

Al₂SiO₅鉱物の安定関係, とくに紅柱石-珪線石 平衡の実験と熱力学をめぐる最近の議論

奥山(楠瀬)康子*

OKUYAMA-KUSUNOSE Yasuko(1995) Stability relations of the Al₂SiO₅ polymorphs, with special reference to experiments and thermodynamics on the andalusite-sillimanite equilibrium. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.46(6), p.251-268, 14 figs., 3 tables.

Abstract : This paper reviews recent studies on the stabilities of Al₂SiO₅ polymorphs; the main topic is the experiments and thermodynamics of the andalusite-sillimanite equilibrium. Contrary to andalusite-kyanite and kyanite-sillimanite equilibria of which the *P-T* positions and slopes are rather well constrained, the andalusite-sillimanite equilibrium has been a matter of debate for a long time. Recently, Hemingway *et al.* (1991) constructed an Al₂SiO₅ phase diagram based on the precise determinations of thermodynamic parameters of andalusite, sillimanite and kyanite. Their andalusite-sillimanite equilibrium matches well with the experimental brackets by Holdaway (1971). The revised phase diagram by Holdaway and Mukhopadhyay (1993) agrees with the andalusite-sillimanite equilibrium curve of Hemingway *et al.* (1991) within the experimental uncertainties. These diagrams place the triple point at about 500°C and below 4 kbar: this location of triple point is consistent with the dehydrations of paragonite+quartz and chloritoid+sillimanite that constrain the rare assemblages of sillimanite+paragonite and sillimanite+chloritoid in quartz-bearing rocks. The thermodynamic properties of impurity components, and the excess energy of fibrous sillimanite must be investigated for the further refinement of the Al₂SiO₅ stability relations and for the application to the natural metamorphic systems.

要 旨

Al₂SiO₅鉱物の安定関係についての最近の実験的研究を、紅柱石-珪線石平衡を中心にレビューした。紅柱石-珪線石平衡は、紅柱石-藍晶石平衡や藍晶石-珪線石平衡と異なり、温度-圧力図での位置だけでなく、平衡曲線の傾斜もながらく研究者間の意見の違いが大きいためであった。平衡曲線の傾斜については、Robie and Hemingway (1984)以降、Al₂SiO₅鉱物の定圧比熱が高い精度で測定されるようになって、議論がほぼ収束しつつある。近年提唱された相図としては、Robie and Hemingway (1984)を精密化した Hemingway *et al.* (1991)、高温・高圧相平衡実験による Bohlen *et al.* (1991)、そして

Holdaway (1971)の改良版である Holdaway and Mukhopadhyay (1993)がある。Robie and Hemingway (1984)の熱化学量に基づく相図は、Holdaway (1971)の実験データと調和した位置に紅柱石-珪線石 (および藍晶石-紅柱石)平衡を置いた。この2つの相図の主たる相違点は、三重点付近での紅柱石-珪線石平衡の位置であったが、Hemingway *et al.* (1991)は定圧比熱の精密測定から Robie and Hemingway (1984)よりさらに低圧に三重点を求め、これによって彼らの相図は Holdaway (1971)、あるいは Holdaway and Mukhopadhyay (1993)と、現在の実験誤差の範囲内でほぼ一致するに

Keywords : andalusite, kyanite, sillimanite, stability relation, andalusite-sillimanite equilibrium, phase equilibrium experiment, heat capacity,

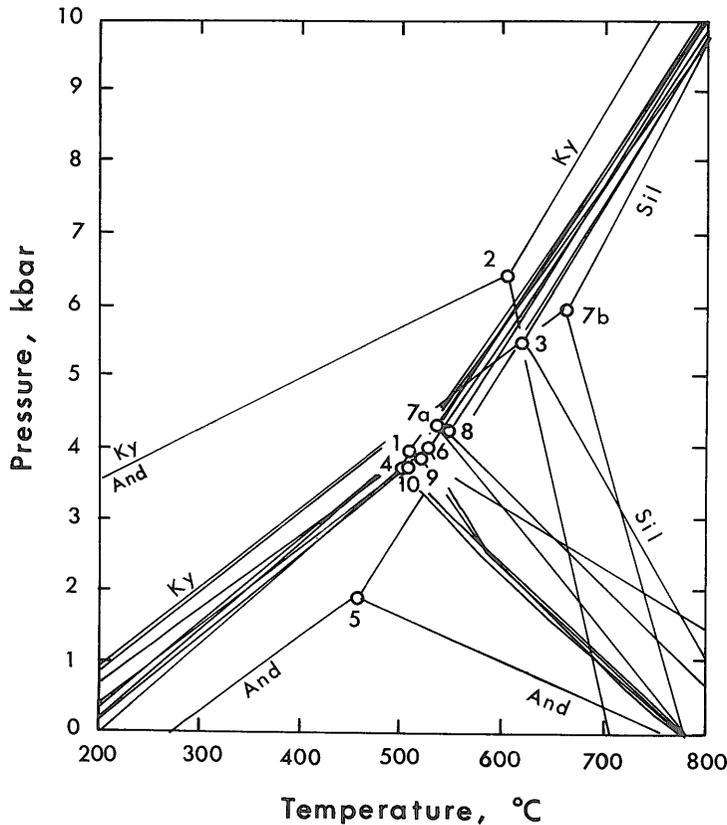
* 地質標本館

至った。天然の変成岩では、クロリトイド+珪線石およびソーダ雲母+珪線石組み合わせという、 Al_2SiO_5 鉱物の関係するごくまれな鉱物組み合わせの産出が知られている。この2つの鉱物組み合わせが生成するためには、 Al_2SiO_5 鉱物の三重点は、4 kbar 以下、500°C付近になければならない。Holdaway and Mukhopadhyay(1993) (あるいは、Holdaway, 1971) および Hemingway *et al.* (1991) の構築した相図は、この制約を満たしている。 Al_2SiO_5 鉱物の安定関係については、天然の相関係のより精密な解析を目指し、 Al_2O_3 - SiO_2 系以外の成分の挙動と熱力学的特性が解明されることが期待される。フィプロライトの表面エネルギーが実験および天然の相関係に及ぼす影響も、現時点では未解決の問題として残されている。

1. はじめに

紅柱石、藍晶石、珪線石は、泥質変成岩に広く出現する多形鉱物である。この多形鉱物は、相対的な変成条件

を反映して産出し、変成条件を指示する有力な指標になること、にもかかわらず、安定関係を正確に決めることが難しいことでよく知られている。第1図に、高温・高圧下での相平衡実験が高い精度でできるようになってからの(具体的には Newton, 1966 a,b 以降の) 平衡曲線をまとめて示す。純粋な紅柱石、珪線石、藍晶石は、温度(T)-圧力(P)空間の中の1点で共存可能で、これが Al_2SiO_5 鉱物の三重点である。第1図に示す研究での三重点の位置を、第1表にまとめる。第1図および第1表からわかるように、多くの研究の三重点は、Richardson *et al.*(1969)と Holdaway(1971)という、有名な2つの実験の間に求められている。さらに、紅柱石-藍晶石および藍晶石-珪線石の間の平衡曲線は、どの研究でも比較的近接した位置に求められ、相互にほぼ平行である。これに対して紅柱石-珪線石の間の平衡曲線は、位置も傾斜もかなりばらつきが大きい。三重点位置の研究者間での違いは、紅柱石-珪線石平衡の位置の違いに起因して



第1図 Newton(1966a, b)以降の Al_2SiO_5 相関係。文献と三重点のP-T位置は第1表に示す。鉱物略号は、Kretz(1983)に従う(以下同じ)。

第1表 第2図に示すAl₂SiO₅平衡曲線における三重点.

		T (°C)	P (kbar)
1.	Newton (1966b)	507 ± 25	3.9 ± 0.3
2.	Althaus (1967)	595 ± 30	6.5 ± 0.5
3.	Richardson, Gilbert and Bell (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	5.9 ± 0.2
8.	Bohlen, Montana and Kerrick (1991)	530 ± 20	4.2 ± 0.3
9.	Hemmingway <i>et al.</i> (1991)	511 ± 20	3.87 ± 0.3
10.	Holdaway and Mukhopadhyay (1993)	504 ± 20	3.75 ± 0.25

第2表 Al₂SiO₅鉱物の格子定数 (Deerほか, 1982, による)

	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	α	β	γ	密度	単位格子中の 分子数
珪線石	7.48	7.67	5.77	--	--	--	3.23-3.27	4
紅柱石	7.79	7.90	5.56	--	--	--	3.13-3.16	4
藍晶石	7.12	7.85	5.57	89.98°	101.12°	106.01°	3.53-3.65	4

いると言っても差し支えないであろう。言いかえると、Al₂SiO₅鉱物の相関係の問題は、紅柱石-珪線石平衡を正確にとらえられるか否かにあるといってもよからう。

Richardson *et al.* (1969) と Holdaway (1971) の三重点には、圧力にして 1.7 kbar の違いがある。この違いは、全圧の低いいわゆる紅柱石-珪線石型 (Miyashiro, 1961) の変成作用の研究にとっては、見過ごせない大きさである。最近では Kerrick (1990) の詳細なレビューを皮切りに、より正確な相関係の決定をふくむ新たな研究の機運が高まってきた。本論では、最近の Al₂SiO₅鉱物の安定関係に関する議論を、特に紅柱石-珪線石平衡に重点をおいて紹介する。

