総 説

自然銅と炭化水素を包有する斜長石巨晶：
マグマ混合の最盛期を凍結か
(1) 斜長石の結晶化学と自然銅を包有するその巨晶

木股三善*・西田憲正**・村上英樹***

Plagioclase Megacrysts Including Native Coppers and Hydrocarbons:
Implication for Freezing of Optimum Magma Mixing
(1) Crystal Chemistry of Plagioclases and Their Megacrysts Including Native Coppers

Mitsuyoshi KIMATA*, Norimasa NISHIDA** and Hideki MURAKAMI***

Abstract: This paper reviews on crystal chemistry of plagioclases and geochemical roles of their megacrysts including native coppers and hydrocarbons, discussed in two parts.

Part I. Structural classification of feldspar compositions can be allocated into four types; feldspar, paracelsian, hexacelsian and hollandite structures. Though the phase relation between the first and the second types has been open to question, recent probing of their isotropic temperature factors and bond-valence theory to the M-sites intensifies that feldspars are in the wide stability field from low to high temperatures under low pressures, and that high pressure and low pressure are the preference field for paracelsians.

Though very common in north-east part of Japanese island and Izu-Bonin arcs, anorthite megacrysts have never been found in other districts in Japan and have been rare in world-wide occurrences. Native coppers, verified by chemical shift method of EPMA and X-ray microdiffraction, are found to be included by anorthite megacrysts from Japanese island arc and by labradorite ones from the continental margin of North America. These anorthites in the basaltic lavas are of approximately 1 to 3 cm size and often contain several corroded Mg-olivines scattering as single crystals less than a few mm long. The plagioclase megacrysts show no chemical zoning, but the anorthites with the Al/Si ordered state have partings developed in places whereas the labradorites are of the Al/Si disordered structure indicative of high temperature type. Each role in their plagioclase structure establishes Mg, Fe, Al and Si cations as a few minor endmembers of $\text{CaFeSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaMgSi}_3\text{O}_8$, $\text{AlAl}_3\text{SiO}_8$ and $\square\text{Si}_4\text{O}_8$ for the solid solutions. Furthermore micro-inclusions of native zinc, copper and brass scattering in the red-clouded anorthite megacryst frozen by the supercooling environment could have an implication for a precursor to Kuroko deposits.

Review (1) discusses both structural tolerance of plagioclases and their megacrysts including native coppers.

1. はじめに

最近のベストセラー宝鑑「マーフィーの法則¹⁾」の中に、『すべての小さな問題は大きな問題を含み、それらは常に飛び出そうとしている』とある。これは鉱物の本質を端的に喝破し得た言葉であり、『たかが鉱物、されど鉱物』を

物の見事に言い当てている。『たかが斜長石巨晶』が、このマーフィーの法則を顕しているように思えるのであるが、

鉱物は地球の基本物質であり、実質的に地球科学に係わるすべての物が、いずれにしろ何等かの方法で鉱物を含んでいる²⁾。取り分け長石は、地殻を構成する全ての火成岩中で最も多量に産出し(地殻の90%以上を形成する

1994年3月25日受理

* 筑波大学地球科学系(Institute of Geosciences, The University of Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

** 筑波大学分析センター(Cheical Analysis Center, The University of Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

*** 秋田大学鉱山学部附属資源地学研究施設 (Research Institute of Natural Resources, Mining College, Akita University, Akita 010, Japan)

火成岩と変成岩のほぼ60%を長石が占めている³⁾、長石を含まない火成岩は極めて稀である。火成岩中の長石は、化学組成が最大の変化を示すことから最も広範囲な固溶体を形成し、火成岩の分類の基礎を構築しており、結晶分化作用に関する緒論の展開に主要な役割を演じてきた。また、結晶化学的には、長石は珪酸塩の結晶構造分類の一翼を担うフレームワーク群の代表的珪酸塩鉱物で、珪素四面体の多彩な情報が集約されている⁴⁾。このように長石が造岩鉱物の中で最重要地位を占める理由は、長石を構成する元素の存在度が地殻物質で高いことにもよるが、その最大の理由は、長石組成が構築できる4種類の結晶構造の中で、長石構造は元素に対する許容性が大きい為、地殻の様々な温度、圧力条件で生成、存在でき、その記録を、離溶、固溶体、多形、双晶などで遺していることによると考えられる。それに対し、銅は地殻において偏在して濃集する遷移金属であり、火成作用的にはその多くが火山岩に由来する。しかしながら銅は珪酸塩鉱物が結晶化するような高温では濃集していないし、珪酸塩メルト中では金属銅として存在できるなど、銅イオンとして安定な配位多面体席を珪酸塩結晶内に求めることは限界があり、親銅元素の言葉があるほど、地殻では硫化物としての挙動が強い。一方炭化水素は、地表付近の至る所で存在するが、珪酸塩鉱物中での挙動は不明な点が多く、火成岩起源のエネルギー資源の開発と相俟って、最近注目の的になっている。

長石と銅の接点は、文献上は極めて少なく、サンストーン(sunstone)即ち日長石や海洋性玄武岩に産する斜長石で僅かに指摘された程度⁵⁾である。また宝石学分野で、巷間アマゾナイトの緑色を銅に起因する説があるが、その詳しい研究は見当たらない。長石と銅の直接関係は、黒鉱床、斑岩銅鉱床、キースラーガーなどの鉱床の場に求めることができ、これらは大陸周辺部や島弧に限って分布していることから、銅の起源はこのテクトニクスを踏まえて論究する必要がある。

この総説では、最近、赤色灰長石巨晶から自然銅と炭化水素が包有物として発見されたことで、一巨晶鉱物が様々な境界分野と繋がりを持ちながら、現今の地球科学が抱える問題に接続した話題を提供したことについて、(1)斜長石の結晶化学と自然銅を包有するその巨晶、(2)炭化水素を包有する斜長石巨晶とその地球化学的役割、の二回に渡り、最新の知見を加味して解説したい。

2. 長石の結晶化学

長石は多種多様な陽イオンがその結晶構造(feldspar structure)を構成できる収容能力を持っており、地球及び

固体科学者にとって鉱物学への関門となっている。陽イオン(T)を中心に四つの酸素イオンが配位する四面体を構成単位として、その四つの頂点を同様の四面体の頂点が共有し連結する三次元フレームワークとその隙間の結晶席を占めるアルカリイオン(M)で構築される長石の結晶構造は、下記の構造式として一般化できる。

一般式： MT_4O_8

ここで

$M(1+) = Na, K, Rb, H, Li, Ag, NH_4,$

$M(2+) = Fe, Mn, Ca, Sr, Ba, Eu, Pb,$

$T(2+) = Mg, Fe, (Co, Mn, Zn)$

$T(3+) = B, Al, Ga, Fe,$

$T(4+) = Si, Ge, T(5+) = P$

であり、多数のモデル構造が存在する^{5), 6)}。これら長石の同形構造に加えて、同じ組成式を持つ2つの重要な結晶構造が要約される。1つはパラセルシアン構造(paracelsian structure)であり、もう1つはカリ長石の高圧相として知られるホランダイト構造(hollandite structure)である⁷⁾。その他にヘキサセルシアン構造(hexacelsian structure⁸⁾)もあるが、これはフレームワーク珪酸塩ではなく、層状珪酸塩構造であって、高温相として $CaAl_2Si_2O_8$ ⁹⁾, $SrAl_2Si_2O_8$, $BaAl_2Si_2O_8$ の存在が知られている¹⁰⁾。高圧相のホランダイト構造は、AlとSiがすべて八面体席を占有しているので、topology が他の結晶構造とは完全に異なる。問題は極めて類似したトポロジーを持つ長石構造とパラセルシアン構造の安定相関係であり、その結晶構造の選択性が何に起因するかが焦点となる。

2.1 長石構造とパラセルシアン構造

長石の結晶構造の立体化学がFig. 1に示されている。この単斜晶系(C2/m)の長石のフレームワークは、二種類のパイロアニオン(pyro-anion), T_1O_7 と T_2O_7 で構成され、そのパイロアニオンのトポロジーは、thortveitite, $(Sc, Y)_2Si_2O_7$ ¹¹⁾に見られるような2つの四面体が逆方向を向いて酸素架橋したスタッガード型(staggered type)ではなく、メリライト構造の構成要素と同じ、同方向を向いた2つの四面体が酸素架橋するエクリプス型(eclipsed type)である¹²⁾。パラセルシアン構造(Fig. 2)の斜方晶系型も同様に、二種類のエクリプス型アニオンが同じ方向に並列してフレーム・ワークを構築するが¹³⁾、長石の場合は互いに直交する為、その違いは決定的である。因みに高温型であるヘキサセルシアン構造は、エクリプス型のみで構成され、このパイロアニオンのトポロジーは、多形の安定関係を解明する鍵になる。スタッガード型のパイロ珪酸塩は、イオン半径の大きな陽イオンが結晶構造席を占めることができるので、 T_1-O-T_2 の架橋様式が、両型の結合方式の違いによって、パラセルシアン構造と長石構造のいずれかの選択を余儀なくされる。

Fig. 1 A polyhedral representation (Fischer et al., 1991⁸⁴) of the crystal structure of monoclinic Ga-sanidine, KGaSi₃O₈. The unit cell is outlined. The circles represent K atoms (Kimata et al., 1994¹⁶).

