

高温・高圧のはなし

(鉱物合成の歴史と最近の地球科学の知識)

(1)

針谷 宥

1. ま え が き

1966年初秋 といってもロサンゼルスは 海辺で海水浴にあそび興じている人さえいて 毎日暑い日がつづいているのだが……。 ポスのケネデー (G. C. Kennedy) 教授は 「この研究室は現在超高圧下での金属の転移や溶融点の変化 いろいろのガスや液体の平衡関係 地殻のなかにおける鉱物の平衡関係の研究をすすめている。現在君はどんなことに興味をもっているかね」。……

当時わたくしは超高圧技術の勉強と 超高圧・高温のもとでの珪酸塩鉱物の安定関係を研究するため カリフォルニア大学ロサンゼルス地球物理学・惑星物理学研究所のケネデー教授の研究室について間もなくの頃であった。私の席をおく北海道大学の鉱物学研究室でも高圧のもとでの鉱物の相転移・平衡関係の研究をすすめるよとの計画のもとに 超高圧装置を入れ 文献や 経験者の意見をききながら どうか装置がうごきだし その後わずかの経験のみで渡米した。超高圧実験の困難さ とくに圧力測定の実験の再現性や 温度保持 熱電対の保持などで苦勞していた時代でもあった。

さて高い圧力のもとで 物質はどうなるのであろうか。最近超高圧のもとでは 物質はその性質がいちじるしい変化をしめし ときには全く新しい物質に転移することが知られてきた。1964年ノーベル物理学賞をあたえられたブリジマン (P. W. Bridgman) は 超高圧技術の発展に著しく寄与し また多くの物質についての高圧下での物性の研究にすぐれた業績をのこした。高圧物理学のこのかがやかしい開幕から10年たつたたないうち

に ジェネラル・エレクトリック社 (General Electric Co., U. S. A.) によるダイヤモンドの合成の成功が報じられ 学界ばかりでなく 業界にも強いショックを与えた。これを契機とし 高圧のもとで鉱物がつぎからつぎえと合成され 高圧下でのという観点から鉱物の安定性をみなおすことができ 地球物理学 地質学に大きな貢献をなしつつあることをみとめないわけにはいかない。

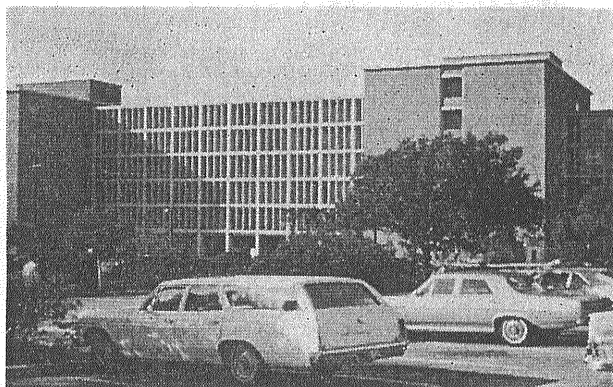
さて地球の中心は約 5000°C 3940kb にまでおよぶと ほうもなく大きな高温・高圧の場であり またあらゆる条件下における鉱物の平衡関係を知る場でもある。このように地球深部の物質の状態は いつも高圧という条件が きわめて重要な役割をはたしている。地球を構成している物質の地下深くにおける状態や そのような物質の安定関係を実験的にすることは それらの成因や 地球物理学的いろいろな観測事実の解明に 必要欠くべからざるデータとなるであろう。

このような意味で 近年高温・高圧実験の地学のうえにもたらした成果も はかりしれない大きなものがある。その実験的研究成果をふりかえりながら 最近の地球科学への貢献を考えてみたいと思う。高圧の科学に対する期待は 地球内部構造の研究・地球物理学や地質学の発展におよぼす寄与ばかりでなく 固体物性・宇宙科学や 新物質の合成による材料科学の分野にも大いに貢献しつつある。

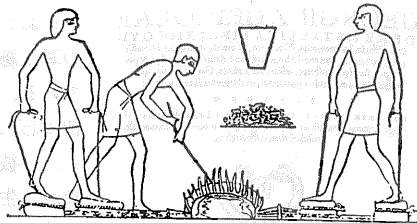
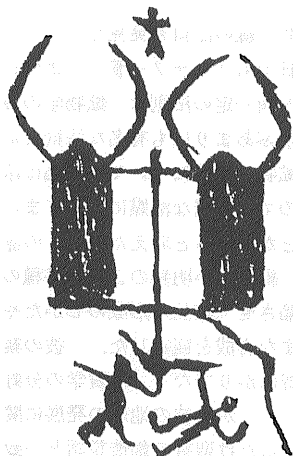
2. 合成 鉱物学 の 歴史

実験鉱物学の最近の発展をしるうえに 過去人類が鉱物を利用してきた歴史をさかのぼってみるのも あながちむだなことではないであろう。有用鉱物の合成は 天然鉱物の利用のなかから 必然的にうまれてきたものにほかならないからである。

