X線粉末法によるアルカリチヨウ石の組成および構造 (Al/Si 秩序無秩序) の決定

The Determination of Composition and Structural State (Al/Si Order/Disorder) of Alkali Feldspars by Means of X-ray Powder Diffraction Method

正 路 徹 也 (Tetsuya Shoji)*

1. はじめに

チヨウ石をX線粉末回折法により同定する場合、CuK α を使うと $2\theta=26.5^\circ\sim28.5^\circ$ で長石特有のピークが現われる。これによりチヨウ石類の同定は容易である。チヨウ石にはアルカリチヨウ石とシャチヨウ石の系統があり、さらに同一組成のチヨウ石でも格子中の Al/Si の分配の秩序無秩序により構造に低温型・高温型があり、この構造は生成温度により連続的に変化する。したがって、チヨウ石のX線粉末回折のピークの位置は組成および構造により連続的に変化することになる。このために、一般的にX線粉末回折像をもとにチヨウ石の組成と構造を同定することは極めてむずかしい問題である。しかし、同定しようとするチヨウ石がアルカリチヨウ石の場合、以下に述べる方法により比較的簡単に組成および構造を推定することができる。アルカリチヨウ石であることは、 $2\theta=26.5^\circ\sim28.5^\circ$ の回折像を Borg and Smith (1968, 1969) のデータと比較することにより、比較的容易に判別できる。

Wright (1968) はアルカリチヨウ石の組成と CuK α_1 による、 2θ (201), 2θ (060), 2θ (204) の3本の回折線の位置から彼の論文の Fig. 4 と Fig. 2 (本論文の第1図と第2図) のような関係を発見した。すなわち、(i) アルカリチヨウ石中のカリチヨウ石分子の量と 2θ (201) の値とは構造には無関係に第1図のようにほぼ直線的関係にあり、(ii) 2θ (060) と 2θ (204) との関係は構造と組成により第2図のように変化する。両図を使うとアルカリチヨウ石は3本の回折線の位置により組成と構造を推定することができる。しかし、測定した回折線の 2θ の値を両図にプロットして組成と構造を推定するには次のような欠点がある。第1図に関しては推定誤差の定量化ができない。

* 東京大学工学部資源開発工学科

第2図に関しては沢山のデータをプロットしてそれらの間の 変化を見るにはあまり繁雑となるので、多量のデータの処理には不向きである。そこで、Wright(1968) が両図を求めるために使用したデータを数学的に処理して以下に述べるように数式化し、さらにその結果を利用してアルカリチ ョウ石の Al/Si の分配の秩序化について多少言及

2. アルカリチ ョウ石の組成の推定

Bowen and Tuttle (1950) がアルカリチ ョウ石の組成と $d(201)$ との直線関係を見

第1図 アルカリチ ョウ石の組成と $2\theta(201)$ との関係
Wright (1968) による。黒四角は Orville (1967) のデータによる最大ビンシャチ ョウ石—低温型ソウチ ョウ石系列、白四角は Wright and Stewart (1968) のデータによる P 50-56 KF セイチ ョウ石系列、黒丸は Orville (1968) のデータによる高温型ハリチ ョウ石—高温型ソウチ ョウ石系列、白丸は Donnay and Donnay (1952) のデータによる高温型ハリチ ョウ石—高温型ソウチ ョウ石系列。直線および式は $2\theta(201)$ からセイチ ョウ石分子の重量百分率を求める回帰直線。

