

低圧型変成岩での Al_2SiO_5 鉱物(1)

—低圧に三重点を置く相関係と、組成の問題—

奥山(楠瀬)康子¹⁾

1. はじめに

紅柱石, 珪線石, 藍晶石は, 泥質変成岩に広く出現する多形鉱物(同じ化学組成を持つが, 物理的条件の違いに応じて安定な結晶系が異なる鉱物のグループ)で(第1表), その化学組成から「 Al_2SiO_5 鉱物」ともよばれる。日本ではいわゆる中圧型変成岩の分布が限られているため, このタイプの変成岩に最も普通な多形である藍晶石の産出は少ない。しかし, 紅柱石と珪線石は低圧型, あるいは紅柱石-珪線石型(Miyashiro, 1961)の変成帯の中温域(紅柱石)から高温域(珪線石)にかけて, 広く産出する。変成温度が上がるにつれて紅柱石は珪線石へと転移し, 低圧型の変成帯ではこの相転移反応に基づいてアイソグラッドを引くことができる。このように紅柱石と珪線石は, 低圧型の変成帯を地質学的に研究する際の手掛かりとなる, 重要な鉱物である。しかしこの2つの多形鉱物は, 実験的に安定関係を正確に決めることが難しいことでもよく知られている。さらに実際の岩石では, 紅柱石と珪線石, あるいは大型の珪線石と繊維状のいわゆる「フィプロライト」が「共存」するなど, 純粋な Al_2SiO_5 鉱物を前提とする知識では説明が難しい問題もある。

Al_2SiO_5 鉱物の相平衡の研究は, ここ約10年の間に急激に進歩した。その結果, 実験家の長年の課題であった紅柱石-珪線石平衡についても議論が収

束してきた。紅柱石-珪線石平衡の温度・圧力位置がほぼ固まったことから, Al_2SiO_5 鉱物の相図で3種類の多形の共存する「三重点」が4kbarを下回る低圧にある可能性が高くなってきた。天然の岩石での紅柱石と珪線石の「共存」についても, 変成岩の鉱物組み合わせの形成過程が細かく追跡できるようになって, 新しい知識が得られてきている。ここでは紅柱石と珪線石に重点を置いて, Al_2SiO_5 鉱物にまつわる最近の研究を2回に分けて紹介する。前半にあたる今号では, 低圧に三重点を置く Al_2SiO_5 鉱物相関係が受け入れられるまでの経緯と, 実際の「 Al_2SiO_5 鉱物」が純粋でないことが原因で実験的な関係から外れた産状を示す天然でのいくつかの例について紹介する。

2. 紅柱石-珪線石平衡と三重点

1) 紅柱石-藍晶石平衡と藍晶石-珪線石平衡

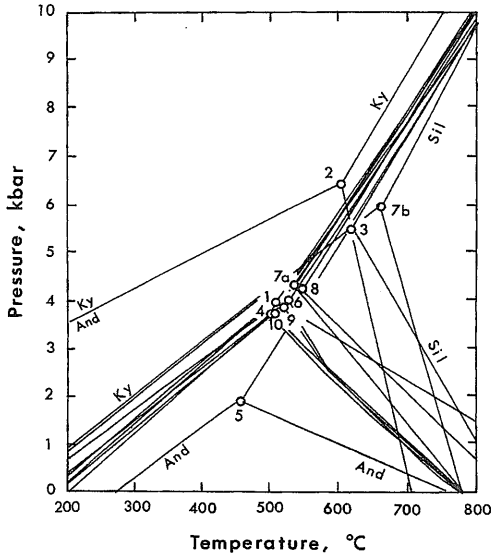
紅柱石から珪線石への, そして藍晶石から珪線石への相転移は, 変成帯の温度・圧力構造を記すアイソグラッドになる。実験的な安定関係のデータを参照してここでの温度・圧力条件を決めることは, 変成帯の地質学にとっても不可欠であろう。しかしこれら Al_2SiO_5 鉱物の相平衡実験は, 大変難しいことで知られている。1960年代までの実験的研究で求められた Al_2SiO_5 鉱物の三重点は, 圧力2.5~8 kbarにわた

第1表 Al_2SiO_5 鉱物の格子定数と結晶構造

晶系	ao (Å)	bo (Å)	co (Å)	α	β	γ	単位格子中の			
							密度	分子数	Al 配位数	
珪線石	斜方	7.48	7.67	5.77	-	-	-	3.23-3.27	4	4, 6
紅柱石	斜方	7.79	7.90	5.56	-	-	-	3.13-3.16	4	5, 6
藍晶石	三斜	7.12	7.85	5.57	89.98'	101.12'	106.01'	3.53-3.65	4	6

1) 地質調査所 地質標本館

キーワード: Al_2SiO_5 polymorph, phase equilibrium, triple point, Mn-Fe andalusite, element partitioning



第1図 Newton (1966a,b) 以降のAl₂SiO₅鉱物相平衡図. 文献と三重点のP-T位置は第2表に示す. 鉱物略号はKretz (1983)にしたがう(以下同じ).

第2表 Newton (1966b) 以降のAl₂SiO₅鉱物相平衡における三重点のP-T位置.

	T (°C)	P (kbar)
1. Newton (1966b)	507±25	3.9±0.3
2. Althaus (1967)	595±30	6.5±0.6
3. Richardson <i>et al.</i> (1969)	621±30	5.45±0.3
4. Holdaway (1971)	501±20	3.76±0.30
5. Brown and Fyfe (1971)	460±40	2.0±0.3
6. Robie and Hemingway (1984)	517±25	4.0±0.5
7a. Salje (1986) の低圧側三重点	522±15	4.2±0.2
7b. Salje (1986) の高圧側三重点	663±15	5.90.2
8. Bohlen <i>et al.</i> (1991)	530±20	4.2±0.3
9. Hemingway <i>et al.</i> (1991)	511±20	3.87±0.3
10. Holdaway and Mukhopadhyay (1993)	504±20	3.75±0.25

第3表 Al₂SiO₅鉱物の熱力学的パラメータ

	S (J/mol · K) *	H (kJ/mol) *	V (J/bar) #
珪線石	94.40(52)	-2586.1(30)	4.986(2)
紅柱石	91.36(52)	-2589.9(30)	5.148(2)
藍晶石	82.80(50)	-2593.8(30)	4.408(2)

* Hemingway *et al.* (1991) による

Holdaway and Mukhopadhyay (1993) による

り(Zen, 1969), 変成条件の推定にはとても応用できなかった. Richardson *et al.* (1968, 1969)による一連の実験と, その2年後のHoldaway (1971)による実験は, この混乱をひとまず収束させた. この2つの研究による三重点は(第2表), 初期の研究によるものに比べ「もっともらしい」温度・圧力下に決められ, 特に紅柱石-藍晶石平衡と藍晶石-珪線石平衡については平衡曲線の位置と傾斜の違いが小さくなっていた(第1図).

実験的研究については, 奥山(楠瀬) (1995)に詳しく, ここでは要点のみを記す. 第1図中の実験は1990年代のものも含むが, この2つの平衡については試料の珪線石の不純物や, 試料の細粒化にともなう表面エネルギーや欠陥の影響など, 依然としていくつかの問題点が残されている. にもかかわらず, 第1図にみるように平衡曲線の傾斜はほぼそろっており, Althaus (1967)を除いて位置も近接している. 1980年代からは, 精度の高い定圧比熱測定データをもとに, 熱力学的に相平衡実験の結果を検証したり, 高温・高圧実験と独立に平衡関係を論ずることも試みられるようになった(例えば, Robie and Hemingway, 1984). このような検証を経て紅柱石-藍晶石平衡と藍晶石-珪線石平衡の平衡曲線につい

ては, ほぼ確定したとあって差し支えない状況となっている.

