

# 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)

⑥

針谷 宥

造岩鉱物のおもなものの 高圧における相平衡図をながめてきた。あるいは筆者の知識の浅さのゆえにとりのこしたデータがあるかも知れない。とくに各鉱物の端成分に他の元素がわずかに加わったために異なった平衡図をあたえるようなものについてはあとであらためて多成分系のところでまとめるつもりである。また地球の深部の鉱物組成をみるときに またふれなければならないであろう。さていよいよ造岩鉱物のなかでもっとも重要で もっとも興味深く またそれゆえに一層むずかしい問題をふくんでいる輝石について考えていくことにする。

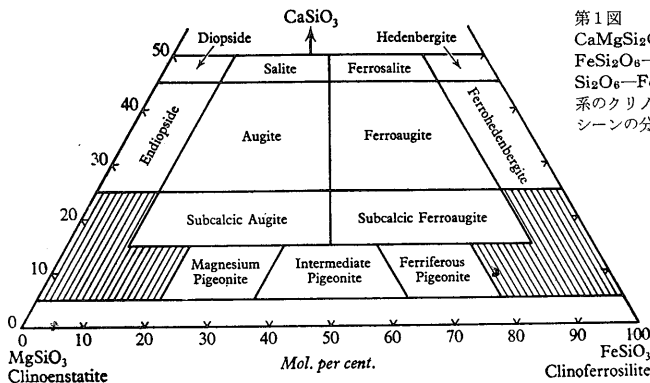
## 1) 輝石

ふつう天然に見出される輝石のうち その大部分は  $\text{CaSiO}_3$  と  $\text{MgSiO}_3$  と  $\text{FeSiO}_3$  という3つの成分の固溶体として考えることができる。しかし分子比では  $\text{CaSiO}_3 < \text{MgSiO}_3 + \text{FeSiO}_3$  の範囲のものだけが存在するので 第1図のように正三角形の頂点にそれぞれの端成分をとると 図にみられるように分類される(ポルデルバート A. POLDERVAART とヘス H. H. HESS による 1951)。この3成分系に属する輝石には 単斜晶系のものと斜方晶系のものがあるが 図は単斜晶系のものについての分類と命名である。さてこの中で  $\text{CaSiO}_3$  の化学組成をもつケイカイ石は  $\text{Si-O}$  四面体がおのおのの2つの角を共有して連なり 長い鎖をつくっている点では輝石と同じイノ珪酸塩であるが 鎖の形が輝石とちがっているので ふつう輝石のなかにはいれない。しかしここではこの中にふくめて輝石の中の端成分の相平

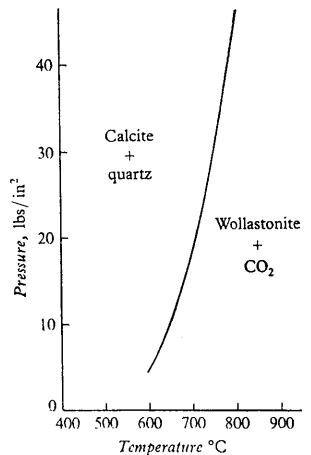
衡を考えてみよう。

## ケイカイ石 $\text{CaSiO}_3$

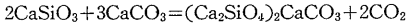
$\text{CaSiO}_3$  の化学組成をもつものに 3つの同質多形相がある。普通に天然に産出するものは 三斜晶系のケイカイ石で もう1つは単斜晶系のパラケイカイ石である。また高温で安定な三斜晶系をしめすものをギケイカイ石とよぶ。ケイカイ石とパラケイカイ石との間の安定関係は不明であるが ケイカイ石 ( $\beta$   $\text{CaSiO}_3$ ) は1気圧下  $1125^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  でギケイカイ石 ( $\alpha$   $\text{CaSiO}_3$ ) にかわることがオズボーンとシャイラーによってしられた(1941年)。石灰岩が変成作用をうけると方解石と石英が反応して  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$  炭酸ガスを放出しながら ケイカイ石が生成される。この反応の P-T 曲線はゴールドシュミット (V. M. GOLDSCHMIDT) によって1912年に予想され 1950年と1956年には ダニエルソン (A. DANIELSSON) やイリス (A. J. ELLIS) とファイフ (W. S. FYFE) によって 熱力学的計算によって決定された。ケイカイ石は 1atm 高温で簡単に合成できるが 上式の反応による  $\text{Pco}_2$ -T 曲線を最初に実験的に決定したのは 1956年ハーカー (R. I. HARKER) とタートル (O. F. TUTTLE) によってである。その平衡図を第2図にしめた。もっと温度が上昇するか  $\text{CO}_2$  がにげやすい条件下では ケイカイ石と方解石が反応して



第1図  
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 系のクリノパイロキシーンの分類



第2図  
 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ の反応における  $\text{Pco}_2$ -T 図



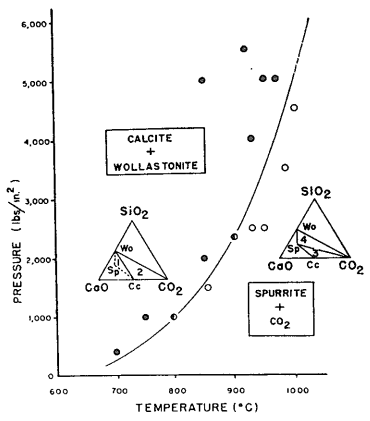
安定でないことがわかるであろう。

スパー石ができる。(第3図)

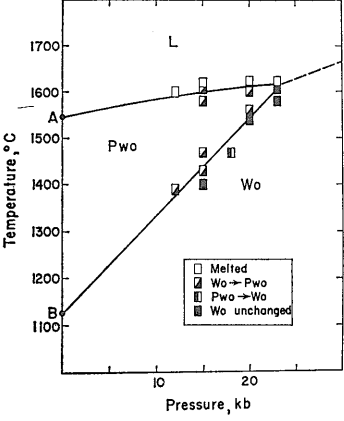
さてケイカ石とギケイカ石の関係はまえにのべたが この反応は非常にゆっくりで 1atm 下では 4 週間もの実験をおこなわなければならなかった。しかし高压下ではこの反応は急速におこり 15kb で 1470℃では 7 分 20kb 1600℃では 6 分で完全に反応は進行する。このことは 1964 年久城によってたしかめられ P—T 図は第 4 図にみられるように決定された。転移曲線は  $T = 1125 + 21P$  (T:℃ P:kb) で与えられ 1kb について 21℃上昇することがたしかめられた。融解曲線は 1kb について 3°上昇し 23kb 1610℃以上の温度圧力ではケイカ石がそのまま融解することがわかる。ギケイカ石は 23kb 以上の圧力では どのような温度でも