さて古代人が天然の鉱物を装飾品としてもちいたことは よくしられた事実である。そればかりではなく エジプト人はメネスの時代 (紀元前3300年) には銅を利用し さらに銅と錫をまぜた金属を使用して いわゆる青銅器時代 (第12王朝 紀元前2000年前後) を発展させたことは よくしられたことである。古代世界の諸民族が尊重した最初の物質は うたがいがなく金であった。ナイル河と紅海の間山岳地帯や アラビア等は 当時の金の産出地であったことは史書からよみとれることで



第1図 カリフォルニア大学 ロサンゼルス分校 地球物理学 惑星物理学 研究所の1部分 長い名前なので英語の略をとって UCLA IGPP とよんでいる



第3図 エジプト人の鉄の製造方法

第2図
青銅期時代にイタリアのアルプス山中の岩の中にぎざまれたもの 3人の農夫が青銅でつくった スキのような道具を使用している



第4図
銀の中の金をしらべるための錬金術家たちの装置 分析炉 鉄の皿 フラスコなどがみえる

ある。バビロニア エジプトと並んで小アジアにはヘティット人の王国があり 冶金術の上で重要な業績をのこした。彼等によって鉄の製錬法がエジプトやバビロニアにもたらされたといわれている。エジプトの墳墓の石棺や オベリスクにみられるような花崗岩の完全な加工には 鉄工具を使用していたと思われるし 彼等はすでに製鉄術をこころえていたと考えなければならない。エジプト人の鉄の製造方法は 第3図にみられるようにフィゴ式に空気を炭火に入れ 焔の還元作用によって鉄鉱が熔融されて鉄になる方法を採用していた。

金属の精練および加工とならんで ガラス 珪瑯 着色ガラス器具や陶器類の製造がおこなわれていた。模造宝石用のガラスや珪瑯は 酸化銅やコバルト化合物で赤や青に着色されていた。研磨の技術もすすんでいてニネヴェの塵跡で1つのレンズが発見されたことは おどろくべきことである。アメノフィス4世の時代にはすでにエジプトに硝子工場があつたらしく 原料として砂 ソーダー 貝殻等がもちいられ ガラス玉や装飾品として利用 輸出していた。

鉱物学の開祖としてテオフラストス(紀元前371~286)が知られている。彼は「鉱物について」という著作をのこし その書は当時までの化学的 鉱物学的知識の結集といふことができる。彼は自然科学上の個別的知識の広さもち 正しい概念をつくりあげるための唯一の方法として 多数の個別的事例の観察に最大の価値をおいた。鉱物はとくに色および重さによって区別されることを指摘したことは 彼の自然観察の結果えられた1つの大きな業績である。

ローマ帝政時代 ミラノの北方コモに 紀元23年カユス・プリニウス・セクンドゥス マヨルが生まれた。彼の著「博物学」は 彼の甥 プリニウス・セクンドウ

ス・ミノルによって 「自然そのものに劣らぬほど多彩な博学の書」といわしめた程の大書であった。鉱物学的 化学的知識の当時の多くの消息が この書からうかがえる。ハンニバルが 岩石を灼熱させておいて それに酢をかけて溶解させたという物語から プリニウスは 酢は火よりも強い 酢は火に耐える岩石をもとからである…… プリニウムの悲劇的の最後は有名である。79年ベスピアス火山の噴火がおこって ヘルクラネウム ポンペイの都が壊滅した。彼は研究欲にかられ かの地に急行したが 荒れ狂う自然の力の犠牲となつてしまった。

長い期間をつうじて 化学とくに冶金学上のいろいろな知識が集積されたのち 紀元0年頃より 卑しい物質を貴金属にかえることを目的とした錬金術がさかえた。錬金術のおこる実際の基礎となつたのは 金属の精練のほかにも 貴金属の加工による装飾品の製造があつた。大昔から 貴金属のかわりに値うちの少い物質をつかつて人々をだましたり 金や銀に他の金属をまぜたり 他の金属や合金の表面を金や銀ににせてつくったりして彼等の目的をたつた。しかし錬金術家の終局の目的は物質の転化であり 当時の化学過程に対する理解の不足と 占星術のふくざつな関係のため 現在からみると全く理解にくるしむいろいろなきごとがあつた。中世には 錬金術はある種の政治的意義をさへ獲得し 科学の発展にとって長い中世の暗黒時代をむかえるようになる。

化学の発展と 鉱物学の開花とは いつでも密接な関係があつた。近世鉱物学の本当の父ともみるべき人はゲオルク・パウアーである。彼は1494年ザクセンに生まれ 自分の名前をラテン化してアグリコラ(Georgius Agricola)と称し ザクセンで医者として活動した。



第5図 アグリコラ

GEORGI AGRICOLAE
DE RE METALLICA LIBRI XII QVI
bus Officia, Instrumenta, Machinae, ac omnia denique ad Metallum
pertinens, non modo luculentissime describuntur, sed & per
effigies, suis locis intertextas, admodum Latinae, Germanicaeque appete
luntibus ita ob oculos ponuntur, ut dicitur traditi non possint.