する。出して以来, (201) のピークはアルカリチ ョウ石の 組成を推定する最も有効な手段となっている。Wright(1968) の図 (第 1 図) から明らかなように, $\text{CuK}\alpha$ による 2θ (201) の値はアルカリチ ョウ石の構造には無関係でその組成にのみ依存して変化し, 両者は直線関係である。この図のもとのデータ (第 1 表中の**印) より, 2θ (201) からアルカリチ ョウ石中のカリチ ョウ石分子の重量百分率 Or (wt. %) を求める回帰直線を計算すると,

$$\text{Or (wt. \%)} = -89.1 \times 2\theta (201) + 1962.77 \quad (1)$$

となる。危険率を 5 % としたときの (1) 式の $\text{Or}=0$ と $\text{Or}=100$ 付近における信頼限界の巾は 2.4 wt. % となる。この 2.4 wt. % は 2θ の読み取り誤差にして約 0.03° であり, 少し丁寧に 2θ (201) を測定すれば, $\pm 2\%$ の精度でアルカリチ ョウ石中のカリチ ョウ石分子の量を推定できることになる。

3. アルカリチ ョウ石の構造の推定

Goldsmith and Laves (1954) はカリチ ョウ石の $d(131)$ と $d(131)$ とから

$$\Delta = 12.5[d(131) - d(131)] \quad (2)$$

なる Δ を定義して, これを triclinicity とした。最大ビシヤチ ョウ石は $\Delta=1$ となり, 単斜晶系のカリチ ョウ石は $\Delta=0$ となる。Goldsmith and Laves (1954) は $\Delta=0$ なるカリチ ョウ石をハリチ ョウ石としたが, 実際には Dietrich (1962) の結果からも明らかなようにセイチ ョウ石もハリチ ョウ石も $\Delta \neq 0$ となる。なぜならば, セイチ ョウ石 (Spencer C*) は単結晶の X 線回折写真によると, triclinic domain は見られるが, 平均的には単斜晶系であり (Colville and Ribbe, 1968), X 線粉末回折像でも (131) と (131) とは分離されてい (Borg and Smith, 1969) ない。この Δ はカリチ ョウ石の構造を推定する目安となるが, 次の 3 つの欠点がある。(i) カリチ ョウ石固溶体にしか利用できない。(ii) $\Delta=0$ の場合セイチ ョウ石とハリチ ョウ石との区別ができない。(iii) (131) と (131) のピークの分離が悪く測定しにくい。例えば, 中間ビシヤチ ョウ石は $2\theta(131)=29.98^\circ$, $2\theta(131)=29.72^\circ$ (Borg and Smith, 1969) であり, 両者は doublet となってその差の測定精度はあまりよくない。

第 2 図のようにアルカリチ ョウ石の $2\theta(204)$ と $2\theta(060)$ とを直交座標にとってプロットした場合, 最大ビシヤチ ョウ石—低温型ソウチ ョウ石系列, セイチ ョウ石系列, 高温型ハリチ ョウ石—高温型ソウチ ョウ石系列はそれぞれ 1 本の直線上に分布し, それぞれの直線は互いにほぼ平行となる (Wright, 1968)。これを第 2 図のように, $\xi-\eta$ なる座標軸の変換を行なうと, ξ は構造にはあまり関係せずにアルカリチ ョウ石の組成を表すパラメーターとなり, η は逆に組成には無関係で構造に依存するパラメ

* Spencer B (後述) は St. Gotthard 産コオリチ ョウ石, Spencer C は Burma 産 セイチ ョウ石 (Spencer, 1937)。