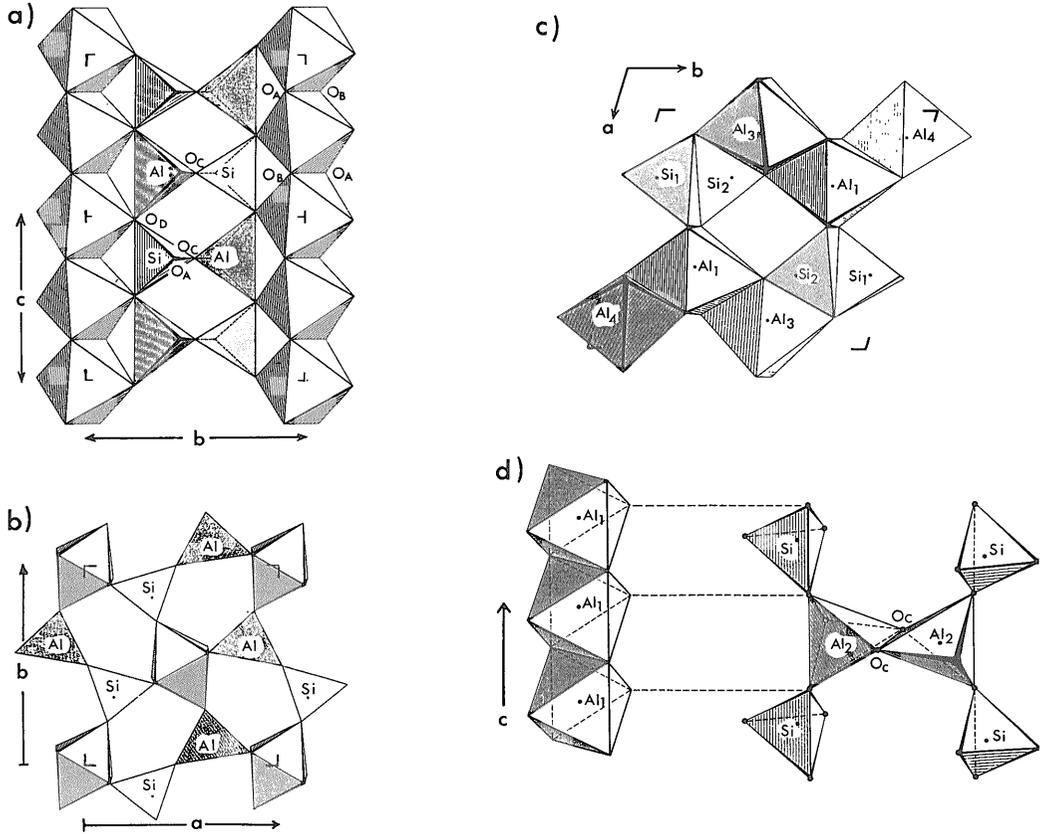
2. Al₂SiO₅ 鉱物の結晶化学と熱力学

Al₂SiO₅鉱物についての実験的研究は、天然の紅柱石、珪線石、藍晶石を用いて行われている。第2表は、この多形鉱物の格子定数である。紅柱石と珪線石は、ともに斜方晶系に属するだけではなく、単位格子の大きさもあまり変わらず、結晶学的に良く似ている。これに対して、藍晶石のみは三斜晶系であり、小さな a₀ 値からわかるよう

に、a 軸方向につぶれた密な構造をとっている。このため藍晶石は、高圧相にふさわしく 3 相の中で密度が最も高い。

これら 3 つの鉱物とともに、AlO₆八面体が c 軸方向に鎖のようにつながり、それを SiO₄四面体がつなぐ基本構造をとっている。3 相いずれも、全 Al の半分が AlO₆八面体鎖を構成するが、残りの Al の入り方はそれぞれ異なっている。珪線石では、残りの Al は Si と同様に 4 配位席に入る (第2図 a, b)。このため、珪線石には Al-Si の秩序-無秩序配列がおこる可能性がある。藍晶石では残りの Al は、AlO₆八面体鎖と SiO₄四面体鎖の酸素に囲まれた、6 配位の席に入る (第2図 c)。

紅柱石は、残りの Al が AlO₆八面体鎖と SiO₄四面体の酸素に囲まれた席に入る点で珪線石と似ているが、この席は 5 個の酸素原子に囲まれた 5 配位の席である (Burnham and Buerger, 1961)。紅柱石の 5 配位席は、AlO₆八面体鎖と SiO₄四面体鎖がゆがんだ形でつながることにより生ずるが (第2図 d)、この結合のため紅柱石の AlO₆八面体は歪み、大きさも藍晶石や珪線石の相当する AlO₆八面体より大きくなる。このため、紅柱石の 6 配位



第2図 Al₂SiO₅鉱物の結晶構造。Papike (1987, Fig.7) による。a) 珪線石の(100)投影(画面に垂直な方向にa軸がある)。OA~ODは、四面体席を構成する酸素原子。□の中が1単位格子に相当(以下同じ)。b) 珪線石の(001)投影(画面に垂直な方向にc軸がある)。c) 藍晶石の(001)投影。d) 紅柱石。c軸に平行で(100)面に約50°交差する面上への投影。c軸に沿ったAlO₆六面体の配列と、Al (Al₂)の入る5配位席を示す。

第3表 Al₂SiO₅鉱物の標準エントロピー、標準エンタルピーおよびモル体積。
()内は標準偏差(標準エントロピーと標準エンタルピーについては小数点以下、モル体積については小数第3位)。

	S (J/mol·K) *	H (kJ/mol) *	V (J/bar) #
珪線石	91.40 (52)	-2586.1 (30)	4.986 (2)
紅柱石	91.39 (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

席には Mn³⁺や Fe³⁺のように、Al³⁺よりイオン半径の大きなイオンが入りやすい。

紅柱石、藍晶石、珪線石の熱力学的パラメータを第3表

にまとめる。熱力学的にも、紅柱石と珪線石が比較的よく似ているのに対して、藍晶石はかなり異なった性質を持つことがうかがえる。

さらに珪線石には、いわゆる「フィプロライト」の問題がある。珪線石は、フィプロライトと記載される繊維状ないし細柱状結晶の集合体をなすことがある。集合体の全表面エネルギーは、紅柱石と珪線石のように自由エネルギーの小さい相の間の転移反応では、無視できない程度に大きい可能性がある。

このように紅柱石と珪線石の間の相平衡は、試料鉱物の純度をはじめとする様々な要因を検討した上で、かなり精度の高い実験を行わないと、正確に決められない。実験結果の天然の岩石への応用にあたっては、多くの注意が必要であろうが、それについては機会を改めてまとめた。

3. 最近の実験的研究

第1図に示した研究では、1960年代中ごろ以前の実験にあった問題、すなわち、装置の制約で実験精度があげられなかったり、出発物質のストイキオメトリが著しくずれているなどの問題は、多くの場合クリアされている。しかし、安定相・不安定相の判定という、最も基本的な問題については、実験家の間で依然として論議があるようである。判定の難しさの原因は、Al₂SiO₅鉱物が、不安定条件のもとでもなかなか分解し難い(refractory)ことにある。そのため、第1図中の実験でも、3種類全部の平衡を実際に実験しておらず、相平衡図全体を構築する際に、実験しない平衡については他の研究者の公表したデータを吟味の上採用しているものが多い。それが、実験誤差に加えての不確定性の原因ともなっている。この章では、第1図中の研究の問題を平衡別にまとめる。

3.1 紅柱石-藍晶石平衡と藍晶石-珪線石平衡

第1図中の研究のうち紅柱石-藍晶石平衡を高温・高圧相平衡実験によって検討したのは、Newton(1966 a), Althaus(1967), Richardson *et al.*(1969), Brown and Fyfe(1971), Holdaway(1971), そして Bohlen *et al.*(1991)である。これらに対しては、1)反応性を高めるため、実験が紅柱石-藍晶石平衡の高温側準安定延長上で行われている(Newton, 1966b; Richardson *et al.*, 1969; Bohlen *et al.*, 1991), 2)試料結晶を細粒化し過ぎて表面エネルギーの影響が無視できない(Althaus, 1967; Richardson *et al.*, 1969), 3)試料鉱物の成長・分解の判定に疑問がある(Brown and Fyfe, 1971, および Holdaway, 1971 に対する Kerrick, 1990, の批判, Holdaway and Mukhopadhyay, 1993 は反論)など、少しずつ問題があるようだ。

一方、藍晶石-珪線石平衡については、Newton(1966

b), Althaus(1967), Richardson *et al.*(1969), Bohlen *et al.*(1991)の4件の実験があるが、実験装置、実験条件、平衡の達成の判断には紅柱石-藍晶石平衡よりは問題が少ないようである。藍晶石-珪線石平衡の場合、全圧をあげさえすれば800°Cを越える高温で実験できるので、反応を十分進ませることができるのであろう。Althaus(1967)と Richardson *et al.*(1969)の実験に対しては、試料を過度に細粒化していることが問題とされる(Newton, 1969; Kerrick, 1990)。また Richardson *et al.*(1968)では、実験に用いた珪線石がいわゆるフィプロライトであることも、しばしば問題とされる(Kerrick, 1990; Holdaway and Mukhopadhyay, 1993)。

このように、紅柱石-藍晶石および藍晶石-珪線石の平衡には、まだ少しづつの問題が残されているようではある。しかし第1図のように、2つの平衡曲線はともに同じような傾斜で、位置も比較的近接している。これを熱力学的にみてみよう。紅柱石-藍晶石および藍晶石-珪線石の間の転移反応は、固相のみが関与するので、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 ; モル体積の差)。第1図のように2種類の平衡曲線群が互いにほぼ平行な直線状であることは、 ΔH , ΔS , そして ΔV が温度・圧力にたいして余り大きく変化しないだけでなく、いろいろな研究の間で大きな違いがないことを意味する。これは、残る紅柱石-珪線石平衡がバラバラな結果にあることを考えると、一見奇妙にも思える。第3表のように、藍晶石と紅柱石、藍晶石と珪線石の間の ΔS , ΔH などは、紅柱石と珪線石の間の差に比べ著しく大きく、平衡の相手役の紅柱石あるいは珪線石の熱化学量が多少動いても、あまり影響されないのである。言い換えれば、紅柱石-藍晶石および藍晶石-珪線石の平衡曲線が一見そろっているのは、紅柱石-珪線石平衡の実験に比べて良く規制された実験を行っているというよりも、反応の ΔS が非常に大きく、上記の諸問題で導入される不確定性に余り影響されないからと考える方が正しいのかもしれない。