フェロシーライト  $FeSiO_3$

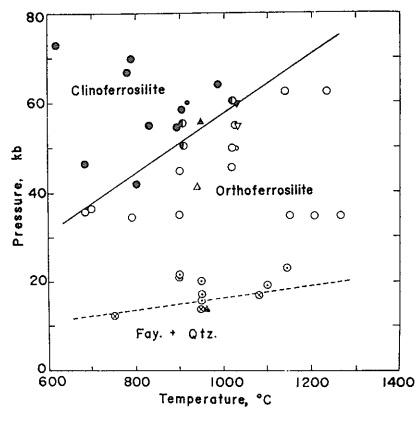
$FeSiO_3$  の端成分をフェロシーライトというが 天然にはまったく純粋な端成分として産出することはほとんど知られていない。また 1964 年以前まではその合成も成功せず  $FeO-SiO_2$  系の相図では ファイヤライト (鉄橄欖石) のみが安定に存在することが知られていた。1964 年日本と米国で独立に高压下でフェロシーライトの合成に成功した。日本では秋本 藤沢 桂によっておこなわれ また米国ではリンズレー (D. H. LINDSLEY) デービス (B. T. C. DAVIS) とマックグレゴア (I. D. MACGREGOR) によって成功した。1965 年には それぞれの研究者からフェロシーライト組成の安定領域を検討した結果が発表された。この 2 つのダイアグラムを



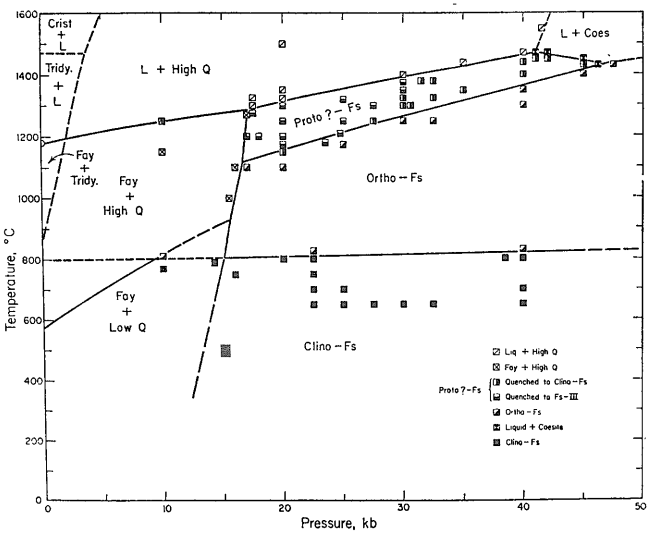
第 3 図  $3CaCO_3 + 2CaSiO_3 = 2Ca_2SiO_4 + CaCO_3 + CO_2$  の反応の  $P_{CO_2}$ -T 図



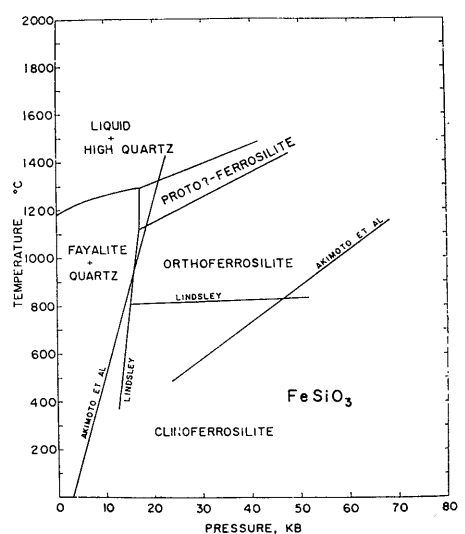
第 4 図 高压下におけるケイカ石とギケイカ石の安定関係



第 5 図 秋本らによるフェロシーライトの安定領域



第 6 図 リンズレーらによる  $FeSiO_3$  の相平衡図



第 7 図  $FeSiO_3$  の安定関係 秋本らとリンズレーらのデータを比較した P—T 図

第 1 表 MgSiO<sub>3</sub> の 相 転 移

Allen et al (1906, 1909)	Brown, Schairer (1935)	Haraldson (1930)	Thilo, Rogge (1939)	Foster- (1951)	Atlas (1952)	Brown, Smith (1963)	Sclar (1964)
$\alpha$ -MgSiO <sub>3</sub> ↑ 1365°C Clino-enstatite Ortho-enstatite	Clino-enstatite ↔ 1140°C ↔ Ortho-enstatite	Proto-enstatite ↑ 1300~1400°C Clino-enstatite Ortho-enstatite	Clino-enstatite ↔ 1270°C ↔ Meso-enstatite ↓ 900°C ↓ Ortho-enstatite	Proto-enstatite ↔ <700°C ↔ Clino-enstatite ↔ 1260°C ↔ Ortho-enstatite	Proto-enstatite ↔ 985°C ↔ Clino-enstatite ↔ 985°C ↔ Ortho-enstatite	Clino-enstatite ↔ Proto-enstatite ↔ 1000~1400°C ↔ Clino-enstatite ↔ 1000°C ↔ Ortho-enstatite ↔ 1000~1100°C 以上 ↔ Ortho-enstatite	Proto-enstatite ↔ 980°C ↔ Ortho-enstatite ↔ 538°C ↔ Clino-enstatite

第 5 図と第 6 図にしめしておいた。両者のデータではこまかい点ではちがいがみられるが おおよそ 800°C 15kb 以上の温度 圧力で安定であり 低圧側では Fe-オリビンと石英の集合に分解する両者の圧力温度軸のとり方がちがうので 第 7 図をみて両者を比較してほしい。

clinoferrosilite と orthoferrosilite 間の安定曲線は両者でだいぶちがいがみられる。clino 型と ortho 型の問題はあとでまた十分考えてみることにしよう。ここでも高压合成研究の重要性が十分に理解されたことであろう。さて今までもっとも研究がすすんでいて輝石の中でもっとも重要な分子である MgSiO<sub>3</sub> エンスタタイトについて考えてみることにする。

エンスタタイト MgSiO<sub>3</sub>

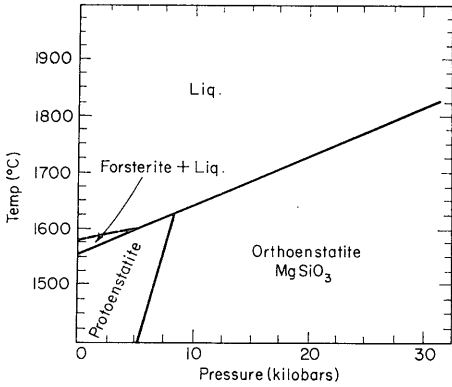
MgSiO<sub>3</sub> の組成で天然に普遍的に産出するものは 斜方晶系に属するために 斜方エンスタタイト(ortho-enstatite) とよばれている。むかしからこの鉱物を合成しようとする試みがなされたが 合成物は単斜晶系に属するものであった。1906年ウエール(W. WAHL)およびラコリー(A. LACROIX)によって隕石の中に存在する輝石が単斜晶系であることがみだされ 1907年に単斜エンスタタイト(clino-enstatite)と名をつけられたが 天然における産出はきわめてまれであった。こうして同質異像の鉱物がしられると その両者の安定関係はどうなるであろうかという興味が当然おこってくる。