Fig. 2 A polyhedral representation (Fischer et al., 1991⁸⁴) of the crystal structure of K-danburite, KBSi₃O₈ with orthorhombic symmetry. The unit cell is outlined. The circles represent K atoms (Kimata, 1993¹³).

Kroll and Phillips¹⁴)は、長石の化学組成を持つ天然及び合成鉱物の結晶構造を考察することにより、パラセルシアン構造は相応する長石構造より平均 T-O 結合距離が少し大きいことが、その構造選択の基準として提唱された。しかしながら、KBSi₃O₈パラセルシアン¹³)とKGaGe₃O₈¹⁵)の同構造関係は、この解釈では説明できないし、また長石構造のKGaSi₃O₈¹⁶)とKAlGe₃O₈¹⁷)の関係もその基準には合致しない。両構造の基本的差異は、T1-O-T2の架橋様式の違い、即ち四員環のUUDD-構造(パラセルシアン型)とUDUD構造(長石型)(U: Up, D: Downの略で、四面体の頂点の向きを示す)に帰結されるが⁵)、4つの四面体の

内側の稜の長さの総和は、両構造で変わらないので、M-席を体積変化させるには、T-O-T角を変えることがその主因となる。にも係わらず、reedmergnerite NaBSi₃O₈¹⁸)は曹長石と同構造で、そのフレーム・ワークを構築する(BSi₃O₈)によるM-席は小さすぎるため、Na⁺の分割モデルは認められていない。そのためK⁺は(BSi₃O₈)の長石構造を構成することができず、KBSi₃O₈組成はパラセルシアン構造を形成することになる。これを見てもフレーム・ワークの構成成分が同じであるならば、パラセルシアン構造は長石構造より、大きなM-席を造り出せることが判る。したがって、その両構造の特徴はUD-構造の違いによって生成されたフレームワークの枠外席、即ちM-席に濃集していると看すことができる。結晶構造の相違は結晶の持つ格子エネルギーに違いを生じ、フレーム・ワークの組成モードが同じなら、第一近似的には、M-席の静電エネルギーにその違いが現われるはずである。

2. 2 結合原子価総和則と構造安定性

最近、Brown¹⁹)によって、結合原子価(bond valence: *s*)が結晶構造の安定性を説明するのに有効であることが再強調され、次の計算式で精密化された。

$$s_{ij} = \exp((R_0 - R_{ij})/B),$$

$$s_{ij} = (R_{ij}/R_0)^N$$

ここで R_0 , B , N は適切な定数で、 R_0 は単位原子価を持った結合の長さである。さらにこの理論を適用して、結晶構造中のH₂Oの配位状態までも合理的な解釈がなされた²⁰)。この結合原子価総和則の本質は、分子軌道論、即ち軌道相互エネルギーの摂動論的展開式によって解き明かされ、その有効性が証明された²¹)。そこで長石構造とパラセルシアン構造の両構造のM-席に対して結合原子価総和則を適用して、M-イオンの等方性温度因子との関係を示したものがFig.3であり、横軸の結合原子価の差の比(ratio of bond-valence difference)は、M-席にある陽イオンに対するbond-valenceの充足度を示す因子である。M-イオンのこれら2つの因子の相関は明らかで、長石構造の場合、パラセルシアン構造よりも相対的に等方性温度因子が大きく、結合原子価の充足率が低いことが示されている。この特徴は、長石の結晶構造内ではM-イオンがルーズに結合していることを示唆し、逆視点から見れば、長石はM-席の化学組成に対する寛容な結晶構造であるとも云える。一方パラセルシアン構造は、M-イオンの等方性温度因子が低く、結合原子価の充足率が高いことを表している。Hazen²²)が提唱した法則、「圧力、温度、成分に対する構造変化の幾何学的な面は、幾つかの点で類似性を持つ」を適用すれば、パラセルシアン構造は等方性温度因子が低いことから、低温で安定な結晶構造を示す

Fig. 3 A plot of isotropic temperature factors vs ratios of bond-valence differences for M cations of feldspar-composition compounds (Kimata et al., 1994¹⁶). Ratios of bond-valence differences are defined by the equation; $(N - \Sigma B.V.)/N$, where N is the charge of M cation and $\Sigma B.V.$ is sum of bond-valence (Brown, 1992¹⁹) to M cation. Abbreviations are as follows: ●, feldspar type; ■, paracelsian type; Ga, $KGaSi_3O_8$ (Kimata et al., 1994¹⁶); Rb, $RbAlSi_3O_8$ (Gasparin, 1971⁸⁵); H, high sanidine (Ribbe, 1963⁸⁶); L, low sanidine (Colville and Ribbe, 1968⁸⁷); Sr, $SrAl_2Si_2O_8$ (Grundys and Ito, 1974⁷⁵); Eu, $EuAl_2Si_2O_8$ (Kimata, 1988⁷⁶); Ge, $KAlGe_3O_8$ (Kroll et al., 1991¹⁷); B, $KBSi_3O_8$ (Kimata, 1993¹³); CB, $CaB_2Si_2O_8$ (Phillips et al., 1974⁸⁸); Be, $CaBe_2P_2O_8$ (Lindbloom et al., 1974⁸⁹); SrSi, $SrGa_2Si_2O_8$; SrGe, $SrGa_2Ge_2O_8$ (Phillips et al., 1975⁹⁰); SGS, $SrGa_2Si_2O_8$; BGS, $BaGa_2Si_2O_8$; BGG, $BaGa_2Ge_2O_8$ (Kroll et al., 1978⁹¹).

ことが期待され、bond-valenceの充足度が高い傾向は、低圧から高圧にかけて広い構造安定域の存在を意味する。それに対して、長石構造は、パラセルシアン構造より温度因子が高く、bond-valenceの充足度も対応する相に対しては低い傾向を示すことから、低圧で低温から高温にわたって広い構造安定域の存在が予想される。即ち $KAlSi_3O_8$ ²³と $KBSi_3O_8$ ¹³の両結晶相のトポロジーを圧力変化の結果とみなして対比させると、Si-Oの平均結合距離は圧力に対して共に殆ど不変で、後者はK-Oの平均結合距離は短くなり、原子間距離: Al-O > B-Oの関係であるから、後者は前者の高圧変形構造と考えることができる。従って長石組成が採ることができる結晶構造を相図的に簡略表現するとFig. 4のようになる。(AlSi₃O₈)のフレーム・ワークのパラセルシアン構造はまだ未発見であるが、(Al₂Si₂O₈)²⁻のそれは、BaAl₂Si₂O₈²⁴、slawso-nite (Sr,Ca)Al₂Si₂O₈²⁵で例証され、CaAl₂Si₂O₈²⁶ではパラセルシアンと近似の構造が知られている。四配位のイオン半径を比較すると、Al³⁺の方がSi⁴⁺よりも大きいので、単純に考えれば、(Al₂Si₂O₈)²⁻の方がM-席の大きなフレーム・ワークを造ることができる。これにさらにM-席に対する調節機能として、T-O-T角が柔軟性のある挙動を

Fig. 4 Schematic representation of P, T phase diagram for crystalline compounds of feldspar composition, MT_4O_8 . Their crystal structures can be grouped into four kinds.

とることにより、多彩な変形構造を展開できる。

2. 3 灰長石組成相の構造的多様性

主要な3つの端成分、Ab, An, Orを結晶化学的に比較すると、最小のイオンであるCa²⁺で構成された灰長石CaAl₂Si₂O₈は、(Al₂Si₂O₈)²⁻のフレーム・ワークの幾何学からみるとルーズなM-席となるが、それをCa²⁺が占有できるエネルギー状態を造り出すため、T-O-T角が調節している。故にCaAl₂Si₂O₈は、最も柔軟性のある長石構造といえる。これは、240℃付近に存在する高温型から低温型へ即ちIIからPIへの相転移で証拠付けられ、Ca-席の幾何学的変形が起こっている²⁷。最近、常温高圧条件下での灰長石のPIからIIへの転移は約26.1 kbarでも起こり、低圧相のII構造に観察されたCaの分割モデルと対照的に、Caは単一席を占有していることが証明された²⁸。しかもさらに低圧高温側で、灰長石にはAlとSiがdisorder化した空間群Cīの結晶構造が存在する²⁹。このように(Al₂Si₂O₈)²⁻を結晶構造の基本単位とする灰長石は、(AlSi₃O₈)に基づくアルカリ長石よりはるかに構造の変形に融通性を有している。実際、CaAl₂Si₂O₈相は、長石構造、擬パラセルシアン構造、ヘキサセルシアン構造の三つのトポロジーの異なる多形が存在する²⁶。長石の化学組成が多様性を示す本質は、ここにあると言及できるかも知れない。パラセルシアン構造としてはMT³⁺₂T⁴⁺₂O₈型組成の結晶が圧倒的に多いことも、Caに富んだ斜長石組成の結晶構造の許容性を暗示するものである。

長石組成を持ちながら、パラセルシアン構造が天然でほとんど見られない理由は、その構造を容易に構築できる元素の組み合わせの存在確率が低いことによるが、決定的には、その構造の安定領域と予想される低温かつ高圧場が地殻では得にくいことが、その要因と思われる。