3.2 高温・高圧平衡実験による紅柱石-珪線石平衡

最初に述べたように、この平衡曲線の位置のばらつきは、反応が進みづらいにせよ、非常に著しい。第3表から、この反応の ΔH , ΔS , そして ΔV は、紅柱石-藍晶石平衡や藍晶石-珪線石平衡より著しく小さいことがわかる。また、 $P-T$ 図の上でこの平衡だけは明らかな曲線

で描かれることも多い。これは相転移反応の ΔS (したがって、定圧比熱, C_p)の温度依存性が、他の2つの平衡に比べ無視できないほど大きいことを示す。紅柱石-珪線石平衡は、実験においても考慮すべき要因が多い。紅柱石-珪線石間の平衡曲線は負の傾斜を持つので、準安定延長上で実験を行う意味がなく、実験条件が制約される。先に述べたように、紅柱石は構造的に Al_2O_3 - SiO_2 系以外の不純物を濃集しやすい。珪線石も、紅柱石ほどではないが、不純物の問題を免れない。珪線石にはさらに、フィブrolaitの問題がある。この節では、ピストン・シリンダー型実験装置や熱水合成装置による紅柱石-珪線石平衡の実験について洗いなおしてみたい。

第1図中の実験のうち、紅柱石-珪線石平衡を合成実験により検討しているのは、Althaus(1967), Richardson *et al.*(1969), Holdaway(1971)の3件だけである。Bohlen *et al.*(1991)は、Heminger(1984)の未公表の実験結果を引用して、紅柱石-珪線石平衡を決めている。

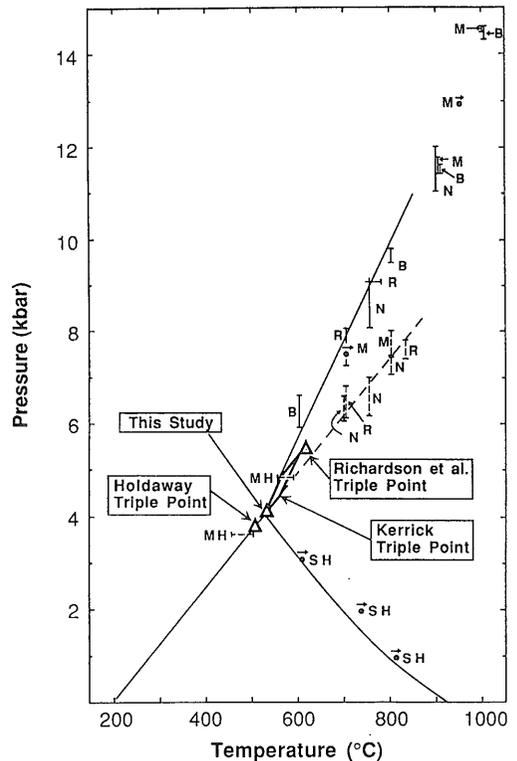
この中でAlthaus(1967)とRichardson *et al.*(1969)の紅柱石-珪線石平衡は、他ときわだって高温・高圧に決定されている。平衡曲線の傾斜も、後の実験とはかなり異なっており、熱力学的にも信頼性が低いと言わざるをえない。紅柱石-藍晶石平衡および藍晶石-珪線石平衡と同様、彼らの実験における問題点は、試料鉱物を細粒化し過ぎた点にあるようだ(Newton, 1969; Kerrick, 1990; Holdaway and Mukhopadhyay, 1993)。合成実験に際しては、あらかじめ試料鉱物を細粒化し、表面積を増やして反応性を高めることがある。この処理は同時に、試料全体の表面エネルギーを増加させる。 ΔS の小さい平衡では、これによる表面エネルギー増加の影響を無視できないおそれがある。また、一緒に細粒化しても、へき開の強さの違いから、どうしても2つの鉱物の一方がより細かくなりがちである。実験後の試料について、X線粉末法のチャートで回折強度を比較して安定相・不安定相を判断する場合、この粒度の違いが判断を誤らせる原因となる可能性もあるとされる(Kerrick, 1990)。

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)の相図を除き、合成実験によるものとしては最も低温・低圧側に決定されている。実験は、熱水合成装置とピストンシリンダー型装置を使った、2つの方法で行われた。試料細粒化の問題はなく、ランの数も比較的多く、量的にはかなり密に検討されていると言ってよいだろう。しかしKerrick(1990)は、出発物質の珪線石が約1wt%の Fe_2O_3 を含むことと、フィブrolaitが少量混入していることを指摘した。また、彼の採用した実験方法(熱水

と平衡にあった Al_2SiO_5 料試の成長・減量を、試料鉱物を秤量して判定)の精度に疑問がある点も批判した。彼はそして、Holdaway(1971)の実験では珪線石の安定領域が紅柱石側に拡大しており、紅柱石-珪線石平衡は真の位置より30-50°C低温側に置かれていると結論した。

Kerrick自身は、 Al_2SiO_5 鉱物に関する多くの岩石学的研究を行ってきている。彼のHoldaway(1971)に対する評価の根底には、Holdawayの平衡曲線はどうも真の平衡より低温側にあるという、自身の研究からの強い印象があるように思われる。

Kerrick(1990)は、未公表のデータも含む多くの実験を洗いなおして信頼できるランを選び、独自の相図を構築した。この相図は、翌年公表されたBohlen *et al.*(1991)のものとはほぼ同じで、ここでは後者を第3図に示す。Bohlen *et al.*(1991)は紅柱石-珪線石平衡を実験し



第3図 Bohlen *et al.*(1991, Fig.2)による Al_2SiO_5 相関係。Bohlen(略号 B, USGSでの実験)、Montana(同じく M, UCLAでの実験)以外に、次の実験を引用; N=Newton(1966 b), R=Richardson *et al.*(1969), MH=Holdaway(1971), SH=Heminger(1984)。破線は紅柱石-藍晶石平衡の準安定延長。

ておらず、この平衡は Heninger (1984, 未公表) の熱水法による実験から位置を決めている。これによって求められた三重点の位置は、Kerrick (1990) が示した三重点の範囲のほぼ下限にある。

この三重点は、基本的には彼らの紅柱石-藍晶石平衡および藍晶石-珪線石平衡の実験結果から決められている。しかし、この二つの平衡曲線の傾斜は互いに近接しているため、これだけでは三重点の位置は高い精度で決まらない。彼らの三重点と調和的なことから、この相図の紅柱石-珪線石平衡は Heninger の実験を採用して決定されているが、Heninger の実験は逆反応に成功していないという (Kerrick, 1990 での記述)。このような実験の実験点に近接して平衡曲線を置くことは、筆者は危険であると考えている。

Holdaway and Mukhopadhyay (1993) は、Kerrick (1990) の批判に反論するかたちで、独自に同じような実験の洗い直しを行った (新たなランは行われていない)。第4図のように、彼らが新たに提唱した相図では、紅柱石-珪線石平衡は Holdaway (1971) と最大 10°C 程度しか違わない。新たな相図というよりも、Holdaway (1971) がいかに正しいかを改めて主張したも同然である。彼らは、Holdaway (1971) の実験精度についての Kerrick (1990) の批判に対し、論文中的一章を秤量精度の問題に

割いて技術的な検討を行った上で、批判を蹴飛ばしている。彼らはまた、珪線石の Fe₂O₃ は共存していた水質流体の側に入り、相平衡に直接影響しないと主張している。Holdaway たちのいかにも自信に満ちた態度は、次のように、Al₂SiO₅ 鉱物の熱力学的パラメータの研究や天然の岩石での鉱物組み合わせから、1971 年の実験結果が支持されていることによると思われる。

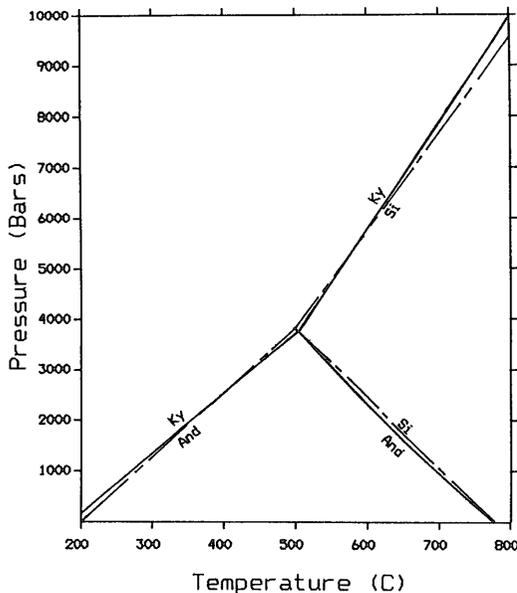
3.3 熱化学量測定実験による研究

造岩鉱物の熱化学量が求められると、合成実験とは独立に熱力学的に平衡曲線を計算することができる。Al₂SiO₅ 鉱物の熱力学的パラメータを高精度で測定する研究は、高温・高圧下での相平衡実験にやや遅れて盛んになり、特に 1980 年代以降この傾向が著しい。紅柱石は安定領域が限られる鉱物なので、反応性を高めるために高温で相平衡の実験をする事ができない。一方熱化学量測定は、高圧下でできないかわりに、紅柱石の安定な温度下で実験することができる。この手法による紅柱石-珪線石平衡の研究が盛んになってきた背景には、こういった理由もあると思われる。

