

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)

⑨

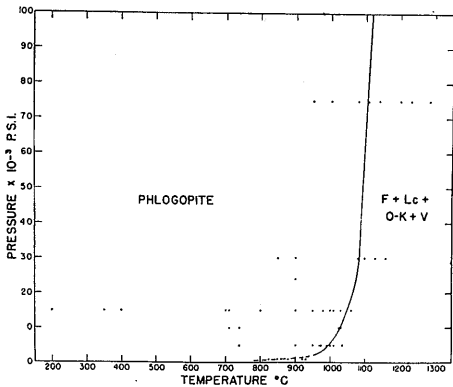
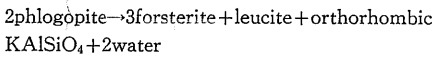
針谷 宥

ひきつづいて雲母族の鉱物のはなしをすすめよう。

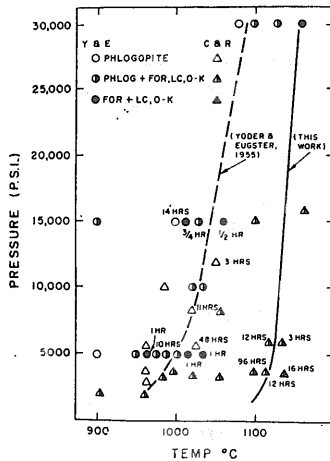
金雲母 $K_2Mg_6Si_6Al_2O_{20}(OH)_4$

金雲母の合成は 古くからおこなわれてきた。1934年 1944年にはグリゴリエフ (D. P. GRIGORIEV) 1943年に野田 杉山 1952年に ファルケンバーグとパイク (A. VAN VALKENBURG and R. G. PIKE) 1953年にアイトル等 (W. EITEL et al.) によって弗素を含む金雲母の合成がおこなわれた。1956年にはハッチ等 (R. A. HATCH, R. A. HUMPHREY and E. C. WORDEN) によって工業的に利用できるほどの大きな弗素金雲母の合成がなされた。このように工業的に利用できる大きな結晶を作る目的のほかに ロイ (R. ROY) やヨーダー (H. S. YODER) オグスター (H. P. EUGSTER) によって 純粋な金雲母の安定領域の検討がおこなわれた。現在まで多くのデータがあるが 古い順からダイヤグラムを見よう。

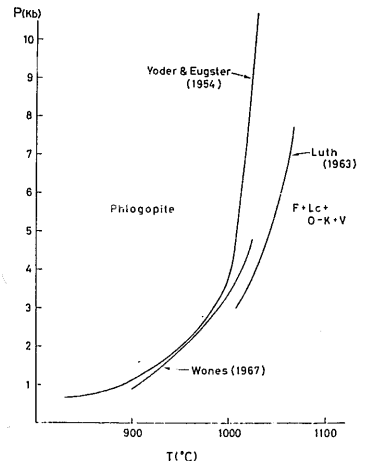
ヨーダー (H. S. YODER) とオグスター (H. P. EUGSTER) は 1954年に金雲母の合成とその安定領域をしめた。彼等は ペリクレス γ -アルミナと $K_2O \cdot 6SiO_2$ のガラスを出発物質とし 熱水条件で $900 \sim 950^\circ C$ 15,000 psi (psi と bar の間の関係は圧力の単位のところを参照のこと) で合成をおこなった。実験時間は5~24時間の間である。さてその安定領域は 第1図にしめされるとおりで 高温側では



第1図 合成金雲母の安定領域
F: フォルステライト Lc: リューサイト



第2図 金雲母の分解曲線



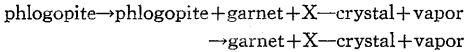
第4図 YODER & EUGSTER, LUTH と Wones による金雲母の分解曲線の比較

のように分解することがわかった。また天然の金雲母の分解反応は この図にしめされる温度・圧力では非常にゆっくりで 長時間の実験でも forsterite が観察されるだけである。そのゴロウレイ (M. S. CROWLEY) とロイ (R. ROY) はヨーダー等と異なったデータを1964年に発表した。すなわち第2図にみられるように その安定領域はおおよそ $100^\circ C$ 高温側にずれている。しかし確定的な安定曲線ではないようである。1967年にはウオンズ (D. R. WONES) によって低圧領域の再検討がなされ 分解曲線は 400bars で $1012 \pm 7^\circ C$ 100bars で $905 \pm 5^\circ C$ であることがたしかめられた。1963年のラス (W. C. LUTH) のデータと共に比較のため 第3図にしめておいた。W. C. LUTH は1967年に $KAlSi_4 - Mg_2SiO_4 - SiO_2 - H_2O$ 系の研究のなかで 金雲母の安定領域について再度ふれているが ここではふれないことにする。

もっと高圧下ではどうなるであろうか? というのは どうやら上部マントルで金雲母が安定に存在する可能性があるかもしれないということである。いろいろな推測からマントル中に相当量のKイオンが存在していることは確からしい。上部マントルのKイオンは 輝石 角閃石や雲母の構成元素の1つになっているであろう。しかし輝石の中の量はそう多いものではないので Kイオンは角閃石か雲母中に濃集していると考えなければならない。1964年オクスバー (E. R. OXBURGH) は 上部マントル中にKイオンを含む角閃石があるらしい事を

