

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)

③

針谷 宥

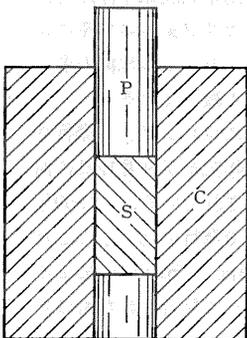
9 超高圧実験のテクニック

ここで超高圧実験のテクニックについて考えてみることにしたい。超高圧装置がことなれば試料容器の形ペレット熱電対の挿入のし方装置の運転などがことなるのは当然である。前号でふれたように60kb以下の実験ではピストンシリンダー型の装置がもっとも使いよく広くもちいられておりさらに高圧では多面体型アンピルのものが試料容器内の圧力分布からいってもよい装置である。ここでは一般に広くもちいられているピストンシリンダー型装置をながめてみることにする。

高圧を発生するのに最も簡単な方法は第1図にみられるように厚肉の単一シリンダーの中の中空部分に試料を入れピストンで加圧する方法である。加圧には簡単なプレスでよい。圧力はプレスの油圧計でよむようにしておく。図のような装置では鋼の厚肉シリンダーをもちいたとしても5.5~7kb位が限度である。当然金属の破壊をふせぐようなもちい方をしなければならぬから。そこでシリンダーを補強するためにいろいろな工夫がなされているが現在一般におこなわれているのは多重円筒方式で二重三重にシリンダーを補強する方法である。また温度をあげると共にシリンダー内壁もある程度高温になり金属の強度は急激に低下することにもなる。温度を測定する方法も考えておかなければならない。コーズは第2図のような装置を開発しまえにのべたように多くの高圧下での鉱物合成に成功している。この装置の限界は彼によれば1,000℃で30kb 900℃で40kb 800℃で45kbである。温度測定は試

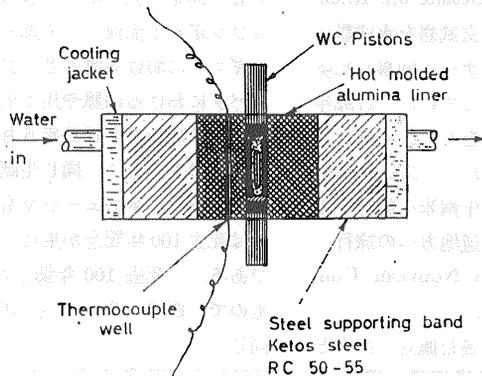
料からははなれたところで行なっているので温度差は相当量あるものと考えられる。しかしこのような締付けリングで補強されても繰返し使用するときには35kbが限度とされている。さらに高圧を発生させるためにはこのシリンダーに束縛力をかけて破壊をふせがなければならぬ。そこでこのシリンダーをさらに上下の方向から締めつける方法が考えられた。第3図はその1つで上および下のエンドプレートでボルトによってシリンダーを締めつける方法がとられた。また温度測定を直接試料部分でおこなうためにエンドプレートに熱電対挿入の孔をつくった。この装置で高圧を発生させるためには一段おしのプレスであらかじめシリンダー全体を締めつけておいてボルトでとめさらにピストンで試料内に高圧を発生させることになる。シリンダーの補強はあくまでも数本のボルトでおこなわれているにすぎないので発生圧力も40kb程度操作はほんざつであるばかりでなくセンター合わせボルトの摩耗水冷機構など欠点も多く使いにくい装置である。

このような欠陥を改良するためケネディーは2段おしのプレスを開発しシリンダーをボルトで締めつけるかわりに主ラムによって実験中高圧で締めつけておく。ピストンはまったく別のラムによって稼働させ試料内に高圧を発生させる方法をとった。このために新しく設計した2段おしの複動プレスをつかわなければならぬ。ケネディーの研究室ではこの装置で80kb 2000℃までの実験がおこなわれているが繰返し使用のためには60kb 1700℃位が適当であろう。装置がととのえ