紅柱石-珪線石平衡は、Al₂SiO₅ 相平衡曲線の中でただ一つ負の傾斜を持ち、高温で温度軸と交差する。この温度切片は、溶融塩 (水晶石, Na₃AlF₆, のメルトなど) への紅柱石と珪線石の溶解度を常圧下で測定することにより求めることができる。この方法で Weil (1966, および Holdaway, 1971 に引用された未公表データ) は、紅柱石-珪線石平衡の温度切片を約 775°C と求めた。Bowman (1975, 未公表) は、同様の方法でこの結果を追試しているという (Kerrick, 1990 による)。

第1図のように、Holdaway (1971) と当時受け入れられていた Richardson *et al.* (1969) などとの大きな違いの一つが、紅柱石-珪線石平衡の温度切片である。溶解度測定により求められた 800°C を有意に下回る温度切片は、実験的相関係の比較検討の鍵とされ (Day and Kumin, 1980), 特に Richardson *et al.* (1969) を批判する人々からは歓迎された。

同様に、高温カロリメトリーなどの手法により熱化学量測定の研究をおこなっていた多くの研究者たちが、データに基づき Holdaway (1971) を支持し、Newton (1966 a, b) および Richardson *et al.* (1969) を疑問とした (Anderson and Kleppa, 1969 Anderson *et al.*, 1977 Helgeson *et al.*, 1978). Holdaway (1971) の相図はなかなか天然の岩石の研究家に受け入れられなかったが、これら実験家たちの間では逆にかなり早くから評価されていたのだった。



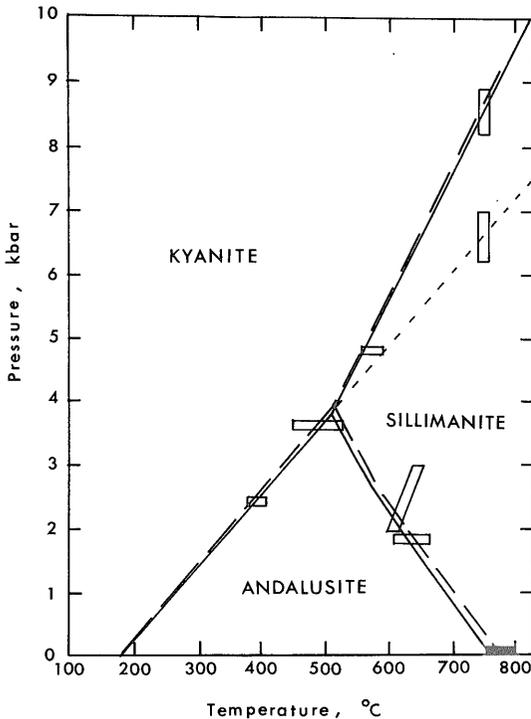
第4図 Holdaway and Mukhopadhyay (1993, Fig.5) による Al₂SiO₅ 相関係。比較のため Holdaway (1971) による相関係を、破線で示す。

鉱物や酸化物の熱力学的データベースで知られる合衆国地質調査所の研究者は、定圧比熱の測定から Al_2SiO_5 鉱物の相関係を論じた(Robie and Hemingway, 1984). 第5図のように、彼らが求めた紅柱石-珪線石平衡曲線は、三重点付近をのぞき Holdaway(1971)の実験データとよく一致した。さらに Hemingway *et al.*(1991)はより高い精度で再実験を行い、 Al_2SiO_5 鉱物の熱化学量を改訂するとともに、新たな相図を提唱した(第5図)。Robie and Hemingway(1984)の紅柱石-珪線石平衡は、三重点付近で低圧下(1 kbar 前後)よりかなり傾斜がきつくなったが(このため三重点は4 kbar をわずかに越えた位置に求められている)、傾斜の変化は Hemingway *et al.*(1991)ではより少なく、結果として三重点は4 kbar を下回る位置に求められた。この結果は、Holdaway(1971)の紅柱石-珪線石平衡を、独立な方法により実験誤差の範囲内で再現したと言って差し支えないだろう。しかしこれらの研究、特に初期の Robie and Hemingway(1984)

の重要性は、紅柱石-珪線石平衡曲線の傾斜をほぼ決定したことにある。第1図のように、これ以降の紅柱石-珪線石平衡は、Salje(1986)をのぞき、傾斜の違いがほとんどなくなっているのだ。紅柱石-珪線石転移の ΔS は、かくしてほぼ決定されたと言って良いだろう(Salje, 1986, については次章で検討する)。

4. 残された問題-天然への応用の観点から-

これまで見てきたように、紅柱石-珪線石平衡曲線の傾斜についての議論は、ほぼ収束したと思われる。Holdaway(1971)およびその改良版の Holdaway and Mukhopadhyay(1993), Robie and Hemingway(1984)および Hemingway *et al.*(1991), そして Bohlen *et al.*(1991)の紅柱石-珪線石平衡は、この傾斜についての規制を満足する。この章ではこのうち1990年代の3件の研究について、天然の岩石への応用を視野にいれて、妥当性を吟味してみたい。



第5図 Robie and Hemingway(1984, 破線)および Hemingway *et al.*(1991)による Al_2SiO_5 相関係。四角の枠は、Newton(1966a, b縦方向), Evans(1965斜め方向), Holdaway(1971横方向)およびWeil(1966;黒つぶし)による実験結果。点線は、紅柱石-藍晶石平衡の準安定延長。

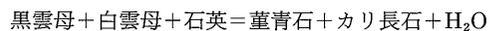
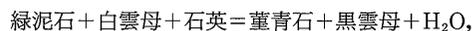
4.1 低圧に三重点を置く相図は信頼できるか?

上記3件の研究のうち三重点の圧力が4 kbar を下回る Hemmingway *et al.*(1991)と Holdaway and Mukhopadhyay(1993)を、低圧に三重点を置く相図と呼ぶことにする。これら相図の妥当性は、実験自体の検討と別に、天然の岩石の次のような鉱物組み合わせを説明できるかと言う観点からも、検討されてきた。それは、1)低圧型泥質変成岩の鉱物組み合わせの温度・圧力範囲が十分広く確保されるか、2)特殊な泥質岩組み合わせが説明できるか、そして3)パーアルミナス花崗岩での Al_2SiO_5 多形の産状を説明できるか、である。

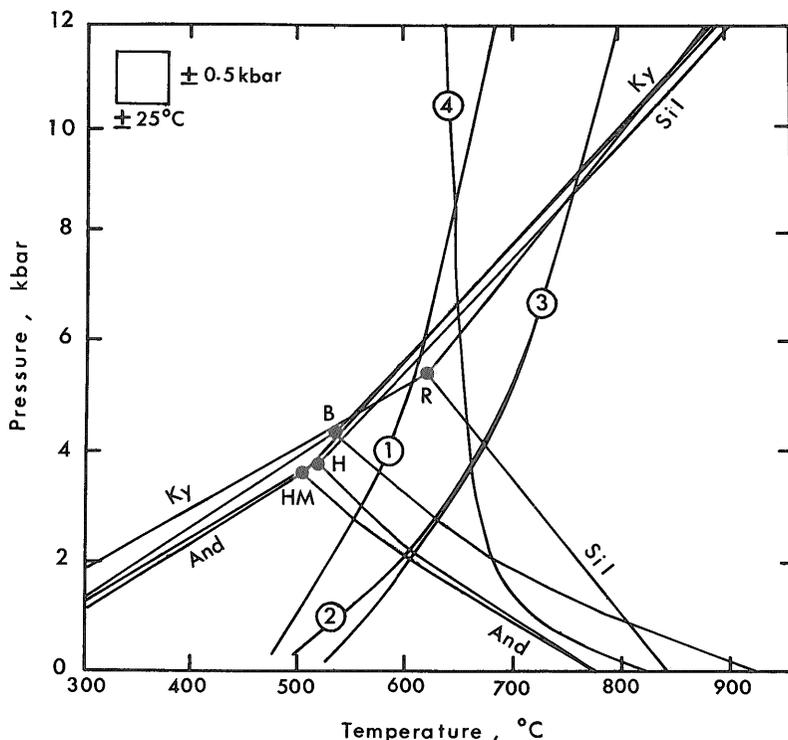
4.1.1 低圧型泥質変成岩の組み合わせの温度・圧力範囲

天然の変成岩の研究家の中で最初に問題にされたのは、Holdaway(1971)の相図では、低圧型変成岩に広く出現する紅柱石+堇青石組み合わせの安定領域がかなり狭まってしまい、天然の産状をうまく説明できないように思われることであった。一方、Richardson *et al.*(1969)や(第6図), Althaus(1967)の相図では、この組み合わせの領域はかなり広く確保される。このためこれら二つの相図は、天然の岩石の研究家には、かなり長い間好まれていた(例えば、Miyashiro, 1973, や Winkler, 1974, など、1970年代の教科書を見よ)。

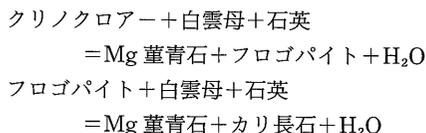
こういった解釈は、泥質変成岩での堇青石生成反応、具体的には、



を、Mg 端成分系での反応、



第6図 Richardson et al.(1969, R), Holdaway(1971, H), Bohlen et al.(1991, B)およびHoldaway and Mukhopadhyay(1993, HM)のAl₂SiO₅相関係と、低圧型変成岩における重要な変成反応。①クリノクローア+白雲母+石英=Mg堇青石+フログパイト+H₂O(Bird and Fawcette, 1973), ②フログパイト+白雲母+石英=Mg堇青石+カリ長石+H₂O(Seifert, 1976), ③白雲母+石英の脱水反応(Chatterjee and Johannes, 1974), ④水に飽和した花崗岩の溶融曲線(Tuttle and Bowen, 1958 Luth et al., 1964)。図左上の囲みは、最も大きい実験誤差。



