

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)

⑧

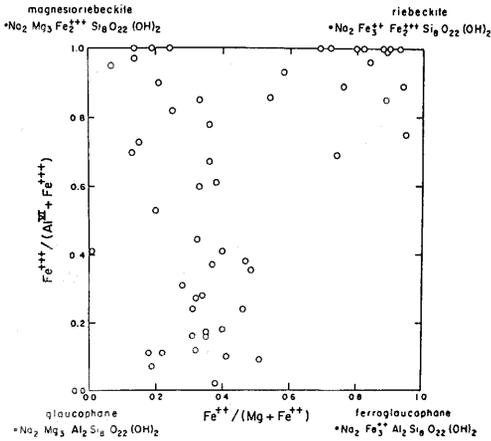
針谷 宥

藍閃石 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

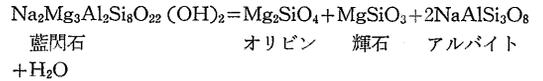
変成岩のなかに産出する角閃石のなかで重要なアルカリ角閃石についてのべよう。藍閃石とリーベック閃石とマグネシオリーベック閃石との間には連続的な固溶体系列がある。その関係を第1図にしめしておいた。藍閃石の安定領域については1957年アーンスト(W.G.

ERNST) が初めて合成してから 彼によって連続的に研究がなされ 多くのデータが発表されている。彼の仕事を少しくわしくみてみよう。

第2図は藍閃石の安定領域を実験的に熱水合成装置によって研究したアーンストの結果をしめたものである。図からわかるように 藍閃石端成分は低压から高压まで広い圧力範囲内で安定である。いいかえれば この鉱物の安定領域は圧力に規正されず 温度によってその安定領域の限界がきめられる。その温度も以外に高く1000barsで $864 \pm 5^\circ\text{C}$ であることがわかる。もっと高温側では



第1図 天然に産出する藍閃石とマグネシオリーベック閃石リーベック閃石の組成図



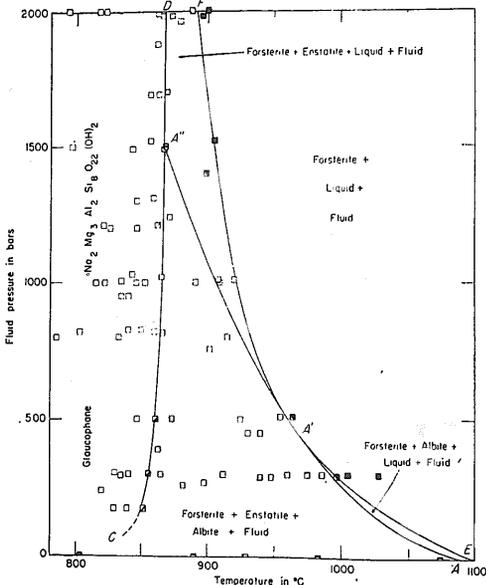
と分解する。しかし1500bars以上では分解溶解して

フォルステライト+エンスタタイト+液

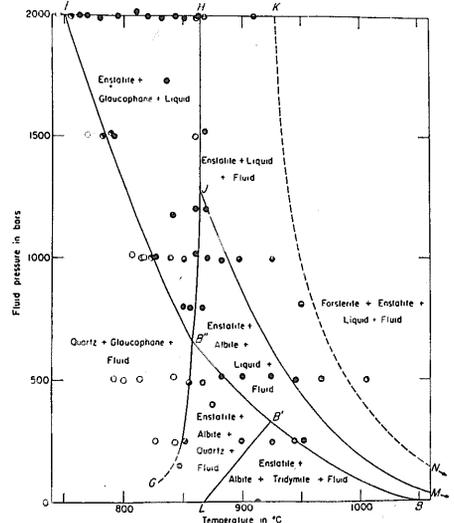
になる。また高温側では

フォルステライト+アルバイト+液

の共生の領域が小さくみられる。



第2図 藍閃石の相関係図

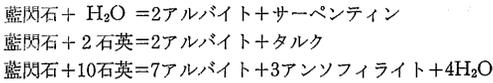


第3図 藍閃石+石英の安定領域

藍閃石に少量の石英が加わった反応ではどうか。その結果は第3図に示してある。藍閃石の安定領域は、石英のない場合より3~6°Cだけ低くなるにすぎない。

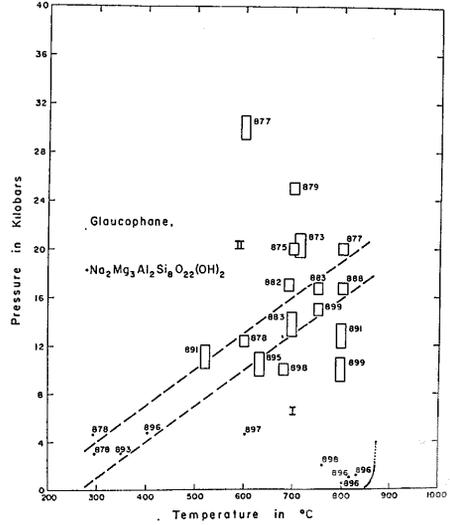
実験的に決定された平衡曲線から反応熱を計算すると約330kcal/moleという値になる。これは普通の脱水反応熱よりも、放出されるH₂Oの1moleあたりの値がほぼ1桁大きい。それゆえこの反応のエントロピーは異常に大きい。この結果が正しいとすれば、藍閃石のエントロピーは異常に小さいと考えられる。