もっとも早くに MgSiO<sub>3</sub> 系の安定関係を研究したのはアーレン(E. T. ALLEN) ライト(F. E. WRIGHT)とクレメント(J. K. CLEMENT)であった(1906年)。光学的な性質から彼等は 4 つの変態があるとした。また 1909年にアーレン等は clino-enstatite を 1365°C に熱するとさらに別の相にかわり これを  $\alpha$ -MgSiO<sub>3</sub> とよんだ。しかしこの最後の相は clino-enstatite が分解して Mg-オリビンと液相とになったものであることをボーウエンとアンダーソン(O. ANDERSON)が1914年に明らかにし

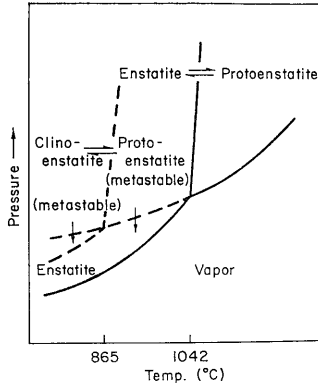
た。しかし最近ボイド(F. R. BOYD)とシャイラー(J. F. SCHAIRER)(1964年)はこの  $\alpha$ -MgSiO<sub>3</sub> 相が高温変態の 1 つであるかもしれないと発表している。アーレン等の 4 つの相は 1929年 1930年にワァーレン(B. E. WARREN)とモディール(D. I. MODEL)によって そのうちの 2 つは角閃石であると認定され 結局 ortho-enstatite と clino-enstatite の 2 つの相のみがあることがわかった。1935年にはボーウエンとシャイラーは MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> 系のなかで MgSiO<sub>3</sub> の高温型の clino-enstatite が 1145°C で低温型の ortho-enstatite に転移するとした。これらの関係を表 1 のなかにまとめてしめしておく。

一方ハラルソン(H. HARALSON 1930年)は タルク(OH)<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub> を加熱してえられた物質が ortho- や clino-enstatite とちがう相であったので MgO と SiO<sub>2</sub> と混合物を 1300~1400°C に加熱し同じものを合成した。彼の見出した相は プッセン(W. R. BÜSSEN)とシュトリウス(C. SCHUSTERIUS)らによって研究され プロトエンスタタイト(proto-enstatite)と名づけられた。

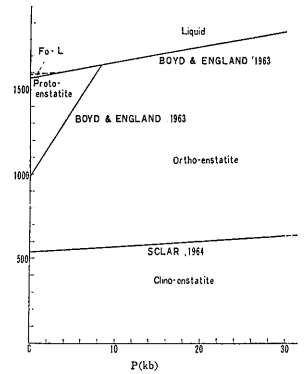
さて急冷法によるこれらの研究では 結果的に準安定な相が存在しているのかもしれない。そこで高温状態で X 線的研究をおこなう必要がある。1951年フォスター(W. R. FOSTER)はこの方法で 3 つの変態相 ortho-clino- proto-enstatite を確認するとともに 従来とはちがった転移関係をしめた(第 1 表参照)。その後 1952年にはアトラス(L. J. ATLAS) またボイドとシャイラーによって proto-enstatite ↔ ortho-enstatite 移転が 985°C であることが確認された。一方 圧力がふえるとどうなるであろうか? 1961年ボイド(F. R. BOYD)とイングランド(J. L. ENGLAND)は第 8 図にみられる P-T 図を発表し また 1962年にはシャァーヴァー(J. F. SARVER)とフンメル(F. A. FUMMEL)は第 9 図にみられるように仮想的なダイアグラムを発表した。一方 ターナー(F. J. TURNER) ハード(H. HEARD)とグリグス(D. T. GRIGGS)は 1960年に ortho-enstatite を 500~800°C



第8図 エンスタタイトの P-T 図



第9図 シューバーとファンネルによるエンスタタイトの P-T 図



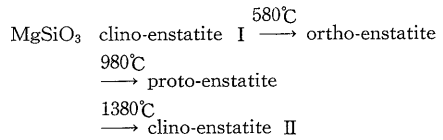
第10図 エンスタタイトの高圧下における相転移

に熱し 大きな機械的変形を与えると clino-enstatite にかわることを見出した。今までは clino-enstatite を室温でよく grinding すると ortho-enstatite になるといわれていたが 話は全く逆になった。このようによく調べれば調べる程話はこんとんとしてきた感があった。ところが1964年になってスクラー (C. B. SCLAR) キャリソン (L.C. CARRISON) とシュワルツ (C.M. SCHWARTZ) が 全く新しい高圧実験の結果を発表した。すなわち MgO とシリカゲルを出発物質とし 20~130kb 500°~1300°C の温度圧力範囲で ベルト型 ガードル型の超高圧装置をもちい実験した結果 ortho-enstatite は高圧高温変態で clino-enstatite は高圧低温変態であるとの結果をえ 2つの相の平衡曲線は  $T(^{\circ}\text{C}) = 538 + 3.29P(\text{kb})$  であると決定した(第10図)。

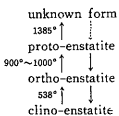
話は大変複雑になってきたようだが 以上の結果をまとめて 各変態の自由エネルギーの関係をしめたのが第11図である。1385°C以上の相については現在もよくわからない相で これからの研究にまつところが多い。

さてこれで問題が解決したわけではない。clino-enstatite が高圧低温相であれば 地球上でほとんど見出されない理由は何か? 本当に clino-enstatite は高圧低温

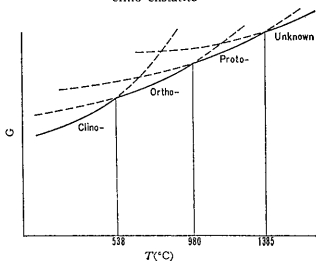
相であるのか? この疑問にはいまだ確かな解答はえられていない。1400°C以上で安定な clino-enstatite がボイドやシャイラーのいう unknown phase に対応するものとして これを clino-enstatite II とすれば これまでの結果をつぎのようにまとめられる。