IN V S D E M

DE ARIMANTIVS SVSTERANENSIS Liber, ab Autore et
cognitum Indictus diversis, quicquid in opere tractatum est,
pulchre demonstrantibus.



BASILEAE M^o D^o LVI^o

Con Privilegio Imperatoris annos 16
& Galliarum Regis 10 Sexennium.

第6図 デレメトリカ 1556年
出版 当時の採鉱・採鉱・冶金の
詳細を版画をもちいて
詳しく説明してある

古代の文献から金属医薬についての知識をえ 鉱物学に興味をいだきはじめた。彼の著作の中で最も重要なのは 1556年 すなわち死去(1555年11月)の4ヵ月後に出版された「鉱山学書」(De Re Metallica)であり当時の鉱山 冶金や試金術の有様を多く木版画をもちいながら 完全にしめしている。第7図と第8図から当時考えられていた鉱脈賦存の状態と 採鉱の様子でうかがいしることができる。当時は自然界は神がつくり給い 現在もそのままの姿であると一般に信じられていた。しかしアグリコラは 岩石や鉱石は自然の力で生じたものであるという見解をもっていた。鉱山学書の出版される10年前 「鉱物の本性について」(1546年)をあらわし 外観の特徴にもとづいて鉱物を識別する方法を確立した。色 光沢 透明度 味 におい および触感 形 重さや劈開性をも考慮にいれて記載した。16世紀をかざる化学家のパリッシ(1510~89年) ビリグッチョ(1540年 金属加工・精錬の書をだす)やアグリコラ等は 皆錬金術に対して批判的であったのは面白い。第9 10図から精錬・精製技術がよくうかがえる。金の製造に必要な第1物質をえるために 錬金術家たちは手あたりしだいあらゆる物質を融解し 煮沸し混合した。このような操作は 17世紀ハンブルグの商人ブランドによる隣の発見をみちびいた。このような意味での錬金術家の成果もみのがしてはならないものである。

鉱物の組成や形態ばかりでなく その生成に対する疑問がおこり この問題の解答に努力した人として 17世紀ニコラウス・ステノー(Nicolaus Steno)をあげなければならない。彼は1631年コペンハーゲンに生まれ医

学をおさめて 耳下線の出口を発見した。この耳下線管は今日でも「ステノー管」とよばれている。彼の面角一定の法則は 鉱物学の最初にわれわれが学ぶあまりにも有名な法則である。彼はまた鉱物の生成について 結晶は溶液から生じたもので 適当な溶媒によってまた溶液にもどすことができると考えた。この意見の証明のため 緑礬とか明礬のような各種の塩を溶液から結晶させ 結晶の形成のしかたや結晶面のさまざまな育成を観察した。彼の業績は鉱物学の分野ばかりでなく 地質学の分野にまでおよんだ。しかし彼の地球の発展に関する考えを できるだけ聖書の創造説話と一致させようとの試みと カトリックへの熱狂は彼の知的平衡を完全にてんぶくさせるものになってしまった。

地球の内部構造と生成についての最初の著述は アタナジウム・キルヒヤーの「地下の世界」(1664年)にみられる。これは博物学的知識の所産であったが 1つの空想的な絵画でもある。しかし地球の深部にいくにつれて温度が上昇することの最初の記載がみられることは 注目にあたいる。彼はこの知識を鉱山の坑夫からえている。観察ばかりでなく 地質学上の実験も大いにおこなわれた。フランスの科学者ニコラ・レムリ(1645~1715年)は 硫黄と鉄のしめった混合物をうめて火山にまねた。そして空気中から供給された酸素のえいきょうで自然に熱せられ 噴火に似た現象を観察した。

17世紀における近世鉱物学の確立にとって注目すべきことは 精密な観察がおこなわれたことであろう。ステノーの水晶の研究 バルトリヌスの方解石の光学的研究 レーウエンフックの石膏の劈開と結晶水の研究などがある。物理学者として有名なロバート・ボイル(Robert Boyle)(1627~1691年)は 溶融体からの結晶作用の研究をおこない 急激な冷却によって結晶作用を促進させたとき 結晶の性質におよぼすえいきょうをしらべた。このような人々は近世鉱物学の確立者ともいふべきであろう。

鉱物も化合物にほかならないという考えが一般的となりはじめたのは ようやく18世紀のことである。この時期には化学者としてのいけいによる鉱物化学の重要な基礎がきづかれた。鉱物の化学的研究にはスウェーデンの科学者クルンステット(1722~1765年)およびベリマン(1735~1784年)が最大の功績をのこした。