マントル起源のキンバーライト中の捕獲岩である grosspyrite から、サニディンがコーサイト(シリカの相平衡図上では低温高压領域を占める)と共存して発見されたが³⁰⁾、サニディンと同定した結晶構造のデータは示されておらず、地殻に産する長石組成の結晶構造は、圧倒的に長石構造が多い。ダイヤモンド中のサニディン³¹⁾の同定も再検討すべきであり、パラセルシアン構造の KAlSi_3O_8 相が存在する可能性は在り得ると思われる。予察された長石組成の結晶構造の安定関係(Fig. 4)を支持する結果が $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ における相転移の研究で報告され³²⁾、この化学組成のヘキサセルシアン構造を 1000°C 以上で等温加熱すると長石構造に変化することが判明し、この反応の活性化エネルギーからも、高温側の層状構造からフレームワーク構造への転移が実証された。 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ のパラセルシアン構造が、石炭層のズリの火災現場から発見された³³⁾ことは興味深い。データを見る限り、より詳細な結晶化学的な再検討が必要である。

3. 銅の結晶化学

近年、超伝導化合物で耳慣れた元素である銅は、自然に単体として存在する数少ない金属の一つで、地球の下部地殻や上部マントル中の塩基性、超塩基性珪酸塩メルトがある種の冶金スラグ中に存在する遷移金属である。天然には、金属、硫化物、砒化物、塩化物、炭酸塩などの状態で産出する。銅の酸化状態は $1+$ から $4+$ まで、配位数は二配位から八配位まで、それぞれ連続して化合物として存在し、 $2+$ の銅はヤーン・テラー効果を示す例として知られる³⁴⁾。化合物中の銅の配位状態は

	立体幾何
2 配位:	直線配位
3 配位:	平面配位
4 配位:	四面体、平面配位
5 配位:	正方錐、両三角錐
6 配位:	八面体
7 配位:	五角両ピラミッド
8 配位:	歪んだ十二面体

と考察され、四配位と五配位には二種類あることが特徴である。特に $2+$ の銅に対する五配位多面体の、正方錐と両三角錐は、前者の配位の方が平均 Cu-O 距離が長く歪も大きいことが観測され、両者の間には、ある種のエネルギー障壁が存在することが指摘されている³⁵⁾。

銅珪酸塩結晶相に目を転じると、JCPDS ファイル(1993 年版)には 26 種が記載されており、そのうちアルカリ銅珪酸塩結晶は 18 種類である。さらに銅が四配位としてフレ

ームワーク構造を形成する珪酸塩には $\text{Cs}_2\text{Cu}^{(2+)}\text{Si}_5\text{O}_{12}$ ³⁶⁾ があり、pollucite と類似の結晶構造を示す。

銅と有機物の重要な関係としては、アセトン、プロピルアルコール、ニトロメタンなどの有機溶媒中で、 $1+$ の銅の安定性が増大することがあげられる。事実、有機銅化合物(Copper(I) organic compounds)の銅は、 $1+$ の状態で Cu-C 結合を持った多数の化合物を形成する³⁷⁾。

銅は、上記のように様々な化学構造状態を取ることができる元素であるから、自然に存在する銅を分析する時は、その量及び有機物中、無機物中の銅であるかを問わず、注意深い正確な同定が望まれる。

4. 斜長石巨晶の鉱物学

4.1 斜長石と色

長石が色を帯びた場合、その代表種としては、青、緑、肌、褐、赤、黄、黒色などが挙げられる³⁸⁾。ここでは、赤色と黄色について止目してみる。まず斜長石の赤色を微小包有物に起因する観点から考察すると、古来サンストーンとして知られていた、赤銅色(閃光; アベンチュリン)オリゴクレーヌスが想起される。その赤色閃光は、赤鉄鉱様の微小薄膜粒子包有物からの光散乱によって引き起こされるとされてきた⁵⁾。しかしながら、カリフォルニア、Modoc County 産³⁹⁾、オレゴン、Lake County 産⁴⁰⁾のラブラドライト巨晶は、簡単な同定ではあったものの、微小金属銅がピンク閃光を引き起こすとされていた。また、オレゴン、ポンデローサ鉱山産のサンストーンもまた、肉眼的に銅の微小薄片が見えるものから、鮮赤色から緑色まで多彩な変化を呈して産する^{41), 42)}。このサンストーンは、殆どが 1 cm を優に越すラブラドライト巨晶である。最近、伊豆七島の三宅島産⁴³⁾や八丈島産⁴⁴⁾の赤色灰長石巨晶中に自然銅、自然亜鉛、自然真鍮が発見されたことは、サンストーンの定義が単にオリゴクレーヌ組成に適用されるだけでなく、斜長石組成を通して灰長石領域まで拡張される結果となった。次に黄色透明長石としては、マダガスカル産のカリ長石が著名で、その発色原因は Fe^{3+} の $\text{Tl}(\text{O})$ 席への濃集によると解析された⁴⁵⁾。しかし、箱根火山の塔之沢及び須雲川河床の岩脈から発見された黄色灰長石巨晶中には、最大約 1000 ppm の ZnO が検出された⁴⁶⁾。長野県保基谷岳からも、黄色灰長石と赤色灰長石の両方が産出する⁴⁷⁾。いずれにしても、このような色彩を帯びた斜長石は、鉱物種からみれば変種に相当するもので、通常種とは異質な情報が潜在する。

4.2 地質学的背景

単結晶灰長石の産地として世界的に知られた三宅島でも赤色の灰長石巨晶が産することは知られていた。しか

Fig. 5 Distribution of localities of anorthite megacrysts, modified after Ishikawa (1951)⁴⁹⁾. The left-upper map shows location of tectonic plates around Japanese Islands. Plates: EUR, Eurasia; NA, North America; PAC, Pacific; PHS, Philippine Sea. Trench: J.T., Japan; I.M.T., Izu-Marianas. Trough: S.T., Sagami; N.T., Nankai. M.T.L., Median Tectonic Line (Kimata et al., 1994⁴⁷⁾).

し、実際には八丈島産の赤色灰長石巨晶が記載され⁴⁸⁾、赤鉄鉱による発色と結論づけられたが、その詳細や地質学的意義は次の世代の課題として残された。灰長石は塩基性の火成岩と火山岩、變成岩、隕石などに産する³⁸⁾が、その巨晶となると意外に記載は少なく、日本では明治以来知られていたものの⁴⁹⁾、国外ではわずかに、スコットランドのスカイ(Skye)島の古第三紀Eoceneの溶岩に胚胎する灰長石巨晶⁵⁰⁾と、ガラパゴス海山の始源ソレアイトから、1 cm以下の灰長石巨晶⁵¹⁾が報告されているに過ぎない。しかしながら、具体的な産地が示されていないものの、灰長石巨晶は海洋性火山岩における広く見られる現象であるとした指摘⁵²⁾は無視できない。

日本での灰長石巨晶の産出は、日本列島の特定地域にのみ限られる(Fig. 5)ことが、記載されてきた⁴⁷⁾、⁴⁹⁾。南は小笠原諸島—伊豆七島から、糸魚川—静岡構造線の東縁部を経て、東北日本脊稜帯を通り、北海道—千島列島に連なる、文字どおり火山フロント⁵³⁾上に産する。その位置は、沈み込む太平洋プレートの上に載り出すような2つのプレート、南ではフィリピン海プレート、北では

北米プレートとの境界域上で、日本—伊豆・マリアナ海溝に平行して連なり、深発地震面の $124 \pm 38 \text{ km}$ ⁵⁴⁾の直上域に相当する。灰長石巨晶が産する岩石は、新第三紀から第四紀にかけてのソレアイト⁴⁹⁾ないしカンラン石輝石安山岩で、Kuno⁵⁵⁾が分類した高アルミナ玄武岩地域からも産する。本州から北海道にかけては、1600m前後以上の高度を持つ火山から巨晶が産出する傾向があり、火山学的にも極めて暗示的である。しかも赤色灰長石巨晶は、八丈島、三宅島、伊豆大島、大月市大島、保基谷岳、妙高山の各地に産することが確認されており、それは伊豆七島火山フロントと糸魚川—静岡線の東縁部を列ねる線上に並んでいる。これだけでも、テクトニクスの解釈の鋒を、鉱物研究者に向けているようである。

ラブラドライトは塩基性の火成岩と火山岩、變成岩などに産する³⁶⁾が、その巨晶となるとハンレイ岩ペグマタイトを除けば記載は少なく、世界的にはメキシコ西部のソノラ(Sonora)⁵⁶⁾とアメリカのオレゴン⁴¹⁾などに、ともに大陸西縁部の玄武岩からの外来結晶として、1 cmを優に超す単結晶状態で産出する。ソノラ産のラブラドライト(最大長10cm)の母岩である玄武岩は、第四

紀の後期更新世を示すアルカリ玄武岩及びハワイ岩に属し、斑晶としてその他にカンラン石(ほぼ Fo_{80})、普通輝石、磁鉄鉱を含んでいる⁵⁵⁾。この他、アメリカ合衆国とメキシコの両西縁部地域のアルカリ玄武岩から、オリゴクレスからバイトウナイトに至る最大3 cm程度の斜長石巨晶の産出が報告されている⁵⁷⁾。しかもカリフォルニア³⁹⁾、特にオレゴンには、サンストーン即ち銅薄片を包有するラブラドライト巨晶が採集できる産地が多数存在し⁵⁸⁾、その母岩である玄武岩は1200万年前の中期中新世の年代を示した⁴⁰⁾、⁵⁹⁾。日本でも月山を形成するカンラン石輝石安山岩中の斜長石の巨晶は、 $\text{An}_{47}\text{Ab}_{48}\text{Ot}_5$ 組成であることを確認している⁴⁷⁾。月山は、すでに触れた灰長石巨晶の主産域である東北日本の脊稜帯から日本海側にずれていて、妙高山から米山、鳥海山への日本海に沿ったラインの延長上に近い位置に来る。

このように灰長石巨晶は島弧の火山フロントに、また斜長石巨晶は北米大陸西縁部の玄武岩質岩石から、それぞれ外来結晶として産出することは注目に値する。しかも南・北・中央アメリカの大陸西側縁部に沿った火山

Fig. 6 Transmitted-light photomicrograph of the red-clouded anorthite indicating the characteristic partings. An: anorthite, Ol: olivine (Nishida et al., 1993⁴⁴).