藍閃石 藍閃石+石英の低温側における安定領域を実験的にきめることは困難である。そこでアーンストは1000barsにおける反応を計算によって



のように推定した。

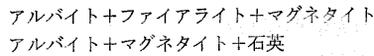
藍閃石には 藍閃石Iと藍閃石IIという同質多形がある。1963年アーンストは合成された藍閃石を検出しIとIIの間の関係を第4図にみられるようになることをしめた。Iは比較的高温低圧 IIは低温高圧側のところに安定領域をもっている。藍閃石Iの方が単位胞の大きさがより大きく Alが6配位の位置に無秩序に分布しているが 藍閃石IIでは Alはそのなかのある位置に集中している。いままでしらべられたかぎりでは天然に産出する藍閃石は IIの多形にぞくするものである。藍閃石Iは 固相の圧力が H₂Oの圧力にひとしく 500~2000bars であるとき 860~870°Cまで安定である。



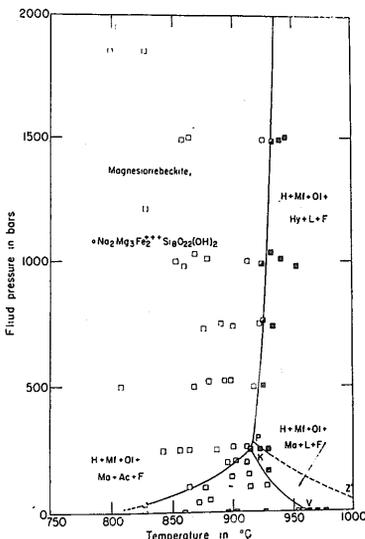
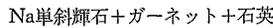
第4図 藍閃石の温度圧力の変化による格子の体積の変化 (単位はÅ³)

鉄 藍 閃 石

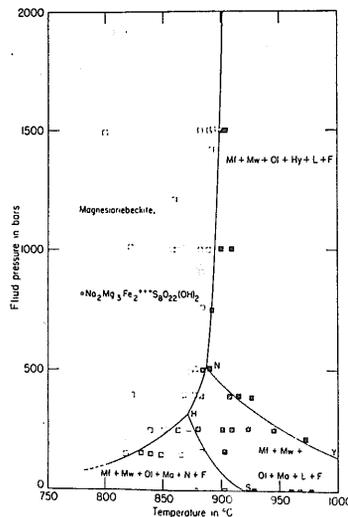
藍閃石のMgの位置をFe²⁺でおきかえると 鉄藍閃石になる。天然にはFe²⁺/(Mg+Fe²⁺)が0.5付近のものしか知られていない。鉄藍閃石の合成はまだおこなわれていない。 低圧では



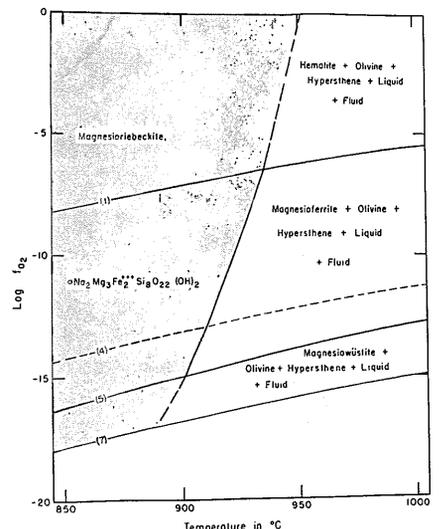
(酸素分圧によってことなる)の集合になり また高圧おおよそ 25kb では



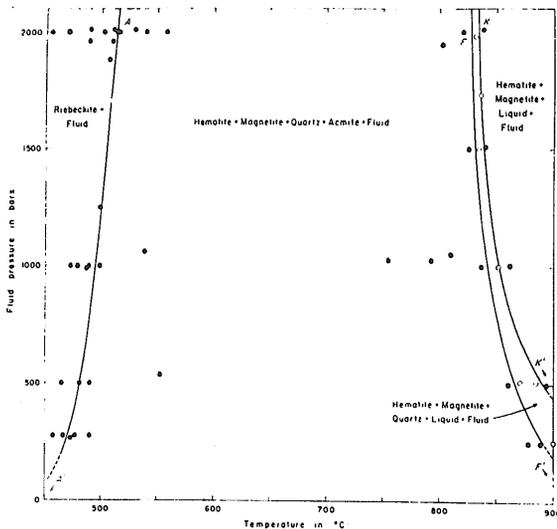
第5図 マグネシオリーベック閃石の安定領域 (ヘマタイト-マグネタイトバッファによる) H: ヘマタイト, Mf: マグネシオフィライト, Mw: マグネシオウスタイト, Ol: オリビン, Hy: ハイパーズイン, Ac: アクマイゼン