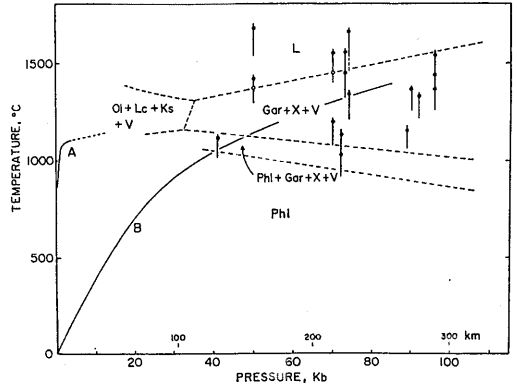
指摘した。しかし最近の高圧実験の結果からでは角閃石が安定に存在するのはせいぜい 20~30kb すなわち 100km 以上のところでは存在しないようである。そうなると K イオンをふくむ金雲母が目目されるようになる。事実金雲母は kimberlite や eclogite の中にふくまれているので 超高压下における安定性は非常に興味があるといわねばならない。

1966年マーコフ等(V. K. MARKOV, V. P. PETROV, I. S. DELITSIN and YU. N. RYABININ) によって天然の金雲母は 66kb 1,500°C でガーネットと X 鉱物に分解することがたしかめられた。すなわち相当の高圧まで安定に存在するというのである。1967年久城等(久城 庄野 秋本) によってその安定領域が検討され 第4図にしめすようなダイアグラムが提出された。この条件はあくまで $P_{H_2O} \cong P_{total}$ としてのダイアグラムである。すなわち相当に高圧まで安定であることがよみとれるであろう。



の境界線が負の傾斜をもっている事に注意してほしい。B 曲線は大陸地域における地下増温率をしめすもので金雲母の分解曲線とはおおよそ 50kb で交わる。このことは金雲母は地下150km までは安定に存在できることを意味するであろう。1970年ヨルダー(H. S. YODER) は 金雲母-H₂O-CO₂ 系の圧力 10kb 下の図を発表しているので 第5図と第6図にしめしておいた。これについては詳しくふれないことにする。

造岩鉱物のおもなものについて その端成分の高圧下における安定領域をながめてきた。ほかにも重要な鉱物がいろいろあるが もう2つ3つストレス鉱物(stress mineral) と名づけられているものについて説明しよう。

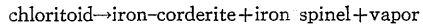


第4図 金雲母の超高压下における安定領域
 $P_{H_2O} = P_{total}$ Gar: ザクロ石 Ol: オリビン Lc: リューサイト Ks: カルシライト X: 不明鉱物 V: Vapor

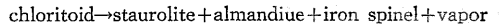
1) クロリトイド族 (Fe^{+2}, Mg, Mn^{+2}) $Al_2SiO_5(OH)_2$

この鉱物は結晶片岩中にしやすい鉱物であるため ハーカー(A. HARKER 1918年 1932年) は ストレス鉱物であることを指摘した。この鉱物族のうち Fe^{+2} の多いものを普通クロリトイド(chloritoid) といひ Mn^{+2} の多いものをオットレ石(ottrelite) とよぶ 後者は非常にまれな鉱物ではあるが。1957年ハルファーダール(L. B. HALFERDAHL) によれば クロリトイドは おおよそ 700°C 付近まで安定であり

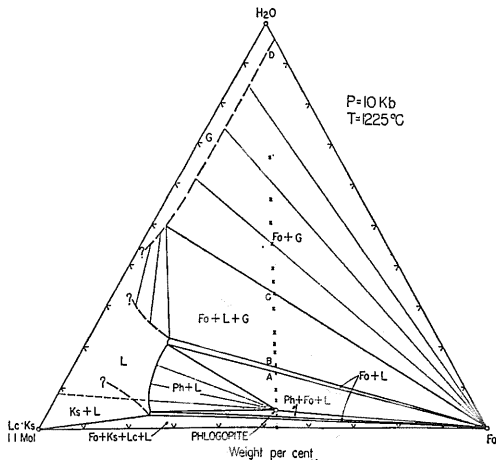
低圧側では



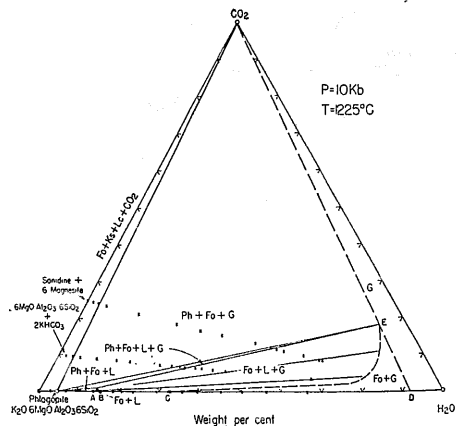
高圧側では



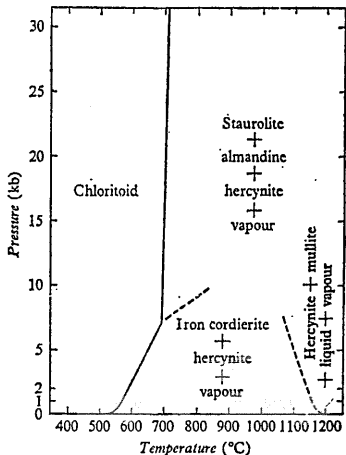
に分解する。この後者の分解曲線は (第7図) 温度に関係なく 図にみられるようにクロリトイドは低圧か