第1表 アルカリ長石の $\text{CuK}\alpha_1$ による 2θ (060) と 2θ (204)
および構造パラメーター η

摘 要*		$\text{CuK}\alpha_1$ による 2θ		η
		(060)	(204)	
合成の高温型ハリチ ョ ウ石—	100	41. 577	50. 845	—1. 4
高温型ソウチ ョ ウ石系列**	95	41. 558	50. 836	—1. 4
(Orville, 1967)	90	41. 577	50. 850	—1. 4
$r = 0.999$	85	41. 575	50. 852	—1. 4
$b = 1.116$	75	41. 598	50. 892	—1. 6
$1/V(b) = 9004$	70	41. 611	50. 888	—1. 5
	65	41. 605	50. 904	—1. 6
	60	41. 652	50. 920	—1. 4
	55	41. 659	50. 930	—1. 5
	50	41. 680	50. 932	—1. 3
	45	41. 696	50. 945	—1. 3
	40	41. 722	50. 984	—1. 4
	35	41. 764	51. 034	—1. 5
	30	41. 828	51. 082	—1. 5
	25	41. 896	51. 130	—1. 4
	20	41. 954	51. 194	—1. 4
	15	42. 023	51. 261	—1. 5
	10	42. 103	51. 322	—1. 4
	5	42. 171	51. 390	—1. 5
	0	42. 222	51. 433	—1. 4
合成の高温型ハリチ ョ ウ石—	100	41. 570	50. 870	—1. 6
高温型ソウチ ョ ウ石系列**	80	41. 590	50. 890	—1. 6
(Donnay and Donnay, 1952)	60	41. 650	50. 920	—1. 4
$r = 0.988$	50	41. 690	50. 945	—1. 4
$b = 1.081$	40	41. 745	50. 960	—1. 1
$1/V(b) = 293$	30	41. 835	51. 068	—1. 3
	20	41. 955	51. 175	—1. 3
	10	42. 080	51. 281	—1. 3
	0	42. 195	51. 468	—1. 9
セイチ ョ ウ石系列 (P50-56 KF)**	100	41. 655	50. 700	0. 2
(Wright and Stewart, 1968)	94. 5	41. 653	50. 723	0. 0
$r = 0.998$	86. 8	41. 653	50. 738	—0. 1

X線粉末法によるアルカリチヨウ石の組成
および構造 (Al/Si 秩序無秩序) の決定

— 417 —

b = 1.075	85.9	41.660	50.706	0.2
1/V(b) = 3003	76.7	41.651	50.730	0.0
$\langle 2\theta(060) \rangle = 41.810$	68.3	41.671	50.766	-0.1
$\langle 2\theta(204) \rangle = 50.870$	60.4	41.693	50.766	0.0
	51.6	41.716	50.783	0.0
	42.8	41.763	50.835	-0.1
	34.0	41.801	50.870	-0.1
	26.3	41.916	50.955	0.1
	16.8	42.045	51.090	-0.1
	8.4	42.171	51.203	-0.1
	0	42.291	51.320	-0.1
最大ビシヤチヨウ石—低温型	99.5	41.809	50.527	2.5
ソウチヨウ石系列**	89.7	41.829	50.565	2.4
(Orville, 1967)	79.8	41.841	50.576	2.4
r = 0.998	70.0	41.853	50.589	2.4
b = 1.157	60.1	41.900	50.642	2.3
1/V(b) = 2252	50.3	41.938	50.680	2.3
	40.4	41.999	50.723	2.4
	30.6	42.094	50.810	2.3
	20.7	42.245	50.948	2.3
	10.9	42.441	51.082	2.6
	1.0	42.500	51.142	2.6
鉄ビシヤチヨウ石		41.42	49.64	6.5
(Wones and Applemam, 1963)				
ソーダチヨウ石 高温型ソウチヨウ石		42.19	51.53	-2.3
(Borg and Smith, 1968) 低温型ソウチヨウ石		42.53	51.21	2.3
カリチヨウ石 高温型ハリチヨウ石		41.56	50.86	-1.6
(Borg and Smith, 1969) セイチヨウ石		41.66	50.76	-0.2
コオリチヨウ石		41.76	50.64	1.4
中間ビシヤチヨウ石		41.80	50.62	1.8
最大ビシヤチヨウ石 (花崗岩)		41.80	50.56	2.2
(自生)		41.82	50.54	2.5
合成のアルカリチヨウ石 80 [600°C]		41.613	50.807	-0.8
(Morse, 1970) 75 [600°C]		41.622	50.831	-1.0
65 [690°C]		41.635	50.853	-1.0
60 [680°C]		41.680	50.869	-0.9
60 [665°C]		41.651	50.855	-1.0