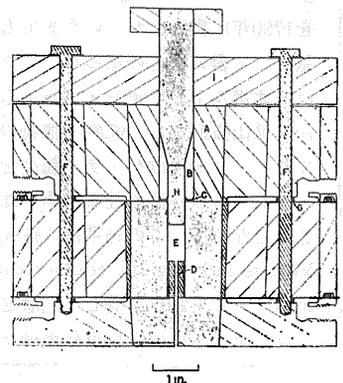


P: ピストン, C: シリンダー, S: 試料

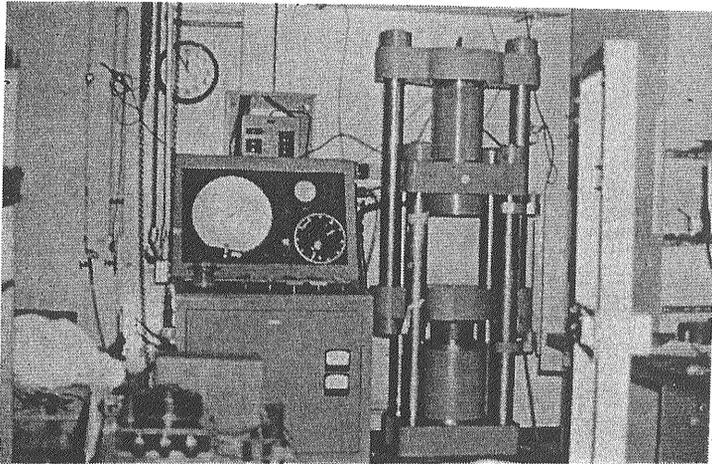
第1図 もっとも簡単なピストンシリンダー型装置



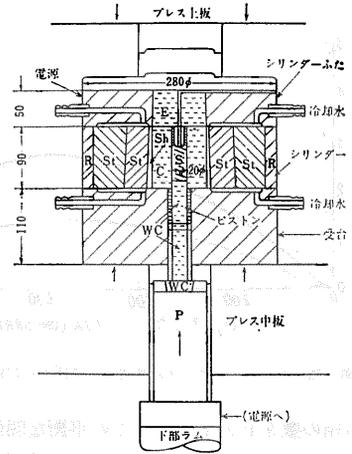
第2図 コーズのもちいたピストンシリンダー型装置



第3図 ダブルステージピストンシリンダー型装置 ボルトによって上下のエンドプレートを締めシリンダーをさらに補強している



第4図 ケネディー研究室の2段式プレス (1,000トン)



第5図 2段式プレスによるピストンシリンダー型超高压装置

ば ピストンシリンダー型のもは容易に実験をおこなうことができるが やはり高压実験での問題は 圧力補正と温度測定にしばられるであろう。 圧力補正については前節でややくわしくのべたので 試料容器と温度測定についてのべてみたい。

試料はどんな装置をつかうにしろ 白金チューブ内に密封し 第6図のような超高压用容器のなかに入れる。 容器をかたちづくる物質は圧力媒体物ともなるので 一般にはタルクやボロンナイトライド (BN) のようなものを旋盤で加工してつくる。 この加工は必ずしも容易なことではなく また相当に費用がかさむものである。 そこで図のようなガラスを主体とした容器をわれわれはもちいている。 容器の上部はいろいろな工夫がなされているが これはすべて熱電対の破損やぬきでることをふせぐためである。 超高压実験の仕事は成功率100%というわけにはいかない。 しかしこのガラスセルの使用によって熱電対のトラブルを完全にふせげるようになった。 ガラスの軟化点以下の実験ではやはりタルクを使うより方法はない。

珪酸塩鉱物の超高压下における融点測定をおこなう場合 圧力媒体物のタルクやパイロフィライトからの脱水のための水の影響で融点在实际より数10度も降ることが経験的に知られている。 このためにもガラスやBNはよい圧力媒体物といえる。