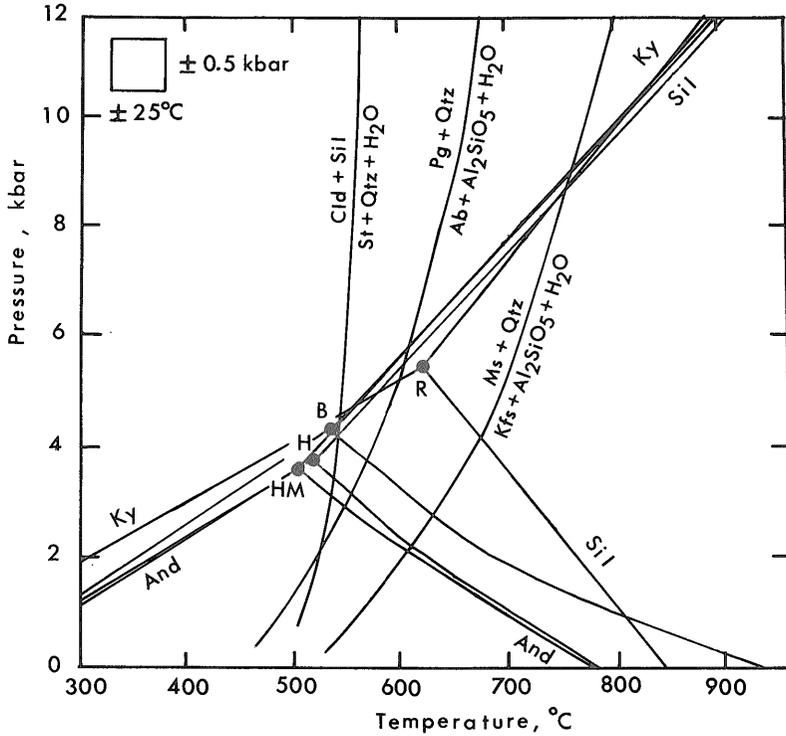
(Bird and Fawcett, 1973; Seifert, 1970, 1976)などで近似的なことをえなかったことから起こったものである。堇青石をはじめ泥質変成岩のFe-Mg 鉱物は、30-50%のFe 端成分を含むが、固溶体の熱力学的モデルをたてるのに必要なFe 端成分系についてのデータは、なかなかそろわなかった。現在では、天然の組み合わせに相当するFe-Mg 置換の効果を検討するだけで、上記の2つの反応は約20°Cも平衡温度が下がることが知られている(たとえば Spear and Cheney, 1989)。また、泥質変成岩に広く含まれる石墨は、変成作用の脱水反応で放出される水と反応してCH₄やCO₂を生成する。これらの成分による変成流体の希釈も、流体が純粋な水である場合に比べ脱水反応の温度を下げる効果がある(Ohmoto and Kerrick,

1977; Ohmoto and Poulson, 1989)。以上のような理由で、現在では低圧に三重点を置く相図でも、低圧型泥質変成岩の組み合わせの安定領域は十分確保できると考えられている。

4.1.2 特殊な鉱物組み合わせが説明できるか

泥質変成岩での変成鉱物の中には、Al₂SiO₅鉱物とごく限られた温度・圧力範囲でのみ共存可能なものがある。こうした組み合わせが説明できるか否かによって、相図が妥当かどうかを判断することができるだろう。

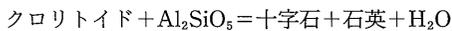
その1つの例が、Grambling(1984)がニューメキシコ州中北部の石英片岩から報告した珪線石+ソーダ雲母組み合わせである。ソーダ雲母NaAl₃Si₃O₁₀(OH)₂は、白雲母のKをNaで置き換えた組成の鉱物で、中・低圧の変成作用ではおよそ500-600°Cの温度で石英と反応して、曹長石とAl₂SiO₅多形鉱物を生成する(例えば、Okuyama-Kusunose, 1993, 1994)。第7図に示すように、ソーダ雲母と珪線石が共存するのは、このソーダ雲



第7図 Al_2SiO_5 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 相関係のシンボルは、第6図に同じ。図中の囲みは、実験誤差。

母+石英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温度・圧力領域の中だけである。共存可能な範囲は Holdaway and Mukhopadhyay (1993) で最も広く、Bohlen *et al.* (1991) では非常にせまい。天然の変成岩のソーダ雲母は白雲母成分を固溶し、その量は 600°C で約 14 mol% 程度である (4 kbar の場合、Flux and Chatterjee, 1989)。白雲母を固溶することで、ソーダ雲母+石英の反応温度は 4 kbar で約 20°C 上昇する (Chatterjee and Flux, 1986)、Bohlen *et al.* (1991) の Al_2SiO_5 相関係では、かなり白雲母成分に富むソーダ雲母でない、珪線石との組み合わせを形成するのは難しい。

ソーダ雲母+珪線石組み合わせよりも先に注目されたのは、クロリトイド+珪線石の組み合わせである。クロリトイドと珪線石の間には、



という十字石を生成する反応が知られており、藍晶石が安定ないわゆる中圧型の変成帯でしばしば認められている。ところが Holdaway (1978) と Grambling (1981) はニューメキシコ州の中北部にて、そして Milton (1986) は

ノースカロライナ州 Piedmont Plateau の Charlotte belt にて、上記の十字石生成反応の左辺に相当するクロリトイド+珪線石の組み合わせを見いだしたのである。第7図のように、この組み合わせは Holdaway and Mukhopadhyay (1993) (あるいは Holdaway, 1971) の相関係では存在しうが、Hemingway *et al.* (1991) では安定な範囲がやや狭まり、Richardson *et al.* (1969) の相関係では共存しえない。天然の変成岩はクロリトイドと十字石がともに 7-8 mol% の Mg 端成分を含むなど、組成的に実験系からずれている。Holdaway and Goodge (1990) は、この組成効果によってクロリトイドと珪線石の共存する範囲が約 25°C も低温側に移動するとした。Bohlen *et al.* (1991) の相関係では、Fe 端成分系での反応位置ならばわずかにクロリトイドと珪線石の共存する領域が残るが、不純な天然の岩石では、この組成効果により産出が事実上期待できない。Bohlen *et al.* (1991) では、この二つの稀な鉱物組み合わせについての解釈は試みられていないが、こういった鉱物組み合わせと彼らの相関係を「妥協」させるデータは現在のところ見あたらない。したがって Al_2SiO_5 鉱物の相関係においては、三重点の

温度が500°C前後、圧力が4 kbarを上回らないと考えざるをえない。

4.1.3 パーアルミナス花崗岩中の紅柱石

パーアルミナス花崗岩には、しばしばマグマから晶出したと考えられる珪線石や紅柱石が含まれる。第6図のように、花崗岩の最低溶融曲線は大部分が珪線石の安定領域にあるので、珪線石の晶出については問題がないが、紅柱石の場合はそうはいかない。花崗岩の最低溶融曲線は、Richardson *et al.* (1969) では紅柱石領域にかかるものの、Holdaway (1971) ではつねに紅柱石-珪線石平衡より高温側にある。Holdaway (1971) のような低压に三重点をおく相関係の課題の一つが、マグマ性の紅柱石をどう説明するかであった。

この問題に対しては、パーアルミナス花崗岩マグマに含まれるホウ素やフッ素など揮発性成分が、最低溶融温度を下げると考えて説明されることが多かった。パーアルミナス花崗岩は電気石やトパズを含むことがあり、通常の花崗岩よりも揮発性成分に富む可能性が高い。Manning and Pichavant (1983) は、ホウ素やフッ素を多量に添加することで、花崗岩の最低溶融温度は110-150°Cも低下するとした。

さらにJoyce and Voigt (1994) は、花崗岩メルトが

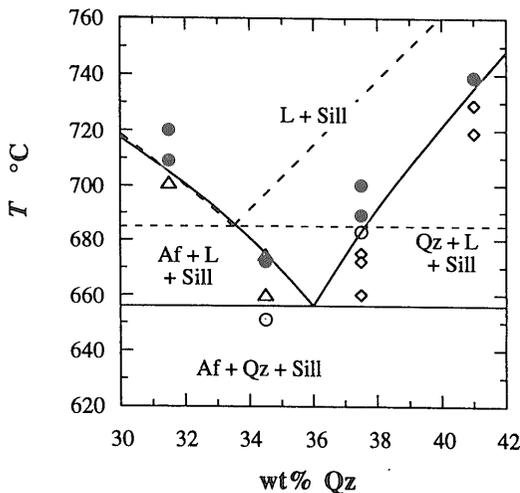
Al₂SiO₅に飽和すること自体が、最低溶融温度を低下させることを、石英-曹長石-サニディン系に珪線石を加える熱水実験により示した(第8図)。Al₂SiO₅に飽和することによる最低溶融温度の低下は15-29°C程度だが、それでも紅柱石の安定領域と花崗岩マグマの領域が狭い範囲ながらも一部で重なる(第9図)。このように、パーアルミナス花崗岩での紅柱石の出現は、低压に三重点を置く相図でも説明がつくのである。

4.2 Al₂O₃-SiO₂系以外の不純物の影響

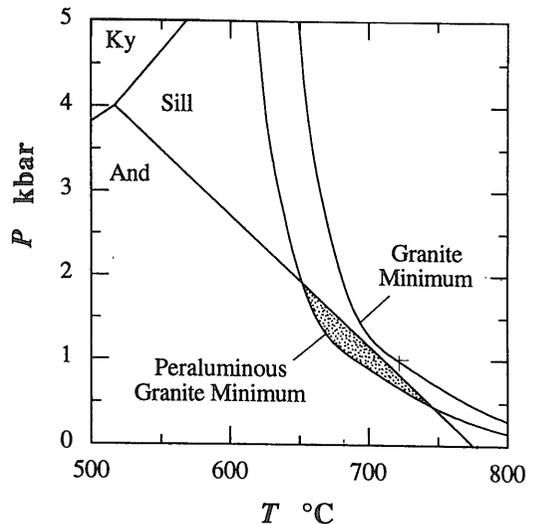
変成岩中の紅柱石や珪線石は、相解析においては単純化のため純粋相として扱われることが多いが、実際にはAl₂O₃-SiO₂系以外の不純物をごく少量含む。先に紹介した実験的研究も、天然のAl₂SiO₅鉱物を使っているため、不純物の影響を全く避けて通るわけには行かない。