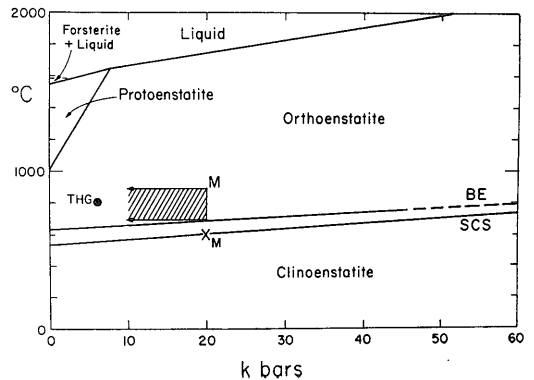
第12図で斜線でしめたMの面積の部分で ムノツ (J.L. MUNOZ) は変圧をかけることによって clino-enstatite を合成した XM 点すなわち clino-enstatite の安定領域内で 試料容器のまわりを AgCl でかこい なるべく静水圧に近いと考えられる条件下で実験をおこなった結果は clino-enstatite をえることはできなかった。そこでこの両者の間の平衡曲線はまだ検討の予知があるとおもわれるし とくにこのような実験からの教訓は はたして実験中の圧力が 完全に静水圧と考えてよいか また静水圧と変圧とで鉱物の平衡曲線がどうか

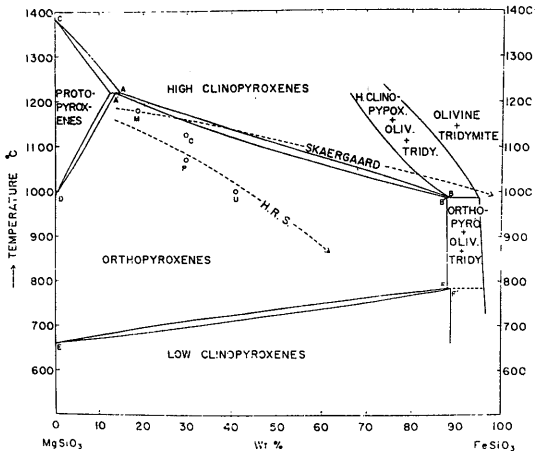


第11図 エンスタタイトの変態の G-T 図

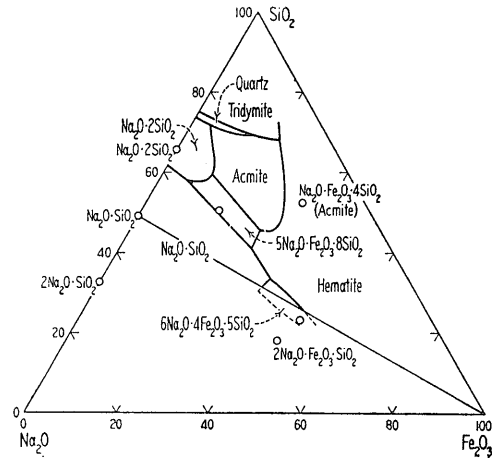


第12図 chino-, ortho-, proto-enstatite の 安定関係 M-XM 点は文章を参照のこと BE: ボイドとイングランのデータの SCS: スクラー キャリソンとシュワルツのデータ





第13図 MgSiO<sub>3</sub>-FeSiO<sub>3</sub> の相平衡図 (仮想)



第14図 Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系相図

るかなどは早急に解決されなければならない問題である。地下深所での圧力が静水圧に近いとすれば 固体圧縮の高圧実験上いかにして静水圧をえるかも十分検討されなければならない。 そのためにも前述のガラスセルは非常に有効であると考えている。

Fe 輝石の端成分フェロシーライト (FeSiO<sub>3</sub>) の高温高圧平衡図をみても第6図にみられるように clino 型は低温高圧相である。 1966年久野はエンスタタイト (MgSiO<sub>3</sub>)—フェロシーライト (FeSiO<sub>3</sub>) 系の仮想的なダイアグラムとして 第13図にしめされるような平衡図を発表した。 このなかで clino-pyroxene を low type と high type の2つに分けて考えたことは注目すべきことである。 彼はいろいろな天然から産出する輝石のくわしく研究の結果 なぜ low type のものがみつからないのであろうか? と疑問をいただき 実験的にみいだ

された low type のものは もっと低圧側では安定ではないのではなかろうかと考えた。

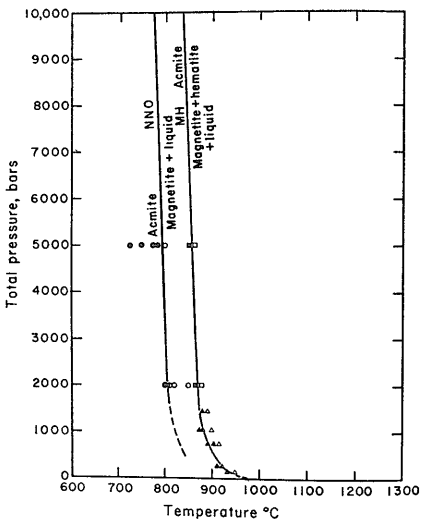
事実スクーラー等のデータは20~130kb の範囲であって もっと低圧側では不明な点が多い。 これらの関係については早急な確認が必要であり 本当はすべての相が安定相であるのか 天然のものもふくめて十分考えていく必要があるし 輝石の離溶現象のなかにこれらの問題をとくかぎがふくまれているかもしれない。

### アクマイト NaFe<sup>3+</sup>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

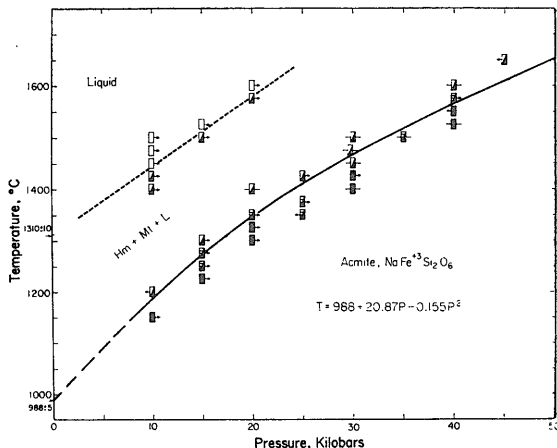
アクマイトは輝石のなかで重要な鉱物の1つである。 端成分は Na と 3 価の鉄をふくむ単斜輝石にぞくする。 アルカリ火成岩の中にふくまれる輝石やヂェディティクな輝石のなかの主要成分でもある。

1929年ポーウェンとシャイラーは この化合物が1気圧下では分解溶解することを見出し また1930年には Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の1気圧下における相平衡図をつくり 第14図にみられるようなアクマイトの安定領域を決定した。

まえにもくわしくのべたように Fe は珩酸塩鉱物のなかにふくまれるとき 2 価と 3 価の状態をとり これは生成の場の酸素分圧によってきまる。 1963年ベイリィ (D. K. BAILEY) は酸素分圧をコントロールしながらアクマイトの安定領域を5kb 700℃ から1000℃ の間で検討した。 このときもちいられた酸素分圧コントロール用のバッファーは Ni-NiO 系と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系 2種類である。 第15図からもわかるように Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のバッファーをもちいたときのアクマイトの安定領域は Ni-NiO 系のそれよりも約70℃ほど高いことがわかる。 また分解溶解後の液と結晶の組み合わせは前者がマグネタイトーヘマタイト液になるのに 後者は