	55 [690°C]	41.670	50.863	-0.9
	20 [690°C]	42.020	51.187	-1.0
	15 [665°C]	42.122	51.306	-1.2
	10 [690°C]	42.114	51.270	-0.9
	10 [600°C]	42.189	51.326	-0.9
	5 [600°C]	42.204	51.337	-0.8
日本産コオリチ ョウ石 浅成鉾床 (豊, 投稿中)	高玉	41.68	50.95	-1.5
	土肥	41.56	50.83	-1.4
	阿仁	41.60	50.86	-1.3
	千歳	41.62	50.85	-1.1
	清越	41.64	50.84	-0.9
	大口	41.66	50.86	-0.9
	天栄	41.64	50.81	-0.7
	松尾	41.65	50.82	-0.7
	佐渡(大切)	41.61	50.75	-0.4
	(大立)	41.70	50.82	-0.4
	高温低圧型鉾床 多々羅木	41.63	50.77	-0.5
	生野	41.66	50.74	0.0
	深成鉾床 乙女	41.76	50.84	-0.1
	鐘打	41.69	50.71	0.4
	恵比寿	41.72	50.71	0.6
高熱交代鉾床	川端下	41.70	50.86	-0.7
	笏洞	41.71	50.76	0.2
	国師	41.72	50.74	0.4
	山上	41.74	50.73	0.6
	於福	41.73	50.70	0.7
	三ノ岳	41.71	50.65	1.0
巨晶花崗岩	平沢	41.66	50.75	-0.1
	番屋	41.69	50.73	0.2
	山尾	41.74	50.76	0.4
その他	瀬戸沢	41.63	50.75	-0.3
	St. Gotthard	41.71	50.69	0.7
高熱交代鉾床産チ ョウ石 秩父鉾山小倉沢 (正路, 投稿中)	大峰鉾山(縞状スカルン)	41.59	50.73	-0.4
	(角礫状スカルン)	41.68	50.72	0.2
	(同 上)	41.70	50.71	0.5
	(同 上)	41.73	50.67	1.0
	神岡鉾山 ソウチ ョウ石	42.51	51.24	1.9
合成のアルカリチ ョウ石 カリチ ョウ石 [400°C] (正路, 投稿中)	[400°C]	41.60	50.88	-1.5
	[300°C]	41.57	50.91	-1.8
	[200°C]	41.56	50.91	-2.0
	ソーダチ ョウ石 [400°C]	42.14	51.45	-2.1

* $r : 2\theta(060)$ と $2\theta(204)$ との相関係数, $b : 2\theta(060)$ と $2\theta(204)$ との傾き,

$1/V(b) : b$ の分散の逆数, 数字は Or wt. %, [] 内は合成温度, < > は平均を表す。

** Wright (1968) による。(4)式を計算するための基礎となるデータ。

第2図 アルカリチ ョウ石の $2\theta(204)$ と $2\theta(060)$ との関係
Wright, (1968) による。記号は第1図に同じ。 ξ 軸は組成パ
ラメーターに、 η 軸は構造パラメーターになる。点線はカリチ
 ョウ石分子 20 wt% 毎に結ぶ。

ーターとなる。しかし組成を表すパラメーター ξ は組成との関係が直線的でない (第2図) ので、組成を表すパラメーターとしては前述の $2\theta(201)$ の方が優れている。

η は次の変換式により求められる。

$$\eta = 2\theta(060) \times \cos \alpha - 2\theta(204) \times \sin \alpha + \text{const.} \quad (3)$$

ここで、 α は ξ 軸と $2\theta(204)$ 軸とのなす角、const. は ξ - η 座標の原点の位置で決まる。 α を求めるために第2図から妥当と思われる次の3つの仮定をもうける。すなわち、最大ビシヤチ ョウ石-低温型ソウチ ョウ石系列、セイチ ョウ石系列、高温型ハリチ ョウ石-高温型ソウチ ョウ石系列において、(i) 3系列ともそれぞれの $2\theta(204)$ と $2\theta(060)$ は直線関係にあり、(ii) それら3本の直線は互いに平行であり、(iii) 以上の2つの仮定からのずれはすべて測定誤差である。このように仮定すると、 $\tan \alpha$ は3本の直線の傾きの平均値として求めることができる*。直線の傾きは、 $2\theta(204)$ と $2\theta(060)$ とを対等に扱うために、主成分分析の傾き**とする。第1表中**印のついた