Al₂SiO₅鉱物の相転移は固相のみが関与する反応で, 平衡曲線の傾斜はClapeyron-Clausiusの式,

$$dP/dT = \Delta H / T \Delta V = \Delta S / \Delta V$$
 で与えられる(ΔH : 相転移反応に関与する2相のエンタルピーの差; ΔS : 同じくエントロピーの差; ΔV : 同じくモル体積の差). 第3表のように, 藍晶石と紅柱石, 藍晶石と珪線石の間の熱力学的パラメータは, 紅柱石と珪線石の間の差に比べて著しく大きく, 奥山(楠瀬) (1995)が列挙した諸問題にあまり影響されないであろう. この2つの平衡曲線については, 新しいデータに基づくBohlen *et al.* (1991), Hemingway *et al.* (1991), および後述のHoldaway and Mukhopadhyay (1993)のいずれを採用しても, 実用的には差し支えないと考えられる.

2) 紅柱石-珪線石平衡

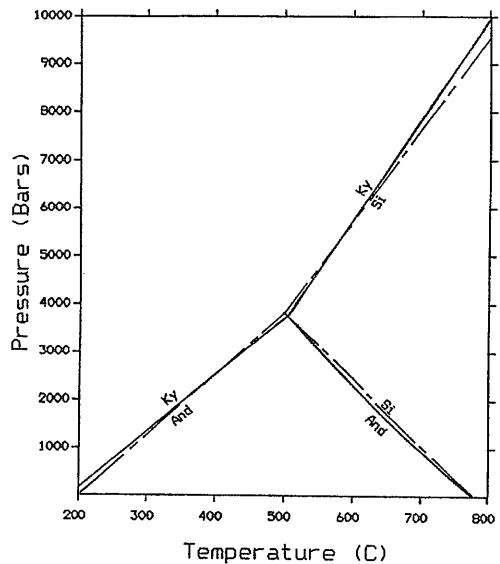
紅柱石-珪線石平衡は単にRichardson *et al.* (1968, 1969)以来の残された課題であるだけでなく, 三重点の位置を決める上でも大変重要である. 三重

点は温度・圧力図上では紅柱石—藍晶石平衡と藍晶石—珪線石平衡の交点にあたるが、この2つの平衡曲線の傾斜は互いあまり変わらないので、これだけでは三重点の決定精度は悪い。三重点を正確に決めるためには、紅柱石—珪線石平衡曲線がどうしても必要なのである。

しかしこの平衡曲線の位置は、第1図中の研究の間でも著しくばらついている。紅柱石と珪線石は結晶学的にも熱力学的にも性質が似ており(第1, 3表)、実験的な転移反応は大変進みづらい。しかし紅柱石—珪線石平衡は負の傾斜を持つため、実験温度をあげて反応を進ませるわけにはいかない。加えて実験に使われる珪線石に、不純物とフィプロライトの問題がある。平衡曲線の著しいばらつきは、実験の困難を物語るものに他ならない。

第1図中の研究のうちAlthaus (1967)とRichardson et al. (1969)の紅柱石—珪線石平衡曲線と三重点は、著しく高温・高圧下におかれている。Bohlen et al. (1991)の紅柱石—珪線石平衡と三重点は、1980年代以降の研究の中では最も高圧下にある。彼らは、紅柱石—藍晶石曲線と藍晶石—珪線石曲線から三重点を求め、残る紅柱石—珪線石平衡曲線はHeninger (1984)の未公表実験を引用した。しかし三重点の決定精度は、前に述べた理由で決して高くない。Holdaway (1971)の紅柱石—珪線石平衡曲線は、この平衡を直接実験していないBrown and Fyfe (1971)の相図を除いて、最も低温・低圧側にある。彼の平衡曲線は、造岩鉱物の熱力学的研究を行なう人々からは熱烈に支持され(例えば、Anderson et al., 1977), Robie and Hemingway (1984)が定圧比熱の測定から彼の平衡曲線と良く一致した平衡曲線を導いたように、化学的には極めて高く評価されてきた。その一方で天然の変成岩の研究者からは、最近のKerrick (1990)に至るまで、何かと批判されることが多かったのも事実である。

紅柱石—珪線石平衡曲線の位置がなかなか確定しないことについて、Salje (1986)は、珪線石の定圧比熱の精密測定から、フィプロライト質珪線石の表面エネルギーが過剰の自由エネルギーとして寄与することがその原因であると論じた。そして大型の珪線石とフィプロライトについて熱力学的に平衡曲線を計算して、前者(第1図7a)がHoldaway (1971)の、後者(同じく7b)がRichardson et al. (1969)の実験曲線



第2図 Holdaway and Mukhopadhyay (1993)による Al_2SiO_5 鉱物相関係。比較のため、Holdaway (1971)による相関係を破線で示す。

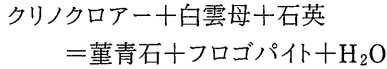
に近いとした。しかしHemingway et al. (1991)は同様の実験から表面エネルギーの効果は認められないと結論し、Salje (1986)の主張は今のところ裏付けられていない。Hemingway et al. (1991)の測定データに基づいて計算された紅柱石—珪線石平衡は、手法の違いにもかかわらず、Holdaway (1971)と実験誤差の範囲内で一致している。実用的には、紅柱石—珪線石平衡曲線としてHoldaway (1971), Hemingway et al. (1991), あるいはKerrick (1990)の批判に反論するためこれまでの様々なデータを取捨選択して熱力学的に導かれたHoldaway and Mukhopadhyay (1993; 第2図)のいずれを採用してもかまわないと考える。

3. 三重点は4 kbar以下にあって良いのか?

1) 変成岩の鉱物組み合わせを説明できるか?

2. で薦めた相図は、いずれも三重点が4 kbar以下に置かれている。このような低圧に三重点を置く相図の古典的代表であったHoldaway (1971)は、実際の変成岩の相関係と矛盾すると批判されてきた。批判の1つが、低圧型泥質変成岩を特徴づける紅柱石+堇青石組み合わせの安定領域が狭くなるという

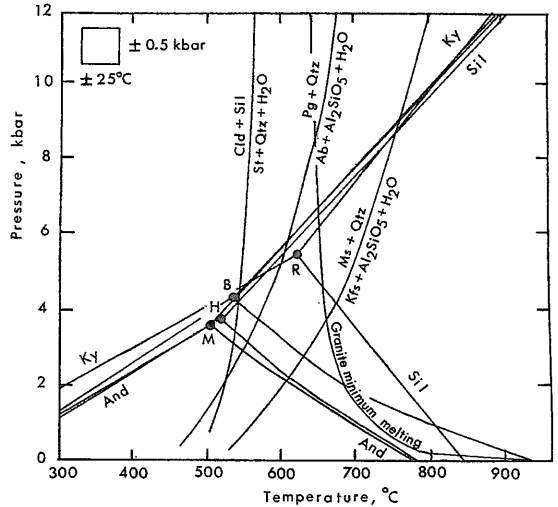
ことであった。この解釈は、泥質変成岩での堇青石生成反応をMg端成分系での反応、たとえば、