第15図 酸素分圧をコントロールしたときのアクマイトの安定関係



第16図 超高压下におけるアクマイトの安定領域

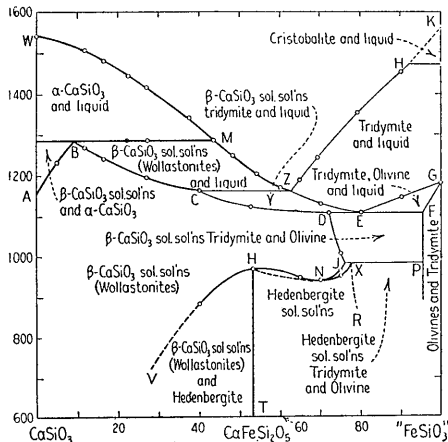
ヘマタイトの相があらわれていない。いろいろなバッファの温度と酸素分圧の図(③第23図参照)からみられるように 同じ温度で log fo<sub>2</sub> の値は後者の方が低いからである。

さらに高压下での実験は 1969年ギルバート (M. C. GILBERT) によっておこなわれた。超高压実験で酸素分圧をコントロールすることは なかなか困難である。そこで彼は実験には十分注意をはらっておこなった。まず第一に加熱用にもちいているヒーターはグラファイトであるので これの影響で Fe が還元されないかどうか。また1969年にベリリ等は サンプル中に水が飽和していると 溶解点が10kb でおおよそ350℃も低くなることをみだしていることなどで 試料作製 その容器には特別の注意をはらった。けっきょく Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> のカプセルをもちい またグラファイトや鉄のカプセルなどもちいて実験をすすめた。第16図は Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> をもちいたときのアクマイトの安定領域・分解溶解域や液相のフィールドをしめたものである。分解溶解曲線はややまがっているし 45kb の高压下でも分解溶解現象がみられる。酸素分圧はアクマイトの熔融に強い影きょうを与えるらしいことも判明した。

ヘデンベルジャイト CaFe<sup>2+</sup>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Fe をふくむ輝石のなかで CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> をヘデンベルジャイトといい Fe は2価の形で6配位の位置をしめていると考えられる。Fe をふくむ鉱物の生成は酸素分圧に大きく支配される という話がでてきたので Fe<sup>2+</sup> をふくむこの鉱物について考えてみよう。

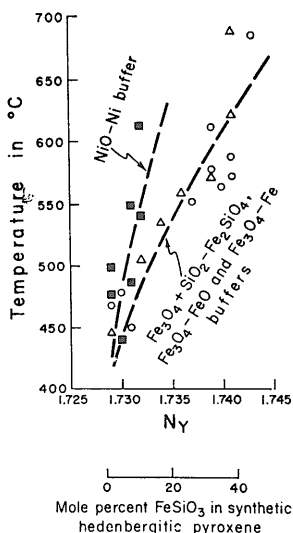
Fe<sup>2+</sup> をふくむために この鉱物は1気圧空気中では生成されない。1933年ボーエンとシャイラー等は ケイカイ石とフェロシーライト組成系の平衡図を作製した。



第17図 CaSiO<sub>3</sub>-FeSiO<sub>3</sub> 系の相平衡図 (1気圧)

第17図でT組成のヘデンベルジャイトは H点で β-ボラストナイト構造になることをみだした。この平衡図作製のためには当然 Fe の酸化をふせぐために鉄金属を使用して酸化物の平衡をたまたしめるようにした。

最近アーンスト (W. G. ERNST) は 鉄トリモライトの研究のなかで いろいろなバッファをつかってこの鉱物の合成を報告した(1966年)。第18図は縦軸に温度をとり 横軸に屈折率をとってしらべられた ヘデンベルジャイト固溶体をとってある。温度が上昇するに従って FeSiO<sub>3</sub> 分子が多く固溶することになる。また Ni-NiO バッファをつかった方が固溶率は少なくなることがよみとれる。さて彼はどんな条件下でこの鉱物の端成分をつかったのであろうか? 2 3の例を次頁左上にしめた。



1968年リンズレイとブラウン等(D. H. LINDSLEY, G. M. BROWN, and I. D. MUIR)は スケルガード貫入岩体 (Skaergaard intrusion) からのヘデンベルジャイト固溶体を出発物質とし ヘデンベ

第18図 フェロトリモライト組成から合成したヘデンベルジャイトと屈折率

第2表 スケールガード貫入岩体からの試料の産状

Structural Height, Meters	Upper Border Group T β, α γ	Specimen No.	Calcic Ca	Pyroxene Mg	Fe	Olivine Fo	Pyroxene Type	Silica Polymorph	Direction of Crystallization
		3021	43.8	5.7	50.5	5	Hd <sub>ss</sub>	Trid, Qtz	
2500		4330	42.5	0.4	57.1	0	Hd <sub>ss</sub>	Qtz	
2400	c	1881	42.2	1.9	55.9	0	Hd <sub>ss</sub> , Wo <sub>ss</sub>	Qtz	
2300		4471	40.3	1.2	58.5	2	Wo <sub>ss</sub>	Qtz	
2200		4318	41.5	10.7	47.8	11	Hd <sub>ss</sub>	Qtz	
2100	b	4316	40.0	21.0	39.0	24			
2000									

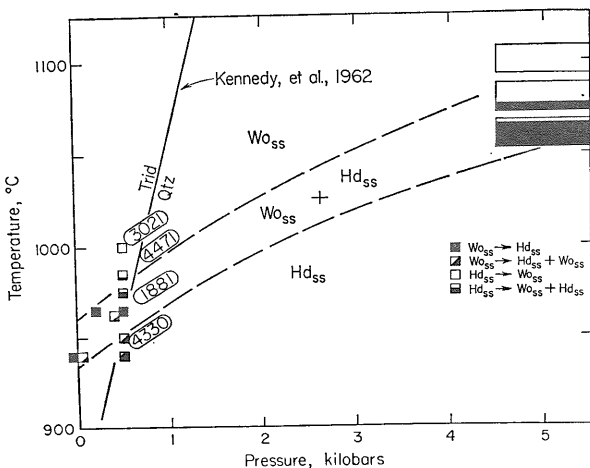
T(°C)	Pfluid Bars	log f <sub>o<sub>2</sub></sub>	time(hrs)	index
724	2000	-19.9	113	1.731
611	2000	-24.1	167	1.728
低温側では				
499	2000	-23.1	1511	1.729
468	1000	-30.8	1077	1.729
446	500	-27.8	903	1.729

ルジャイト-ケイカ石構造転移を高圧下で検討し第19図のようなダイアグラムを發表した。この転移はあるインターバルをもって高温側ではケイカ石構造にかわってしまう。そこで天然のこの種の輝石の構造をしらべることによって 温度・圧力が推定できるのではないかと考えた。スケールガード貫入岩体からのこの種の輝石を採集し その分布をしめたのが第2表で 輝石の構造から第19図のだ円形内のの試料番号でしめされた