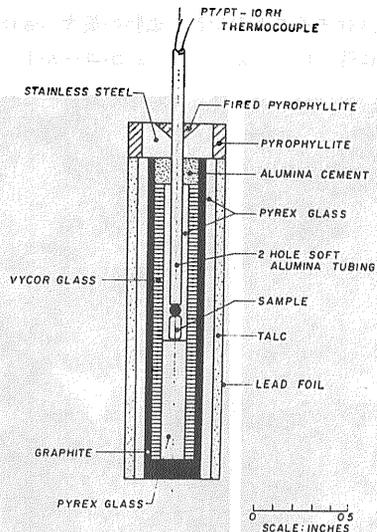
金属線の熱起電力は高压下で大きく変化する。 そのために実験中に直接バイメーターでよんだ値はその時の圧力によって補正してやらなければならない。 ストロング (H. M. Strong) のデータによると その変化は高温領域において負 低温領域において正の値をしめす。

しかし熱電対に対して有効に作用している温度 圧力は 高压装置によって異なるので それらを正確にすることは困難な問題である。 ストロングによる補正図を第7・8図にしめすが クロメル-アルメルの場合にはほとんど補正を必要としないが 白金-白金10%ロジウムの場合 50kb 1200℃で50℃程度の補正を必要とすることがよくよみとれる。

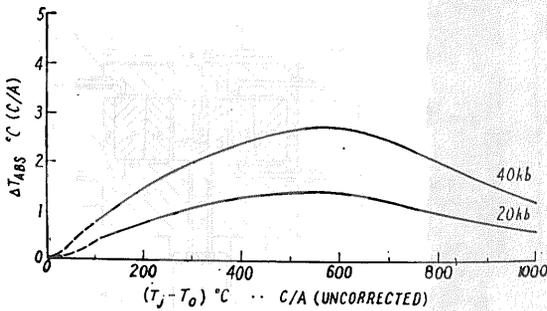
10 相律と相図

さていろいろの実験の結果を検討していくためには それらの結果を図でしめしておく方が便利である。 そこでその基本的な概念をやしなってみたいと思う。

いまここにある物質系があるとす。 その成分の数をCとし いろいろな相が安定に共存しているとき



第6図 超高压用ガラスの試料容器



第7図 クロメル—アルメル熱電対の高圧力における起電力補正

の相の数をPとする。この平衡な関係をかえないで自由にかえることのできる状態変数(温度 圧力など)をFとすると

$$F = C + 2 - P$$

であらわされることが 1874年ギブス(W. Gibbs)によって発見された。ここでこのFのことを自由度といいこの関係式を相律(Phase rule)とっている。

最近われわれはよく閉じた系とか 開いた系とかいう言葉をきく。いま地殻のなかにある岩石を1つの閉じた系というふうに考えると その岩石の温度と圧力とは外の条件によってきまり 平衡がなりたつ。そこでFの値のなかで2つだけは外の条件できまるので われわれがかかってにえらぶことはできない。すなわち