(Bird and Fawcett, 1973)などで近似せざるをえなかったことから起こったものである。今日ではFe端成分の存在を考慮して左辺の緑泥石を天然の物に近い組成とするだけで、上記の反応は約20℃以上も平衡温度が下がることが知られている(たとえばSpear and Coney, 1989)。また、泥質変成岩に含まれる石墨が変成流体の主成分である水と反応して CH_4 や CO_2 を生成し、水の割合を相対的に低下させることも、脱水反応の温度を著しく下げる(Ohmoto and Kerrick, 1977; Ohmoto and Poulson, 1989)。このような理由で、今日では低圧に三重点を置く相図でも堇青石を含む鉱物組み合わせの領域は十分確保されると考えられている。

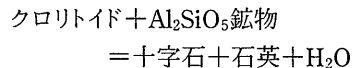
これとは逆に、低圧に三重点を置く相図でなければ説明ができない鉱物組み合わせがある。その代表例がソーダ雲母+珪線石組み合わせと、クロリトイド+珪線石組み合わせである。ソーダ雲母+珪線石組み合わせは、Sangre de Cristo山脈(アメリカ、ニューメキシコ州中北部)の石英片岩から発見された(Grambling, 1984)。ソーダ雲母 $NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ は、白雲母のKをNaで置き換えた組成の鉱物で、およそ500-600℃で石英と反応して曹長石と Al_2SiO_5 鉱物を生成する(Chatterjee, 1972)。ソーダ雲母と珪線石が共存するのは、ソーダ雲母+石英組み合わせの脱水反応曲線と、藍晶石-珪線石平衡および紅柱石-珪線石平衡に囲まれた狭い範囲だけである(第3図)。天然のソーダ雲母は白雲母成分(つまりK)を固溶するため、この脱水反応は最大で15℃ほど高温側にずれる可能性がある(Chatterjee and Flux, 1986)。しかしこの効果を考慮しても、Bohlen et al. (1991)のように三重点の圧力が4 kbarを大きく上回る(したがって紅柱石-珪線石平衡曲線も高温側に置かれる)相図では、ソーダ雲母+珪線石組み合わせを説明するのは難しい。

もう一つの例であるクロリトイド+珪線石組み合わせは、ソーダ雲母+珪線石組み合わせの見つかったSangre de Cristo山脈(Holdaway, 1978; Grambling, 1981)の他、ノースカロライナ州Piedmont PlateauのCharlotte beltからも報告されている(Milton, 1986)。



第3図 Al_2SiO_5 鉱物の代表的な相関係とクロリトイド+珪線石(Richardson, 1968)およびソーダ雲母+石英(Chatterjee, 1972)の分解反応との関係。 Al_2SiO_5 鉱物相関係はRichardson et al. (1969, 三重点位置をRで示す), Holdaway (1971, 同H), Bohlen et al. (1991, 同B), Holdaway and Mukhopadhyay (1993, 同M)による。花崗岩の最低溶融曲線は, Tuttle and Bowen (1958) およびLuth et al. (1964)による。図左上の囲みは最も大きな実験誤差。

この鉱物組み合わせは、



という反応の左辺にある Al_2SiO_5 多形が珪線石の場合であり、第3図のように、組み合わせが存在可能な領域はソーダ雲母+珪線石組み合わせの場合よりさらに狭い。原岩がかなり Al_2O_3 に富んだ組成であるだけでなく、変成作用のP-T経路が Al_2SiO_5 鉱物の三重点付近を通らねば形成されない、特殊な鉱物組み合わせである。天然の十字石やクロリトイドは少量のMgを含むが、Mg端成分の存在は反応の温度を下げると予想されている(Holdaway and Goode, 1990)。したがってクロリトイド+珪線石組み合わせは、Bohlen et al. (1991)の相図では全く説明できない可能性が高い。

以上のように今日知られる天然の特殊な鉱物組み合わせは、むしろ低圧に三重点を置く相図を支持している。

2) 地質温度・圧力計の応用から

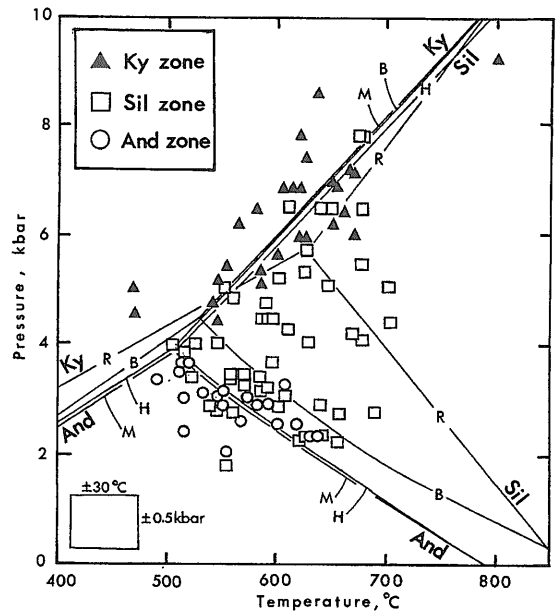
変成岩研究者の間で低圧に三重点を置く相図が評価されるようになってきたのは、泥質変成岩に適用できる精度の高い地質温度・圧力計が開発され、広く使われるようになってからである。その代表が、ざくろ石—黒雲母地質温度計 (Ferry and Spear, 1978), ざくろ石— Al_2SiO_5 鉱物—斜長石—石英地質圧力計 (Ghent, 1976), そしてざくろ石—白雲母—黒雲母—斜長石地質圧力計 (Ghent and Stout, 1981) である。これらの温度・圧力計とその改良版は、 Al_2SiO_5 鉱物の相平衡実験と独立に求められた熱力学的パラメータを用いて立式されている。にもかかわらず、各地で求められた温度・圧力分布は、Holdaway (1971) の相関係と概して調和的であった (第4図)。特に珪線石帯低温部の岩石の平衡条件は、三重点が4kbarを大幅に上回る相図では説明できなかったのである。

地質温度圧力計には、使用する固溶体モデルや熱力学的パラメータ次第で結果が異なる、モデル依存性の問題がつきまとう。先に紹介したように、今日の藍晶石—珪線石平衡は第4図にデータをまとめた地質温度・圧力計の大部分よりも精度が高い。地質温度・圧力計のモデル依存性を排除する試みの一つとして、地質温度・圧力計の側を藍晶石—珪線石平衡を基準に検量する研究も行われている (Applegate and Hodges, 1994)。

3) 花崗岩の中の紅柱石と泥質変成岩の部分溶融

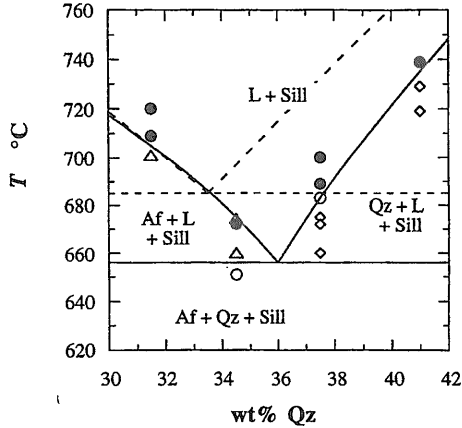
ある種の珪長質深成岩、例えばパーアルミナス花崗岩や、極端に K_2O に乏しいトータル岩は、マグマから晶出したと考えられる Al_2SiO_5 鉱物 (珪線石・紅柱石) を含むことがある (例えば、Clarke et al., 1976; Price, 1983; 蟹澤, 1992)。ところが実験的に知られている単純な花崗岩系の最低溶融線 (ソリダス) は、Holdaway (1971) の紅柱石—珪線石平衡曲線より高温側にあるとされたため (第3図)、これではマグマから紅柱石が晶出することが説明できない (Clarke et al., 1976)。低圧に三重点を置く Al_2SiO_5 鉱物相図の課題の一つが、このマグマ性の紅柱石の説明であった。