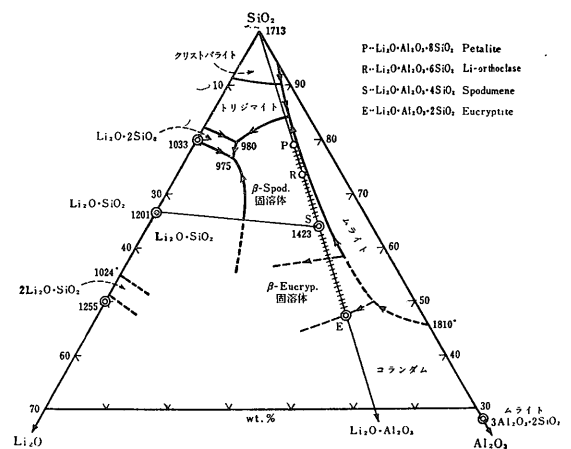
ような生成条件を推定した。天然の輝石の組成を考えるとときには 多成分系で考えていかなければならないし 端成分とはちがったいろいろ複雑な現象が観察される。このことについては後程ゆっくり考察をすすめることにしよう。

スポジューメン LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

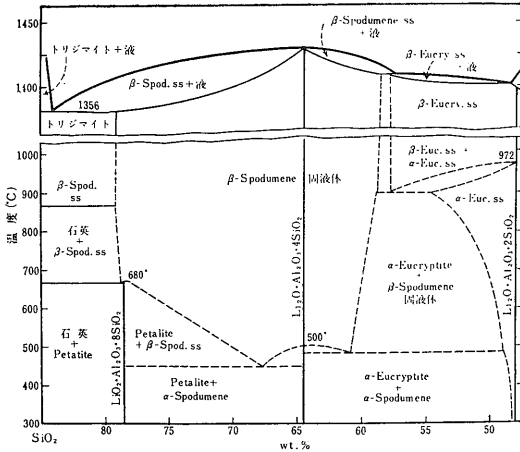
この鉱物は Li を含む輝石で リシウムに富んだ花崗岩質ペグマタイトに産出する。α型とβ型の2つの変態があつて 1気圧高温で生成するものは すべてβ型のものであり 広い範囲に固溶体を形成することが第20図のロイとオズボーンの図からよみとれるであろう。彼等はまた熱水合成装置を使用して Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> 系の研究をし α型のスポジューメンを合成するとともに 第21図にみられるような平衡関係をあきら



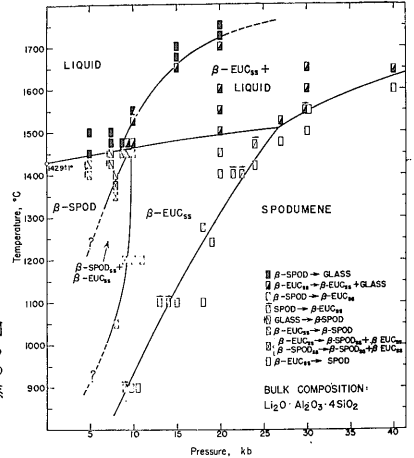
第19図 天然試料によるヘデンベルジャイト固溶体-ケイカ石固溶体転位



第20図 Li<sub>2</sub>O—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> 系平衡状態図



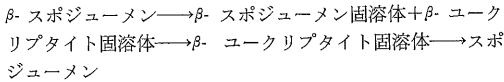
第21図  
Li<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>  
と SiO<sub>2</sub> の接合線に  
そす平衡状態図



第22図  
超高压下における  
スポジューメンの  
安定関係

かにした。しかし450°C 12,000psi でえられた α 型のものは 天然のそれよりも屈折率が α, γ ともに0.07高いことがしられた。500°C以上で安定な β-型は 良い結晶がえられる。

1968年ムノツ (J.L. MUNOZ) は 超高压下でスポジューメンの安定関係をしめし 8.5kb 1460°C 以上では分解溶融して β- ユークリプタイト固溶体と液相となることをあきらかにした(第22図)。圧力の上昇に対しては つぎのように転移する。



このスポジューメンとβ-ユークリプタイトの反応は 圧力に対して非常にセンシティブであることがわかった。

β- スポジューメンもβ-ユークリプタイトも天然に産出している報告はない。そこで Li を含むペグマタイトのスポジューメン帯は 非常に低温で形成されたことをしめすし また圧力もそう高いものではないであろう。

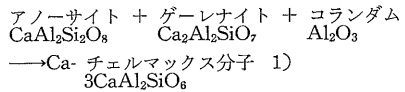
**Ca- チェルマックス分子 CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>**

天然に産出する輝石のなかには Al を多くふくんでいるものがみいだされる。おそらく輝石にふくまれる Al の量の多い 少ないはその輝石の生成の場の条件のちがいでであろうと予想される。そこで Al の多い輝石の分析値から どうしても CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> という仮想的分子を考えなければならなくなってきた。仮想的という時 この組成の端成分は天然には見出されずいつも固溶体としてふくまれていると考

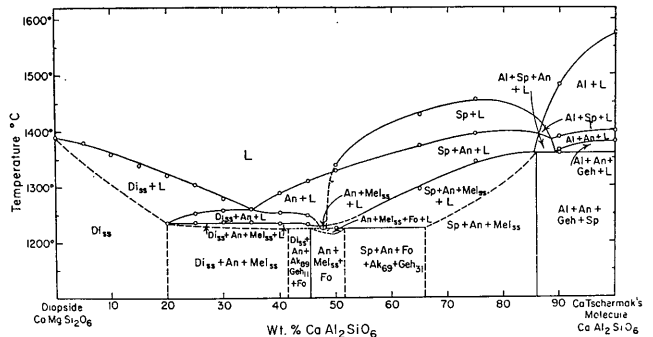
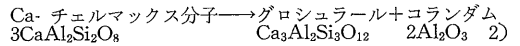
えられるからである。さてそれでは1気圧下でどのくらい固溶されるであろうか？ 1962年ニュービルとシャイラー (J. de NEUFVILLE and J.F. SCHAIRER) は ダイオプサイドと Ca- チェルマックス分子間の固溶関係をしらべ 第23図にみられるように おおよそ20%まで固溶することをみだした。またこの分子は1気圧では安定でないで 同年クラーク シャイラーとニュービル (S.P. CLARK Jr., J.F. SCHAIRER, and J. de NEUFVILLE) によって初めて 20kb の圧力下で合成された。しかしどんな安定領域をもつかはしばらくの間わからなかった。

1967年 土方・八木とヘイズ (J.F. HAYS) は この分子の高圧下における安定領域を決定し それぞれ独自に発表した

低圧側では



高圧側では



第23図 ダイオプサイド-Ca- チェルマックス分子系の相平衡図 (1気圧)



となり それぞれの平衡曲線は

- 1)  $P(\text{bars})=12,500+9.9(T^{\circ}\text{C}-1250^{\circ})$
- 2)  $P(\text{bars})=17,500+63.8(T^{\circ}\text{C}-1250^{\circ})$