* $\tan \alpha$ の計算には工業技術院電子技術総合研究所の古川康一氏から助言を得た。

Orville (1967), Donnay and Donnay (1952), Wright and Stewart (1968) のデータからそれぞれの傾きを求めてそれらを平均する場合、各々のデータの精度が異なるので重みをつけて平均しなければならない。この重みは直線の傾きの分散の逆数とすればよい***。最大ビシ ャチ ョウ石—低温型ソウチ ョウ石系列、セイチ ョウ石系列、高温型ハリチ ョウ石—高温型ソウチ ョウ石系列における 2θ (204) と 2θ (060) との相関係数 r 、主成分分析の傾き b 、傾きの分散の逆数 $1/V(b)$ は第1表のようになる。これにより傾きの平均値 $\langle b \rangle$ すなわち $\tan \alpha$ は 1.113 となり、 $\cos \alpha = 0.668$, $\sin \alpha = 0.744$ となる。 ξ - η 座標の原点をセイチ ョウ石系列の平均値 ($\langle 2\theta(204) \rangle = 50.870$, $\langle 2\theta(060) \rangle = 41.810$) とし、計算後の η が読みやすいように (3) 式の右辺の係数を 10 倍すると、 η は

$$\eta = 6.68 \times 2\theta(060) - 7.44 \times 2\theta(204) + 99.182 \quad (4)$$

となる。(4) 式より η を計算すると第1表の最右欄のようになる。最大ビシ ャチ ョウ石—低温型ソウチ ョウ石系列は $\eta = 2.5 \sim 2.6$ 、セイチ ョウ石系列は $\eta = 0.2 \sim -0.1$ 、高温型ハリチ ョウ石—高温型ソウチ ョウ石系列は $\eta = -1.3 \sim -1.6$ となる。すなわち、 η はセイチ ョウ石系列ではほぼ 0 で、低温型アルカリチ ョウ石では正に、高温型アルカリチ ョウ石では負にずれる。

η の測定誤差 $\Delta \eta$ は

$$|\Delta \eta| = 6.68 \times |\Delta 2\theta(060)| + 7.44 \times |\Delta 2\theta(204)| \quad (5)$$

となる。もし 2θ の読み取り誤差が 0.05° あると、 $|\Delta \eta|$ の最大は 0.7 となる。しかし、測定原点のずれ****から生じる $2\theta(060)$ の読み取り誤差と $2\theta(204)$ のそれとは一般に同じ方向に偏るので、(4) 式から明らかなようにそれらは結果として相殺する

** 平面上で点のばらつく範囲を長円で近似した場合の長円の長軸の方向。詳しくは「多変量解析論」(北川敏男編、共立出版)等を参照。

*** 傾き b の3つの推定値 b_1, b_2, b_3 からよりよい推定値 $\langle b \rangle$ を求める。

$$\langle b \rangle = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3, \quad a_1 + a_2 + a_3 = 1$$

とすると、 $\langle b \rangle$ の分散 $V(\langle b \rangle)$ は、

$$V(\langle b \rangle) = V(a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3) = a_1^2 V(b_1) + a_2^2 V(b_2) + a_3^2 V(b_3)$$