しかし公平に考えれば、この矛盾の「責任」は珪長質マグマのソリダスの側にあるのかもしれない。実際、花崗質岩のソリダス温度は、実験的に溶融させ

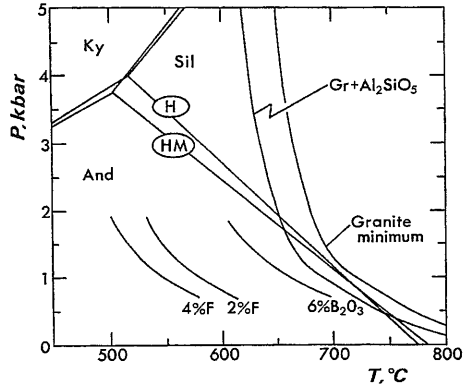


第4図 Al_2SiO_5 鉱物を含む岩石について地質温度・圧力計から推定された変成条件と、 Al_2SiO_5 鉱物相関係。データは、次による; Hodges and Spear (1982), Reymer et al. (1984), Lang and Rice (1985), Droop and Charnley (1985), McLellan (1985), Barker (1985), Holdaway et al. (1988), Williams and Grambling (1990), Patiño Douce et al. (1993)。 Al_2SiO_5 鉱物相関係のシンボルは、第3図に同じ。図左下の囲みは最も大きな誤差。

る鉱物組み合わせや流体組成に依存してかなり変化し、単純な含水花崗岩系の溶融曲線だけで近似するのはむしろ危険である。単純な含水花崗岩系 (Tuttle and Bowen, 1958; Luth et al., 1964) を基準にすると、斜長石を加えた系のソリダスはやや高温側にあるが (Bohlen et al., 1995)、黒雲母あるいは白雲母が加わるとソリダス温度は著しく低下する (Wyllie, 1983)。さらに Joyce and Voigt (1994) は、問題の Al_2SiO_5 鉱物が花崗岩系に加わることでソリダス温度を下げることを実験的に示した。第5図のように、単純な含水花崗岩系に珪線石を飽和させるだけで、溶融温度は15–29°C程度低下し、低圧に三重点を置く相図でも紅柱石の安定領域と花崗岩質マグマの存在する領域が一部で重なる (第6図)。つまり、マグマから晶出したと考えられる紅柱石についても、低圧に三重点を置く相図で相関係を説明



第5図 珪線石と水に飽和した $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 - Al_2SiO_5 - H_2O 系最低溶融点付近の相関係(2 kbar, 曹長石50サニディン50-石英ジョインへの投影)。点線は、珪線石不飽和な場合の溶融関係。珪線石飽和の場合の最低溶融点は、不飽和な場合に比べ、低温で SiO_2 に富む側に移動している。(Joyce and Voigt, 1994, Fig. 4より)。



第6図 花崗岩類の溶融曲線と、低圧に三重点をおく Al_2SiO_5 鉱物相関係。 Al_2SiO_5 鉱物相関係のシンボルは、第3図に同じ。「 $Gr + Al_2SiO_5$ 」は、Joyce and Voigt (1994)による珪線石と水に飽和した花崗岩最低溶融線。水に飽和した花崗岩の最低溶融曲線は、第3図に同じ。フッ素およびホウ素を添加した系での花崗岩溶融曲線は、Manning and Pichavant (1983)による。

することができるのだ。

流体組成と揮発性成分は、場合によっては溶融する鉱物組み合わせ以上の大きな影響をおよぼす。単純な花崗岩系でも、流体として H_2O の他に CO_2 を加えた実験では、ソリダス温度が高くなる (Keppler, 1989; Ebadi and Johannes, 1991)。反対に、ホウ素やフッ素などの揮発性成分が存在すると、ソリダス温度は極端な場合110–150°Cも下がる (Manning and Pichavant, 1983; 第6図)。パーアルミナス花崗岩は電気石・トパズ・蛍石を多量に含むことがあり、一般にホウ素やフッ素に富んでいると考えられている。パーアルミナス花崗岩に紅柱石が産すること、多量の揮発性成分が存在することには、本質的な関係がある可能性を否定できない。

これと裏返しなのが、高温の変成作用を受けた泥質変成岩の部分溶融でも考えられる。変成岩の部分溶融も、全く流体が存在しない場合よりも水に富む変成流体が存在する方が低温で起こる。さらに、流体が水だけでなく揮発性成分をも濃集していると、部分溶融の温度はもっと低くなると期待できる。泥質変成岩の部分溶融は、ほとんどの場合珪線石の安定な高温で起こるため (例えば Osanai et al., 1986,

1991)、紅柱石-珪線石平衡や三重点の位置が相解析に影響することは少ないと思われる。しかし、揮発性成分に富んでいたことを示唆する特殊な岩石 (例えば、領家帯塩尻-高遠地域のデュモルティエ石 $Al_7(BO_3)(SiO_4)_3O_3$ を含む分泌脈; 小野, 1977) や、厳密な「最初のメルト」の生成条件と起源を検討する場合などは、注意が必要である。

4) 熱力学的データベースから導いた相関係に問題はないか?

最近、造岩鉱物についての熱力学的パラメータを集めた熱力学的データベースが作られるようになり (例えば, Holland and Powell, 1990; Berman, 1988), それを用いて広い温度・圧力範囲にわたって変成反応を計算することが、盛んに試みられるようになってきた (例えば, Spear and Cheney, 1989; Powell and Holland, 1990; Spear, 1993)。ここで特に問題にしたいのは、計算結果の中に紅柱石-珪線石平衡曲線と三重点をこれまで述べてきた実験的相図より著しく高温・高圧下に置くものがあることだ。例えば Powell and Holland (1990), Pattison (1992), Dymoke and Sandiford (1992) および Xu et al.

(1994)では、 Al_2SiO_5 鉱物の三重点の圧力が4.5 kbarあるいは450°Cを大幅に越え、紅柱石-珪線石平衡も系統的に50~60°Cほど高温側へ置かれている。これが低圧型変成作用の変成条件の解析にとって決定的な違いをおこすことは、明らかであろう。データベース自身に内部矛盾が無くても、導かれた結果が妥当であるかどうかは、実験的な相関係と同様に吟味されなければならない。特に、低圧に三重点を置く相図の評価を決定的にしたまれば鉱物組み合わせについての説明が重要である。この点がクリアされるまで、データベースから導かれた相関係を鵜呑みにするのは危険と考える。

4. Al_2SiO_5 鉱物の組成の問題

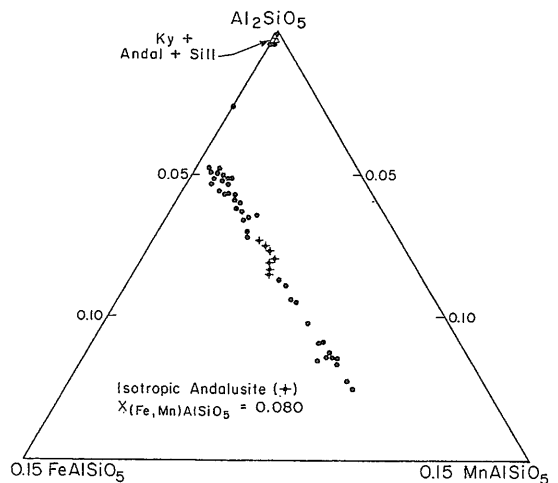
1) Al_2SiO_5 鉱物の「不純物」

多形関係にある紅柱石、藍晶石、珪線石が一つの岩石で「共存」することは、理屈の上ではごくまれな現象のはずである。しかし実際には2種類、場合によっては3種類全部が、一見平衡な組織をなして出現することがある。このような場合に案外見逃されていることに、 Al_2SiO_5 鉱物の化学組成の問題がある。