Al₂SiO₅多形鉱物のうち紅柱石には、ゆがんだ結晶構造に合わせてかなりの量のMn³⁺とFe³⁺が含まれる場合があり、「ビリディン」という変種として知られている。Al³⁺-Mn³⁺系固溶体系列については、Mn端成分にあたる、紅柱石と同形の鉱物kanonaite Mn³⁺AlSiO₅が記載されている(Vrana *et al.*, 1978)。

紅柱石においてFe³⁺は、Mn³⁺ほど多量に含まれるこ



第8図 珪線石と水に飽和したNaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-Al₂SiO₅-H₂O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、珪線石不飽和の場合の相関係。珪線石飽和の場合の最低溶融点は不飽和な場合に比べ、低温側かつSiO₂に富む組成へ移動する。Joyce and Voigt(1994, Fig.6)より。

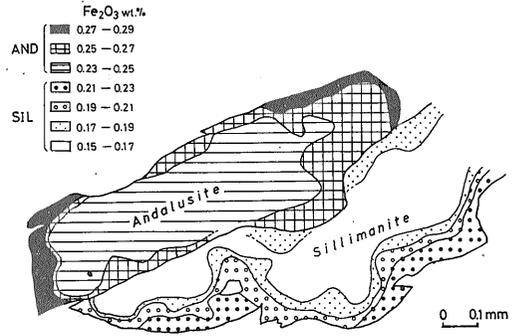


第9図 Al₂SiO₅に飽和したパーアルミナス花崗岩の最低溶融曲線と、Robie and Hemingway(1984)によるAl₂SiO₅相関係。Al₂SiO₅不飽和の最低溶融点は、Tuttle and Bowen, 1958, Luth *et al.*, 1964による。Joyce and Voigt (1994, Fig.7)より。

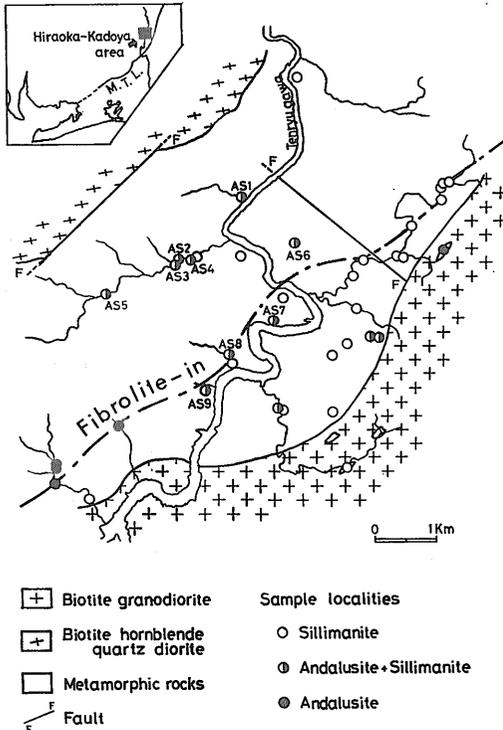
とはない。しかし Fe^{3+} はしばしば珪線石にも %オーダーで含まれ、高温の変成岩で広い範囲にわたって紅柱石と珪線石が共存する原因となることがある。1 例をあげると、天竜川流域地域での領家変成帯の泥質片麻岩では、数 km 四方の範囲にわたって、 Fe_2O_3 を不純物として含む紅柱石と珪線石が共存している (第 10 図。横井, 1983 より)。 Fe_2O_3 は、規則的に紅柱石側へ分配されている (第 11 図)。天然でのこのような共存関係をレビューした Kerrick and Speer (1988) は、不純物が規則的に紅柱石側へ濃集すること (第 12 図), そしてその結果、紅柱石-珪線石平衡が純粋系に比べて最大で $40^{\circ}C$ ほど高温側に移動しうることを明らかにした (第 13 図)。

幸いなことに、これまでの実験で用いられてきた紅柱石には、純度の点で問題なものは認められないようである。組成の問題は、逆に珪線石にあることが多い。たとえば、いかにも正確な実験であるかのような Holdaway (1971) では、約 1 wt% の Fe_2O_3 を含む珪線石を試料として用いている。Kerrick (1990) の Holdaway (1971) に対する批判の 1 つは、この問題についてであった。Kerrick

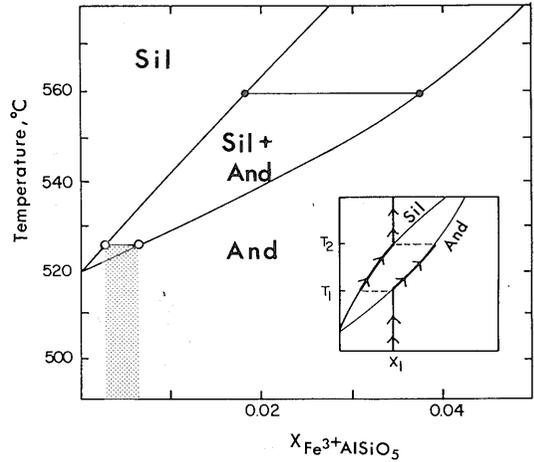
(1990) は、Holdaway の実験では珪線石中の Fe_2O_3 の効果によって、第 13 図とちょうど逆の関係で、珪線石の安定領域が低温側に拡張していると主張している。この批判は、実験によって実際に成長した部分の組成がやはり不純であれば、少なくとも定性的に全く正しい。しかし



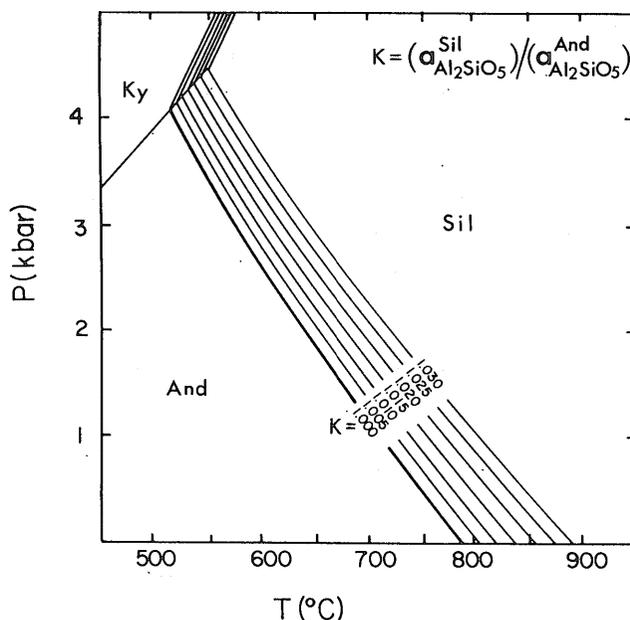
第 11 図 平岡-門谷地域の泥質変成岩で共存する紅柱石と珪線石における、 Fe_2O_3 含有量についてのコンターマップ (試料番号 AS 4)。横田(1983, Fig.5)による。



第 10 図 中部地方領家帯平岡-門谷地域の泥質変成岩における、紅柱石と珪線石の分布。横田(1983, Fig.1, Fig.3)による。



第 12 図 Al_2SiO_5 - Fe_2SiO_5 成分系の半定量的温度 (T)-組成 (X) 図。不純物元素の影響により紅柱石安定領域が高温側に拡張し、紅柱石-珪線石組み合わせが生じる。図中の共存する紅柱石と珪線石の組成は、Mt. Moosilauke 地域 (ニューハンプシャー州, ○, Hodges and Spear, 1982) および, Truchas Peaks 地域 (ニューメキシコ州, ●, Grambling and Williams, 1985)。 (Kerrick and Speer, 1988, Fig.7 に加筆。なお、原論文の挿入図では、紅柱石と珪線石の位置が入れ違いになっている)。



第13図 共存する紅柱石-珪線石間でのFe³⁺の分配と、それによる平衡曲線の移動。(Kerrick and Speer, 1988, Fig.2に加筆).