1750年生まれのアブラハム・コットロップ・ヴェルナーは 鉱物界の系統的分類をもつばら化学組成によって

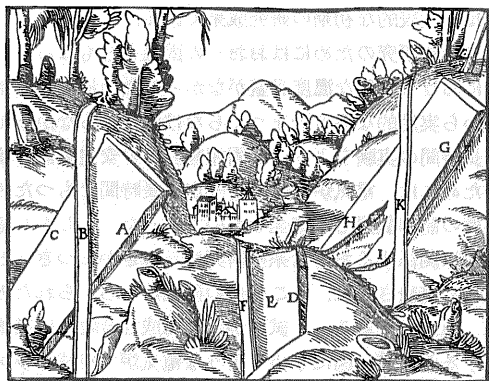
おこなうことが最も自然であると考え、鉱物の物理的特徴、化学的特徴を詳細に研究した。彼は鉱物学への貢献ばかりでなく、火成岩の本性と起源について「水成論」をてんかいし、間もなくドイツにおいて「火成論」者との間にはげしい学術上の論争がてんかいされた。この水成論的理論をくつがえすのに、最も多く貢献した人はジェームズ・ハットン (James Hutton) (1726~1797年) である。

3. 実験的な研究のはじまり

地球上層を構成している珪酸塩鉱物や岩石を素材とした実験的研究は、とうぜん地質学者の手によってはじめられた。19世紀におけるエジンバラのホール (Sir James Hall) (1761~1832年) は、溶融した岩石塊を急に冷却するか、あるいは徐々に冷却するかにしたがってそれはガラス状、または結晶状に凝固することをみいだした。このような観察的研究は、ハットンの火成論をようごするのに大きな役割りをはたし、「実験岩石学の父」とよばれるにいたった。近代的な化学および物理

学のあらゆる方法を利用する地質学的実験は、フランス人ドブレと彼の後継者たちによっておこなわれた。彼は岩石変成の問題を解決するため、過熱水蒸気をもちいているいろいろな実験をおこなった。試料と水を鉄管の中に密閉し長時間加熱した。ガラスは結晶に、またこの方法によって正長石や雲母をつくった。これは熱水合成の初期の仕事で、このような実験結果から鉱物や岩石の生成や変成が地球内部でおこなわれるときの条件をいろいろはっきりさせることができた。

フランス学派の鉱物合成の研究は19世紀中紀にさかに行なわれた。フォークエ (F. Fouqué 1828~1904年) ミッチェル・レビー (A. Michel-Lévy 1844~1911年) デブリー (G. A. Daubré 1814~1896年) デビール (St. C. Deville) 等やまたドイツにおいてはレンベルグ (J. Lemberg) デルター (C. Doelter) さらにロシアのモロツェビック (J. Morozewicz) クルスチエコフ (K. Von Chruschtschov) ベルナドスキー (V. I. Vernadsky) がいる。こうして合成された鉱物は、石



第7図(左図) デレメタリカ中の鉱脈の様式図
A. C層状の鉱床
B. F 鉱脈
Kは鉱層を切る鉱脈

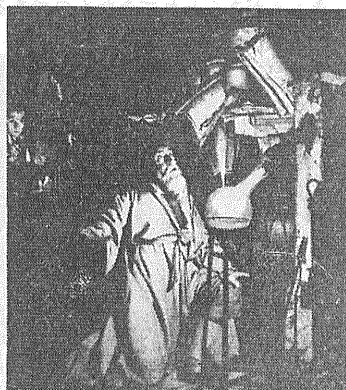


第8図 デレメタリカ中の採鉱の様子
たて坑、斜坑や探掘の状態がよくみられる。まきあげで鉱石およびずりを地表へはこびだしている



第10図 冶金術の1場面
Eは形をとるためのモールドを使用していた

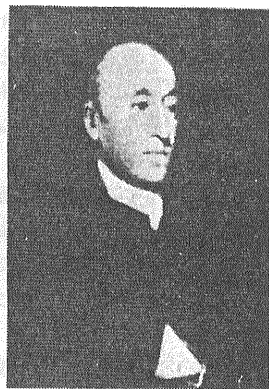
第9図 当時の冶金術の一場面



第11図 プラントによる燐の発見 (1669年)
新しい元素を発見して神に祈っている。暗い実験室が燐の光で輝いている様子も興味がある



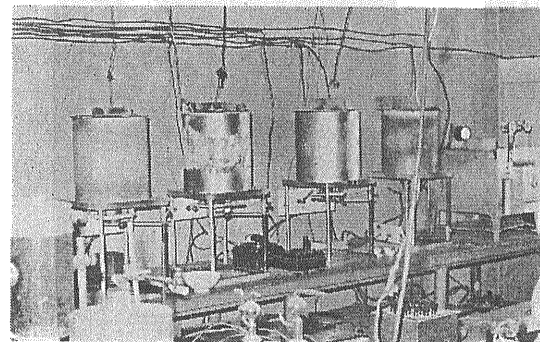
第12図 アブラハム ゴットロップ
ヴェルナー (1749~1817年) ド
イツのザーヘンに生まれ フライ
ブルグ鉱山学校の教授となり 40
年以上その地位にあった 地質
学ばかりでなく鉱物学にも大きな
貢献をなした