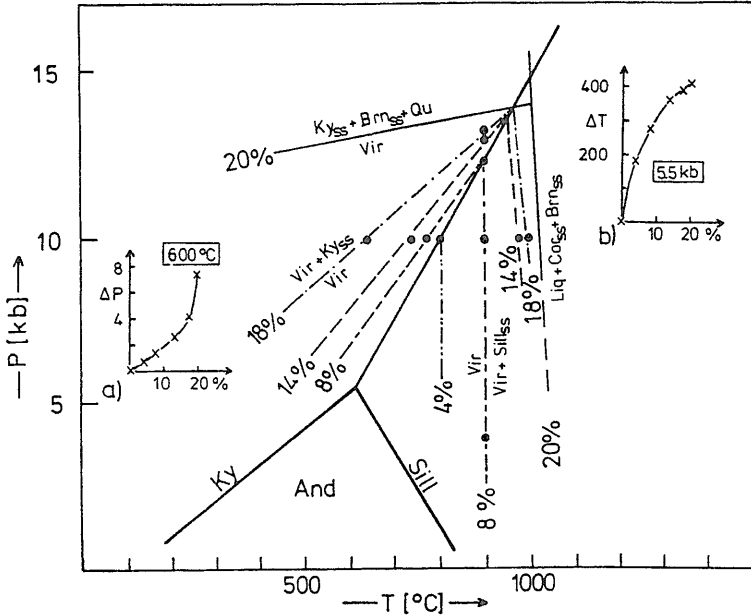
実際に Al_2SiO_5 鉱物は、ごく普通に検出される Fe^{3+} と Mn^{3+} の他にも、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} などの微量成分を含むことが知られている。きわめて少量のB(珪線石, Grew and Hinthorne, 1983; Grew and Rossman, 1983)やP(紅柱石, Langer et al., 1984)も報告されている。一般に藍晶石の組成が著しく Al_2SiO_5 から外れることは少なく、高圧型変成岩から例外的に Cr_2O_3 に富むものが報告される程度である(Delord and Leyreloup, 1986; Enami and Zang, 1988)。組成が Al_2SiO_5 から外れることで共生関係の問題が起きるのは、主に紅柱石と珪線石であり、これについてはこの先に詳しくのべる。安心のために言えば、いずれの Al_2SiO_5 鉱物も、石墨を欠き赤鉄鉱を含む酸化的な岩石では組成が不純になる傾向があり(特に Fe_2O_3 含有量が高くなる)、反対に石墨を含む還元的な泥質変成岩では、不純物含有量は全般に大変少ない。このレビューで引用した文献では、石墨と共存する場合、 Fe_2O_3 が藍晶石と柱状珪線石で0.4 wt%以下、紅柱石で0.7 wt%以下、 Mn_2O_3 が Fe_2O_3 の1/3~1/10、その外は検出限界以下であった。

2) Mn-Fe紅柱石のいたずら

珪線石と藍晶石では他の元素は実際上微量成分としてしか入らないが、紅柱石では多量の Mn^{3+} や Fe^{3+} が含まれる場合がある。これが「ピリディン」という変種である。ピリディンを Al^{3+} - Mn^{3+} 系に単純化してみると、紅柱石と、紅柱石のAlのうち1個をMnに置き換えた鉱物であるkanonaite(理想式 $\text{MnAl}^{3+}\text{SiO}_5$)の、中間的な固溶体と言うことができる(Vrana et al., 1978; Gunter and Bloss, 1982)。ピリディンの Fe^{3+} 含有量については議論があるが、Grambling and Williams (1985)は、赤鉄鉱と共存するピリディンでは Mn^{3+} が増えても Fe^{3+} がほぼ一定であるとした(第7図)。最近Theye and Fransolet (1994)も、同様の関係を報告している。結晶構造解析やメスパウアー・スペクトル解析により、 Fe^{3+} や Mn^{3+} は5配位のAlではなく6配位席のAlを選択的に置き換えていることが分かっている(Abs-Wurmbach et al., 1981; Weiss et al., 1981)。紅柱石の6配位席は、 Al^{3+} にたいしては大きく、また歪んでいて(Li et al., 1995)、



第7図 Sangre de Cristo山脈の原生代変成岩類における、 Al_2SiO_5 鉱物の微量元素組成。変成時の f_{O_2} の低い試料では紅柱石・藍晶石・珪線石が共存し、いずれも組成は純粋な Al_2SiO_5 からあまりずれない。酸化条件の岩石は、不純な紅柱石のみを含む。この紅柱石の組成は三角図の Al_2SiO_5 - MnAlSiO_5 辺に平行なトレンドを形成し、紅柱石組成が FeAlSiO_5 成分に飽和することを示す。(Grambling and Williams, 1985, Fig.11より)



第8図

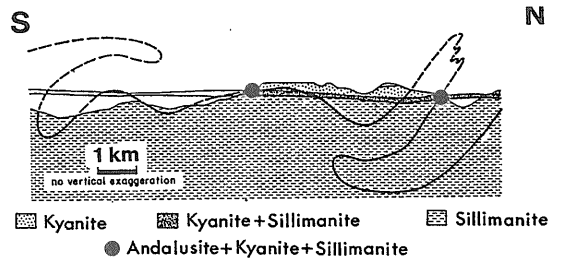
Mn紅柱石の珪線石と藍晶石に対する安定領域の拡張を示す、Al₂SiO₅-Mn₂SiO₅系での相平衡実験。挿図a)は、Mnの増加に伴う600℃における紅柱石-藍晶石境界の高圧側への移動を、挿図b)は同じく5.5 kbarにおける紅柱石-珪線石境界の高温側への移動を、それぞれ示している。(Abs-Wurmbach et al., 1983, Fig.2 より)

Fe³⁺やMn³⁺が入ることでむしろ安定化する可能性がある。

ビリディンは接触変成岩からも記載されており(たとえばAcharyya et al., 1990), 変成作用の全圧が高い必要はない。しかし多量のMn³⁺を含むことで、紅柱石の安定領域が高圧側へ著しく拡大することは、Abs-Wurmbach et al. (1983)のAl₂SiO₅-Mn₂SiO₅系の実験からも明らかである(第8図)。

天然においても、不純な組成の紅柱石が本来の領域を越えた高圧下で安定化した結果、Al₂SiO₅鉱物の複雑な共生関係が認められることがある。アメリカ、ニューメキシコ州中北部のSangre de Cristo山脈はそのよい例であろう(Grambling and Williams, 1985)。この地域の先カンブリア時代変成岩は、断層で限られた4ヵ所の隆起帯に産し、圧力条件は場所によって少しずつ違うが、おおむねAl₂SiO₅鉱物三重点付近であった。共存する珪線石と藍晶石の組成が比較的純粋であったのに対して、紅柱石は著しく不純で、紅柱石-珪線石間および紅柱石-藍晶石間には、規則的なFe³⁺やMn³⁺の分配が認められた。Al₂O₃-SiO₂系以外の成分が入ることで、本来一変系反応であるAl₂SiO₅鉱物の相転移が、2以上の自由度を持つ反応区間となっていたのである。

紅柱石のMn, Fe含有量と共存する酸化鉱物の種類(すなわちf_{O2})との間には、規則的な関係があっ



第9図 Sangre de Cristo山脈Rio Mora隆起帯での珪線石、藍晶石およびMn-Fe紅柱石の分布を説明する地質断面図。(Grambling and Williams, 1985, Fig.3より)