Fig. 7 Photomicrograph representing the zones of fluid inclusions arranged parallel to the faces of anorthite crystal from Hachijojima (Kimata et al., 1994⁴⁷).

岩は、島弧火山列の岩石と極めて類似性を持っている⁶⁰⁾。灰長石とラブラドライトの違いはあっても、その母岩、巨晶性、銅を含むの三位一体の相似性は、さらに多くのグローバルな情報が内在することを伺わせる。

4. 3 形態的特性

島弧産灰長石巨晶は、大きさは1 cm以上で、自形をしており、融食形をしたカンラン石をしばしば包有している(Fig. 6)。平均の大きさから云えば、クッタラ産の巨晶が最大で、2ないし3 cmサイズはざらに見られる。結晶形態は、(010)と(001)が明瞭に発達した短柱状結晶で、島弧産の巨晶はほぼ同じ様な形態を示すが、600℃の熱水合成法によって結晶化した灰長石とは明らかに異形を呈する⁶¹⁾。また貫入双晶が多いことも、これら巨晶の特徴である。灰長石が包有する融食形をした鉱物は、時には単斜輝石、スピネルのこともある。偏光顕微鏡での観察では、巨晶は光学的に均一であるが、しばしばへき開を伴い、いつも裂開(parting)が存在する。特に赤色灰長石でこの裂開は顕著に発達する。しかしながら、産地によっては、巨晶中に数μm程度の流体包有物の泡が凝集してたり、点列を示したりすることもあり(Fig. 7)、巨晶としては単結晶であるものの、異種鉱物を包有したり、流体包有物を伴うなど、地球内部の情報の宝庫の様相を呈する。

大陸西縁部のラブラドライト巨晶は、月山産の乳白色斜長石結晶とは異なり、やや薄い黄色がかった透明結晶で、亀裂なども見られず、光学的には均一な宝石質のガラス状光沢を示す単結晶である。ソノラ産とオレゴン産は共にほとんどが自形を示さず、ガラス状断口のように、破壊された面で囲まれた形態からなり、はるかに大きな単結晶の破片のような印象を与える。これは、自形を示

す島弧産灰長石巨晶と好対照をなし、地表に致るまでの両者の履歴の違いを如実に示している。偏光顕微鏡下では、光学的に極めて均一で、累帯構造は全く認められない。ソノラ産の巨晶は、流体包有物が不均一に存在し、我々は確認していないが、Gutmann⁵⁶⁾は管状の空隙を多数観察している。これら巨晶の両産地は、母岩である玄武岩の風化がかなり進み粘土化しているが、ラブラドライト巨晶は殆ど風化変質をしていないのが際立った特徴で、Goldich⁶²⁾が提唱した「風化に対する火成岩の鉱物の安定度の順序」に反する例となっている。これはこれら巨晶の持つ風化に対する抵抗力が、通常種の結晶の物性と明らかに異なることを意味する。

4. 4 結晶学的性質

島弧産の灰長石巨晶の格子定数は、すべてが空間群P1の格子定数として決定できる(Table 1)。灰長石のγ角の値から判断する⁶³⁾と、すべて低温型灰長石に相当する。しかしながら、八丈島及び三宅島産の赤色透明な灰長石の一部には、粉末X線回折図形に基づくScheidegger⁶⁴⁾の方法に従うと中間型を示す試料が有り、かなり複雑な様相を呈している。秩序度判定の指標($\Delta = 2\theta(131) - 2\theta(\bar{1}\bar{3}\bar{1})$)⁵⁾から、月山産の斜長石巨晶のorder/disorderは、中間型($\Delta = 1.89$)に位置する。一方、ラブラドライトの場合、オレゴン産($\Delta = 2.09$)とソノラ産($\Delta = 2.06$)巨晶は、共に高温型のAl/Si無秩序分布を持った結晶構造であることが判明し、ガラス光沢や破断面が矛盾なく説明できる。しかも高温型であるから、Al/Siの秩序型への相転移に伴う歪の解放が結晶内部で起こらないため、マイクロクラックが発生せず、水に対する表面活性が極めて低く、透明で透水性のない結晶として存在できる。このため、オレゴン産とソノラ産のラブラドライト巨晶は風化に対して強

Table 1 Cell parameters of anorthite megacrysts from Izu - Japan island arc system (Kimata et al., 1994⁴⁷⁾).

Sample*	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	V(Å ³)
HC	8.179(1)	12.877(2)	14.179(1)	93.20(2)	115.89(1)	91.19(1)	1339.7(1)
MY	8.179(1)	12.885(1)	14.177(1)	93.21(1)	115.89(1)	91.19(1)	1340.3(1)
OH	8.172(3)	12.878(4)	14.166(6)	93.22(2)	115.87(2)	91.18(2)	1337.7(9)
TN	8.179(2)	12.877(2)	14.177(4)	93.17(1)	115.90(1)	91.22(1)	1339.4(5)
SKG	8.181(1)	12.875(2)	14.173(3)	93.20(1)	115.88(1)	91.20(1)	1339.3(4)
SKY	8.180(1)	12.873(2)	14.176(3)	93.21(1)	115.91(1)	91.18(1)	1338.8(4)
OT	8.179(1)	12.875(2)	14.176(3)	93.20(1)	115.88(1)	91.19(1)	1339.2(4)
HK	8.181(1)	12.875(2)	14.177(3)	93.20(1)	115.91(1)	91.18(1)	1339.4(4)
TY	8.180(2)	12.875(2)	14.177(3)	93.22(1)	115.89(1)	91.18(1)	1339.6(4)
MK	8.181(2)	12.869(2)	14.172(3)	93.19(1)	115.92(1)	91.20(1)	1338.1(4)
YN	8.182(2)	12.879(2)	14.181(3)	93.19(1)	115.91(1)	91.18(1)	1340.3(4)
TK	8.172(2)	12.872(2)	14.166(4)	93.20(1)	115.88(1)	91.20(1)	1336.9(5)
NSN	8.170(2)	12.865(2)	14.177(3)	93.30(1)	115.90(1)	91.18(1)	1336.5(5)
GS**	8.169(1)	12.872(2)	14.222(2)	93.43(1)	116.23(1)	90.16(1)	1338.3(3)
IW	8.182(2)	12.874(2)	14.179(3)	93.25(1)	115.89(1)	91.14(1)	1339.8(4)
KY	8.179(2)	12.876(2)	14.174(4)	93.21(1)	115.89(1)	91.17(1)	1339.2(6)
FG	8.182(2)	12.875(2)	14.173(3)	93.20(1)	115.86(1)	91.21(1)	1339.5(5)
KT	8.180(2)	12.872(2)	14.174(3)	93.20(1)	115.90(1)	91.22(1)	1338.6(5)

* Abbreviation: HC; Hachijo-jima, MY; Miyake-jima, OH; O-shima, TN; Tonosawa (Hakone), SKY; Sukumogawa (Hakone), SKY; Sukumoyama (Izu), OT; Otsuki, HK; Hokiyaake, TY; Toyaba, MY; Mt. Myoko, YN; Yoneyama, TK; Mt. Takahara, NSN; Mt. Nangetsu (Nasu), GS; Mt. Gassan, IW; Mt. Iwate, KY; Kayodake, FG; Fugoppe, KT; Kuttara.