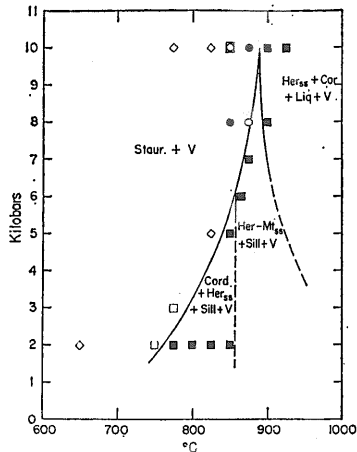
第5図 金雲母-H₂O join



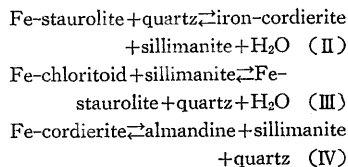
第6図 $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O - H_2O - CO_2$ 系



第7図 クロリトイドの分解曲線



第8図 鉄十字石の安定限界



でしめされ それぞれの反応の平衡曲線は 第9図(I) (II) (III) (IV) にみられるとおりである。 これらをまとめて図にしめたのが第10図であり 点線は平衡関係から推論された曲線である。

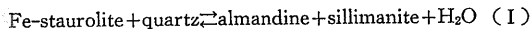
Mg-十字石の合成とその安定領域の研究は シュライヤー(W. SCHREYER)によって 1968年におこなわれた。

ら高圧まで広い圧力範囲で安定であることがわかる。

m) 十字石 (stauroite) $\text{Fe}_4^{+2}\text{Al}_8\text{O}_{46}(\text{OH})_2$

十字石もストレス鉱物といわれ 広域変成地域で中くらの変成温度で Al や Fe の多い岩石にみられるのが普通である。最初に十字石を合成したのはコーズ (L. COES 1955年) とハルフェダール (L. B. HALFERDAHL 1956年) である。1967年リチャードソン (S. W. RICHARDSON) は 熱水合成装置によってその安定領域を検討した。この鉱物は Fe^{+2} を含むので その安定領域も酸素分圧によって異なる。彼は石英-ファイアライト-マグネタイトバッファーを用いて 第8図にしめすように その安定域を決定した。翌年彼は Fe-十字石と石英の共生の安定領域を同じ f_{O_2} 下でおこなった。

その反応は

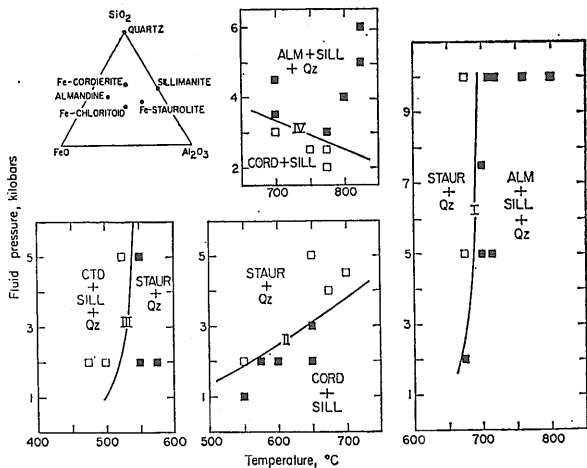


第11図で低温側の共生は 藍晶石+緑泥石+コランダム フィールドであり また高温・高圧側では パイロープ+藍晶石+コランダムで 高温・低圧側で藍晶石+グドライト+コランダムと藍晶石+タルク+コランダムになる。またサフィリンの表われることもある。

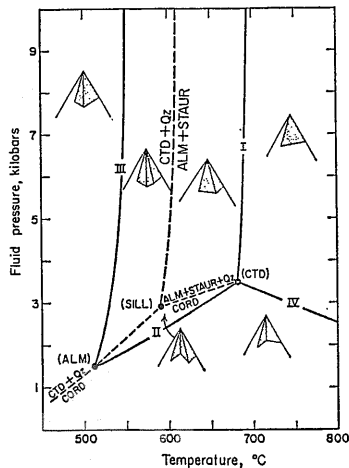
クロリトイドや十字石のもっとも生成しやすい岩石はやや Fe の多い泥質起源の変成岩であろう。変成温度が低いときはクロリトイドが 高いときには十字石を生じ さらに高温になると 十字石は石英と反応して Almandine や Sillimanite あるいは Kyamite を生ずるようになる。

n) 堇青石 (cordierite) $(\text{MgFe}^{+2})_2\text{Al}_3\text{Si}_6\text{AlO}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

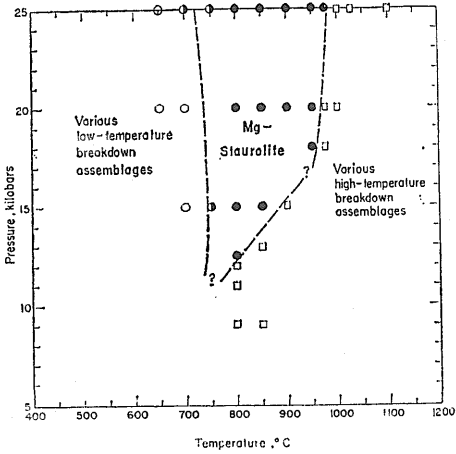
ハーカー (R. I. HARKER) はクロリトイドや十字石をストレス鉱物とよんだが 一方堇青石 紅柱石や斜方輝石などを アンチストレス鉱物 (anti-stress mineral) とよび 熱変成岩に出現しやすい鉱物であるとした。