第6図 マグネタイト-ウスタイトバッファによるマグネシオリーベック閃石の安定関係



第7図 マグネシオリーベック閃石の fO₂-T ダイアグラム



第8図 リーベック閃石の安定域(ヘマタイト-マグネタイトバッファ-による)

になる。そこでこの鉱物の安定域はこの両集合の温度・圧力の中間の値をとるところにあると考えられるがそれについてはまだ明らかでない。

マグネシオリーベック閃石 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2^{+3}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

この鉱物はリーベック閃石とともに Fe^{+3} をふくんでいるのでその安定関係は酸素の分圧に影響される。

この鉱物の安定関係は1960年アーンスト (W. G. ERNST) によって研究された。

ヘマタイト-マグネタイトとマグネタイト-ウースタイト バッファ-を使用したときのマグネシオリーベック

ク閃石の安定領域を第5図と第6図にしめす。第5図にみられるようにヘマタイト-マグネタイト バッファ-による酸素分圧下で1000barsの圧力ではおおよそ $928 \pm 5^\circ\text{C}$ で分解溶解しヘマタイト+マグネシオフェライト+オリビン+ハイパーシム+液の共生になる。マグネタイト-ウースタイト バッファ-では分解溶解温度は下り $894 \pm 5^\circ\text{C}$ となる。低圧側ではアクマイトや $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 12\text{SiO}_2$ や $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$ のような化合物があらわれる。

この鉱物は広い酸素分圧領域で安定で $\text{fo}_2\text{-T}$ ダイアグラムにして第7図にしめす。Log fo_2 の値が-15でおおよそ 900°C -5で 940°C 位の値の平衡曲線をえがくことができる。第7図のなかで(1)(4)(5)と(7)の曲線はそれぞれ

- (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$
- (4) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$
- (5) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$
- (7) $\text{FeO} - \text{Fe}$

のバッファ-による Log $\text{fo}_2\text{-T}$ をしめすものである。

リーベック閃石 $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

マグネシオリーベック閃石のMgの位置を Fe^{+2} でおきかえるとリーベック閃石になる。この両者の鉱物はアルカリ火成岩や結晶片岩のなかに産出する。

この鉱物についても1962年アーンスト (W. G. ERNST) によって詳しく研究された。第8図にヘマタイト-マグネタイト バッファ-を使用したときの平衡図

をしめす。この鉱物の安定域は 500°C よりも低く1000barsで $496 \pm 5^\circ\text{C}$ である。これより高温側では

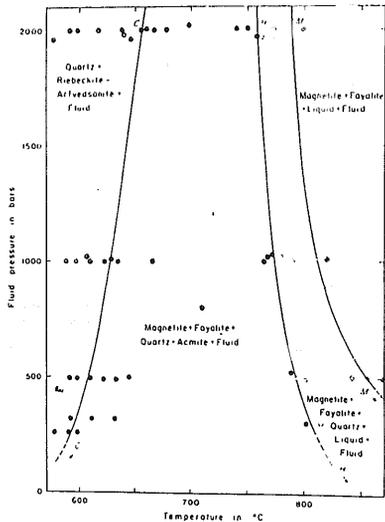
ヘマタイト+マグネタイト+石英+アクマイト

さらに高温側では

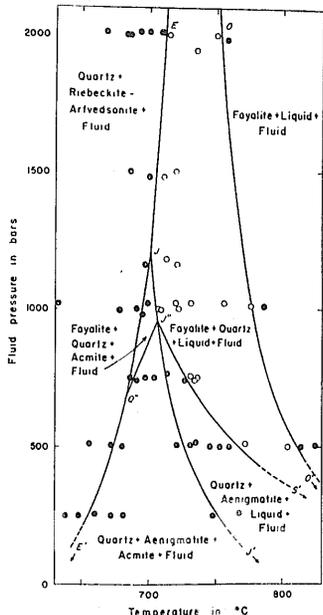
ヘマタイト+マグネタイト+石英+液
→ヘマタイト+マグネタイト+液

の共生関係がみられる。

Fe^{+3} が4配位の位置に入り $\text{Na}_{2.4}\text{Fe}_{4.9}^{+2}\text{Fe}_{0.7}^{+3}\text{Si}_{7.7}\text{Fe}^{+3}_{0.3}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ という化学式でしめされる角閃石をアルフベドソナイトとよんでいる。まえのリーベック閃石の安定実験より