た、最も全圧が高かったと考えられるRio Mora隆起帯では、ほぼ水平な藍晶石-珪線石アイソグラッド(温度・圧力条件は540℃, 4.5 kbar)とMnに富む岩層が褶曲して交差するところに、Mn-Fe紅柱石(Mn₂O₃最大12.5 wt%) + 珪線石 + 藍晶石組み合わせが形成されている(第9図)。この組み合わせはブラウン鉱や赤鉄鉱と共存するが、石墨とは共存せず、f_{O2}は極めて高かったと考えられる。一方、三重点にごく近い変成条件だったPicuris Rangeでは、紅柱石、珪線石、藍晶石の3相(いずれも不純物は少ない)が共存する岩石は石墨・チタン鉄鉱を含みf_{O2}が低い、赤鉄鉱を含むf_{O2}の高い岩石では、藍晶石・珪線石は認められず紅柱石(2wt%前後のFe₂O₃を含

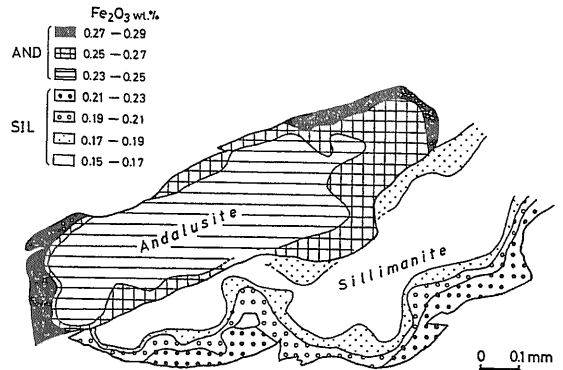
む)のみが安定である。著しく Al_2SiO_5 から外れた組成の紅柱石は、着色し、さらに光学性も変化する (Grapes and Hashimoto, 1975; Grambling and Williams, 1985)。このような紅柱石が存在する場合、安定性の解釈には注意が必要である。

3) 紅柱石—珪線石の間の Fe^{3+} 分配

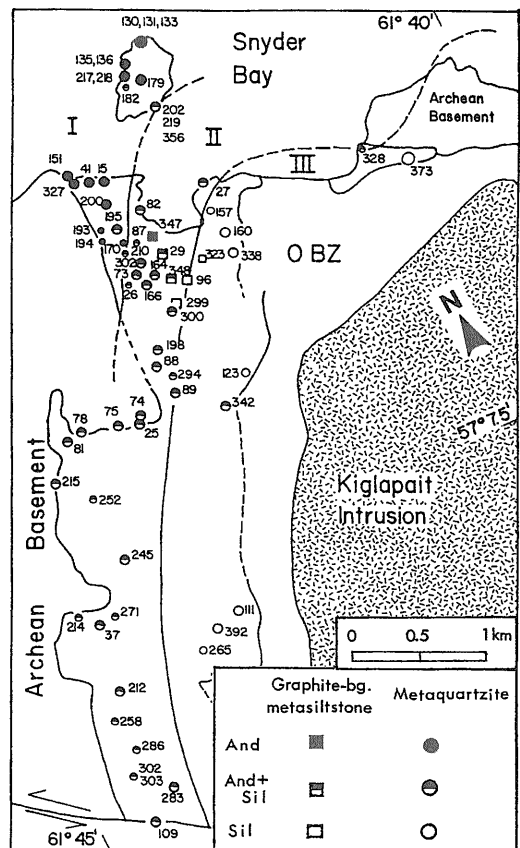
低圧型泥質変成岩では、普通の全岩組成の岩石で紅柱石と珪線石がしばしば「共存」する。このような産状は、岩石全体は珪線石の安定領域にあり紅柱石は残晶であると解釈されることが多い。しかしその中には、少量の Fe_2O_3 の規則的分配で説明できるものがある。

横井 (1983) は中部地方領家帯の平岡—門谷地域にて、共存する紅柱石と珪線石では紅柱石の側に規則的に Fe_2O_3 が濃集していることを見出し (第10図)、両相の共存は Fe^{3+} の分配によって引き起こされたと議論した。また、Kiglapaitはんれい岩体周辺の接触変成帯 (カナダ北部、ラブラドル半島) の変成コーツァイトで共存する紅柱石と珪線石も (Speer, 1982; 第11図)、両者の間の Fe^{3+} の分配によるものと考えられている (Kerrick and Speer, 1988)。実際に、この地域の石墨を含む変成シルト岩の紅柱石は Fe_2O_3 含有量が少なく、変成コーツァイトの場合と異なり紅柱石と珪線石の共存はほとんどおきていない。

このように、 Fe^{3+} の分配による紅柱石と珪線石の共存は確かに起こりそうだ。では、転移温度は純粋系からどの程度ずれるのであろうか? この問題は、Kerrick and Speer (1988) が試みたように、不純な紅柱石と珪線石を Fe^{3+} 端成分 $Fe^{3+}AlSiO_5$ についての希薄溶体と考えると、 $Fe^{3+}AlSiO_5$ の熱力学的パラメータさえ分かれば比較的容易に解ける。しかし、この成分の熱力学はほとんど分かっていない。 $Fe^{3+}AlSiO_5$ 端成分の熱力学的パラメータは、実験的研究において現在以上に精度の高い議論をする上でも避けて通れない問題となっている。Holdaway (1971) の高温・高圧実験に対するKerrick (1990) の批判の一つに出発物質に用いた珪線石の Fe_2O_3 含有量の問題があり、Holdaway学派との間で論争となっている (Holdaway and Mukhopadhyay, 1993)。この論争が水掛け論に留まっているのは、実験系における Fe^{3+} の挙動と $Fe^{3+}AlSiO_5$ 端成分の熱力学が分かって



第10図 平岡—門谷地域の泥質変成岩で共存する紅柱石と珪線石における、 Fe_2O_3 含有量についてのコンターマップ。横井 (1983, Fig.5) による。



第11図 カナダ、ラブラドル半島、Kiglapaitはんれい岩体のまわりの接触変成帯での、 Al_2SiO_5 鉱物の分布。はんれい岩体から1-1.5 kmの位置にあるZone IIでは、石墨を含む変成シルト岩で紅柱石と珪線石が共存している。(Kerrick and Speer, 1988, Fig. 9) に加筆)

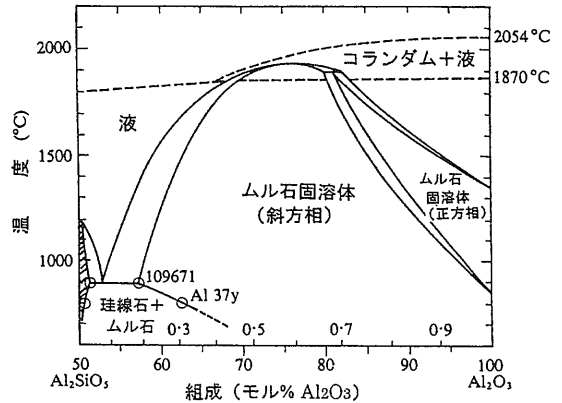
いないからである(詳しくは奥山(楠瀬), 1995参照)。

Kerrick and Speer (1988)は天然の岩石の変成条件のデータをもとに、転移温度のずれが最大で $40^{\circ}C$ に達すると論じた。これが事実であれば、低圧型変成岩の変成条件の推定に大きな影響を与えることは必至である。なお、このような微量元素の分配が平衡論的に行われるには、紅柱石-珪線石転移が極端に遅いプロセスでない必要がある。彼らが主張するように、珪線石とともに含まれる紅柱石を一律に残晶とみなす解釈は危険であろう。