となり、この $V(\langle b \rangle)$ を最小にするように a_1, a_2, a_3 を決めればよい。

$$L = a_1^2 V(b_1) + a_2^2 V(b_2) + a_3^2 V(b_3) - \lambda(a_1 + a_2 + a_3)$$

とおくと、

$$\partial L / \partial a_1 = 2 a_1 V(b_1) - \lambda = 0$$

$$\partial L / \partial a_2 = 2 a_2 V(b_2) - \lambda = 0$$

$$\partial L / \partial a_3 = 2 a_3 V(b_3) - \lambda = 0$$

のとき $V(\langle b \rangle)$ は最小となる。したがって、

$$a_1 V(b_1) = a_2 V(b_2) = a_3 V(b_3) = \lambda/2$$

となり、傾きを平均する場合の重みは分散の逆数でよい。

**** 回折計の零点のずれとか標準物質の測定誤差など。

ようになる。すなわち、 $|d\eta|$ の値はもっと小さくなる。したがって、 $2\theta(204)$ と $2\theta(060)$ とを測定することにより、最大ビシヤチヨウ石—低温型ソウチヨウ石系列、セイチヨウ石系列、高温型ハリチヨウ石—高温型ソウチヨウ石系列の区別は十分に可能となる。なお、第1表に示したように、Orville (1967), Donnay and Donnay (1952), Wright and Stewart (1968) のデータから得られた相関係数 r はほぼ1で、傾き b もほぼ同じ値をとり、(4)式から計算した値が各系列毎にほぼ一定の値をとることは、前の3つの仮定が十分に成立っていることを示すものである。

コオリチヨウ石 (Spencer B) やセイチヨウ石 (Spencer C) は、triclinic domain をもっているが、平均的には単斜晶系であり (Colville and Ribbe, 1968), (2) 式の d ではハリチヨウ石と同じに0となる。

一方、(4)式より η を計算すると、後述のように Spencer B が $\eta=1.4$, Spencer C が $\eta=-0.2$ となって、高温型ハリチヨウ石の $\eta=-1.5$ とは明らかに異っている (第1表)。これは Spencer B や Spencer C に triclinic domain が観察されてハリチヨウ石とは異なることに関係しているためと考えられ、 η を求めることによりセイチヨウ石とハリチヨウ石の区別が可能となる。

(4)式により求められる η はアルカリチヨウ石の構造を表すパラメーターとなるが、次節で述べるように $200\sim 400^\circ\text{C}$ で合成したアルカリチヨウ石の η が -2 以下になることから、 η はアルカリチヨウ石の生成温度に起因するよりもむしろ Al/Si の無秩序さを表すパラメーターとなると考えられる。

4. η とアルカリチヨウ石の問題

現在まで報告されているアルカリチヨウ石のいくつかについて η を計算した結果が第1表の最右欄である。

最大ビシヤチヨウ石—低温型ソウチヨウ石系列は $\eta=2.5$, セイチヨウ石系列は $\eta=0$, 高温型ハリチヨウ石—高温型ソウチヨウ石系列は $\eta=-1.5$ である。これは η の計算式を作成するための基礎となった Orville (1967), Donnay and Donnay (1952), Wright and Stewart (1968) のデータに関して言えるとともに、Borg and Smith (1968; 1969) の高温型ソウチヨウ石、低温型ソウチヨウ石、最大ビシヤチヨウ石、セイチヨウ石、高温型ハリチヨウ石についても合致する値が得られる。さらに、Borg and Smith (1969) の中間ビシヤチヨウ石は $\eta=1.8$, コオリチヨウ石 (Spencer B) は $\eta=1.4$ となり、両者ともセイチヨウ石と最大ビシヤチヨウ石との中間の値をとる。

日本産コオリチヨウ石 (豊, 投稿予定) は最もビシヤチヨウ石寄りの福岡県三ノ岳の $\eta=1.0$ と最もハリチヨウ石寄りの福島県高玉鉾山の $\eta=-1.5$ の間に分布している。

合成のアルカリチヨウ石については、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ (14~21日間) で合成したアルカ

リチ ュウ石 (Morse, 1970) が $\eta=1.0$, 約 400°C (7日間) で合成したカリチ ュウ石が $\eta=-1.5$, ソーダチ ュウ石が $\eta=-2.2$, 約 300°C (14日間) で合成したカリチ ュウ石が $\eta=-1.8$, 約 200°C (24日間) で合成したカリチ ュウ石が $\eta=-2.0$ (正路, 投稿中) となっている。