第9図 リーベック閃石のバルク組成のための相関係(マグネタイト+石英-ファイライトバッ-



第10図 リーベック閃石のウースタイト-鉄バッファ-による相関係

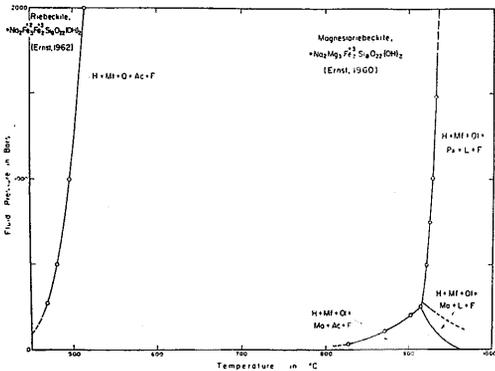
もう少し還元域すなわち マグネタイト+石英-ファイアライト バッファ-をもちいた酸素分圧下では 緑色の角閃石ができる。これはリーベック閃石-アルプドソナイト固溶体で その安定領域を第9図に示す。ウスタイト-鉄 バッファ-を用いたときも同じで この固溶体の安定領域は高温側にずれる(第10図)。このときの角閃石の組成は おおよそアルプドソナイトのそれに近く 10~15%の石英と共生することになる。高温側では 図にみられるように 複雑な鉱物の共生関係をとることがわかる。この系列の角閃石の安定関係を $\text{Log } f_{\text{O}_2}$ - T ダイアグラムに示したのが 第11図である。この図は 2000bars の等圧図であるが 酸素分圧によって安定温度域がすこぶる変化することがよみとれるであろう。

第12図に リーベック閃石とマグネシオリーベック閃石の安定領域を比較して示した。この図はヘマタイト-ウスタイト バッファ-の平衡における酸素分圧下の安定域をしめしてある。

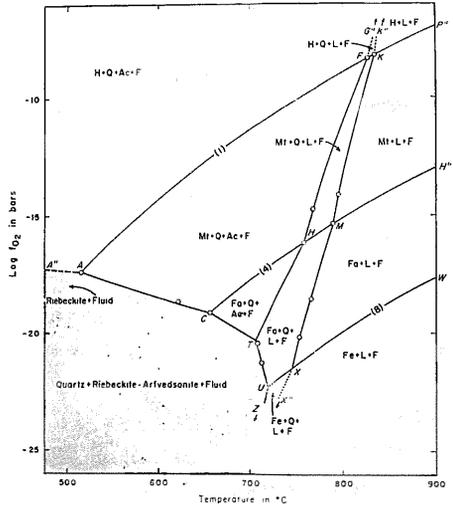
クロス閃石

藍閃石-マグネシオリーベック閃石 鉄藍閃石-リーベック閃石の中間の化学組成をしめすものを クロス閃石という。この鉱物は藍閃石片岩相の変成岩にのみ産出する。

さてこの鉱物も 1963年アーンスト (W. G. ERNST) によって合成されたが その詳しい安定領域は知られていない。藍閃石と同じように このクロス閃石にも同質多形相があり 高温低圧相をクロス閃石I 低温高圧相をクロス閃石IIという。IIの相の単位胞は Iのそれよりも小さい。また $\text{Fe}^{3+}/(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$ の増大とともに単位胞の大きさの違いは減少し リーベック閃石やマグネシオリーベック閃石になると その差がみとめられなくなる。クロス閃石IとIIの関係は 第13図に示すとおりである。



第12図 リーベック閃石とマグネシオリーベック閃石の安定領域の比較

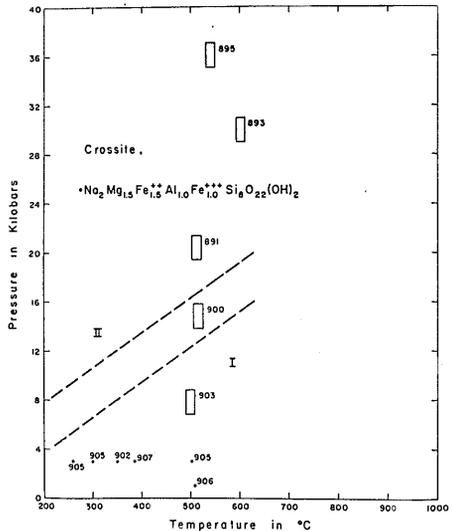


第11図 2,000bars の圧力下におけるリーベック閃石の f_{O_2} - T ダイアグラム

リヒテライト $\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

1957年ミッセルレービー (CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY) は角閃石の合成に成功した。出発物質に CaCO_3 , MgCO_3 , NaCO_3 , SiO_2 と H_2O 450°C で起こった。圧力はさだかでないが 他の実験から推定すると おおよそ 300~400bars になると思われる。しかしこの合成した角閃石は $\text{Na}_{1.5}\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{5.4}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{3.8}$ とリヒテライトとは少し異なった化学組成をもつものである。