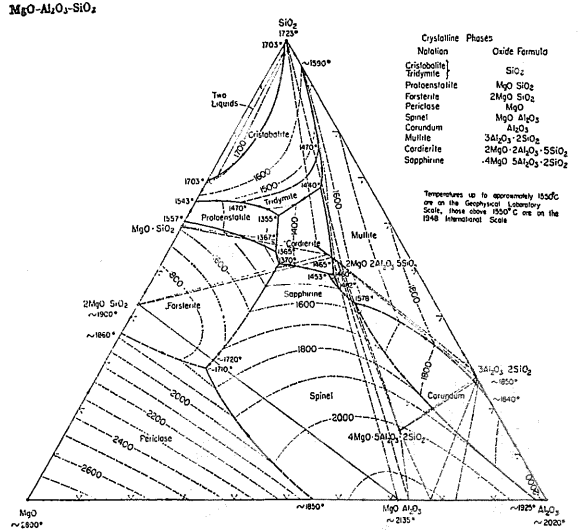
第9図 十字石 + 石英の平衡図



第10図 石英の共存するときのクロリトイド 十字石 堇青石の安定域



第11図 マグネシウム 十字石の安定域



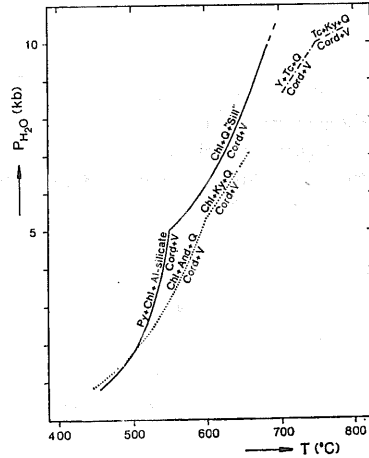
第12図 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系相図

さて堇青石は1気圧のもとでも合成できるので 古くから多くの研究者によっておこなわれてきた。1918年ランキン(G. A. RANKIN)とマーウィン(H. E. MERWIN)は MgO-Al₂O₃-SiO₂の3成分系の研究のなかで 堇青石が安定に存在するフィールドを見出し その後多くの研究者によって1気圧下での研究がおこなわれたが 第12図にオズボーン(E. F. OSBORN)とムアン(A. MUAN)による図をしめしておいた(1960年)。

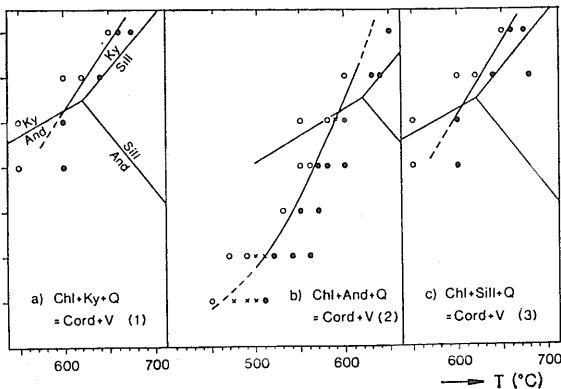
堇青石には数種の同質異像相が存在するようで 高温で合成される α-cordierite をインド石(indialite)とよび 1954年に都城・飯山によって名づけられた。一方 低温型のものを β-cordierite とよんでおり このほか不安定相として μ-cordierite が知られている。堇青石-インド石の間の転移は 1952年ヨルダー(H. S. YODER)によれば 1,000bars で830°C 1958年飯山によれば 200 bars で 600°C であるといわれている。

熱水条件下で Mg-堇青石を最初に系統的に研究したのは 1952年ヨルダー(H. S. YODER)によってである。そのご1955年ロイ等(D. ROY and R. ROY)によって検

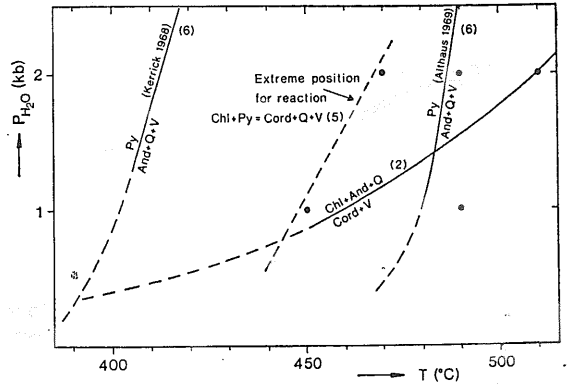
討されたが同じ結果をえている。1,300°C 10kb という 高压下までは シュライヤー(W. SCHREYER)とヨルダー(H. S. YODER)によって1964年に組成ガラスや合成堇青石を出発物質として検討された。1968年再度シ