これらのうち合成のカリチ ュウ石の合成温度と η との関係を図示すると, 第3図の“SYNTHESIZED FELDSPAR (合成チ ュウ石)”となる。Mackenzie and Smith (1961) は, カリチ ュウ石の熱実験と天然の産状から, 最大ビシヤチ ュウ石は約 200°C で, セイチ ュウ石は約 500°C で, ハリチ ュウ石は約 800°C で, 高温型ハリチ ュウ石は約 1000°C で安定としている。これを熱力学的に安定な温度として, 前述の構造を表すパラメーター η との関係を図示すると, 第4図の“STABLE FELDSPAR (安定なチ ュウ石)”となる。コオリチ ュウ石の η は前述のように, 最大のスイス St. Gotthard の 1.4 と最小の福島県高玉鉱山の -1.5 との間に分布しているが, コオリチ ュウ石の生成温度を仮に $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ として* 第3図に示すと, 図中の打点部のような分布と

第3図 カリチ ュウ石の生成温度と構造因子 η との関係。

* $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ と仮定する根拠はあまりないが, 当研究室で行われた佐渡鉱山・千歳鉱山の石英のデクレビテーション温度および液体包有物の充填温度はほとんどが $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ である。なお, コオリチ ュウ石が比較的低温で生成すれば, 第3図の“Adularia”の位置が少しずれるだけで, 本質的には変らない。

なる。

第3図の“合成チ ョウ石”と“安定なチ ョウ石”との関係より、カリチ ョウ石を約700°C 以上で合成すると合成温度で安定な Al/Si の分配をとり得るが、それ以下の温度では合成温度で安定な Al/Si の分配をとり得ず、Al/Si の分配がより無秩序な相として合成される。すなわち、700°C 以下の温度でカリ長石が生成する場合、生成時間が短いと準安定な相として生成することになる。このように不十分な時間で生成した準安定相はその生成時間に関係して“合成チ ョウ石”と“安定なチ ョウ石”との間のどこかにプロットされることになる。すなわち、合成のように短時間*で生成したものは“合成チ ョウ石”上に、熱力学的に安定な Al/Si の分配が得られるほど十分に時間をかけて生成したものは“安定なチ ョウ石”上に、これらの中間の時間をかけて生成したものは、例えばコオリチ ョウ石の位置にプロットされることになる。このことは高熱交代鉱床産のカリチ ョウ石の η の値から裏づけされる。このチ ョウ石はスカルン化作用の一環として生成したもので、大峰鉱山の角礫状スカルン中のカリチ ョウ石は $\eta=1.0$ と 0.5、縞状スカルン中のカリチ ョウ石は $\eta=0.2$ である。これらスカルン中のチ ョウ石の生成温度はコオリチ ョウ石より高く、またはるかに長い時間をかけて結晶化したと推定される。したがって、ほとんど熱力学的に安定な Al/Si の分配を得た状態になってから現在に残ったものと考えられる。なお高熱交代鉱床産のチ ョウ石の詳細は別に報告する(正路、投稿中)。

Bambauer and Laves (1960) および Gubser and Laves (1967) はコオリチ ョウ石の光学的データと(2)式の triclinicity Δ および、格子定数の逆数 a^* b^* , c^* の測定から、コオリチ ョウ石について次のような結論に達している。「“コオリチ ョウ石”は“鉱物”であるが、必ずしも熱力学的意味で“安定な”相である必要はない。構造と組織の点からは、それは“ハリチ ョウ石”かもしれないし、“ビシヤチ ョウ石”かもしれないし、“セイチ ョウ石”かもしれないし、これらの相の中間のさらに厳密に定義され得る何かかもしれない。」(Gubser and Laves, 1967)。

