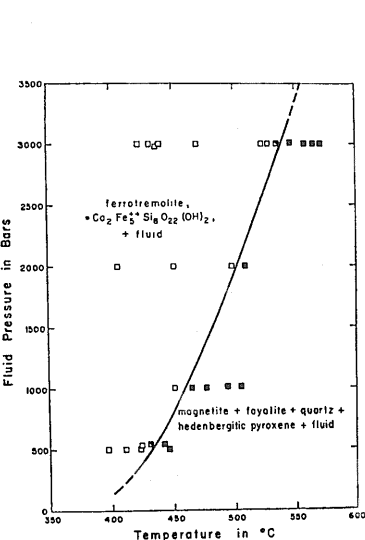
第15図 tremolite + calcite + quartz = diopside + fluid の 1000bars における平衡曲線

はとくに酸素分圧をコントロールしたわけではないが oxalate + waterをつかい $[(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}]$ 計算によっておおよそマグネタイト+石英—ファイアライト バッファ—の値よりもわずかに低い酸素分圧と考えた。アクチノ閃石の低温側の安定域は $\text{Mg}_{25}\text{Fe}_{75}$ で $375^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ である。

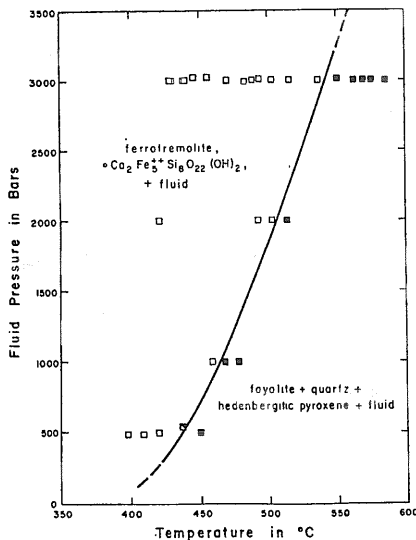
そしてそれ以下の温度では $\text{Mg}_{100}\text{—Mg}_{30}\text{Fe}_{70}$ の組成域では タルク+方解石+石英の共生になり Fe_{70} 以上でオリビンが晶出する。 Fe_{90} 以上ではタルクは消失しオリビン+方解石+石英の共生となる。Mgに富んだ組成側では高温でダイオプサイドが表われる。

$\text{CaO—MgO—FeO—H}_2\text{O}$ 系として高温から低温までの相関係をあらはすと第21図 a b c となる。

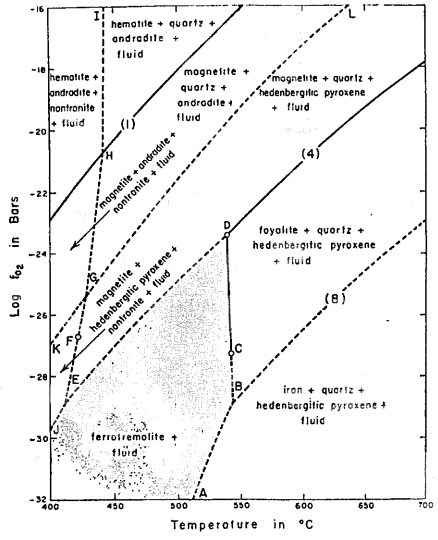
1966年シエルマン (K. SCHÜRMMANN) は Alを含んだ



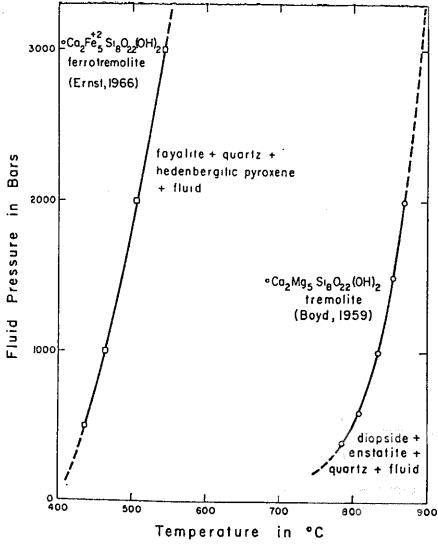
第16図 鉄トレモライトの安定曲線(P—T図) (マグネタイト—鉄 マグネタイト—