第13図 ジェームズ ハットン
(1726~1797年) フライブル
グに生まれ 農場経営を40才を
過ぎてからやめ 学問に専念し
た

英 長石 沸石 珪灰石 カスミ石 白榴石 カリ雲母
ソーダライト ジルコンなど当時すでに80余種の鉱物が
つくられていた。しかしこれらの合成物は、そのもの
の正確な物理常数の測定がないためはたして単一相であ
ったかうたがわしい。ベルナドスキーは珪線石を合成
し多形現象を検討しているが、これはその後ボーエン
(N. L. Bowen) によりムライトの集合体であることが
たしかめられた。このような初期の鉱物合成の研究は
天然鉱物を人工的につくることが興味を中心であり、そ
の合成結果から鉱物界のいろいろな現象の解明のための
方向をとらず、人造鉱物、人造宝石の製造のようなむし
る応用的方面に発展していった。

19世紀末物理学や化学の学問の発展につれて、鉱物
岩石、鉱床のいろいろな現象を物理化学的に解明しよう
と結晶過程の相図にもとづいた新しい研究がはじまっ
た。これはオストワルド (Ostwald) の熱力学的理論
の発展したかがやかしい時代で、岩石、鉱物の研究にそ
のえいきょうがあらわれてきたものである。ノルウェ



第14図 スターティング マテリアルのガラスを作るための電気炉
常用1,500°Cで最高1,580°Cまで 白金ルツボ中に混合試薬を入れ
数時間加熱してガラスを作る 3回ほどくりかえし行なって均一な
組成ガラスとする 右はしの電気炉はこのガラスを結晶化するもの

ーの冶金学者フォークト (J. H. L. Vogt) は鉄さいの
結晶作用の研究から出発し、マグマの結晶作用を相律的
観点から論じ、その後の岩石学の研究に大いにえいき
ょうあたえた。

顕微鏡下における微細な鉱物の同定、X線技術の発達
や、物理・化学的実験方法の導入により、鉱物合成の研
究はますますさかんになってきた。とくにアメリカ・
ワシントンにカーネギー地球物理学実験所の設立、ドイ
ツのカイザー・ウィルヘルム珪酸塩研究所の開所により
造岩鉱物の実験的研究がつきからつきにおこなわれ、地
質現象の理解に大いに貢献した。

実験的な研究の初期には岩石や鉱物の熔融実験、合成
実験がさかんで、いずれも常圧、乾式の方法が主で、カー
ネギー地球物理学実験所の初代所長のデイ (A. L.
Day) 等の長石類の研究をはじめとし、ボーウエン (N.
L. Bowen) の斜長石の相図、フェンナー (C. N. Fenner)
の SiO_2 の多形の相互の安定関係をあきらかにした研究
などは、代表的な初期の研究成果である。初期のこれ
らの実験的研究のためにはおおくの困難をともなった。
高温における正確な温度目盛がなかったために、気体温
度計から実用的な温度計をつくらなければならなかった。
また長時間の実験をようする固相線以下の安定関係の検
討のためには、電気炉の温度を一定に長時間たもつた
ための温度の制御装置も不完全なものであった。しかし造
岩鉱物に関係するおま系の研究は、つきからつきへと
系統的に発表された。これらの研究にもちいられた方
法は、急冷法である。試薬からの組成混合物を出発物
質とするか、第14図に示すような電気炉で組成ガラス
をつくり、さらにそれらを結晶化させて出発物質とする
か、いずれかの方法をもちいるが、珪酸塩鉱物の相平衡
図をつくる時には、後者の方法で出発物質をつくるの
が普通である。これらの出発物質を白金箔につつま
温度制御の完全な白金炉 (第16図) 中に入れ、平衡に倒
したのち水または水銀中におとし室温まで急冷させると
液体はガラスとなり、高温における液と結晶の状態を推
定できる。これは相図をつくるのに重要な研究方法で
あり、現在も広くこの方法がもちいられている。

FeO を含む珪酸塩鉱物も天然では重要なものではあ
るが、鉄の酸化をふせぐことが困難であるため、これを
ふくむ系の実験はなかなかすすまなかった。ボーウ
エンとシャイラー (J. F. Schairer) は多くの失敗をか
さねたのち、 FeO を含む熔融体を純鉄のルツボに入れ、窒
素気流中で加熱すれば酸化をふせぐことができることを