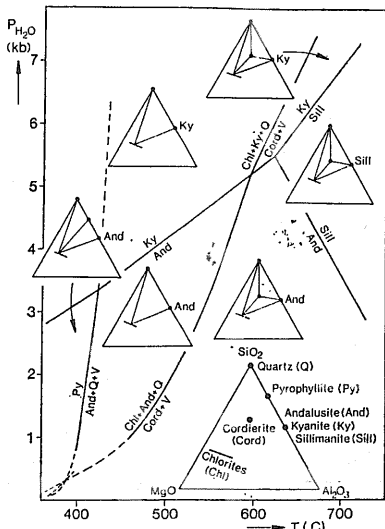
第13図 Mg-堇青石の低温側安定限界



第14図 chlorite + Alsilicate + quartz = cordierite + vapor

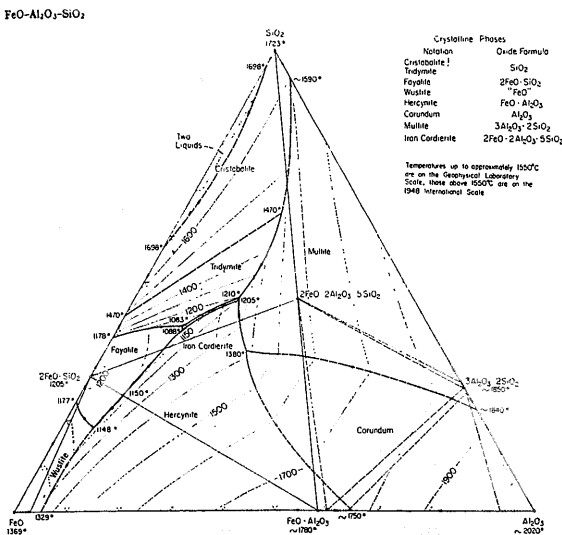


第15図 chlorite + pyrophanite = cordierite + quartz + vapor



第16図
MgO-Al₂O₃-
SiO₂-H₂O 系の
P-T 図

第17図
FeO-Al₂O₃-
-SiO₂ 相図



ユライヤー (W. SCHREYER) によって研究されたが それらの結果をまとめて第13図にしめす。

1970年ジファート (F. SEIFERT) とシュライヤー (W. SCHREYER) によって 1~7kb H₂O 圧力下でふたたび安定領域の研究がなされた。それはそれぞれ次のような反応をふくむものである。

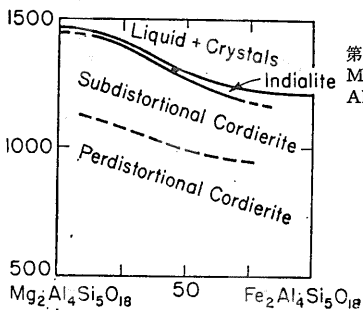
- chlorite + kyanite + quartz = cordierite + vapor (1)
- chlorite + andalusite + quartz = cordierite + vapor (2)
- chlorite + sillimanite + quartz = cordierite + vapor (3)
- pyrophyllite + chlorite + andalusite = cordierite + vapor (4)
- pyrophyllite + chlorite = cordierite + quartz + vapor (5)

である。たとえば (1)~(3)の平衡曲線は 第14図にみられるようになる。この図には比較のため藍晶石—紅柱石—珪線石の平衡曲線が画かれている。(2)と(5)の反応曲線は また第15図のようにしめされる。これらの反応をまとめ それぞれの温度 圧力領域における共生関係を第16図にしめす。

Fe²⁺を含む end member を iron-cordierite とよぶ。この鉱物も 1 気圧で合成できるが 当然Fe²⁺の安定な酸素分圧下でなければならない。1952年シャイラー (J. F. SCHAIRER) と八木健三は FeO-Al₂O₃-SiO₂の系の研究をおこない 第17図にしめすようなダイアグラムを提出した。このダイアグラムのなかに わずかに鉄堇青石の安定領域がみられるであろう。また1957年都城は Mg₂Al₄Si₅O₁₈-Fe₂Al₄Si₅O₁₈系の研究から cordierite と indialite の安定関係を第18図にみられるようにしめた。

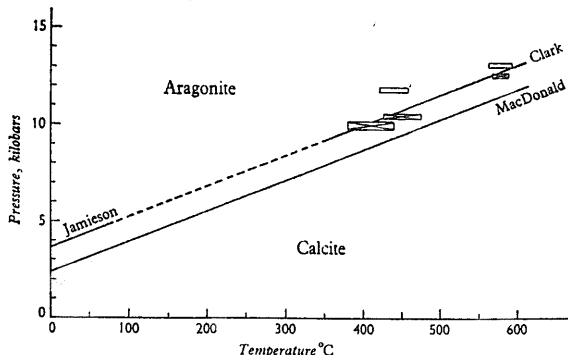
さて堇青石は 接触変成作用や 比較的低い広域変成作用をうけた泥質岩のなかにきわめて広くみられる鉱物である。また花崗岩やペグマタイトにみられることもある。

○方解石 (calcite)—アラゴナイト (aragonite) 転移 CaCO₃ には少なくとも5つの同質異像形相があるらしいが 天然にふつうみられるのは 方解石とアラゴナイトである。また1気圧では方解石の方が安定である。