** Plagioclase megacryst of $An_{47}Ab_{48}Or_2Ot_3$ composition.

い抵抗力を持ち、母岩及び共存するマフィック鉱物の風化が進行しても、新鮮な結晶外形を保つことができる⁴²⁾。

4. 5 化学組成

(1) 端成分への分解

長石は通常 Ab-An-Or の三成分固溶体であるが故、その化学組成は主要元素の場合、1973 年以来現在まで、殆どが EPMA により決定されている。Mg と Fe は EPMA でも必ずといっていいほど斜長石から検出されるが、Smith and Brown⁵⁾ はそれに対して慎重な姿勢を貫いている。その理由の一つは不純物と包有物からの寄与であり、もう 1 つは鉄の二次蛍光線の問題を含めた分解能の点から、EDS 型を避けて WDS 型 EPMA の使用を推奨しており、三番目は Fe^{2+}/Fe^{3+} 比における不確実性によるものである。本研究では JEOL JXA-8621 機種 WDS 方式で、化学分析を行なっている。その結果、灰長石巨晶およびラブラドライト巨晶とも、Fe と Mg が含まれ、Si も Al も少し過剰と分析された (Table 2)。これは、通常の Ab-An-Or 系の端成分以外に、 $Ca(Mg, Fe)Si_3O_8$ や $\square Si_4O_8$ あるいは $AlAl_3SiO_8$ などを考慮すべき事を意味し、これで各原子数が消費できないときは、さらに $(Mg, Fe)Al_2Si_2O_8$ などを導入する。実際問題としては H^+ イオンが含まれ、 $HAISi_3O_8$ 端成分⁶⁾ が考えられる。しかし現時点では再現性のある H^+ の定量が困難であり、これを無視しても、これまで取り扱った巨

晶では問題なく端成分への分解に成功している。このように端成分に分解する順序としては、次の順番で各端成分を決定していく。1) Ab-成分、2) Or-成分、3) $CaFeSi_3O_8$ あるいは $FeAl_2Si_2O_8$ 、4) $CaMgSi_3O_8$ あるいは $MgAl_2Si_2O_8$ 、5) An-成分、6) $AlAl_3SiO_8$ 、7) $\square Si_4O_8$ 。各端成分に分解した後、決定した端成分から各元素の原子数を算出して、分析値から計算された原子数と比較する。最終的に端成分として適切に分解できたかどうかの判定基準を、組成中の最多陽イオン数即ち長石の結晶構造の単位である Si と Al の原子数を可能な限り一致させることに置いている。一般の鉱物の場合は、その結晶構造を構成する、最強の結合を示す基本多面体²⁰⁾の中心の陽イオンの数が、観測値と計算値とで可能な限り一致させるように設定することが重要である。

(2) 微量端成分の意義

EPMA による島弧産斜長石巨晶の化学組成は、ほとんどが灰長石の範疇に入り、現時点では海溝からの距離或いは深発地震面の深さと化学組成との間には、系統的な関係は見られない (Table 2)。しかしながら、これら巨晶を端成分に分解すると、その特徴として、1) Or-成分を伴わない、2) $CaFeSi_3O_8$ -成分は必ず固溶されている、3) $Al(Al_3Si)O_8$ -或いは $\square Si_4O_8$ -成分のいずれかを必ず固溶する、4) $CaMgSi_3O_8$ -成分を殆どが固溶する、などが明視できる。ラブラドライト巨晶も、同様に端成分に分解可能である (Table 3)。しかしながら、月山産とソノラ産巨晶は $CaFeSi_3O_8$ -と $CaMgSi_3O_8$ -端成分が設定できるが、Ponderosa 産の巨晶では、 $MgAl_2Si_2O_8$ と $FeAl_2Si_2O_8$ の端成分が抽出され、フレームワーク珪酸塩中で執る Mg と Fe^{2+} の結晶化学的挙動の多様性が垣間見える。

Fe^{2+} が結晶構造席に入ることは、月の岩石中の斜長石のメスウパワースペクトルから報告⁶⁵⁾されたが、その占有席は決定されなかった。その後、Sclar and Kastelic⁶⁶⁾ は H_2-CO_2 を制御した雰囲気中で 1323K と 1473K において、 $CaAl_2Si_2O_8$ と $CaFeSi_3O_8$ との間で完全固溶体系列の合成を報告した。その固溶体の機構は $Fe^{2+} + Si \rightleftharpoons 2Al$ の複合イオン置換によるものである。一方 $CaMgSi_3O_8$ は Sclar and Benimoff⁶⁷⁾ によって 1473K でその端成分が合成されたが、格子定数特に c 軸が異常であり、その相の同

Table 2 Representative microprobe analyses of anorthite megacrysts from Izu-Japan island arc system (Kimata et al., 1994⁴⁷⁾).

Sample*	HJ	MY	OH	Endmember†	HJ	MY	OH
SiO ₂	44.04	44.49	44.91	An	93.0	93.8	89.5
Al ₂ O ₃	35.23	35.15	34.94	Ab	3.6	4.0	4.0
FeO*	0.43	0.37	0.63	CF	1.7	1.5	2.4
MgO	0.10	0.12	0.12	CM	0.7	0.5	0.8
CaO	19.12	18.84	18.69	AS	1.0	-	1.9
Na ₂ O	0.40	0.49	0.44	VS	-	0.2	1.4
	99.32	99.46	99.73		100.0	100.0	100.0

Numbers of ions on the basis of 8 O

	HJ		MY		OH	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
Si	2.051	2.050	2.066	2.066	2.079	2.081
Al	1.934	1.936	1.924	1.924	1.907	1.906
Fe**	0.017	0.017	0.015	0.015	0.024	0.024
Mg	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008
Ca	0.954	0.954	0.958	0.958	0.927	0.927
Na	0.036	0.036	0.044	0.044	0.040	0.040
	4.999	5.000	4.994	4.994	4.985	4.986

* Abbreviation of sample names is as in Table 1.

** Total iron as FeO.

† Contraction of endmembers: An; CaAl₂Si₂O₈, Ab; NaAlSi₃O₈, CF; CaFeSi₃O₈, CM; CaMgSi₃O₈, AS; Al(Al₃Si)O₈, VS; □Si₄O₈.**Table 2 continued.**

Sample	TN	SKG	SKY	OT	HK	TY	MK	YN	TK	NSN	IW	KY	FG	KT
SiO ₂	44.13	44.23	44.82	43.95	45.43	44.75	44.96	44.29	44.12	44.74	45.06	44.95	44.34	44.47
Al ₂ O ₃	35.54	35.45	35.24	35.42	35.35	35.01	35.32	35.78	35.08	35.31	34.32	34.83	35.38	35.49
FeO**	0.40	0.37	0.52	0.36	0.50	0.48	0.46	0.56	0.41	0.51	0.41	0.55	0.44	0.49
MgO	0.05	0.06	0.09	0.08	0.10	0.07	0.05	-	-	0.09	-	0.08	0.10	-
CaO	19.37	19.25	19.03	19.32	18.59	18.89	19.13	19.06	19.12	18.77	18.30	18.70	19.17	18.83
Na ₂ O	0.36	0.44	0.58	0.34	0.65	0.54	0.57	0.39	0.47	0.53	0.87	0.71	0.41	0.42
	99.89	99.80	100.28	99.47	100.62	99.74	100.49	100.08	99.20	99.95	98.96	99.82	99.75	99.70

Numbers of ions on the basis of 8 O

Si	2.045	2.050	2.066	2.044	2.083	2.073	2.069	2.045	2.054	2.067	2.099	2.081	2.054	2.058
Al	1.935	1.937	1.915	1.941	1.910	1.911	1.915	1.948	1.925	1.923	1.885	1.900	1.931	1.937
Fe**	0.015	0.015	0.020	0.014	0.019	0.019	0.018	0.022	0.016	0.020	0.016	0.021	0.017	0.019
Mg	0.004	0.004	0.006	0.006	0.007	0.005	0.003	-	-	0.006	-	0.006	0.007	-
Ca	0.962	0.956	0.940	0.963	0.913	0.937	0.943	0.943	0.954	0.929	0.914	0.927	0.951	0.934
Na	0.036	0.040	0.052	0.031	0.058	0.049	0.051	0.035	0.042	0.048	0.079	0.064	0.037	0.038
	5.003	5.002	4.999	4.999	4.990	4.994	4.999	4.993	4.993	4.993	4.993	4.999	4.999	4.986

Designation by feldspar endmembers

An	94.3	93.6	91.4	93.0	88.7	91.3	92.2	92.1	93.8	90.3	89.9	90.0	92.7	91.5
Ab	3.6	4.0	5.2	3.6	5.8	4.9	5.1	3.5	4.2	4.8	7.9	6.4	3.7	3.8
CF	1.6	1.5	2.0	1.7	1.9	1.9	1.8	2.2	1.6	2.0	1.6	2.1	1.7	1.9
CM	0.3	0.4	0.6	0.7	0.7	0.5	0.3	-	-	0.6	-	0.6	0.7	-
AS	0.5	0.6	0.9	1.0	2.0	0.9	0.5	1.8	0.2	1.7	0.3	0.9	1.0	1.7
VS	-	-	-	-	0.9	0.5	0.1	0.4	0.1	0.6	0.4	-	0.2	1.0
	100.3	100.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.9	100.0	100.1	100.0	100.0	99.9

定は疑問視されている。その後 Zeng⁶⁸⁾が5.17mol%のCaMgSi₃O₈を固溶する斜長石を合成し、その端成分に対して、MacKenzie's moleculeを献名すると同時に、その固溶量がsupercoolingの指標となる可能性を指摘した。さらにMurakami et al.⁶⁹⁾は、このCaMgSi₃O₈端成分を灰長石に固溶させて合成した試料をより綿密にEPMAで分析して、それがMg²⁺+Si<====>2Alの複合イオン置換による固溶体であることを明らかにした。さらにEPMAによる

Table 3 Representative chemical compositions of plagioclase megacrysts.