見出し FeO-SiO_2 (1932年) CaO-FeO-SiO_2 (1933年) MgO-FeO-SiO_2 (1935年) の系の研究をおこなった。これらの研究も岩石学上きわめて重要な仕事である。

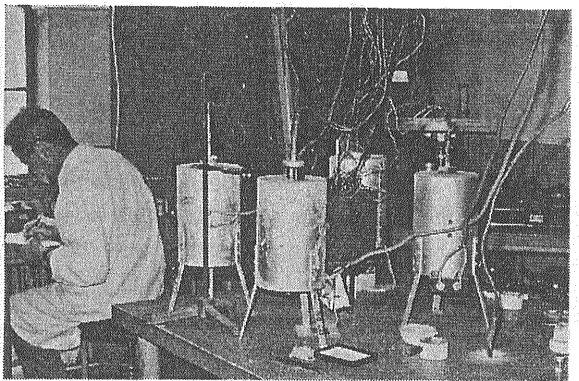
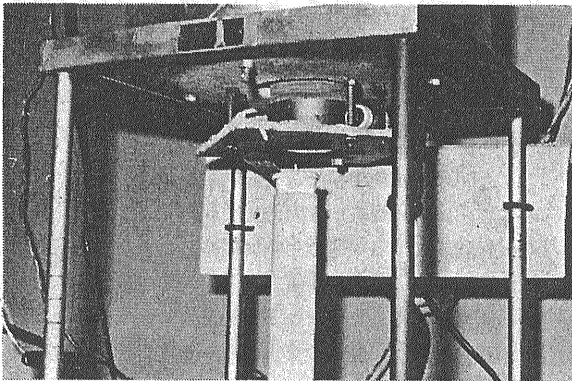
H_2O や CO_2 その他の揮発性成分をふくむ系の実験はさらに困難で その研究の進歩もおそかった。前節にのべたフランス学派の研究者たちは 天然の岩石や鉱物を多少の水の存在のもとで加熱しその変化をしらべた。容器にガラス管をもちい主としてアルカリ性の水溶液の中での研究をおこなった。温度は 200°C 以下 圧力は試料にくわえられた水の量と温度によって支配されたため あまり高圧にも出来ず また温度と圧力を相互に制御することは困難であった。高圧ポンプの開発がすすむと ドイツのニグリー (P. Niggli) カーネギー地球物理実験所のモレイ (G. W. Morey) やフェンナー (C. N. Fenner) によっていくつかの実験がなされたが 1917年モレイとフェンナーは $\text{H}_2\text{O-K}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ 系の仕事を発表した。温度と圧力が精確に測定され はじめて高圧実験の端緒をひらいた。

4. 超高圧実験のあけぼの

高圧科学の最初の開拓者は アマガー (E. H. Amagat) で1869~1893年に3000気圧までの物質の圧縮率と相関係を研究した。ハーバード大学のブリッジマン (P. W. Bridgman) は 1909~1955年に種々の高圧装置を發展させ 高圧の世界における物質の新しい側面をえぐりだし 1946年ノーベル物理学賞をうけた。

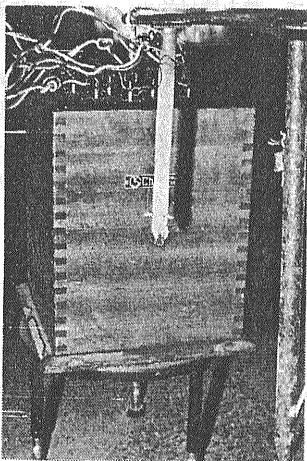
1940年から1945年は世界戦争による大動乱の時代であった。戦時中は軍需上の必要にせまられて 水晶や雲母の合成研究が急速に進歩し 高温・高圧実験の発達にはからずも著しい貢献をなした。密封反応器であるボンベやオートクレーブによる研究は 合成化学の方面でも研究がさかんにおこなわれるようになった。

1913年モレー・ボンベの考案から 小型で急冷可能なタットル (O. F. Tuttle) 型の高温・高圧装置の完成やロイ・オズボーン (R. Roy—E. F. Osborn) 等による Test-tube 型ポンベの開発など 温度や圧力の制御装置の進歩とともに 比較的簡単な装置で広い範囲の合成実