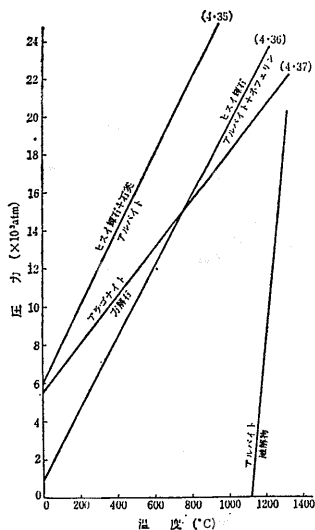
第18図
Mg₂Al₄Si₅O₁₈-Fe₂
Al₄Si₅O₁₈ 系

第19図
Calcite-aragoniteの
高圧転移



さて方解石やアラゴナイトの合成は 古くからいろいろの研究者によって多くの仕事があるが ここでは温度・圧力に対する両者の安定関係を考えてみる。この両者の平衡曲線を初めて実験的に決定したのは 1956年マクドナルド (G. J. F. MacDONALD) によってである。そのご1957年にはクラーク (S. P. CLARK) 1953年と1957年にジェミーソン (J. C. JAMIESON) によっておこなわれた。それらの結果を 第19図に示すが アラゴナイトは高压のところに安定領域をもっていることがわかる。さらに1959年には 800°C 16kbの条件下でゴールドスミス (J. R. GOLDSMITH) によって転移の関係がしらべられ さらに最近では シモンズ (G. SIMMONS) とベル (P. BELL) によってさらに詳細に検討された。第20図には他の固相ばかりの間の反応とともに比較をした図をかかべておいた。方解石は1kb 1,310°Cで分解熔融し CaO-CO₂ 系の液相と蒸気相を生ずる。H₂O が存在するときは1kb 740°Cで融解しはじめ 温度が上昇すると液相の割合がます。方解石のほかにくらかの石英をふくむ石灰岩が 高温の広域変成作用や 花崗岩の接触変成作用をうけると珪灰石を生じ もっと高い温度に達すると スパー石 (Spurrite) (Ca₂SiO₄)₂CaCO₃ やラン石 (Iarnite) Ca₂SiO₄などを生ずることがある。その平衡図についてはまえにのべた。

ながながと造岩鉱物のおもなるものについて その高压下での相平衡図をながめてきた。紹介したダイアグラムの他にも 多くのデータが近年は特に多くなってきているが それらについて詳細にのべることはさしひかえ 後説の地球科学の最近の知識でまた少しふれてみたい。そこで最後に少々沸石のグループの話をすすめてこの項を終わりにする。



第20図 固相のみの反応の P-T 図

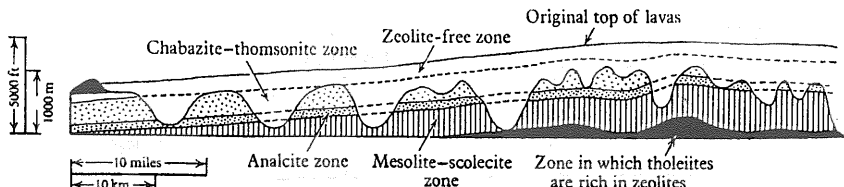
沸石
低温 低圧の領域で
いろいろな沸石が天然に
しられている。
1950年 クームス (D. S. COOMBS) は
ニュージーランドの

三疊紀堆積物を研究しているうち そのなかに広域的なスケールで 沸石が生じていることを発見した。しかも地下深く温度 圧力の上昇につれて 沸石やそのほかの鉱物の種類が規則正しく変化していることがわかった。この沸石類はある程度化学平衡の状態をあらわすもので 1つの鉱物相とみることができる。1959年クームス (D. S. COOMBS) はこれを zeolite facies という名でよんだ。一方 1960年ウェルカー (G. P. L. WALKER) はアイスランドの第三紀熔岩中に分布する amygdale mineral の性質をしらべ これらのなかの沸石が第21図に示すように帯状分布をしていることがしられた。このように低温 低圧相として 沸石は最近急に注目をあびて来た鉱物である。