1967年フィリップス等 (R. PHILLIPS and G. ROWBOTHAM) は $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2$ と過剰の H_2O の条件下でリヒテライトの合成に成功した。そのときの温度 圧力は $750\sim 1000^\circ\text{C}$ 1000bars である。この鉱



第13図 合成クロス閃石の格子の体積変化 (単位 \AA^3)

物の安定領域は 1000°C をこえないようである。

エッセルマナイト $\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{AlSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

この鉱物も 1967年フィリップス等によって合成された。 $1.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ の酸化物混合体に過剰の水を加え 800~1000°C 1000bars の条件下で合成した。しかし実験はつねにタルク様の相が同時に晶出することもわかった。この相は不安定相であるらしい。

マグネシオリヒテライト $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

リヒテライトの Ca 分のぬけたものをマグネシオリヒテライトという。ジィファート (Siefert) とシュライヤー (W.F. Schreyer) は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{excess H}_2\text{O}$ のガラスと酸化混合物から出発してこの鉱物を合成した。1000bars で 965±20°C でこのマグネシオリヒテライトは分解溶解しフオルステライト + $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2$ + 液となることがわかった。1964年ゲアー等 (T. E. GIER N. L. COX and H. S. YOUNG) によっても合成されている。(OH)₂ を F₂ で置換してやるとフロールマグネシオリヒテライト $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ という化学組成をもつ角閃石になる。1962年ギブス等 (G. V. GIBBS J. L. MILLER and H. R. SHELL) によって酸化物混合体とガラスから出発して合成に成功した。

k) 雲母族

角閃石や雲母にはその鉱物自身に H₂O を含んでいるのでその合成や安定領域の決定には当然のことながら熱水液下の条件で実験をおこなわなければならない。実験装置のところでのべたように現在では一般に test tube 型の bomb をもちいて実験がおこなわれている。この装置では最高 5kb 温度も 800°C が限度で圧力が高くなれば温度はそう上げられない。ヨードー (H. S. JR. YODER) の内燃式のものでは 10kb までの実

験が可能であるが装置の複雑さのためそう一般的には使用されていない。さてこのように低い圧力でも高圧条件とよぶのであろうか？言葉のつかい方にはずい分あいまいな点があるが一応高圧条件と呼び 20kb 以上を超高圧条件とよんでいるのが普通のものである。ここでは少しでも圧力を考えて実験や議論をおこなうときに高圧下という言葉をもちいることにしよう。

さて雲母族は大きくわけて 2 つに大別される。1 つは酸位数 6 の陽イオンのはいる位置のなかの 2/3 だけが主として Al³⁺ によってしめられほかの 1/3 は空孔となっているものでこれを di-octahedral micas という。雲母族の化学式は一般に $\text{X}_2\text{X}_{4-6}\text{Z}_6\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_4$ とかける。そこで di-octahedral micas は

	X	Y	Z
白雲母	K ₂	Al ₄	Si ₆ Al ₂
ナトリウム雲母	Na ₂	Al ₄	Si ₆ Al ₂
フェンジャイト	K ₂	(Mg,Fe)Al ₃	Si ₇ Al
マーガライト	Ca ₂	Al ₄	Si ₄ Al ₄

などがある。もう 1 つの種類は配位数 6 の陽イオンの入る位置はすべてみだされているものでこれを tri-octahedral micas という。これに属するものに

	X	Y	Z
黒雲母	K ₂	(Mg,FeAl) ₆	Si ₆₋₅ Al ₂₋₃
金雲母	K ₂	(Mg,Fe ²⁺) ₆	Si ₆ Al ₂
アンナイト	K ₂	Fe ²⁺ ₆	Si ₆ Al ₂
イーストナイト	K ₂	Mg ₅ Al	Si ₅ Al ₃
シジロフィライト	K ₂	Fe ²⁺ ₃ Al	Si ₅ Al ₃
チンワルダイト	K ₂	(Fe ²⁺ LiAl) ₆	Si ₆₋₇ Al ₂₋₁
レビドライト	K ₂	(Li,Al) ₅₋₆	Si ₆₋₅ Al ₂₋₃
ザンソフィライト	Ca ₂	(Mg,Al) ₆	Si ₂₋₅ Al ₅₋₅

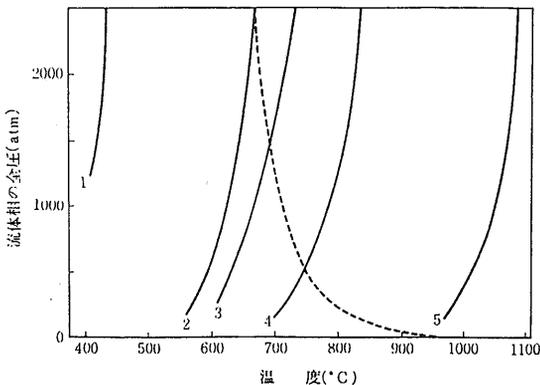
がある。雲母はフィロ珪酸塩で層状構造になっておりその単位層の積み重なり方によっていろいろなポリタイプが存在するがこの主題でないのではよく。