4) 珪線石-ムル石固溶体とAl-Si無秩序性

組成の問題として、理屈の上ではAlとSiの不定比性を真っ先に考える必要がある。これはすなわち、「 Al_2SiO_5 鉱物のAlとSiは本当に2:1であるのか?」ということである。Al/Siの不定比は、 Al_2SiO_5 鉱物と同じ Al_2O_3 - SiO_2 系に属する鉱物であるムル石 $Al_6Si_2O_{13}$ が、珪線石と固溶体関係にあることから影響が議論されてきたものである。しかしこの問題は、Cameron (1977)の研究でほぼ決着がついており、石英を含む岩石では $800^{\circ}C$ に達する高温の変成作用のもとでも珪線石-ムル石間の固溶範囲は限られると考えてよい(第12図)。ただし、エメリーなど、 SiO_2 不飽和な高温の変成岩中の珪線石には注意を払う必要がある。

組成の問題ではないが、Al/Si不定比性と同じく珪線石で問題となるAl-Si無秩序性について、最後に述べたい。 Al_2SiO_5 鉱物はいずれも、全Alの半分がつくる AlO_6 八面体がc軸方向に鎖のようにつながり、それを SiO_4 四面体がつなぐ基本構造をとっている。Al-Si無秩序性は珪線石の結晶化学的特性、すなわち、Alの半分がSiと同じ四面体席に入ることによって原因している(第1表)。相平衡実験では $1,000^{\circ}C$ を越える高温で、珪線石の無秩序化のために、藍晶石-珪線石平衡曲線の傾斜がゆるくなる場合があることが知られている。問題は、同じ現象が天然の変成作用の温度のもとで起こるかどうかである。幸い、天然の珪線石の結晶構造解析は、大部分がAl-Si無秩序化に否定的な結果に終わっており(Peterson and McMullan, 1986; Kerrick et al., 1990)、無秩序化を認めたBish and Burgham (1992)も、その割合はAlとSiについてそれぞれ9%程度である。したがって、グラニュライト相低温部ぐらいまでの変成作用で



第12図 Al_2SiO_5 - Al_2O_3 系の相平衡図。ムル石+コランダム領域は除外。Cameron (1977)を改変。温度軸よりの狭い領域(斜線)が、珪線石固溶体の領域である。(Deer et al., 1982, Fig. 312を和訳)

あれば、珪線石は無秩序化を起こしていないと考えてさしつかえないであろう。

5. まとめ

Al_2SiO_5 鉱物についての最近の実験的・岩石学的研究を、紅柱石と珪線石の相平衡とその化学組成の問題に重点をおいてレビューした。現在の研究の到達点と今後の課題は、次のようにまとめられよう。

- 1) 紅柱石-藍晶石平衡と藍晶石-珪線石平衡については、最近の実験的研究により平衡曲線の位置がほぼ決定している。この2つの平衡曲線については、Bohlen et al. (1991), Hemingway et al. (1991), およびHoldaway and Mukhopadhyay (1993)のいずれを採用しても、実用的には差し支えない。
- 2) 紅柱石-珪線石平衡についても、研究者間での平衡曲線の位置の違いがかなり少なくなっている。紅柱石-珪線石平衡についての研究の進展には、熱力学的パラメータの精密測定が大きく寄与している。紅柱石-珪線石平衡については、Hemingway et al. (1991), およびHoldaway and Mukhopadhyay (1993)を推奨する。
- 3) Al_2SiO_5 鉱物の三重点は4 kbar以下、 $500^{\circ}C$ 付近にある可能性がきわめて高い。三重点を低温・低圧におく相関係は、1970年代に造岩鉱物の熱力学的パラメータが集積される過程で主張され、その後、天

然の変成岩の鉱物組み合わせからも支持されるようになった。

4) Al_2SiO_5 鉱物安定関係に影響する要因のうち、Al-Si無秩序性は無視できそうであり、ムル石との固溶関係も以前考えられていたほど著しくない。しかし少量の不純物の存在などにより、平衡が純粹系に比べ数 $10^{\circ}C$ 程度移動する可能性はある。この場合紅柱石一珪線石転移は多変系反応区間となっており、紅柱石は残晶ではなく安定相である点に注意する必要がある。

謝辞：このレビューは、竹内圭史氏(地質部)の提言をきっかけに、当初、雑誌「地球科学」に向けて書かれたものを、改めて地質ニュース向けに書き直したものです。「地球科学」投稿中には、竹内氏と田切美智雄教授(茨城大)には、いろいろとお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。また、M. Holdaway教授(アメリカ, サザン・メソジスト大), B. Mukhopadhyay博士(同), D. Voigt教授(同ペンシルバニア州立大), D.B. Joyce博士(同オークリッジ国立研究所), J. A. Speer博士(同ノースカロライナ州立大), M.L. Williams博士(同マサチューセッツ大), W.S. Schreyer教授(ドイツ, ルール大), I. Abs-Wurmbach博士(同), K. Langer(同, ベルリン工科大), D.M. Kerrick教授(スイス, チューリッヒ工科大), および、横井研一博士(石油公団)からは、図版の引用についての許可をいただきました。図の清書にあたっては、羽生垂希代さんにお手伝いいただきました。以上の方々に、厚く感謝いたします。