である。 11kb 1150°C以上の温度 圧力でこの分子が安定し存在し 高压側では ガーネットとコランダムにかわってしまう(第24・25図)。

一方1968年針谷は アノーサイトの安定領域の実験で アノーサイトが分解して Ca- チェルマックス分子と石英になることをみだし 前号5の第2図でそのことにふれておいた。 しかし安定領域がきわめて小さいことに注意してほしい。

Ca- チェルマックス分子のほかに  $\text{Fe}^{+2}$  チェルマックス分子が仮想的に輝石固溶体のなかに考えられている。 1968年フッケンホルツ シャイラーとヨーダー (H. G. HUCKENHOLZ, J. F. SCHAIRER, and H. S. YODER, Jr.)は第26図のようなダイアグラムを発表し この分子は ダイオプサイドの中に 31~35wt% 位固溶できるとした。 しかし同年シュライヤー (W. SCHREYER)はこの端成分を合成しようと試み 20kb 1300°Cで高压実験をおこなったが この条件で安定な相は アンドラダイト固溶体とヘマタイトと少量のマグネタイトであることがわかり 結局  $\text{Fe}^{+2}$  チェルマックス分子の端成分を合成することはできなかった。

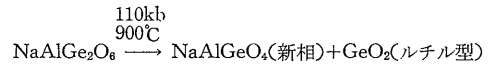
今まで輝石の端成分の安定領域を考えてきた。 重要なダイオプサイド  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  がぬけているが どうもこの鉱物は1気圧から超高压力下まで安定であるらしい。 またジェダイト  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  については 前の斜長石アルバイトの項でふれたので ここではくわしくのべない。 天然に産出する輝石はおそらくすべて複雑な固溶体として考えられる。 これらの多成分系については 数多くのデータがあるので のちほどまとめてふれることにする。 それでは今までふれてきたような 高

圧下よりもっと超高压になると輝石はどうなるであろうか?。 おそらく輝石構造は安定でなく 他のもっと密な構造へと転移するであろう。 これは地下相当深くの物質の状態をしるうえにも 重要な研究といえよう。

現在の超高压技術では 高温のもつで 250kb を発生させるのが最高の圧力限界であろう。 それ以上の圧力でしか転移しないと考えられる珪酸塩鉱物では まえにものべたように Si の位置を Ge でおきかえた化合物について 低压で変態させ 珪酸塩鉱物の転移を推定する以外に道はない。

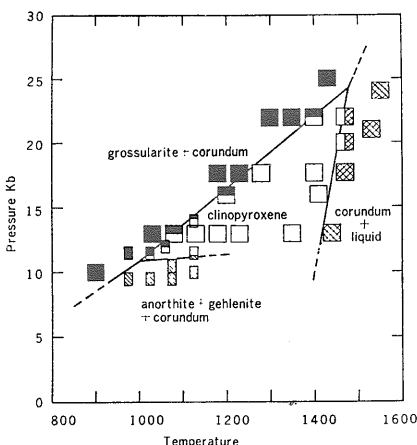
### 超高压下における輝石の分解

ジェダイトは相当に超高压まで安定であることが予想される。 そこで Si を Ge でおきかえ Ge- ジェダイトについては

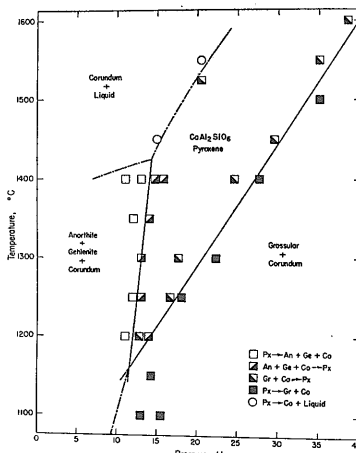


となることがわかった。 そこでリングウッドとメイヤーは (A. E. RINGWOOD and A. MAJOR) おそらくジェダイトもこのような分解が 超高压下でおこるだろうと考え 120kb 170kb 250kb で900°Cの温度で実験をおこなった結果 新相と考えられるものが ほんのわずかみられるのみで ほとんどジェダイトのままのこっていることを観察した。 この結果から ジェダイトは超々高压下でも安定に存在することがしられる。

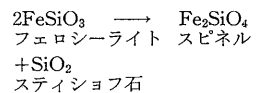
Fe 輝石の端成分フェロシーライトは 高压のもつでのみ安定に存在することをまえにのべた。 どの位の圧力まで安定に存在するのであろうか? 限界についてはよくわかっていない。 1966年同じくリングウッドとメイヤーは 120kb でスピネルとステショフ石の2相になることをみいだした。



第24図 坊・八木による Ca-チェルマックス分子の安定領域

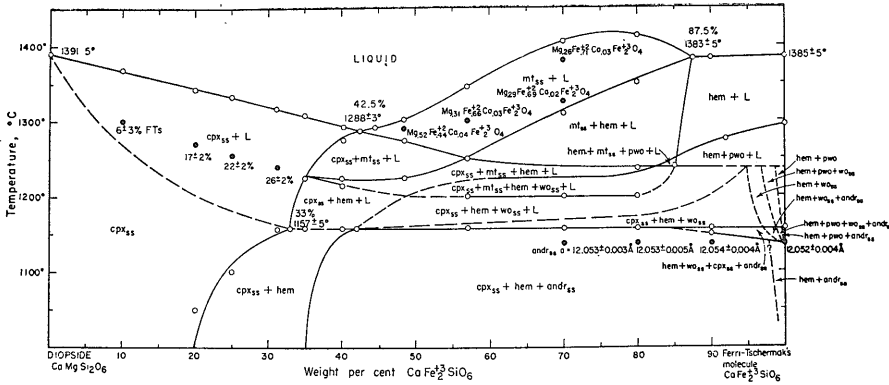


第25図 ヘイズによる Ca-チェルマックス分子の安定領域



1968年リングウッドは  $(\text{MgSiO}_3)_{90}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}$  のような組成のガラスを出発物質とし 900°C で 250kb までの圧力下で生成相の研究をおこなった。 その結果

- 90 kb では 40%パイロープ 60% クライノ エンスタタイト
- 90~110kb 80%ガーネット



第26図  
ダイオプサイド-フェ  
リチエルマックス分子  
系の相平衡図

110~150kb ではほとんどガーネット>95%

のようになった。すなわち輝石→ガーネット転移を実験的に検討した。しかしこれらのガーネットは純粋なパイロプよりも格子常数が0.019高く密な構造をとっていることを指摘した。

また同氏はケイカ石の超々高圧下での検討をおこないこの鉱物は相当高圧まで安定であるのでGe化合物をもちい つぎのような結果を観察した(1962年)。

CaGeO<sub>3</sub>(ヴォラストナイト構造)  
→Ca<sub>3</sub><sup>VI</sup>(Ca, Ge)<sup>VI</sup>Ge<sub>3</sub><sup>IV</sup>O<sub>12</sub> わずかに変形したガーネット構造  
40と70kb at 700°C  
→CaGeO<sub>3</sub> プロブスカイト構造  
120と130kb at 900°C