雲母は変成岩ばかりでなく火成岩 堆積岩中にも広くみだされる鉱物である。

さてこのような雲母はどのくらいの温度・圧力で分解するのであろうか。第14図にその様子をみよう。アンナイトの分解はその酸素の分圧によって大いに異なる。ヘマタイト-マグネタイト パンファーによる酸

第14図 いろいろな雲母の分解曲線

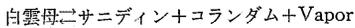
1. アンナイトニサニディン+ヘマタイト+マグネタイト+H₂O
2. ナトリウム雲母ニアルバイト+コランダム+H₂O
3. 白雲母ニサニディン+コランダム+H₂O
4. アンナイトニカルシライト+ナリユーサイト+鉄オリビン+マグネタイト+H₂O
5. 金雲母ニカルシライト+リユーサイト+フオルステライト+H₂O



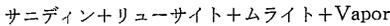
素分圧下でアンナイトが一番低温で分解し その温度はおおよそ420°C付近である。 温度に対してもっとも安定な雲母は金雲母で おおよそ 1000~1070°C 付近まで安定に存在することは興味のある事実である。 第14図には花崗岩が融解しはじめる曲線(……)もしめしてあるが P_{H2O}が高いときには 白雲母が単独で分解するか または石英と反応して分解する温度は 花崗岩質マグマの最低融点より高くなるので マグマから白雲母が直接結晶することも可能であるかもしれない。 さて個々の雲母についてその安定領域をみてみよう。

白雲母 K₂Al₄Si₆Al₂O₂₀(OH,F)₄

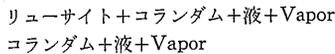
白雲母の合成に最初に成功したのは 1932年ノル(W. NOLL)であった。 その後ヨーダー (H. S. YODER) とオングスター (H. P. ENGSTER) によってその安定領域や合成物の多形の問題についてくわしい研究がなされた。 出発物質としては Anhydrous muscovite組成のガラスや 天然の岩石のなかから注意深く分離された白雲母を使用した。 その結果をまとめたのが 第15図である。 安定領域上限の温度・圧力曲線は 625°C 350kg/cm² 665°C 1050kg/cm² と 715°C 2100kg/cm² をとおる曲線となる。 これより高い温度では



に分解することがわかる。 さらに高温側の領域の安定関係は 1938年のゴランソン (R. W. GORANSON) の NaAlSi₃O₈-H₂O や KAlSi₃O₈-H₂O 系の実験結果や 熱力学的な計算によった曲線もあるが 低圧高温側では



高圧側では



に分解することがわかる。

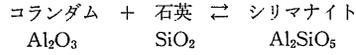
白雲母の分解や 白雲母が石英と反応する平衡曲線や分解は 変成作用を考える上で重要である。 そこでこの両者の反応の自由エネルギーの変化を考えてみよう。



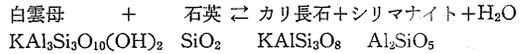
の反応における自由エネルギーは 1atm T°K で

$$\Delta G^\circ = 23.0 - 37.4 \times 10^{-3} T \text{ kcal}$$

となる。 もし石英が存在すれば コランダムは石英と反応して



となり この反応の自由エネルギーは -3kcal と仮定する。 石英の存在下では

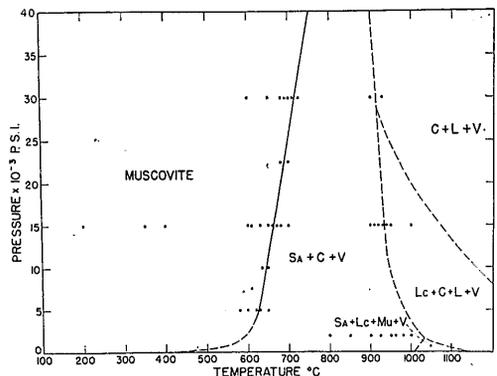


となりこの反応の自由エネルギーは

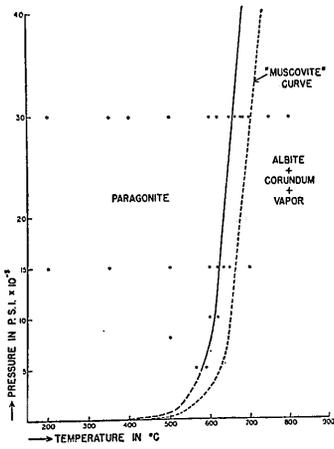
$$\Delta G^\circ = 20.0 - 37.4 \times 10^{-3} T$$

となる。 すなわち石英の存在する反応は -3kcal だけ小さい。 この関係を ΔG°・T ダイアグラムにしめす。 この両者の反応の自由エネルギーから 平衡曲線を計算してしめたのが 第16図の下図である。 これによると石英の共存する平衡曲線は はるかに低温側のところにあることがわかる。 しかしヨーダー (H. S. YODER) とオングスター (H. P. ENGSTER) の実験結果からでは石英の共存した場合でもたかだか 15°C だけ平衡曲線は低温側にずれるのみらしい。 しかし詳しいダイアグラムがないので もっと十分検討する必要があるのかもしれない。