	Ponderosa	Sonora	Gassan	Endmember*	Ponderosa	Sonora	Gassan
SiO ₂	49.97	51.11	56.52	An	69.3	63.5	47.2
TiO ₂	0.02	-	-	Ab	28.0	30.2	47.5
Al ₂ O ₃	31.77	30.07	27.34	Or	0.2	1.4	2.2
FeO	0.29	0.39	0.29	CF	-	1.5	1.1
MgO	0.16	0.09	0.00	CM	-	0.7	0.0
CaO	14.15	13.31	10.04	FA ¹⁾	1.1	-	-
K ₂ O	0.04	0.23	0.39	MA ²⁾	1.1	-	-
Na ₂ O	3.15	3.38	5.45	AS	-	1.2	0.2
	99.55	98.58	100.03	VS	-	1.5	1.8
				VST ³⁾	0.3	-	-
					100.0	100.0	100.0

* Abbreviation of endmembers is as shown in Table 2.

1) FA: FeAl₂Si₂O₈. 2) MA: MgAl₂Si₂O₈. 3) VST: □(Si_{3.7}Ti_{0.3})O₈.

Mgの特性X線の化学シフトを解析することにより, Mgが四面体席を占めていることまで証明し, Smith⁷⁰⁾の予想通りの結論を得ている。

長石がシリカを固溶する系の1つ, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2$ 系には, 端成分の導入に2つの考え方がある。1つは, しばしばミルメカイト(myrmekite)の生成機構の議論に登場する, Schwantke端成分 $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ の導入である⁷¹⁾。この端成分を固溶するカリ長石からの離溶を想起させる組織は, 多数のミルメカイトの一般組織と調和的である⁵⁾。しかし斜長石に対するSchwantke-成分の研究はほとんど見られない。もう1つは $\square\text{Si}_4\text{O}_8$ 端成分の固溶で, その存在の可能性は, コーサイトがサニディンと同じsubunitを持っているとの構造化学解釈論の提唱⁷²⁾と $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2$ 系の合成実験^{73), 74)}から指摘された。最近 Murakami et al.⁶⁹⁾が三宅島産及び合成灰長石の化学組成をEPMAを用いて詳細に検討して, $\square\text{Si}_4\text{O}_8$ 端成分が確実に固溶されている(合成灰長石で最大8 mol%まで固溶)ことを明らかにし, この端成分に対してMegaw's moleculeを提唱した。単結晶構造解析の観点からは, 2つの nonstoichiometric anorthite, Sr-anorthite⁷⁵⁾とEu-anorthite⁷⁶⁾が, それぞれ $\square\text{Si}_4\text{O}_8$ との間の固溶体であることがすでに証明されていた。この固溶が起こると, M-席の欠陥を生じ, Al-O-Siのorderingが乱れるため, 共にc軸が7Å化することも確認された。

5. 金属銅の観察と同定

5. 1 含銅鉱物の検出: 西田の方法

珪酸塩鉱物中の銅は, EPMAの反射電子像を利用すると, 1 μm 以下の包有物でも組織としてその観察は容易である。さらにEPMAの機能の1つである特性X線の化学シフトを化学構造分析として活用することにより, 数 μm サイズの包有物の同定が可能である, これに属目したのが, 西田⁷⁷⁾の方法である。

特性X線は外殻軌道の電子が空孔の生じた内殻軌道へ遷移する際に, 余分なエネルギーを光子として放出したものである。外殻軌道の電子のエネルギー準位は, 化学結合状態, 即ち元素の価数, 配位数, 化学結合性によって容易に変化し, 内殻軌道の準位もその影響を被ることになる。この化学結合状態による内殻と外殻のエネルギー差の変化を特性X線の波長の違いとして観測できる⁷⁸⁾。この波長の変化は一般に化学シフトと呼ばれる。また, この他に化学結合状態が変わると, 特性X線のピーク位置のシフトだけでなく, ピークの強度及びプロフィールの変化も伴う。広義にはこれらを一括して化学シフトとして取り扱う⁷⁹⁾。したがって, ミクロン・サイズの微小物

Fig. 8. Photomicrographs of film-like native coppers (black) in anorthite from Miyakejima (Murakami et al., 1991⁴³⁾). Viewed with plane-polarized light. Photo B is ten times as large as P in photo A.

質に含まれる銅の電子状態を調べるには, この方法も有力である。

西田の手順に従えば, まずダイヤモンド研磨された表面を持つ物質に対して, 走査画面上の反射電子像を観察すると, その組織の明暗から重元素を含む微小包有物は容易に発見できる。次に包有物とその主結晶の定性分析を別々に行ない, それらの差をコンピュータ上で処理することにより, 包有物に含まれる元素が決定できる。最後に包有物中の元素の特性X線の波長を精確に観測することにより, その化学シフトから元素の状態分析を行ない, 化学構造を決定して微小包有物の同定が終了する。

5. 2 化学シフトによる同定

Murakami et al.⁴³⁾は逸早くこの西田の方法を適用して, 三宅島産即ち島弧産赤色灰長石巨晶からはじめて自然銅の包有物を発見した(Fig. 8)。また, Nishida et al.⁴⁴⁾も自ら同様の方法で, 八丈島産赤色灰長石の定性分析を行ない(Fig. 9), さらに化学シフトを検出することにより(Fig. 10), 微小包有物状態の自然銅, 自然亜鉛, 自然真鍮の同定に成功した(Fig. 11)。銅及び亜鉛の特性X線の波長は, 金属状態と酸化物状態とでは明らかに異なるため, これ

ら元素の化学構造を判別することは容易である。しかしながら、この化学シフトも鉄のスペクトルの場合には、金属状態と酸化物状態とで銅や亜鉛の時と逆方向にシフトするので、元素によっては注意を要する。さらにこの化学シフト法は、元素の配位数の決定にも有効で、灰長石中の微量元素であるMgが四面体席を占有する⁶⁹⁾ことは、すでに説明した通りである。

5.3 微小結晶質包有物のX線回折図形

ミクロン次元の微小単結晶をX線回折図形によって同定するには、実験室レベルでの入射X線の強度を上げる必要がある。最近、ガラス毛细管を紡錘形に束ねたクマコフレンズ⁸⁰⁾が開発されたことにより、入射X線の強度を一萬倍にまで絞り上げることができるようになり、微小単結晶の同定は、さらに小さな試料への適用と、迅速かつ正確になることが期待される。微小結晶質包有物を確実に同定するには、JCPDSデータ・ファイルと比較して決定することである。これには、ガンドルフィー運動をする微小結晶質包有物にX線を照射して、粉末X線回折図形に類似の反射データを検出することが最適と考えられる。このような概念の基に、回転対陰極型強力X線発生装置にガンドルフィー運動をするゴニオメータを組み入れ、位置感度検出器(PSPC)を接続した微小X線回折装置が開発された⁸¹⁾。斜長石中に含まれる包有物が、ガンドルフィー運動による疑似粉末X線回折図形から自然銅であることは明白である(Fig. 12)。

ホストの結晶と包有結晶の方位関係を知る為に、ポンデローサ鉱山産サンストーンのプリセッション写真を解析してみると、自然銅の多数の円形薄膜はホストの(010)面と(001)面に胚胎していることがわかる⁴²⁾。多くの自然銅は円形状薄膜であるため、その薄膜面をホストから露出させるか磨き出すが重要で、場合によっては通常のX線粉末回折装置によりホスト結晶の結

Fig. 9 Qualitative analyses of metal inclusions within the red-clouded anorthite from Hachijojima. Analyzing crystals are as follows; (1) LIF, (2) PET and (3) TAP (Nishida et al., 1993⁴⁴⁾). A, native copper; B, native brass; C, native zinc.

Fig. 10 WD spectra for the $L\alpha$ and $L\beta$ emission peaks of Cu and Zn. A: native copper, the present inclusion, brass ($\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40}$), cuprite (Cu_2O), and tenorite (CuO). B: Zn-metal, brass ($\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40}$), the present inclusion, willemite (Zn_2SiO_4) and zincite (ZnO) (Nishida et al., 1993⁴⁴).

Fig. 11 Expanded WD spectra for the $L\alpha$ emission peaks of Cu (A) and Zn (B) shown in Fig. 10 (Nishida et al., 1993⁴⁴).

晶面が決定できる。この場合、三宅島産赤色灰長石は(010), (001), ($\bar{2}04$)の各結晶面上に⁴³⁾、八丈島産赤色灰長石は(010)面他で自然銅を包有している。このように自然銅が斜長石巨晶の特定の結晶学的方向に沿って析出し、しかも銅元素しか検出されないことから、斜長石中の離溶現象による自然銅の生成が考えられる。

6. まとめ

斜長石の結晶構造の許容性とその巨晶の産地のグロー

Fig. 12 X-ray diffraction patterns following the crystal movement of a Gandolfi style. (1) native copper included by labradorite from the Ponderosa mine, Oregon, USA (Kimata et al., 1993⁴²); (2) native copper on the polished surface of anorthite from Miyakejima, Japan (Murakami et al., 1991⁴³); (3) native copper at Tsumeb, Namibia.