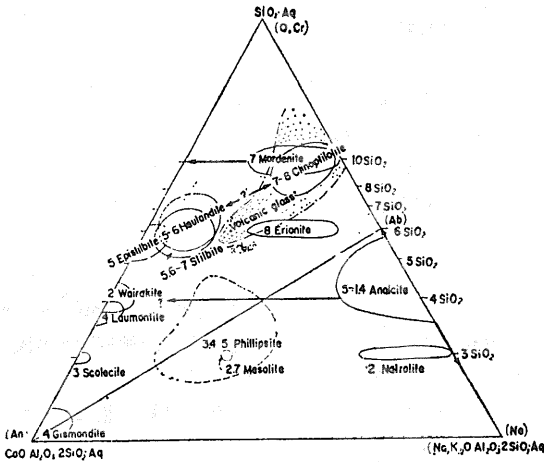
さて沸石にはどんな鉱物があるであろうか

Natrolite	Na ₂ [Al ₂ Si ₃ O ₁₀]·2H ₂ O
Mesolite	Na ₂ Ca ₂ [Al ₂ Si ₃ O ₁₀] ₃ ·8H ₂ O
Scolecite	Ca[Al ₂ Si ₃ O ₁₀]·3H ₂ O
Thomsonite	NaCa ₂ [(Al, Si) ₅ O ₁₀] ₂ ·6H ₂ O
Gonnardite	Na ₂ Ca[(Al, Si) ₆ O ₁₀] ₂ ·6H ₂ O
Edingtonite	Ba[Al ₂ Si ₃ O ₁₀]·4H ₂ O
Heulandite	(Ca, Na ₂)[Al ₂ Si ₇ O ₁₈]·6H ₂ O
Stilbite	(Ca, Na ₂ , K ₂)[Al ₂ Si ₇ O ₁₈]·7H ₂ O
Epistilbite	Ca[Al ₂ Si ₆ O ₁₆]·5H ₂ O
Dachiardite	(Ca, K ₂ , Na ₂) ₃ [Al ₃ Si ₁₈ O ₄₅]·14H ₂ O
Ferrierite	(Na, K) ₄ Mg ₂ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂](OH) ₂ ·18H ₂ O
Phillipsite	(¹ / ₂ Ca, Na, K) ₃ [Al ₃ Si ₆ O ₁₆]·6H ₂ O
Harmotome	Ba[Al ₂ Si ₆ O ₁₆]·6H ₂ O
Chabazite	Ca[Al ₂ Si ₄ O ₁₂]·6H ₂ O
Gmelinite	(Na ₂ , Ca)[Al ₂ Si ₄ O ₁₂]·6H ₂ O
Levyne	Ca[Al ₂ Si ₄ O ₁₂]·6H ₂ O
Erionite	(Na ₂ , K ₂ , Ca, Mg) _{4.5} [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]·27H ₂ O
Faujasite	(Na ₂ , Ca) _{1.75} [Al _{3.5} Si _{8.5} O ₂₄]·16H ₂ O
Laumontite	Ca[Al ₂ Si ₄ O ₁₂]·4H ₂ O
Mordenite	(Na ₂ , K ₂ Ca)[Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄]·7H ₂ O
Gismondine	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]·4H ₂ O
Ashcroftine	KNaCa[Al ₁ Si ₅ O ₁₈]·8H ₂ O

というように多くの化合物がしられている。 Na-Ca



第21図 東部アイスランドにおける第三紀熔岩中の沸石の分布

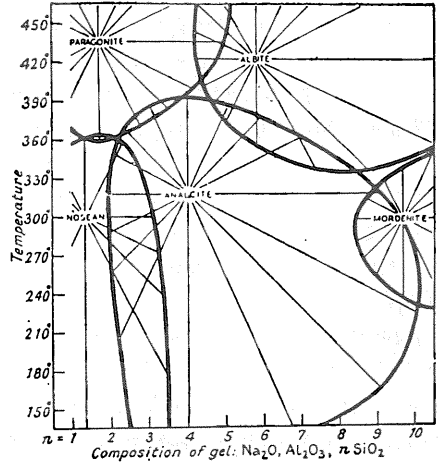


第22図 Na-Ca 沸石の化学組成

沸石の化学組成を第22図にしめしておいた。

沸石の合成はかなり古くから多くの研究者によっておこなわれてきた。1930年代までにすでに方沸石(100~550°C) 菱沸石(150~200°C) ソーダ沸石(100~600°C) 灰沸石(220°C以下) 東沸石(450°C) 輝沸石(200°C)などが合成され、なかでも方沸石についてはとくに多くの研究がおこなわれている。これらの多くのデータを詳しくのべる紙数もないので、その2, 3についてふれておく。

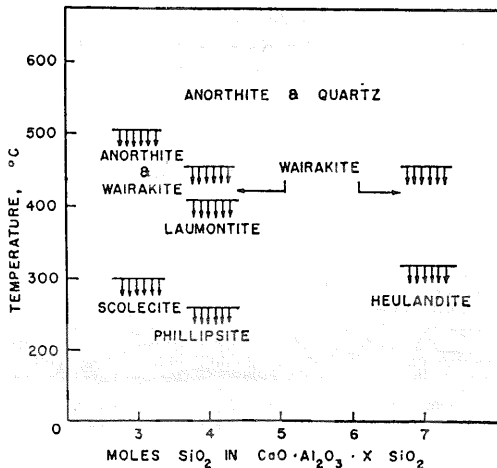
ベエラー等(R. M. BARRERら)がおこなった一連の研究(1952年)は、それまでに沸石類およびそれに関係ある鉱物の相の関係が明らかになり、大きな意義をもったものである。第23図にしめすように150~450°Cの範囲で、沸石の生成は溶液がアルカリ性(pH=7~12)であるときに限られ、酸性では粘土鉱物が安定となり、また温度が350°C以上になると無水の珪酸塩が形成されることをあきらかにした。また1960年小泉とロイ(R. Roy)



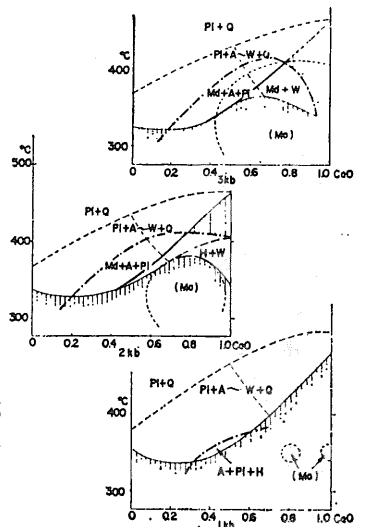
第23図 Sodium aluminosilicate hydrate の安定関係

はCa-沸石の1,000atm下における温度-組成ダイアグラムを発表し、450°C以上では灰長石が安定であることをしめた。沸石の生成にはH₂Oの圧力はもちろんCO₂の圧力も大きな影響をおよぼしている。CO₂の圧力が高くなるとCaをふくむ沸石は分解して方解石を生ずる傾向がある。