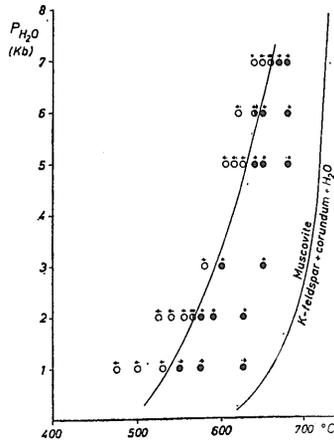
ところが1961年セグニットとケネデー (R. E. SEGNIIT and G. C. KENNEDY) は 白雲母-石英系の研究をおこない 第17 18図にみられるように ヨーダー等のデータと同じ結果をえている。 またさらに高圧下では



第15図 白雲母の安定関係
SA: サニディン C: コランダム Lc: リューサイト
Mu: ムライト L: 液



第20図
パラゴナイトのための
P-T 曲線



第21図
パラゴナイト分解曲
線

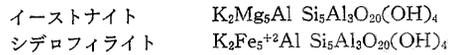
よったものである。これまでのデータよりもパラゴナイトの安定温度領域は 80~90°C 低温側にあることをしめた。

天然に産出する白雲母のなかには 少量の Na₂O がいつも含まれており 同じようにパラゴナイトのなかには K₂O がふくまれていることが 分析値からわかる。そこでオングスター (H. P. EUGSTER) とヨーダー (H. S. YODER) は この両者の固溶関係を 1955年に報告した。そのダイアグラムを第22図にしめた。彼等のデータによると おおよそ 2kb 665°C で 白雲母のなかに 24 mole パーセントのパラゴナイト molecule を含みえる。この値は Na₂O にして 2% になる。図からもわかるように Na-bearing の白雲母の分解温度はわずかに低くなる。パラゴナイトは 660°C で長石+コランダムになるように

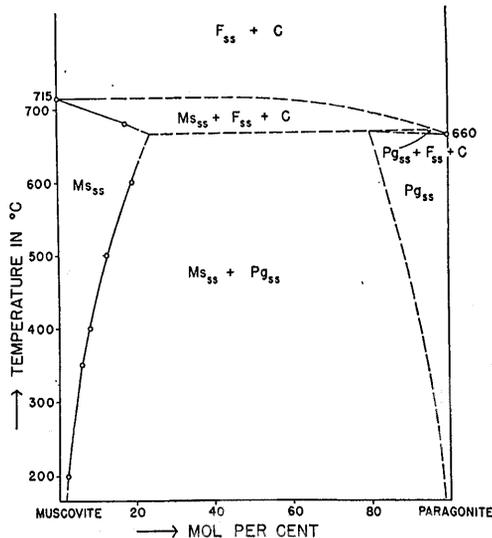
画かれているが 最近のチャテレー (N.D.CHATTERJEE) のデータによると 少し修正されなければならないであろう。

黒雲母族

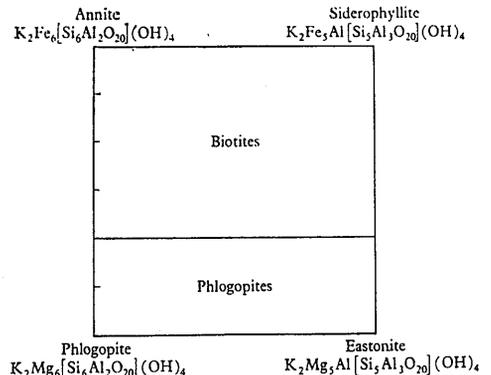
黒雲母のなかで配位数 6 の位置がすべて Mg によってみだされているものを 金雲母 $K_2Mg_5Si_6Al_2O_{20}(OH)_4$ とよぶ。いまこの Mg が Fe⁺² によっておきかえられると アンナイト $K_2Fe_5^{+2}Si_6Al_2O_{20}(OH)_4$ に (Mg, Fe⁺²) Si が Al Al 置換をおこなうと



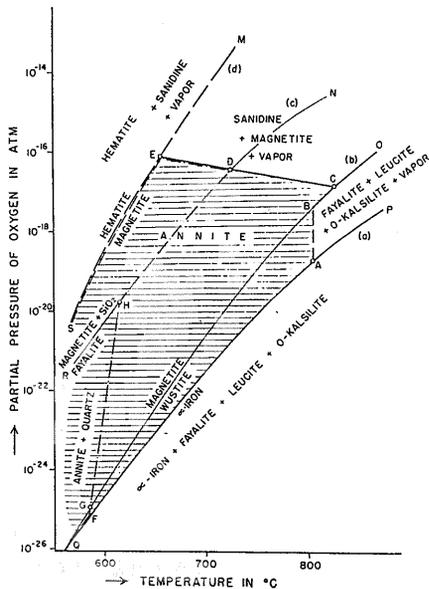
となる。これらの関係を第23図にしめておいた。黒雲母—金雲母系の合成は 古くからおこなわれ おもに F をふくんだものでは 1938年にグリゴリエフ (D. P. GRIGORIEV) や 1948年 ミッチェル—レービエ等 (A. MICHEL-