バルな偏在性とは、長石組成相の結晶構造の問題を提起し、鉱物のマイクロ分析法の適用によって、ユニークな地球科学的情報を透視する結果となった。「所与性の自然認識」を例示した、裂開が観察される灰長石巨晶中での純粋な銅金属相の発見は、その色合いが酷似する赤色の薩摩切子(鹿児島産のカット・ガラス)の発色要因にまで連繫し、現代の薩摩切子の赤色は、EPMAの化学シフト法から、珪酸塩ガラス中で銅イオンの状態に起因することが解明された(西田、未発表)。また灰長石巨晶が融食形のカンラン石を包有することは、明らかに両者の結晶生成過程を顯示しているが、最近、灰長石がガラス媒体中のアルミナ結晶核を包み込むように析出することで、界面でのガラスの亀裂の進展が制御されることが報告された^{82), 83)}。複合材料のアルミナとガラスの界面での微視破壊を制御する上で、灰長石の結晶化は有効な手段のようで、灰長石を産み出す玄武岩質マグマにおいて、融食作用を受けたカンラン石の不安定な界面とその周辺の物性の異なるメルトとの間に、何故灰長石が介在するか、材料科学の観点からも示唆に富んだ問題である。灰長石巨晶は、唯単に鉱物学だけを我々に教授するのではないようである。

References

- 1) Bloch, A. (1990): *The Complete Murphy's Law*: Revised Edition, Price Stern Sloan, Inc., Los Angeles, Ca. 243pp.
- 2) Hawthorne, F. C. (1993): Minerals, Mineralogy and mineralogists: Past, present and future. *Can. Mineral.*, **31**, 253-296.

- 3) Blackburn, W. H. and Dennen, W. H. (1993): *Principles of Mineralogy*, 2nd. Wm. C. Brown Publishers, Dubuque, Iowa, 413pp.
- 4) Griffin, D. T. (1992): *Silicate Crystal Chemistry*, Oxford University Press, Inc, Oxford, 442pp.
- 5) Smith, J. V. and Brown, W. L. (1988): *Feldspar Minerals, 1. Crystal structure, Physical, Chemical, and Microtextural Properties*. Springer-Verlag, Berlin, 828pp.
- 6) Deubener, J., Sternitzke, M. and Muller, G. (1991): Feldspars MAISi_3O_8 (M = H, Li, Ag) synthesized by low-temperature ion exchange. *Am. Mineral.*, **76**, 1620-1627.
- 7) Ringwood, A. E., Reid, A. F. and Wadsley, A. D. (1967): High pressure KAlSi_3O_8 , an aluminosilicate with six coordination. *Acta Cryst.*, **23**, 10, 93-95.
- 8) Takeuchi, Y. and Donnay, G. (1959): The crystal structure of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Acta Cryst.*, **12**, 465-470.
- 9) Abe, T., Tsukamoto, K. and Sunagawa, I. (1991): Nucleation, growth and stability of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs. *Phys. Chem. Mineral.*, **17**, 473-484.
- 10) Liebau, F. (1985): *Structural Chemistry of Silicates*. Springer-Verlag, Berlin, 347pp.
- 11) Bianchi, R., Pilati, T., Diella, V., Gramaccioli, C. M. and Mannucci, G. (1988): A re-examination of thortveitite. *Am. Mineral.*, **73**, 601-607.
- 12) Kimata, M. and Ii, N. (1981): The crystal structure of synthetic akermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1-10.
- 13) Kimata, M. (1993): The crystal structure of KBSi_3O_8 isostructural with danburite. *Mineral. Mag.*, **57**, 157-164.
- 14) Kroll, H. and Phillips, M. W. (1976): Comparison of feldspar and paracelsian-type structures. *Z. Kristallogr.*, **143**, S. 285-299.
- 15) Klaska, R. and Jarchow, O. (1977): KGaGe_3O_8 , ein Paracelsian-Typ mit einwertigem Kation. *Naturwissen.*, **64**, 92-93.
- 16) Kimata, M., Saito, S. and Shimizu, M. (1994): The crystal structure of KGaSi_3O_8 . *Eur. J. Mineral.*, in press.
- 17) Kroll, H., Fogel, J., Breit, U., Lons, J. and Pentinghaus, H. (1991): Order and anti-order in Ge-substituted alkali feldspars. *Eur. J. Mineral.*, **3**, 739-749.
- 18) Fleet, M. E. (1992): Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite (NaBSi_3O_8). *Am. Mineral.*, **77**, 76-84.
- 19) Brown, I. D. (1992): Chemical and steric constraints in inorganic solids. *Acta Cryst.*, **B48**, 553-572.
- 20) Hawthorne, F. C. (1992): Bond, topology, bond valence, and structure stability. In *The Stability of Minerals*, Edited by Price, G. D. and Ross, N. L., Chapman & Hall, London, 25-87.
- 21) Burdett, J. K. and Hawthorne, F. C. (1993): An orbital approach to the theory of bond valence. *Am. Mineral.*, **78**, 884-892.
- 22) Hazen, R. M. (1977): Temperature, pressure, and composition: structurally analogous variables. *Phys. Chem. Minerals*, **1**, 83-94.
- 23) Colville, A. A. and Ribbe, P. H. (1968): The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase. *Am. Mineral.*, **53**, 25-37.
- 24) Chiari, G., Gazzoni, G., Craig, J. R., Gibbs, G. V. and Louisnathan, S. J. (1985): Two independent refinements of the structure of paracelsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Am. Mineral.*, **70**, 969-974.
- 25) Griffin, D. T., Ribbe, P. H. and Gibbs, G. V. (1977): The structure of slawsonite, a strontium analog of paracelsian. *Am. Mineral.*, **62**, 31-35.
- 26) Takeuchi, Y., Haga, N. and Ito, J. (1973): The crystal structure of monoclinic $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: a case of monoclinic structure closely simulating orthorhombic symmetry. *Z. Kristallogr.*, **137**, 380-398.
- 27) Wenk, H. R. and Kroll, H. (1984): Analysis of P1, I1 and C1 plagioclase structures. *Bull. Mineral.*, **107**, 467-487.
- 28) Angle, R. J. (1988): High-pressure structure of anorthite. *Am. Mineral.*, **73**, 1114-1119.
- 29) Kroll, H. and Muller, W. F. (1980): X-ray and electron-optical investigation of synthetic high-temperature plagioclases. *Phys. Chem. Miner.*, **5**, 225-277.
- 30) Smyth, J. R. and Hatton, C. J. (1977): A coesite-sanidine grosspyrite from the Roberts Victor Kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 284-290.
- 31) Prinz, M., Manson, V., Hlava, P. and Keil, K. (1975): In *'Physics and Chemistry of the Earth'* (L. H. Ahrens, J. B. Dawson, A. R. Duncan and A. J. Erlank, eds.) Vol. 9, pp.797-816, Pergamon Press, Oxford.
- 32) Bansal, N. P. and Drummond, C. H. III. (1993): Kinetics of hexagonal-to-celsian phase transformation in $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1321-1324.
- 33) Chesnokov, B. V., Lotova, E. V., Pavlyuchenko, V. S., Usova, L. V., Bushmakina, A. F. and Nishanbayev, T. P. (1991): Svyatoslavite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (orthorhombic) - A new mineral. *Am. Mineral.*, **76**, 300-301.
- 34) Cotton, F. A. and Wilkinson, G. (1988): *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Ed. Wiley Interscience, New York, 1455pp.
- 35) Eby, R. K. and Hawthorne, F. C. (1990): Clinoclase and the geometry of [5]-coordinated Cu^{2+} in minerals. *Acta Cryst.*, **C46**, 2291-2294.
- 36) Heinrich, A. R. and Baerlocher, CH. (1991): X-ray Rietveld structure determination of $\text{Cs}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$, a pollucite analogue. *Acta Cryst.*, **C47**, 237-241.
- 37) Noltes, J. G. and Korten, G. van (1982): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Chapter 14, Pergamon Press, Oxford. 1020pp.
- 38) Robert, W. L., Campbell, T. J. and Rapp, G. R. (1990): *Encyclopedia of Minerals*, 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 979pp.
- 39) Andersen, O. (1917): Aventurine feldspar from California. *Am. Mineral.*, **2**, 91.
- 40) Hofmeister, A. M. and Rossman, G. R. (1985): Exsolution of metallic copper from Lake County labradorite. *Geology*, **13**, 644-647.
- 41) Johnston, C. L., Gunter, M. E. and Knowles C. R. (1991): Sunstone labradorite from the Ponderosa mine. *Gems Gemmol.*, **27**, 220-233.
- 42) Kimata, M., Nishida, N., Shimizu, M., Saito, S. and Arakawa, Y. (1993): Geochemical roles of aventurine labradorites including native coppers: Implication for continental-margin magmatism. *Mineralogy and Petrology*, in prep.
- 43) Murakami, H., Kimata, M. and Shimoda, S. (1991): Native copper included by anorthite from the island of Miyakejima: implications for arc magmatism. *Jour. Min. Pet. Econ. Geol.*, **86**, 364-374.
- 44) Nishida, N., Kimata, M. and Arakawa, Y. (1993): Native zinc, copper and brass in the red-clouded anorthite megacryst as probes of the arc-magmatic process. in prep.
- 45) Hafner, S. (1993): Crystallography of trace elements in feldspars. - Feldspars and their reactions, Abstract, NATO Advanced Study Institute, Edinburgh, UK.
- 46) 松井智彰(1993): 箱根火山産灰長石巨晶の鉱物化学的研究. 筑波大学自然科学類卒業論文
- 47) Kimata, M., Nishida, N., Shimizu, M., Saito, S., Matsui, T. and Arakawa, Y. (1994): Anorthite megacrysts as a proxy for past changes in the arc-magma. Feldspar volume in *Mineral. Mag.*,