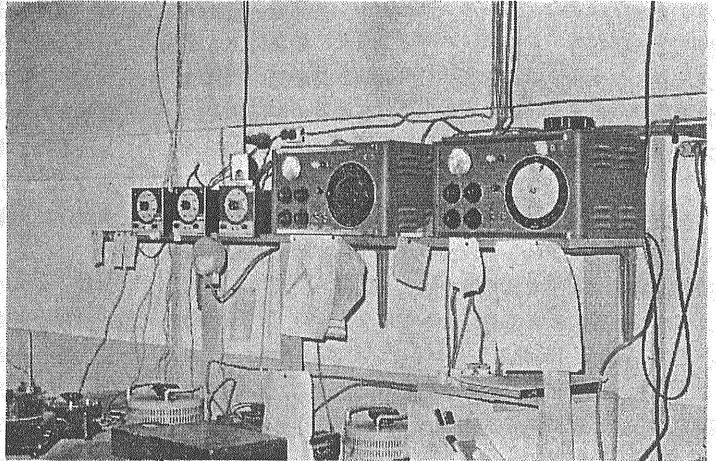


第15図 白金ルツボ中に混合試薬を入れ 炉心管上に固定して電気炉中に挿入する

第16図 珪酸塩鉱物平衡実験のための 急冷法用白金電気炉



第17図 試料は白金油につつま 電気炉中につるす



第18図 白金電気炉の温度制御装置 長時間の実験で $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲で制御が可能である



第19図
ブリッジマン
超高压研究の開拓者

験が容易におこなわれるようになってきた。このような研究方法は世界各国でとりいられ、アメリカ、イギリス、ドイツ、ソ連、フランス、ノルウェーなどの岩石鉱物研究室にはこの種の高温・高圧熱水合成装置がさかんに導入された。

一方、スミスーアダムス (Smith-Adams) により 1923 年考案された内熱式高圧装置は、そのゴランソン (R. W. Goranson 1931 年)、ヨーダー (H. S. Yoder 1950 年) 等によって改良され、温度・圧力の任意の制御とともに $1000\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、 $4000\sim 10000$ 気圧の条件下での実験を可能にしている。初期の高圧下での仕事でゴランソンは Stone Mountain 産の花崗岩の溶融体における水に対する溶解度に関する実験があり、ひきつづいて 1938 年には $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ 系の研究をおこなった。ブリッジマンの流れをくんだ超高压下での研究は、ハーバード大学でケネディー (G. C. Kennedy) によっておこなわれ、カリフォルニア大学にうつってからはグリグス (C. Griggs) 等と共同でシンプル・スクイーズ (Simple Squeezer) 型高温・高圧装置による研究や、ケネディー型プレスの開発によるピストン・シリンダー (Piston Cylinder) 型装置の改良は世界の注目のまとなるとともに、その後の高圧研究に大きな進歩をもたらした。

一方、ペンシルベニア州立大学ではオズボーンを中心として、ロイ (R. Roy)、ムアン (A. Muan) らの若手研究者が高温・高圧実験を精力的におこなった。そのごカーネギー地球物理実験所からタートル (O. F. Tuttle)、ケイト (M. L. Keith)、グレイグ (J. W. Greig)、スミス (F. G. Smith) らがくわわるにおよんで重要な研究がひきつづいて発表された。最近タートル、ワイリー (P. J. Wyllie) による $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の仕事は

2 種の揮発性成分を同時にふくむ系の最近の研究であって、長らく論争のまどであった炭酸塩岩 (Carbonatites) の成因を究明するのに重要な貢献をした。

超高压 (固体圧縮) の装置で、いろいろの鉱物の合成の仕事をおこなったのは、ノルトン社のコーズ (L. Coes) であった (1953 年)。コーサイト (Coesite) の名で知られている石英の高圧型鉱物は、はじめて合成に成功した彼の名をとってつけられたものである。彼はこれまで常圧で合成が不可能であった鉱物をつぎつぎにつくった。ヒスイ、輝石、各種のガーネットや当時天然には知られていなかった高密度型の石英 (Coesite) など高圧合成の分野で著しい貢献をなした。くわしくは後節でべるが、ケネディー、ヨーダー、ロイをはじめ多くの若い実験研究者によって (OH) をふくむ鉱物や、高圧鉱物の安定関係が急速に解明されていった。1950 年代のうちにコーズ、ケネディー、バーチ (F. Birch) をはじめ多くの人々の研究によって、数万気圧までの実験方法が確立され、現在まで数多くの高圧鉱物の合成や、各種鉱物・鉱物組合せの温度—圧力図が発表され、岩石・鉱物の生成理論は、実験データとむすびついて大きな進歩をとげ、また地球内部の物質の状態もしだいに明らかになりつつある。

5. 圧力とその利用

「人間は火の利用をなしえた唯一の動物である」ということは幼い時分から教えこまれたように思う。この火の利用によって他の生物に優先したのだと……そればかりでなく、私達の生活をふりかえってみると、古くから圧力を利用していたことを発見する。たとえば弓とか石斧などは、運動のエネルギーを衝撃の圧力にかけて利用したものであり、また石臼は石の重さを圧力として利用し、穀物を粉砕するのにちいた。蒸気機関も一種の高圧発生装置で、熱を機械的力にかえるのに高圧の水蒸気圧を利用したものである。

古く中国では火薬が発明され、利用された。これは固体をガス体に強制的にかえるときに生ずる圧力を利用したものであり、最近数メガバル (圧力の単位でバルの 10^6 倍) という超高压を瞬間的ではあるがつくりだす試みに火薬が使用されている。