実験後の試料の分析はたいへん難しく、化学組成を検討した例がほとんど無く、Holdaway(1971)もその例外ではない。Kerrick(1990)の批判に対して Holdaway and Mukhopadhyay(1993)は、珪線石のFe₂O₃は共存していた水質流体の側に入り、相平衡に直接影響しないと主張している。

このように、出発物質の組成とその影響の問題は、今のところ水掛け論の状態にある。しかし不純物の挙動と熱力学的解析は、Al₂SiO₅の相関係をさらに詳しく解析するために残された重要な課題であろう。Kerrick and Speer(1988)が示したように、変成岩で共存する紅柱石と珪線石には、不純物の分配で説明できるもののがかなりあるにも関わらず、彼らが論じたFe³⁺端成分(Fe³⁺AlSiO₅)の熱力学的パラメータや、水質流体が介在する場合のFe³⁺の挙動は、まだ全く手つかずのままなのである。

4.3 フィプロライトの問題

泥質変成岩の珪線石は、「フィプロライト」と記載される細柱状ないし繊維状結晶の集合体をなすことがある。フィプロライトが柱状の珪線石と同じものであるかどうかは、天然の変成岩の研究家にとっても、実験家にとっても、大きな問題であった。

現在のところ、フィプロライトが珪線石と異なるという鉱物学的な証拠はほとんどない。フィプロライトを分離してX線回折を行っても、珪線石と同じパターンしか得られない。Wenk(1983)は透過型電子顕微鏡による結晶構造の研究から、フィプロライトには珪線石に比べて高密度の格子欠陥が分布するとしたが、これには異論も多い(Doukhan *et al.*, 1985; Kerrick, 1986)。フィプロライトについて約18%ものAl-Si無秩序配列を報告した研究があるが(Bish and Burnham, 1992)、これはフィプロライトは無秩序相ということではなく、高温で生成した珪線石にはAl-Si無秩序配列が起こると考える方が正しいようだ(たとえば Bohlen *et al.*, 1991)。また、フィプロライトはしばしばAl₂SiO₅から外れた組成を持つとされるが、そのほとんどは、集合体の隙間に挟まった他の鉱物をいっしょにEPMA分析したものである。フィプロライトとムル石との固溶関係が疑われる試料では粒間のコランダムを、そしてフィプロライトのSi/Al比が珪線石より大きいとする報告は同じく石英を、フィプロライトと一緒に分析している可能性が否定できない(たとえば、Richardson *et al.*, 1969, の実験試料に対する Bell and Nord, 1974, のコメント)。微量成分の量についても、珪線石とフィプロライトの間に有意の差は認められないようである。Kerrick and Speer(1988)

は、太さ $10 \mu\text{m}$ 以下の細柱状珪線石をフィブロライトとし、それ以上のものと区別して議論した。しかし、両者の間に微量成分組成の上で異なる傾向は見いだせなかった。

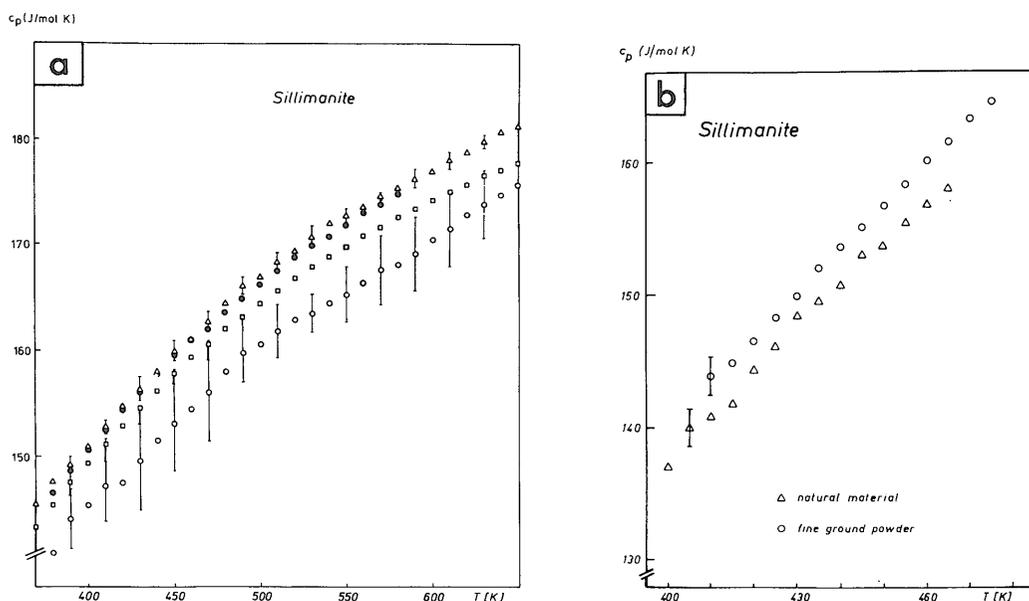
以上のように、フィブロライトが珪線石と異なる明確な証拠は、組成からも結晶構造からも見いだされていない。にもかかわらず、実験家も天然の岩石の研究者も両者の区別を意識せざるをえないのは、細粒集合体をなすフィブロライトの全表面エネルギーが、紅柱石と珪線石の自由エネルギーの小さな差に比較して無視できないほど大きな可能性が捨てきれないからである。Salje (1986) は、4 個の珪線石について定圧比熱 (C_p) を測定し、測定値が著しくばらつくとした (第 14 図 a)。彼は、柱状珪線石を粉碎した試料もとの粗粒な珪線石の定圧比熱測定値を比較し (第 14 図 b)、フィブロライト質珪線石の表面エネルギーの寄与により珪線石の定圧比熱が増大するとした。さらに、珪線石とフィブロライトの定圧比熱から紅柱石-珪線石平衡を計算し、柱状珪線石についての理論曲線 (第 1 図の曲線 7a) が Holdaway (1971) の実験曲線に近接する一方、フィブロライトについての理論曲線 (第 1 図の曲線 7b) は Richardson *et al.* (1969) の結果に近いと主張した。こうして彼は、有名な二つの実験的研究がともに一定の根拠を持つらしいことを、珪線石

の結晶度から説明してみせたのである。

この解釈にたいして、Hemingway *et al.* (1991) は定圧比熱の精密測定を独自に行って、珪線石とフィブロライトの間に有意の差は見いだせないと主張した。彼らはまた、石英大型結晶とチャートの一種についても測定を行い、両者の間にも差がなかったことから、フィブロライトやチャートのような密に連晶した集合組織の表面エネルギーは、細かく砕いた粉体の表面エネルギーよりはるかに小さいと結論した。

彼らのフィブロライトと珪線石についての測定結果は、 $300 \sim 2000 \text{ K}$ の範囲では Salje (1986) の珪線石についての測定結果と矛盾しないが、フィブロライトの測定結果とは系統的に約 2% 異なる。Hemingway たちのフィブロライトについての低温下 ($7 \sim 300 \text{ K}$) での測定結果は、高温下 ($300 \sim 2000 \text{ K}$) での測定結果とスムーズにつながらなかった。このことから彼らは、フィブロライトが室温付近に転移点を持つとし、Salje (1986) が用いたフィブロライトは、構造変化をしなかった準安定な状態にあったため、測定結果が珪線石と異なると考えた。しかし彼らは、転移点を定めることはできず、また、この構造変化が具体的にどのようなものであるかについては言及していない。

このように、フィブロライトについての Salje (1986)



第 14 図 a) Salje (1986) による紅柱石 (●) と 3 個の珪線石 (○, □, △) の定圧比熱測定結果。b) 細粒化した Sri Lanka 産珪線石の定圧比熱測定結果 (○)。同じ試料を細粒化しないで測定した場合 (△) と比べ、測定値が約 2% 大きくなっている。

の議論には、同様の実験にもとづく反論がある。仮に Salje のフィプロライトについての測定値が妥当なものであったにしても、彼の提唱した紅柱石-「フィプロライト」平衡曲線が、第1図のように紅柱石-珪線石平衡曲線と1気圧のもとで同じ温度切片に収束する必然性はない。Salje(1986)の解釈は、測定値自体よりもこの不合理が厳しく批判されている。しかし Salje の解釈の根底にあるアイデア、すなわち、紅柱石と珪線石のように自由エネルギーの差が小さな相の間の平衡には、表面エネルギーなど通常は無視される量が無視できない影響を与えることがあるかもしれないということは、その後 Kerrick(1990)や Holdaway and Mukhopadhyay(1993)が実験データの吟味を行った際に考慮されている。以上のようにフィプロライトの表面エネルギーの問題は、まだ未解決であり、天然の変成岩での解釈においても注意が必要であろう。

5. ま と め

Al₂SiO₅鉱物の相関係に関する実験の現状を、紅柱石-珪線石平衡についての実験的研究を中心にまとめた。現在のところ、Al₂SiO₅鉱物の三重点は、4 kbar 以下、500°C付近にある可能性が極めて高い。Holdaway(1971)の改良版である Holdaway and Mukhopadhyay(1993)の相図と、Hemingway *et al.*(1991)の熱化学量から計算された相図は、現在の実験誤差の範囲内でほとんど一致している。この2つは、泥質変成岩にまれに認められる鉱物組み合わせ、すなわちクロリトイド+珪線石およびソーダ雲母+珪線石組み合わせの産出を説明できる。Al₂SiO₅鉱物の安定関係については、今後、Al₂O₃-SiO₂系以外の成分の挙動と熱力学的特性が解明されることが期待される。不純物についての研究の進展は、天然の変成岩での Al₂SiO₅鉱物の共存関係を詳しく解析するためにも必要である。フィプロライトの問題も、実験家の間でまだ解決されていない。天然の変成岩における Al₂SiO₅鉱物の複雑な共存関係を解釈するうえでは、不純物の挙動とフィプロライトの問題を今後とも考えていく必要がある。この天然での産状については、別の機会にまとめてみたい。

謝辞 この論文は、地質部竹内圭史氏の有益な御意見をきっかけにまとめられました。初期の草稿は、地質情報センター奥村公男室長に目を通していただき、地質標本館の牧本博課長に査読していただきました。また、M. Holdaway 教授(サザン・メソジスト大)、B. Mukhopadhyay 博士(同)、D. Voigt 教授(ペンシルバニア州立大)、

D. M. Kerrick 教授(チューリッヒ工科大)、D. B. Joyce 博士(オークリッジ国立研究所)、J. A. Speer 博士(ノースカロライナ州立大)からは、図の引用についての許可をいただきました。以上の方々に感謝いたします。