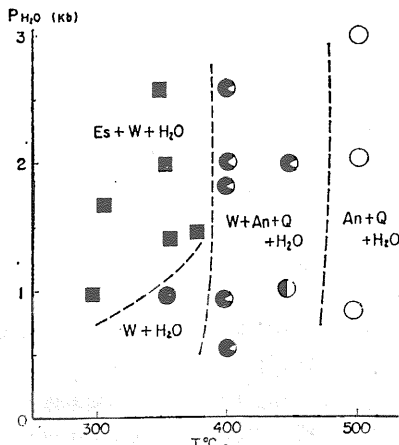
1964年中島はNa-Ca沸石の合成をおこない、その生成条件を検討した。第25図には1kb, 2kb, 3kbにおける(1-n)Na₂O·nCaO·Al₂O₃·7SiO₂-H₂O系-温度ダイアグラムをしめしてあるが、輝沸石は中圧-低温部に、モルデン沸石は高圧-中温部に限って生成される。第26図はCaO·Al₂O₃·4SiO₂-H₂O系の圧力-温度図であるが、高シリカ沸石に属するEpistilbiteが、高圧-低温部に限って安定領域をもち、これよりSiO₂と水にとぼしいWairakiteは広い温度-圧力条件下で安定で、単一相



第24図 Ca-沸石の安定域(P-T図) 圧力 1,000atm

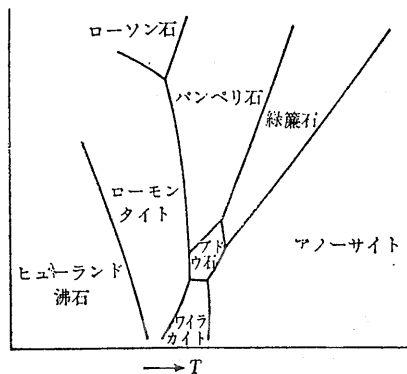


第25図 (1-n)Na₂O·nCaO·Al₂O₃·7SiO₂-H₂O系の等圧断面



第26図
CaAl₂Si₄O₁₂-H₂O 系

第27図
Ca-Al硅酸塩の安定関係
の推定



としては 1kb 以下300~380°Cの温度でのみ生成されることがわかった。ヒューランド沸石 ローモンタイト バンペリ石 ブドウ石 緑簾石などは Ca Al Si をおもな陽イオンとする含水硅酸塩鉱物で これらの鉱物の安定関係は 1960年クームス (D. S. COOMBS) によって第27図のようにしめされた。ヒューランド沸石→ローモンタイト→バンペリ石→ブドウ石→緑簾石の順に H₂Oが減少し 大たいにおいて温度の上昇にともなって生ずる順序をあらわしているものである。

さてながながと鉱物の高圧下における平衡関係につい

てながめてきた。地球を構造する岩石はもちろん多成分系として考えられなければならないので いままでのべてきた鉱物の平衡関係がどれだけ地球科学の知識の進歩に寄与しているかは もっと深く立入ってみなければならぬ。最近の高圧研究も多成分系のそれとすすんでいくことは確かである。つぎに現在までの高圧実験のデータがどれだけ最近の地殻内部の知識の解明に寄与しつつあるかをみていきたい。これには当然多成分系の相平衡についてもふれて行かなければならぬであろう。(筆者は北海道大学理学部地質学鉱物学教室)

(33頁からつづく)

25) MURAOUR, P. et al. (1969): Résultats d'une campagne de sismique réflexion "Flexotir" dans la région comprise entre la pente continentale et le "Dôme Gascogne" (Golfe de Gascogne). Travaux, Labor. Géophysique Appliquée a l'Océanographie, Facult. Sc. Uni.v. Montpellier, Fasc. 1.

サンプリング船

26) I.F.P. (1970): Terebel.

物探機器関係

27) GRAU, G. (1969): Sources sismiques pour L'océanographie. I.F.P. Réf. 69. 043.
28) C.G.G.: Oceanography using Geophysical Methods.
29) CHOLET, L. et al. (1969): Étude du Fond de la Mer a l'Aide d'un Sonar Lateral. I.F.P. Division Géophysique, Réf. 17--410.

オプティカル・フィルター

30) CHEVALLIER, R. et al. (1970): Application of Optical Filtering to the Study of Aerial Photographs. Photogrammetria, 26.

海底掘削機器関係

31) I.F.P.: Techniques for offshore Petroleum Prospection

Drilling and Production.

32) I.F.P. (1969): Flexible hoses and pipes.
33) C.O.M.E.X.: Underwater Drilling Equipment "COM-EQUIP".

ポンツーン

34) OTTMANN, F. et al. (1968): Une nouvelle plate-forme semi-submersible pour l'étude géologique et géotechnique des vasières littorales. Bull. Liaison Labor. Routiers P. et Ch., no. 31, Ref. 508.

堆積物処理関係

35) OTTMANN, F. et al. (1970): Realisation et utilisation d'un banc de gammadensimétrie des carottes au laboratoire de geologie marine de Nantes. Cahiers Oceanographiques, XXII, 8.
36) OTTMANN, F. & A. Bouge, A. (1970): Radiographie des carottes de sondage. Utilisation et interprétation dans le domaine des travaux publics. Bull Liaison Labor. Routiers P. et CH. no. 44.
37) C.F.S.A.: "Coulter Counter Model A". Coultronics France S. A.

英国関係

38) 井上英二(1970): 英仏両国における海洋地質調査研究活動の現状 その1 地質ニュース No. 203.