高圧ガスの利用は化学工業において重要で、アンモニアの合成や高分子の重合には高い圧力が不可欠である。また最近金属やプラスチックの加工にも圧力加工が注目されつつある。われわれの日常生活にはガス圧、流体圧を利用したものは数多くみられる。LP ガスボンベ、ガスライター、スプレーガンなど家庭の近代生活には欠

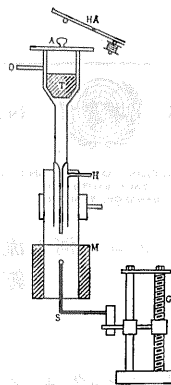
かすことのできないものになりつつあり また交通機関のバス 電車などのブレーキには油圧 空気圧がもちいられ 建設工業関係の起重機 プレス パワーショベルなど無数の機器や 器具類が流体圧を利用したものである。

さて物質をおしちぢめたり ガス体 流体を圧縮したりする圧力を正の圧力とすると その反対すなわち負の圧力というものとは存在するであろうか？ 物質が膨張するに必要な力を負の圧力と考えると 正の圧力下では結晶の原子間距離はみじかくなるが 負の圧力下では長くなると考えられる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単結晶で超微粒子のものは その原子間距離が正常のものにくらべて大へん大きいことが最近の研究で知られてきた。これは結晶が膨張しているものと考えられる。結晶の内部で空格子点の近傍では強い負圧力の存在下にあるといえよう。結晶には不完全なものが多く そのような欠陥のえいきょうが物の性質を支配するのである。このような結晶の圧力依存性はたいへん興味がふかく 将来の研究にまつところがおおい。

6. 宝石合成の歴史

今日では水晶もルビーもサファイアもエメラルドもそして人間の夢であったダイヤモンドでさえ人工的に簡単に合成されている。ルビーもサファイアも現在では指輪や耳飾りにつかわれるほど大きいものが 比較的簡単につくられる。紅いルビーと青いサファイアはみかけはずいぶんちがうようであるけれども 化学的にはまったく兄弟で酸化アルミニウム (Al_2O_3) である。この中に酸化クロームの入っているものが美しい結晶ルビーで酸化コバルトの入っているのがサファイアである。

ダイヤモンドや水晶については多くの紹介があるのでここでは 2 3 の宝石合成の歴史をふりかえてみることにしよう。1837年フランス人ガウダン 1877年フレミーおよびフェーユによって合成コランダムの研究に端がひらかれ 1904年フレミーに師事していたベルヌイによってルビーの人工製造に成功した。コランダム粉末を原料とし ルビーやサファイアの結晶をつくるには 材料をとかすだけの高温をつくりださなければならぬ。その温度は2050℃でベルヌイ以前の人たちが成功しなかったのは この高温の壁がやぶれなかったためといえる。ベルヌイは石炭ガスと酸素との混合ガスをもやして高温をえる方法を発見し 第20図のような装置によって合成をこころみた。原料はタンクTから少しづつ落下する。Oからは酸素 Hからは石炭ガスがおくられ パーナーの先端で混合・高温の火焰



第20図
ベルヌイの合成ルビー製造用の装置

をつくる。この中を落下する途中で原料はとけ 保温用の耐火マッフルMでつまれたなかの耐火棒Sの先端にたまり だいに大きな液滴となる。それが十分大きくなったところで 保温部を除々に冷却させて結晶をえる。この方法で2〜3時間で15カラットくらいの合成ルビーがえられたという。その後石炭ガスのかわりに水素ガスをつかった方がより高温をえられる上 不純物の混入も少なく 装置の改良とともに今日では3〜4時間に500カラットの原石がえられるようになった。この方法を火焰溶融法といっている。

サファイアの合成にはじめて成功したのもベルヌイである(1909年)。酸化コバルトをコランダムにまぜてルビーと同じ方法で試みたが 均質なサファイアをえることはできなかった。そこで酸化コバルトのかわりに酸化チタンをまぜてやることで 本物そっくりのサファイアができたのである。酸化バナジウムをくわえるときには暗赤緑色の石がえられ 人工のアレキサンドライトといわれている。このような色のほかに桃色 黄色 淡褐色 草色 緑色 灰青色のものが合成されている。一方コランダムに酸化マグネシウムをまぜてスピネル(尖晶石 MgAl_2O_4)の合成もおこなわれ無色 暗灰色 淡草緑色 青色などいろいろの色のものが合成されている。

第二次世界大戦終末前後において合成宝石の研究は異常な発達をしめし ニューヨークのサンド・エア社とナショナル鉛会社は共同研究のもとに 合成ルチルを發明しチタニアとして市場に出 また1941年キャロルエフ・チャザムが人工エメラルドの合成に成功するなどめざましいものがあった。

(筆者は 北海道大学理学部地質学鉱物学教室)