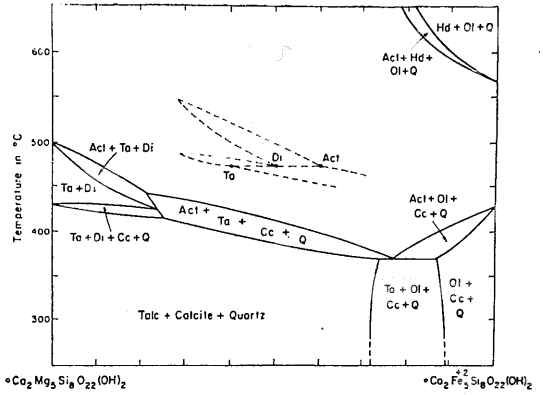
第17図 鉄トレモライトの安定曲線 (P—T図)



第18図 3000bars における鉄トレモライトの $\log f_{\text{O}_2}\text{—T}$ ダイアグラム



第19図
マグネタイト+
石英-ファイア
ライト バッフ
アーによる
鉄トリモライ
トの安定域と
トリモライ
トの安定域
の比較



第20図 トリモライト-鉄トリモライト凝2成分 join のためのT-X
ダイアグラム PH₂O 1000bars PCO₂ 50bars

1966年コルビール (P. A. COLVILLE) 等によって 次のような条件によって合成され その物理化学的な性質がしらべられている。

エデン閃石 850°C 2000b P_{fluid} バッファー用いず
鉄エデン閃石 600°C 3000b P_{fluid} ウスタイト-鉄バッ
ファー

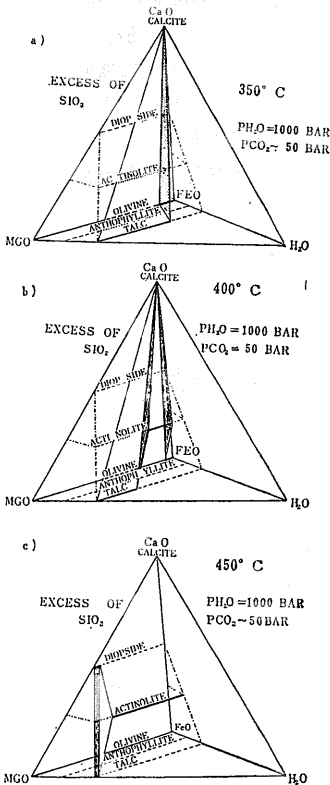
アクチノ閃石を oxalate-bearing 酸化物を出発物質として合成した。その組成は Ca₂(Mg, Fe⁺²)_{4.5}Al_{0.5}Si_{7.5}Al_{0.5}O₂₂(OH) と鉄に富んだものは Ca₂(Mg, Fe⁺²)₄AlSi₇AlO₂₂(OH)₂ である。

パーガス閃石 NaCa₂Mg₄AlSi₆Al₂O₂₂(OH)₂

パーガス閃石の安定関係は 1959年 ボイド (F.R. Boyd) によって決定された。その結果を第22図にしめた。パーガス閃石は低圧高温側で Al-ダイオプサイド+フオルステライト+ネフェリン+スピネル+アノーサイトになる。この共生物は高温 高圧側で部分溶解し Al-ダイオプサイド+フオルステライト+スピネル+液となり ネフェリンとアノーサイトが消失する。パーガス閃石はまた分解溶解し Al-ダイオプサイド+フオルステライト+スピネル+液となり その3重点はおおよそ 800bars 1020°C の位置になる。