すなわちケイカ石は最終的にプロブスカイト構造になることをたしかめた。そこでGeとSiを50:50としCa(Ge<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>の組成のボラストナイト構造のものを170kb 900°Cの条件下で実験をおこなった。結果は2相にわかれ1つの相はプロブスカイト構造をとるものであることがわかった。そこで全部がプロブスカイトになるためにはさらに高い圧力が必要となる。この結果から彼はCaSiO<sub>3</sub>はものすごく超高圧下でなければプロブスカイトにはならずきっと200~250kbの圧力が必要であろうと推定した。

輝石が超々高圧下で分解してできたスピネルはやはりGe化合物で実験をおこなうと

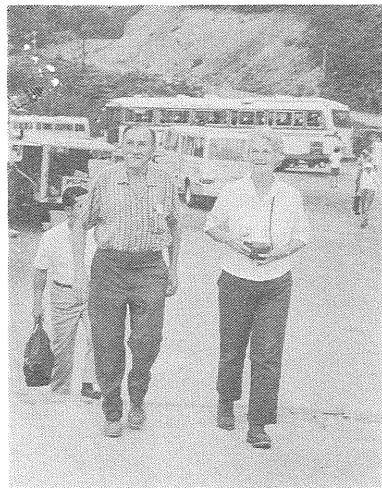
Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> スピネル  
→MgGeO<sub>3</sub>イルメナイト+4(or 5)MgO·GeO<sub>2</sub>新相  
90kb  
4MgO·GeO<sub>2</sub>→Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>スピネル+MgO

となることもわかった。輝石はイルメナイト構造をとるようになる。

もちろん今までのべた変化は輝石の組成によってもちがいはあろう。特に天然の輝石の複雑な固溶体であるのでその点十分検討してみる必要がある。

マントルの鉱物組成を考えていく上で重要な鉱物の転移を今までのべてきたがそれをまとめると

- 高圧
  - アルバイト→ジェダイト(輝石)+石英
  - 新相+スティシヨフ石
  - アノサイト→Ca-チエルマックス分子(輝石)+石英
  - ↳グロシュラール+藍晶石+石英
  - 石英→コース石→スティシヨフ石
  - オリビン→スピネル
  - アルカリ長石→ホーランドイト構造
  - ガーネット→イルメナイト プロブスカイト 岩塩構造
  - 輝石→スピネル+スティシヨフ石
  - イルメナイト
  - 輝石→ガーネット
  - ↳イルメナイト構造
  - スピネル→イルメナイト構造+ペリクレス
- のようにまとめられる。これらの鉱物の転移の意義については後節でのべよう。



第27図  
IMA-IAGOD  
の北海道見学旅行におけるシャイラー夫妻(大場と志男撮影)

シャイラー博士をいたむ

この原稿の書きはじめたころに シャイラー博士(Dr. J. FRANK SCHAIRER) が 1970年9月26日になくなられたことが日本に報じられた。筆者はちょうどその3週間前 IMA—IAGOD の70年日本会議の Pre-Excursion で 北海道旅行に参加された博士夫妻と 洞爺 支笏湖 などの見学に同伴することができ また京都では 国際会議場での会議終了後 九州の見学旅行に旅立たれる博士夫妻を見送り 博士らも帰国されて日本旅行のつかれをいやしておられることだろうと思っていた時に 凶報にせつし 信じられない気持であった。

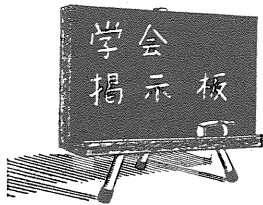
第27回は 北海道見学旅行中の夫妻のスナップで バスのとまるたびにビールを買ってあおるよりのんでおられた姿が今でも目にうかんでくる。高温 高压のはなしのなかでもシャイラー博士の名がよくでてくるので 深く哀悼の意を表したい。

博士は 1904年ニューヨークのロチェスターに生まれ 1925年化学でバチラーを 1926年には地質でマスターを また1928年には同じく化学で博士号をイェール大学からえた。 1927年から停年までずっとカーネギー地球

物理学実験所 (Geophysical Laboratory Carnegie Institution of Washington) に席をおき なくなるまで 珪酸塩鉱物の相平衡の研究1つに生きてこられた。若いときには 有名なボーウェン博士と数多くの論文を発表され 研究室の仕事のすすめ方も非常にエネルギッシュであったと聞いている。

1953年から科学アカデミーの会員であり 同年アメリカ地質学会からディメダル (Arthur L. Day Medal) をうけている。アメリカ鉱物学会長 地球化学会の会長や国際火山学会の副会長をつとめるなど 国内的にも国際的にも多くの要職につき 幅の広い活動をおこなった研究者といえよう。1968年には退官記念の論文集が多くの弟子によって American Journal of Science の Schairer volume として刊行され 立派な論文が数多く発表された。1気圧下で珪酸塩鉱物の相平衡の実験者は世界的にも少なくなりつつある。このような時期に博士をうしなったことは 世界の学会にとって大きな損失であるといわなければならない。再度深く哀悼の意を多くの地質学者とともに表し この号をおわりにしたい。

(筆者は北海道大地理学部地質学鉱物学教室)



・物理探鉱技術協会

1. 昭和46年4月26日 (月)~28日(水)
2. 物理探鉱技術協会春季講演会
3. 東京上野公園 国立科学博物館
4. 物理探鉱技術協会
5. 神奈川県川崎市久本135 物理探鉱技術協

会 ☎ (044) 86-3171

3. 交渉中

4. 地学団体研究会
5. 地団研第25回総会準備委員会  
東京都新宿区河田町8 地質調査所鉱床部  
北 卓治 ☎ (03) 341-7131 内線328

・日本地学教育学会

1. 昭和46年8月24日(火)~29日(日)
2. 日本地学教育学第25回全国大会
3. 東京都立教育研究所及び東京学芸大学
4. 日本地学教育学会
5. 東京都小金井市貫井北町 東京学芸大学地学教室内  
日本地学教育学会  
☎ (0423) 21-1741

・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 ☎ (044) 86-3171 (代)

・地学団体研究会

1. 昭和46年5月3日(月) 4日(火) 5日(水)
2. 地学団体研究会 第25回総会

・日本分光学会

1. 昭和46年5月24日(月)~25日(火)
2. 昭和46年度 日本分光学会通常総会・講演会研究発表  
ならびに装置部会シンポジウム
3. 国立教育会館 東京都千代田区霞が関3-2 ☎(03)582-1251
4. 日本分光学会
5. 東京都新宿区百人町4-400 東京教育大学光学研究所内  
日本分光学会 ☎ (03) 362-7881

[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)