文 献

- Althaus, E.(1967) The triple point andalusite-sillimanite-kyanite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol. 16, p.29-44.
- Anderson, P.A.M. and Kleppa, O.J. (1969) The thermochemistry of the kyanite-sillimanite equilibrium. *Amer. Jour. Sci.*, vol.267, p.285-290.
- , Newton, R.C. and Kleppa, O.J.(1977) The enthalpy change of the andalusite-sillimanite reaction and the Al₂SiO₅ diagram. *Amer. Jour. Sci.*, vol.277, p.585-593.
- Bell, P.M. and Nord, G.(1974) Microscopic and electron diffraction study of fibrolitic sillimanite. *Carnegie Inst. Wash. Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1973-74, p.444-448.
- Bird, G.W. and Fawcett, J.J.(1973) Stability relations of Mg chlorite-muscovite and quartz between 5 and 10 kb water pressure. *Jour. Petrol.*, vol.14, p.415-428.
- Bish, D.L. and Burnham, C.W.(1992) Rietveld refinement of the crystal structure of fibrolitic sillimanite using neutron powder diffraction data. *Amer. Mineral.*, vol. 77, p.374-379.
- Bohlen, S.R., Montana, A. and Kerrick, D.M. (1991) Precise determinations of the equilibria kyanite = sillimanite and kyanite = andalusite and a revised triple point for Al₂SiO₅ polymorphs. *Amer. Mineral.*, vol.76, p.677-680.
- Bowman, A.F.(1975) An investigation of Al₂SiO₅ phase equilibrium utilizing the scanning electron microscope. Unpubl.M.S. Thesis, Univ. of Oregon, Eugene, Oregon, 80 p.
- Brown, G.C. and Fyfe, W.S.(1971) Kyanite-andalusite equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.33, p.227-231.
- Burnham, C.W. and Buerger, M.J.(1961) Refine-

- ment of the crystal structure of andalusite. *Zeit. Kristallogr.*, vol.115, p.269-290.
- Chatterjee, N.D.(1972) The upper stability limit of the assemblage paragonite + quartz and its natural occurrences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.33, p.288-303.
- and Flux, S.(1986) Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solution at high temperatures and pressures, and their geological applications. *Jour. Petrol.*, vol.27, p.677-693.
- and Johannes, W.(1974) Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic $2M_1$ -muscovite, $KAl_2[AlSi_3O_{10}(OH)_2]$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.48, p.89-114.
- Day, H.W. and Kumin, H.J.(1980) Thermodynamic analysis of the aluminum silicate triple point. *Amer. Jour. Sci.*, p.265-287.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J.(1982) Rock-forming minerals, Vol.1A, Orthosilicates. Longmann, 919p.
- Doukhan, J.C., Doukhan, N., Koch, P.S. and Cristie, J.M.(1985) Transmission electron microscopy investigation of lattice defects in Al_2SiO_5 polymorphs and plasticity induced polymorphic transformations. *Bull. Mineral.*, vol.108, p.81-96.
- Flux, S. and Chatterjee, N.D.(1986) Experimental reversal of the Na-K exchange between muscovite-paragonite crystalline solution at 2 molal aqueous (Na,K)Cl fluid. *Jour. Petrol.*, vol. 27, p.665-676.
- Grambling, J.A.(1981) Kyanite, andalusite, sillimanite and related mineral assemblages in the Truchas Peak region, New Mexico. *Amer. Mineral.*, vol.66, p.702-722.
- (1984) Coexisting paragonite and quartz in sillimanitic rocks from New Mexico. *Amer. Mineral.*, vol. 69, p.79-87.
- and Williams, M.L.(1985) The effects of Fe^{3+} and Mn^{3+} on aluminum silicate phase relations in North-Central New Mexico, U.S.A. *Jour. Petrol.*, vol.26, p. 324-354.
- Helgeson, H.C., Delaney, J.M., Nesbitt, H.W. and Bird, D.K.(1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. Jour. Sci.*, vol. 278A, 228p.
- Hemingway, B.S., Robie, R.A., Evans, H.T. and Kerrick, D.M.(1991) Heat capacities and entropies of sillimanite, fibrolite, andalusite, kyanite, and quartz and the Al_2SiO_5 phase diagram. *Amer. Mineral.*, vol.76, p.1597-1613.
- Heninger, S.G.(1984) Hydrothermal experiments on the andalusite-sillimanite equilibrium. Unpubl.M.S. thesis, Penn. State Univ., University Park, Pennsylvania, 42p.
- Hodges, K.V. and Spear, F.S.(1982) Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. *Amer. Mineral.*, vol. 67, p. 1118-1134.
- Holdaway, M.J.(1971) Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *Amer. Jour. Sci.*, vol. 271, p.97-131.
- (1978) Significance of chloritoid-bearing and staurolite-bearing rocks in the Picurus Range, New Mexico. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol.93, p.572-584.
- and Goodge, J.W.(1990) Rock pressure vs. fluid pressure as a controlling influence on mineral stability: An example from New Mexico. *Amer. Mineral.*, vol. 75, p.1043-1058.
- and Mukhopadhyay, B.(1993) A reevaluation of the stability relations andalusite: Thermochemical data and phase diagram for the aluminum silicates. *Amer. Mineral.*, vol.78, p.298-315.
- Joyce, D.B. and Voigt, D.E.(1994) A phase equilibrium study in the system $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - Al_2SiO_5 - SiO_2 - H_2O and petrogenetic implications. *Amer. Mineral.*, vol.79, p.504-512.
- Kerrick, D.M.(1986) Dislocation strain energy in the Al_2SiO_5 polymorphs. *Phys. Chem.*

- Minerals*, vol.13, p.221-226.
- (1990) The Al₂SiO₅ polymorphs. *Rev. Minerals*, vol.22, 406p.
- and Speer, J.A.(1988) The role of minor element solid solution on the andalusite-sillimanite equilibrium in metapelites and peraluminous granitoids. *Amer. Jour. Sci.*, vol.288, p.152-192.
- Kretz, R.(1983) Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Mineral.*, vol.68,p.277-279.
- Luth, W.C., Jahns, R.H. and Tuttle, O.F.(1964) The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars. *Jour. Geophys. Res.*, vol.69, p. 759-773.
- Manning,D.A.C. and Pichavant, M.(1983) The role of fluorine and boron in the generation of granitic melts. In: Atherton, M.P. and Gribble, C.D. eds., *Migmatite, melting and metamorphism*, Shiva Publishing Ltd., p.94-109.
- Milton, D.J.(1986) Chloritoid-sillimanite assemblage from North Carolina. *Amer. Mineral.*, vol.71, p.891-894.
- Miyashiro, A.(1961) Evolution of metamorphic belts. *Jour. Petrol.*, vol.1, p.277-311.
- (1973) Metamorphism and metamorphic belts, George Allen and Unwin, 492p.
- Newton, R.C.(1966a) Kyanite-sillimanite equilibrium at 750°C. *Science*, vol.151, p.1222-1225.
- (1966b) Kyanite-andalusite equilibrium from 700 to 800°C. *Science*, vol.153, p.170-172.
- (1969) Some high-pressure hydrothermal experiments on severely ground kyanite and sillimanite. *Amer. Jour. Sci.*, vol.267, p.278-284.
- Ohmoto, H. and Kerrick, D.M.(1977) Devolatilization equilibria in graphitic system. *Amer. Jour. Sci.*, vol.277, p.1013-1044.
- and Poulson, S.R.(1989) Devolatilization equilibria in graphite-pyrite-pyrrhotite bearing pelites with application to magma-pelite interaction. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.101, p.418-425.
- Okuyama-Kusunose, Y.(1993) Contact metamorphism in andalusite-sillimanite type Tono aureole, Northeast Japan; reactions and phase relations in Fe-rich aluminous metapelites. *Bull.Geol. Surv. Japan*, vol. 44, p.377-416.
- (1994) Phase relations in andalusite-sillimanite type Fe-rich metapelite: Tono contact metamorphic aureole, northeast Japan. *Jour. Metam. Geol.*, vol.12, p.153-168.
- Papike, J.J.(1987) Crystal chemistry of the rock-forming silicates: ortho, ring, and single-chain structures. *Rev. Geophys.*, vol.25, 1483-1526.
- Richardson, S.W.(1968) Staurolite stability in a part of the system Fe-Al-Si-O-H. *Jour. Petrol.*, vol.9, p.467-488.
- , Gilbert, M.C. and Bell, P.M.(1969) Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria: the aluminum silicate triple point. *Amer. Jour. Sci.*, vol.267, p.259-272.
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S.(1984) Entropies of kyanite, andalusite and sillimanite: additional constraints on the pressure and temperature of the Al₂SiO₅ triple point. *Amer. Mineral.*, vol.69, p.298-306.
- Salje, E.(1986) Heat capacities and entropies of andalusite and sillimanite: The influence of fibrolitization on the phase diagram of the Al₂SiO₅ polymorphs. *Amer. Mineral.*, vol.71, p.1366-1371.
- Seifert, F.(1970) Low-temperature compatibility relations of cordierite in haploplites of the system K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Jour. Petrol.*, vol.11, p.73-99.
- (1976) Stability of the assemblage cordierite + K feldspar + quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.57, p.179-185.
- Speer, F.S. and Cheney, J.T.(1989) A petrogenetic grid for pelitic schists in the system SiO₂-Al₂O₃-FeO-MgO-K₂O-H₂O. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.101, p.149-164.
- Tuttle, O.F. and Bowen, N.L.(1958) Origin of

- granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geol. Soc. Amer. Mem.*, No. 74, 153p.
- Vrana, S., Rieder, M. and Podlaha, J.(1978) Kanonaite, $(\text{Mn}_{0.76}\text{Al}_{0.23}\text{Fe}_{0.02})\text{Al}^{\text{IV}}[\text{O}/\text{SiO}_4]$, a new mineral isotypic with andalusite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol.66, p.325-332.
- Weil, D.F.(1966) Stability relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system calculated from solubilities in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.30, p.223-237.
- Wenk, H.R.(1983) Mullite-sillimanite intergrowth from pelitic inclusions in Bergell tonalite. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, vol.146, p.1-14.
- Winkler, H.G.F.(1974) Petrogenesis of metamorphic rocks. 4th ed. Springer-Verlag, New York, 334p.
- 横井研一(1983) 平岡-門谷地域の領家変成岩中の共存する紅柱石と珪線石の Fe_2O_3 含有量. 岩鉱, vol.78, p.246-254.

(受付: 1995年4月18日; 受理: 1995年5月25日)