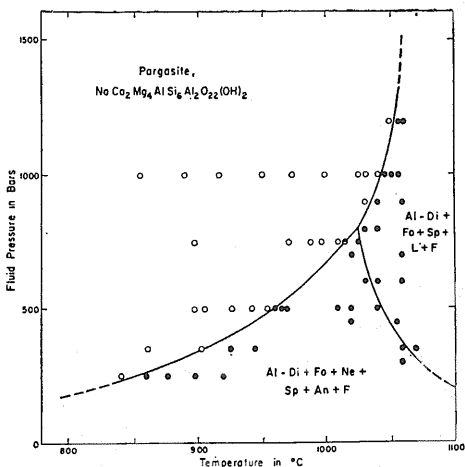
鉄パーガス閃石 NaCa₂Fe₄⁺²AlSi₆Al₂O₂₂(OH)₂

熱水合成によって鉄パーガス閃石の安定関係は 1966年ギルバート (M. C. GILBERT) によって研究された。Fe⁺²をふくむので その安定領域は酸素分圧によってことなるであろう。鉄-ウスタイト マグネタイト+石英-ファイアライト ニッケル-パンセナイト バッファを使用したときの安定領域は 第23 24 25図にしめす。酸素分圧が高くなれば 鉄パーガス閃石の分解温度は いちじるしく低温側にずれる。たとえば鉄-ウスタイト バッファーで1000barsでは約 800°C マグネタイト+石英-ファイアライト バッファーで同じ圧力では約600°C ニッケル-パンセナイトバッファーでは 500°Cになる。また分解生成物も酸素分圧の低い鉄-ウスタイトバッファーでは ガーネットやマグネ



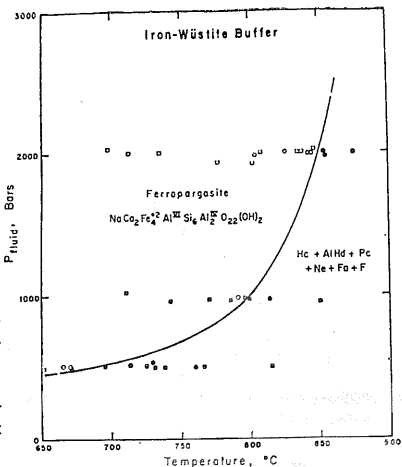
第21図 CaO-MgO-FeO-H₂O系

エデン閃石-鉄エ
デン閃石 NaCa
₂(Mg, Fe)₆Si₇AlO₂₂
(OH)₂
トリモライト-
アクチノ閃石系に
対して Si→Al Na
という置換をおこ
なうと Mg の多
い方はエデン閃石
Fe の多い方は
鉄エデン閃石とな
る。天然における
この種の角閃石は
パーガス閃石-
鉄パーガス閃石
とは固溶体関係に
ある。エデン閃
石-鉄エデン閃石
系の相平衡の実験
的データは いま
のところ見当らな
いようである。



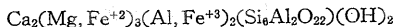
第22図
パーガス閃石の安定領域
Al-Di: アルミニウム
 ダイオプサイド
Fo: フォルステライト
Sp: スピネル
F: 流体
Ne: ネフェリン
An: アノーサイト

第23図
鉄パーガス閃石の安定関係
Hc: ハーシーナイト rich スピネル
Mt: マグネタイト rich スピネル
Al-Hd: アルミニアス
 ヘデンベルジャイト
Pc: 斜長石 He: ネフェリン
Fa: ファイライト F: 流体
G: ガーネット

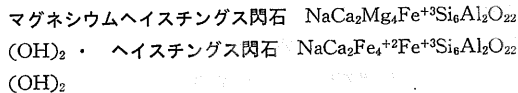


イトに富むスピネルがみられず そのかわりにハーシーナイトに富むスピネルとファイアライトがみられるのが特徴的である。2000barsにおける鉄パーガス閃石の安定領域をfo₂-Tダイアグラムでしめたものが第26図である。鉄トレモライトにくらべずっと高温側まで安定領域のひろがっていることがわかる。また第27図にはパーガス閃石と鉄パーガス閃石(鉄-ウスタイトバッファー)の安定領域を比較のためしめたものである。