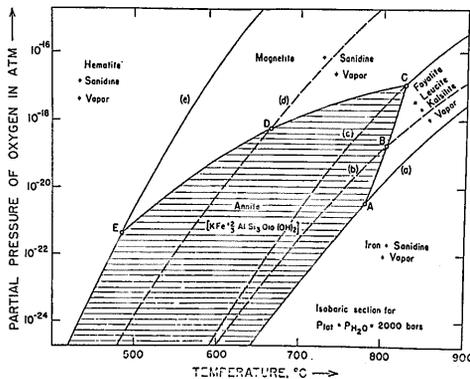
第22図 白雲母—パラゴナイト join の相平衡図



第23図 黒雲母—フログタイトの組成領域



第24図 アンナイトとアンナイト+石英の安定領域



第25図 アンナイトの安定域

ン(DARKEN)とガリー(GURRY)によるデータから計算された値をもちいている。鉄酸化物の平衡関係でいえば 第24図のなかで

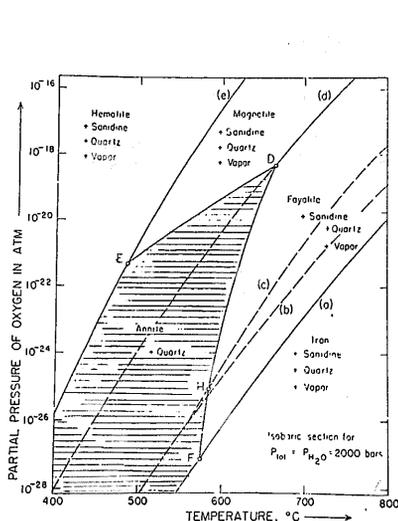
- 曲線 (a) $Fe + O_2 \rightleftharpoons FeO$
- (b) $3FeO + 1/2O_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4$
- (c) $3Fe_2SiO_4 + O_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + 3SiO_2$
- (d) $2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons 3Fe_2O_3$

となる。さてこの図は2000barsの圧力下におけるアンナイトとアンナイト+石英の安定領域を P_{O_2} -Tダイアグラムであらわしたものである。QABCDESでかまれた領域ではアンナイトが安定でありこれに石英が反応すると安定領域はきわめて小さく QGHRの範囲になることがしられた。安定限界の高温側はアンナイトで827°C(C点) アンナイト+石英で615°C(H点)である。この図からもわかるように 曲線(a)と(d)でしめ

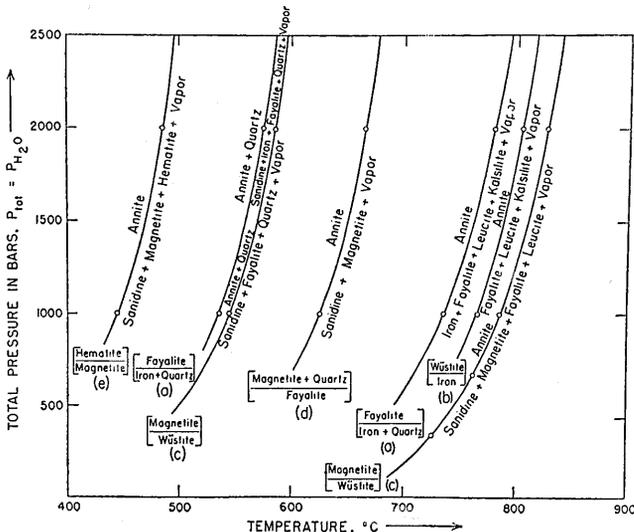
LÉVY, J. WYART and M. MICHEL-LÉVY) によっておこなわれた。この系の雲母の安定領域の系統的研究をおこなったのは 1955年オグスター(H. P. EUGSTER)によってである。彼は Fe^{+2} を含むアンナイトについていろいろな酸素分圧下で詳しい研究をおこなった。

アンナイト $K_2Fe_6^{+2}Si_6Al_2O_{20}(OH)_4$

さてアンナイトの安定領域についてのオグスター(H. P. EUGSTER)の研究をみてみよう。ここでもこの鉱物は Fe^{+2} をふくむので その安定領域は酸素の分圧によって大いに異なることは当然である。図のなかでもちいられている P_{O_2} -T 曲線はダーケ



第26図 アンナイト+石英の安定域



第27図 アンナイトとアンナイト+石英の $P_{total} = P_{H_2O}$ -T ダイアグラム