- in prep.
- 48) Isshiki, N. (1958): Red coloration of anorthite from Hachijojima. *J. Geol. Soc. Japan*, **64**, 644-647.
 - 49) Ishikawa, T. (1951): Petrological significance of large anorthite crystals included in some pyroxene andesites and basalts in Japan. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV, Vol. VII, No. 4*, 339-354.
 - 50) Donaldson, C. H. (1975): Ultramafic inclusions in anorthite megacrysts from the Isle of Skye. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **27**, 251-256.
 - 51) Sinton, C. W., Christie, D. M., Coombs, V. L., Nielsen, R. L. and Fisk, M. R. (1993): Near-primary melt inclusions in anorthite phenocrysts from the Galapagos Platform. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **119**, 527-537.
 - 52) Coombs, V. L., Nielsen, R. L., Sinton, C. W. and Christie, D. M. (1991): The nature of the parent magma of high anorthite megacrysts from the Galapagos Platform. *EOS, Trans. Am. Geophys. Union* **72**, 579.
 - 53) Sugimura, A. (1960): Zonal arrangement of some geophysical and petrological features in Japan and its environs. *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sec. II*, **12**, 133-153.
 - 54) Gill, J. B. (1981): *Orogenic andesites and plate tectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 358pp.
 - 55) Kuno, H. (1966): Lateral variation of basalt magma type across continental margins and island arcs. *Bull. Volcanol.*, **29**, 195-222.
 - 56) Gutmann, J. T. (1974): Tubular voids within labradorite phenocrysts from Sonora, Mexico. *Am. Mineral.*, **59**, 666-672.
 - 57) Richter, K. and Carmichael, I. S. E. (1993): Mega-xenocrysts in alkali olivine basalts: Fragments of disrupted mantle assemblages. *Am. Mineral.*, **78**, 1230-1245.
 - 58) Geitgey R. P. (1987): Oregon sunstones. *Ore Geol.*, **49**, 23-24.
 - 59) Stewart, D., Walker, G. W., Wright, T. L. and Fahey, J. J. (1966): Physical properties of calcic labradorite from Lake County, Oregon. *Am. Mineral.*, **51**, 177-197.
 - 60) Hess, P. C. (1989): *Origins of Igneous Rocks*. Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, 336pp.
 - 61) Franke, W. and Ghobarkar, H. (1982): The morphology of hydrothermally grown plagioclase. *Crystal Res. Technol.*, **17**, 459-464.
 - 62) Goldich, S. S. (1938): A study in rock weathering. *J. Geol.*, **46**, 17-58.
 - 63) Benna, P., Zanini, G. and Bruno, E. (1985): Cell parameters of thermally treated anorthite. Al, Si configurations in the average structures of the high temperature calcic plagioclases. *Contrib. Miner. Petrol.*, **90**, 381-385.
 - 64) Scheidegger, K. F. (1973): Determination of structural state of calcic plagioclases by an X-ray powder technique. *Am. Mineral.*, **58**, 134-136.
 - 65) Hafner, S., Virgo, D. and Warburton, D. (1971): Oxidation state of iron in plagioclase from lunar basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **12**, 159-166.
 - 66) Sclar, C. B. and Kastelic, R. L. (1979): Iron in anorthite: synthesis and characterization of the $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{CaFeSi}_3\text{O}_8$ series. *Eos*, **60**, 421.
 - 67) Sclar, C. B. and Benimoff, A. I. (1980): Magnesium in anorthite: synthesis and petrological significance of $\text{CaMgSi}_3\text{O}_8$. *Eos*, **61**, 392.
 - 68) Zeng, R. S. (1985): $\text{CaMgSi}_3\text{O}_8$, the MacKenzie's molecule, a possible indicator of supercooling. *Bull. Mineral.*, **108**, 713-718.
 - 69) Murakami, H., Kimata, M., Shimoda, S., Ito, E. and Sasaki, S. (1992): Solubility of $\text{CaMgSi}_3\text{O}_8$ and $[\text{JSi}_4\text{O}_8]$ endmembers in anorthite. *Jour. Min. Pet. Econ. Geol.*, **87**, 491-509.
 - 70) Smith, J. V. (1974): *Feldspar Minerals, 2. Chemical and Textural Properties*. Springer-Verlag, Berlin, 690pp.
 - 71) Schwantke, A. (1909): Die Beimischung von Ca im Kalifeldspat und die Myrmekitbildung. *Centr. Min. Geol.*, 311-316.
 - 72) Megaw, H. D. (1970): Structure relationship between coesite and feldspar. *Acta Cryst.*, **B26**, 261-265.
 - 73) Bruno, E. and Facchinelli, A. (1974): Experimental studies on anorthite crystallization along the join $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - SiO_2 . *Bull. Soc. franc. Mineral. Crystallogr.*, **97**, 422-432.
 - 74) Ito, J. (1976): High temperature solvent growth of anorthite on the join $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - SiO_2 . *Contrib. Mineral. Petrol.*, **59**, 187-194.
 - 75) Grundy, H. D. and Ito, J. (1974): The refinement of the crystal structure of a synthetic non-stoichiometric Sr feldspar. *Am. Mineral.*, **59**, 1319-1326.
 - 76) Kimata, M. (1988): The crystal structure of non-stoichiometric Eu-anorthite: an explanation of the Eu-positive anomaly. *Mineral. Mag.*, **52**, 257-265.
 - 77) 西田憲正(1994): EPMAによる鉱物中の微小包有物の分析, 筑波大学技術報告, 14.
 - 78) Fisher, W. D. (1965): Changes in the soft X-ray $L\alpha$ emission spectra with oxidation of the first series transition metals. *J. Appl. Phys.*, **36**, 2048-2053.
 - 79) 玉木洋一(1992): 電子線励起による $K\beta/K\alpha$ 強度比の化学的效果, X線分析の進歩, **23**, 53-61.
 - 80) Kumakhov, M. A. and Komarov, F. F. (1990): Multiple reflection from surface X-ray optics. *Phys. Rep.*, **191**, 289-350.
 - 81) Kimata, M., Shimizu, M., Saito, S., Murakami, H., Ohkanda, T. and Shimoda, S. (1991): Rapid collection of the X-ray powder pattern from a single microcrystal by crystal movement of Gandolfi style. *Ann. Rep. Inst. Geosci. Univ. Tsukuba*, no.16, 63-68.
 - 82) Padture, N. P. and Chan, H. M. (1991): Influence of grain size and degree of crystallization of intergranular glassy phase on the mechanical behaviour of a debased alumina. *J. Mater. Sci.*, **26**, 2711-2715.
 - 83) 藤山健介・榎学・岸輝雄・生稻一洋・木村光(1993): アルミナ粒子分散ガラス基複合材料のアノサイト結晶析出による微視破壊の制御. 日本金属学会誌, **57**(7), 756-760.
 - 84) Fischer, R. X., Lirzin, A. Le, Kassner, D. and Rudinger (1991): STRUPLO'90, eine neue Version des Fortran Plot programms zur Darstellung von Kristallstrukturen. Referate, Cemeinsame Tagung AGKr und VFK, Munchen, p.75.
 - 85) Gasperin, M. (1971): Structure cristalline de $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$. *Acta Cryst.*, **B27**, 854-855.
 - 86) Ribbe, P. H. (1963): A refinement of the crystal structure of sanidinized orthoclase. *Acta Cryst.*, **16**, 426-427.
 - 87) Colville, A. A. and Ribbe, P. H. (1968): The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase. *Am. Mineral.*, **53**, 25-37.
 - 88) Phillips, M. W., Gibbs, G. V. and Ribbe, P. H. (1974): The crystal structure of danburite: a comparison with anorthite, albite and reedmergnerite. *Am. Mineral.*, **59**, 79-85.
 - 89) Lindbloom, J. T., Gibbs, G. V. and Ribbe, P. H. (1974): The crystal structure of hurlbutite: A comparison with danburite and anorthite. *Am. Mineral.*, **59**, 1267-1271.
 - 90) Phillips, M. W., Kroll, H., Penteringhaus, H. and Ribbe, P. H. (1975): The structure of synthetic paracelsian analogs, $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{SrGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$. *Am. Mineral.*, **60**, 659-666.
 - 91) Kroll, H., Phillips, M. W. and Penteringhaus, H. (1991): The structure of the ordered synthetic feldspars $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{BaGa}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{BaGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$. *Acta Cryst.*, **B34**, 359-365.