チェルマツク閃石-鉄チェルマツク閃石

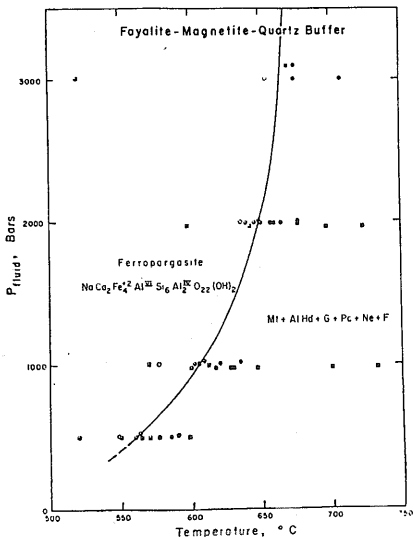


トレモライト-アクチノライト系列にたいして (Mg, Fe²⁺) Si ⇌ Al Al という置換をおこなうと チェルマツク閃石-鉄チェルマツク閃石となる。この系列の角閃石の詳しい安定関係は まだよく解明されていないようである。

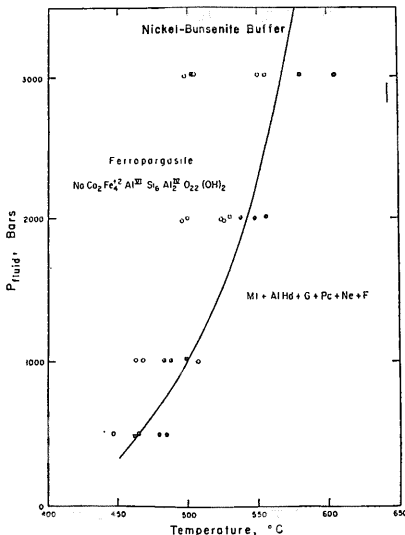


1966年コルビール(P. A. COLVILLE) アーンスト(W. G. ERNST) とギールバート (M. C. GILBERT) らによって単斜角閃石の研究が天然のものによってなされた。そのうちで数種の角閃石を合成し 光学的性質や 角閃石の構造における元素の分配などの研究をおこなった。この合成された数種の角閃石のなかに マグネシウムヘイスチングス閃石とヘイスチングス閃石がふくまれている。彼等はつぎのような条件で この種の角閃石を合成した。

温度(°C)	圧力(kb)	Time(days)	バッファー
850	2.0	3	ヘマタイト-マーズネタイト
600	3.0	31	ファイアライト-マグネタイト+石英