以上述べてきたように、アルカリチ ョウ石の構造は Al/Si の分配の秩序無秩序によって決るが、Al/Si の分配はアルカリチ ョウ石の生成した温度によるとともに、生成温度に保たれた時間にも関係している。アルカリチ ョウ石の構造を表すパラメーター η はこの Al/Si の分配の秩序無秩序を示すパラメーターとなり、 η が正ならばより秩序化しており、 η が負ならばより無秩序である。アルカリチ ョウ石の生成温度と η の値から、第3図を使ってその生成条件をある程度推定することができる。

なお、Wones and Appleman (1963) により合成された鉄ビシヤチ ョウ石 $\text{KFe Si}_3\text{O}_8$ の η は 6.5 となる(第1表)ので、(4)式の η はアルカリ-アルミニウムチ ョウ石以外

* 地質的尺度では瞬間である。

には応用できない。

5. 結 語

CuK α による 2θ (201) よりアルカリチ ョウ石の組成を決定できる。さらに、 2θ (060) と 2θ (204) より(4)式を使って η を計算すると、 η はアルカリチ ョウ石の構造を表すパラメーターとなる。すなわち $\eta \approx 2.5$ ならば最大ビシャチ ョウ石—低温型ソウチ ョウ石系列、 $\eta \approx 0$ ならばセイチ ョウ石系列、 $\eta \approx -1.5$ ならば高温型ハリチ ョウ石—高温型ソウチ ョウ石である。この η はアルカリチ ョウ石中の Al/Si 秩序無秩序に関係しており、生成温度で期待される η 値が得られないのは、Al/Si の分配が十分に行われるほどの時間を経過していないためである。(この η でアルカリチ ョウ石の本質を調べることは無理であるが、上述のような推定を行なうことが可能となり、それなりに役立つと思われる。)

但し、この方法はアルカリチ ョウ石にしか利用できず、チ ョウ石全体に利用できる簡便法が発見されることが望まれる。さらに第3図を時間 t を媒介変数として描くことができれば大きな収穫となるであろう。

本原稿をまとめるに当たり、色々と御教示下さった東京大学工学部今井秀喜教授・同武内寿久彌助教授に、また、投稿中の原稿を心よく見せて下さった東京大学理学部豊遙秋修士に心から感謝の意を表する。(1971年9月29日受理)

文 献

- Bambauer, H. U. and Laves, F. (1960): Schweiz. Mineral. Petr. Mitt., **40** 177-205.
- Borg, I. Y. and Smith D. K. (1968): Am. Mineral., **53**, 1709-1923.
- and — (1969): Am. Mineral., **54**, 163-181.
- Bowen, N. L. and Tuttle, O. F. (1950): Jour. Geol., **58**, 489-511.
- 豊遙秋 (197—) (投稿中): 鉱物学雑誌
- Colville, A. A. and Ribbe, P. H. (1968): Am. Mineral. **53**, 25-37.
- Dietrich, R. V. (1962): Norsk Geol. Tidsskr., **42** (*Feldspar Vol.*), 394-414.
- Donnay, J. D. H. and Donnay, G. (1952): Am. Jour. Sci., *Bowen Vol.*, 115-133.
- Goldsmith, J. R. and Laves, F. (1954): Geochim. Cosmochim. Acta, **5**, 1-19.
- Gubser, R. and Laves, F. (1967): Schweiz. Mineral. Petr. Mitt., **47**, 177-188.
- Mackenzie, W. S. and Smith, J. V. (1961): Inst. Lucas Mallada, C. S. I. C. (Espana), *Cursillos y Conf.*, **8**, 53-69.
- Morse, S. A. (1970): Jour. Petr., **11**, 221-251.
- Orville, P. M. (1967): Am. Mineral., **52**, 55-86.
- 正路徹也 (一) (投稿中): 鉱山地質
- 正路徹也 (一) (投稿中): 鉱山地質

- Spencer, E. (1937): Mineral. Mag., **24**, 453-494.
Wones, D. R. and Appleman, D. E. (1963): Jour. Petr., **4**, 131-137.
Wright, T. L. (1968): Am. Mineral., **53**, 88-104.
—— and Stewart, D. B. (1968): Am. Mineral., **53**, 38-87.