文 献

- Abs-Wurmbach, I., Langer, K., Seifert, F. and Tillmans, E. (1981) : *Zeit Krystal.*, 155, 81-113.
- Abs-Wurmbach, I., Langer, K. and Schreyer, W. (1983) : *J. Petrol.*, 24, 48-75.
- Acharyya, K.S., Mukherjee, S. and Basu, A. (1990) : *Miner. Mag.*, 54, 75-80.
- Althaus, E. (1967) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 16, 29-44.
- Anderson, P.A.M., Newton, R.C. and Kleppa, O.J. (1977) : *Amer. J. Sci.*, 277, 585-593.
- Applegate, J.D.R. and Hodges, K.V. (1994) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 117, 56-65.
- Baker, A.J. (1985) : *J. Geol. Soc. London*, 142, 137-148.
- Berman, R.G. (1988) : *J. Petrol.*, 29, 445-522.
- Bird, G.W. and Fawcett, J.J. (1973) : *J. Petrol.*, 14, 415-428.
- Bish, D.L. and Burnham, C.W. (1992) : *Amer. Miner.*, 77, 374-379.
- Bohlen, S.R., Montana, A. and Kerrick, D.M. (1991) : *Amer. Miner.*, 76, 677-680.
- Bohlen, S.R., Eckert, J.O., Jr. and Hankins, W.S. (1995) : *Amer. Miner.*, 80, 752-756.
- Brown, G.C. and Fyfe, W.S. (1971) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 33, 227-231.
- Cameron, W.E. (1977) : *Phys. Chem. Miner.*, 1, 265-272.
- Chatterjee, N.D. (1972) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 34, 288-303.
- Chatterjee, N.D. and Flux, S. (1986) : *J. Petrol.*, 27, 677-693.
- Clarke, D.B., McKenzie, C.B., Muecke, G.K. and Richardson, S.W. (1976) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 56, 279-287.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1982) : *Rock-forming minerals, 1A: Orthosilicates*, Longman, London, 919pp.
- Delor, C.P. and Leyreloup, A.F. (1986) : *Miner. Mag.*, 50, 535-537.
- Droop, G.T.R. and Charnley, N.R. (1985) : *J. Geol. Soc. London*, 142, 53-62.
- Dymoke, P. and Sandiford, M. (1992) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 110, 121-132.
- Ebadi, A. and Johannes, W. (1991) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 106, 286-295.
- Enami, M. and Zang, Q. (1988) : *Amer. Miner.*, 73, 48-56.
- Ferry, J.M. and Spear, F.S. (1978) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 66, 113-117.
- Ghent, E.D. (1976) : *Amer. Miner.*, 61, 710-714.
- Ghent, E.D. and Stout, M.Z. (1981) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 76, 92-97.
- Grambling, J.A. (1981) : *Amer. Miner.*, 66, 702-722.
- Grambling, J.A. (1984) : *Amer. Miner.*, 69, 79-87.
- Grambling, J.A. and Williams, M.L. (1985) : *J. Petrol.*, 26, 324-354.
- Grapes, R.H. and Hashimoto, S. (1975) : *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., ser.4*, 17, 607-612.
- Grew, E.S. and Hinthorne, J.R. (1983) : *Science*, 221, 547-549.
- Grew, E.S. and Rossman, G.R. (1985) : *Miner. Mag.*, 49, 132-135.
- Gunter, M. and Bloss, F.D. (1982) : *Amer. Miner.*, 67, 1218-1228.
- Hemingway, B.A., Robie, R.A., Evans, H.T. and Kerrick, D.M. (1991) : *Amer. Miner.*, 76, 1597-1613.
- Heninger, S.G. (1984) : *Hydrothermal experiments on the andalusite-sillimanite equilibrium*. Unpubl. MS thesis, Penn. State Univ., University Park, Pennsylvania, 42pp. (出典はKerrick, 1990による)
- Hodges, K.V. and Spear, F.S. (1982) : *Amer. Miner.*, 67, 1118-1134.
- Holdaway, M.J. (1971) : *Amer. J. Sci.*, 271, 97-131.
- Holdaway, M.J. (1978) : *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 93, 572-584.
- Holdaway, M.J. and Goodge, J.W. (1990) : *Amer. Miner.*, 75, 1043-1058.
- Holdaway, M.J. and Mukhopadhyay, B. (1993) : *Amer. Miner.*, 78, 298-315.
- Holdaway, M.J., Dutrow, B.L. and Hinton, R.W. (1988) : *Amer. Miner.*, 73, 20-47.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1990) : *J. Metam. Geol.*, 8, 89-124.
- Joyce, D.B. and Voigt, D.E. (1994) : *Amer. Miner.*, 79, 504-512.
- 蟹澤聰史 (1992) : *月刊地球*, 14, 305-312.

- Keppler, H. (1989) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 102, 321-327.
 Kerrick, D.M. (1990) : *Rev. Miner.*, 22, 406p.
 Kerrick, D.M. and Speer, J.A. (1988) : *Amer. J. Sci.*, 288, 152-192.
 Kerrick, D.M., Benesi, A.J. and Bluth, V.S. (1990) : *Abstr. Geol. Min. Assoc. Canada.*, 15, A69.
 Kretz, R. (1983) : *Amer. Min.*, 68, 277-279.
 Lang, H.M. and Rice, J.M. (1985) : *J. Petrol.*, 26, 889-924.
 Langer, K., Halenius, E. and Fransolet, A.-M. (1984) : *Bull. Miner.*, 107, 587-596.
 Li, D., Bancroft, G.M., Fleet, M.E., Feng, X.H. and Pan, Y. (1995) : *Amer. Miner.*, 80, 432-440.
 Luth, W.C., Jahns, R.H. and Tuttle, O.F. (1964) : *J. Geophys. Res.*, 69, 759-773.
 Manning, D.A.C. and Pichavant, M. (1983) : In : Atherton MP, Gribble DC (eds), *Migmatite, melting and metamorphism*. Shiva Publishing Ltd, Cheshire, 94-109.
 McClellan, E. (1985) : *J. Petrol.*, 26, 789-818.
 Milton, D.J. (1986) : *Amer. Miner.*, 71, 891-894.
 Miyashiro, A. (1961) : *J. Petrol.*, 1, 277-311.
 Newton, R.C. (1966a) : *Science*, 151, 1222-1225.
 Newton, R.C. (1966b) : *Science*, 153, 170-172.
 Ohmoto, H. and Kerrick, D.M. (1977) : *Amer. J. Sci.*, 277, 1013-1044.
 Ohmoto, H. and Poulson, S.R. (1989) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 101, 418-425.
 奥山(楠瀬)康子(1995) : *地調月報*, 46, 251-268.
 小野 晃(1977) : *岩鉱*, 72, 453-468.
 Osanai, Y., Arita, K. and Bamba, M. (1986) : *J. Geol. Soc. Japan.*, 92, 793-808.
 Osanai, Y., Komatsu, M. and Owada, M. (1991) : *J. Metam. Geol.*, 9, 111-124.
 Patino Douce, A.E., Johnston, A.D. and Rice, J.M. (1993) : *Amer. Miner.*, 78, 113-131.
 Pattison, D.R.M. (1992) : *J. Geol.*, 100, 423-446.
 Peterson, R.C. and McMullan, R.K. (1986) : *Amer. Miner.*, 71, 742-745.
 Powell, R. and Holland, T.J.B. (1990) : *Amer. Miner.*, 75, 367-380.
 Price, R.C. (1983) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 31-42.
 Reymer, A.P.S., Matthews, A. and Navon, O. (1984) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 85, 336-345.
 Richardson, S.W. (1968) : *J. Petrol.*, 9, 467-488.
 Richardson, S.W., Bell, P.M. and Gilbert, M.C. (1968) : *Amer. J. Sci.*, 266, 513-541.
 Richardson, S.W., Gilbert, M.C. and Bell, P.M. (1969) : *Amer. J. Sci.*, 267, 259-272.
 Robie, R.A. and Hemingway, B.S. (1984) : *Amer. Miner.*, 69, 298-306.
 Salje, E. (1986) : *Amer. Miner.*, 71, 1366-1371.
 Spear, F.S. (1993) : *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America, Washington DC, 799pp.
 Spear, F.S. and Cheney, J.T. (1989) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 101, 149-164.
 Speer, J.A. (1982) : *Canad. J. Earth Sci.*, 19, 1888-1909.
 Theye, T.M. and Fransolet, A.-M. (1994) : *Eur. J. Miner.*, 6, 547-555.
 Tuttle, O.F. and Bowen, N.L. (1958) : *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 74, 153p.
 Vrana, S., Riefder, M. and Podlaha, J. (1978) : *Contrib. Miner. Petrol.*, 66, 325-332.
 Weiss, Z., Bailey, S.W. and Rieder, M. (1981) : *Amer. Miner.*, 66, 561-567.
 Williams, M.L. and Grambling, J.A. (1990) : *Amer. Miner.*, 75, 886-908.
 Wintsch, R.P. and Andrews, M.S. (1988) : *J. Geol.*, 96, 143-161.
 Wyllie, P.J. (1983) : In : Atherton MP, Gribble DC (eds), *Migmatite, melting and metamorphism*. Shiva Publishing Ltd, Cheshire, 12-26.
 Xu, G., Will, T.M. and Powell, R. (1994) : *J. Metam. Geol.*, 12, 99-119.
 横井研一(1983) : *岩鉱*, 78, 246-254.
 Zen, E.-an (1969) : *Amer. J. Sci.*, 267, 297-309.
 OKUYAMA-KUSUNOSE Yasuko (1996) : Al_2SiO_5 polymorphs in low-pressure metamorphic rocks; phase equilibrium and compositions of andalusite and sillimanite.

< 受付 : 1996年5月31日 >