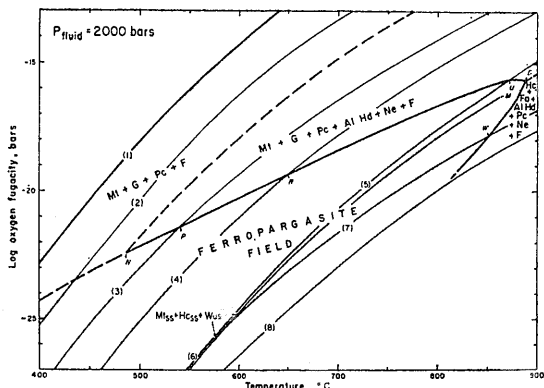


第24図
ファイアライト-マグネタイト+石英
バッファーによる鉄パーガス閃石の安



第25図
ニッケル-バンセンタイト
バッファーによる鉄パーガス閃

しかしこれらの鉱物の安定領域についてはあきらかでない。

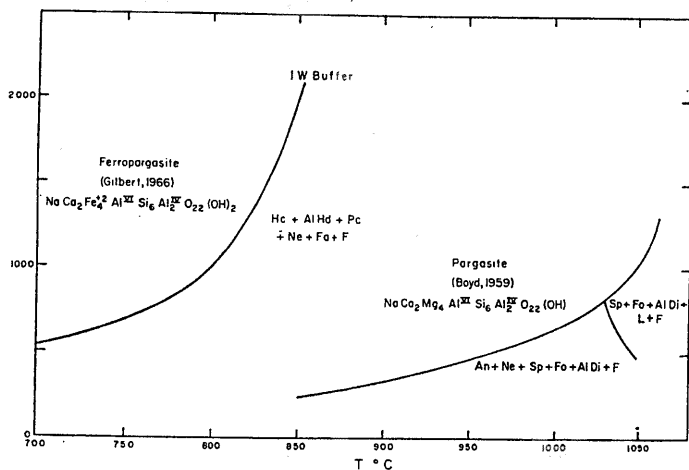


第26図 2000barsの圧力下での鉄パーガス閃石の安定領域をしめす logfo₂-T ダイアグラム

ケルスート閃石 Ca₂(Na,K)(Mg, Fe⁺², Fe⁺³)₄TiSi₆Al₂O₂₂(OH)₂

単斜角閃石のなかで Ti に富むものを ケルスート閃石という。この角閃石はアルカリ岩やモンズナイトやサイアナイトのなかにみられしばしばTi-輝石と共生しているものが知られている。1969年八木は ニューゼーランドのケルスート閃石をしらべているうちにこの鉱物がパイロープに富んだガーネットやその他の高压でできたと思われる鉱物と共生していることを見出しこの角閃石が高压下で安定に存在するのではなからうかと考えた。そこで八木 針谷等によってこの安定領域が詳しくしらべられた。Ti成分は低圧でペロブスカイトとなって分離してしまう。また1気圧 空気中では Kaersutite → oxy-Kaersutite → oxy-Kaersutite + 600°C 900~1000°C clinopyroxene → clinopyroxene + Hematite + plagioclase 1060~1100°C

のように分解する。しかし圧力下では hematite も plagioclase も遊離せず 第28図にみられるような安定関係と分解曲線をえがくことができる。

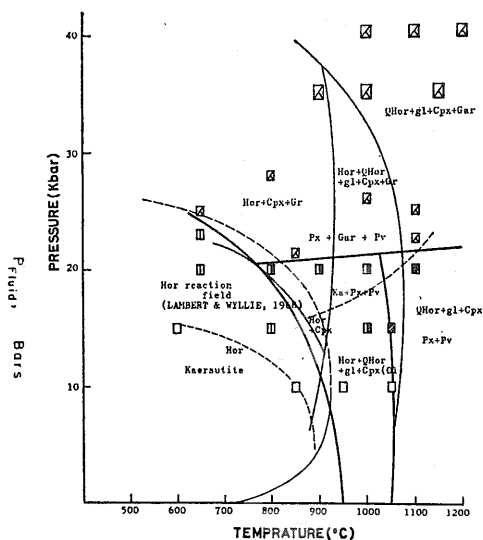


第27図 鉄パーガス閃石とパーガス閃石の安定領域の比較

おおよそ 20kb 以上の圧力では ガーネット相があらわれ clinopyroxene + garnet + perovskite の共生になる。ケルスート閃石はおおよそ 1050°C 付近まで安定で 単斜輝石と共生するが もはや出発物質のケルスート閃石とはちがった化学組成の角閃石となっているので ケルスート閃石とよぶべきではないであろう。角閃石は H₂O を構造中にふくんでいるので これらの安定領域をしらべるには P_{H₂O} 中でおこなわなければならない。われわれの実験は水を加えないでおこなっているのでケルスート閃石に含まれる水の脱水圧力のみで P_{H₂O} を考えなければならない。P_{H₂O} = Pload であるか わずかに低いか 厳密にはわからない。1968年ランバート (I. B. LAMBERT) とワイリー (P. V. WYLLIE) はホルンブレンドの安定領域を検討し また1970年西川等はホルンブレンド + H₂O 系の高圧下における相関係を検討した。それらの結果はまとめて第27図のなかにしめておいた。角閃石の安定領域は これらのデータでやや一致していることがわかる。分解生成物は出発角閃石の化学組成や実験中における P_{H₂O} によってことなってくることはあきらかである。

さてケルスート閃石は 低温ではおおよそ 25~30kb で安定に存在するようである。このことは lower crust ばかりでなく upper mantle にもこの角閃石の形で存在していることを暗示しているのかもしれない。まえにものべたように mantle 中に角閃石が安定に存在しているらしいことは 最近少しづつわかって来たデータであり mantle 中の水の存在問題に対してよいデータともなりえるであろう。

(筆者は 北海道大学理学部 地質学鉱物学教室)



第28図 ケルスート角閃石の安定領域とランバート・ワイリーによるホルンブレンドの安定曲線と