$$F - 2 = (C + 2 - P) - 2 = C - P$$

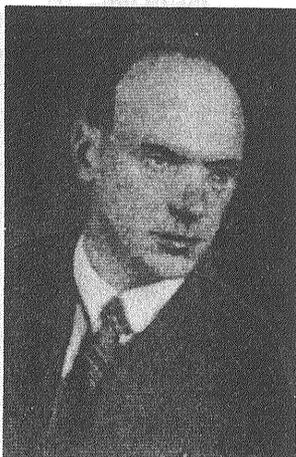
となる。平衡がなりたつためには この値は0か正でなければならないので

$$C - P \geq 0 \quad C \geq P$$

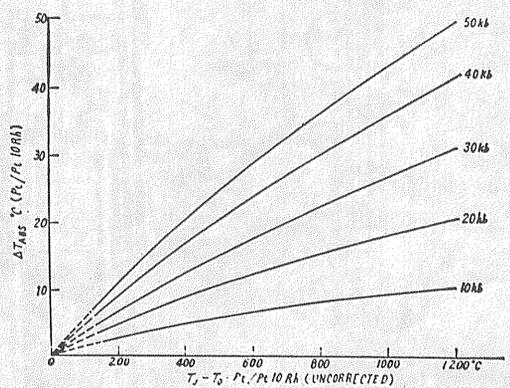
すなわち 温度と圧力とのある範囲内での安定な平衡関係において 共存することのできる鉱物の最大の数はその成分の数に等しいといえる。これがゴールドシュ



第9図 ゴールドシュミット



第10図 コルジンスキー



第8図 白金—白金ロジウム10%の熱電対の圧力による起電力補正

ミット(V.M. Goldschmidt 1911年 1912年)によって発見された鉱物学的相律といわれているものである。

ゴールドシュミット(1888~1947年)はスイスに生まれ 父がクリスチニア大学の教授であったために 化学の新しい動向を身につけ この相律を発表した時はまだ23歳であった。彼は変成岩研究からさらに地球化学や結晶化学という新しい領域の開拓にも大いに貢献した。

いま岩石を開いた系と考えると 温度と圧力だけでなく 完全移動成分の化学ポテンシャルも外の条件によってきまる。この成分の数をCm 固定成分の数をCiとすれば

$$C = C_m + C_i$$

である。Fのなかで 2 + Cm 個だけは外の条件によってきまるので

$$F - (2 + C_m) = (C + 2 - P) - (2 + C_m) = C_i - P$$

平衡がなりたつためには

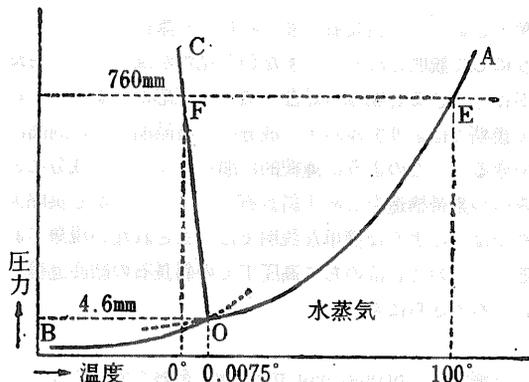
$$C_i - P \geq 0 \quad C_i \geq P$$

すなわち温度 圧力と完全移動成分の化学ポテンシャルの値がある範囲内で安定な平衡をつくって共存できる鉱物の最大の数は その系の固定成分の数に等しい。

これがコルジンスキー(D.S. Korzhinskii 1936年 1959年)の発見した開いた系の鉱物学的相律である。

彼は1899年セントペテルスブルグに生まれ レニングラードの鉱山学校を卒業し 後にそこの教授になった。変成岩が H₂O CO₂ そのほかの成分について開いた系であることを強調し それをとりいれた熱力学的な理論をつくった。この功績は 交代作用の理論化への道をひらくことになった。

いま水の状態図からもう少し説明してみよう。成分すなわちCの値はつねに1である。また水は高温では蒸気に 低温では水となる。すなわち相



第11図 水の状態図

の数Pは3である。いまちょうど水と蒸気と氷が共存できる点を考えるとそれは図からみられるとおりの1点でのみ可能である。この点を三重点 (triple point) という。この点でFの値は

$$F = C + 2 - P \quad F = 0$$

$$\begin{matrix} \vdots & & \vdots \\ 1 & & 3 \end{matrix}$$

自由度が0ということはこの三重点は任意にかえることのできない不変点 (invariant point) であることをしめしている。その圧力は4.6mmHg 温度は0.0075°Cである。氷と水 水と蒸気の共存は図上でOC OAの線であらわされる。相の数Pは2となるので

$$F = C + 2 - P \quad F = 1$$

$$\begin{matrix} \vdots & & \vdots \\ 1 & & 2 \end{matrix}$$

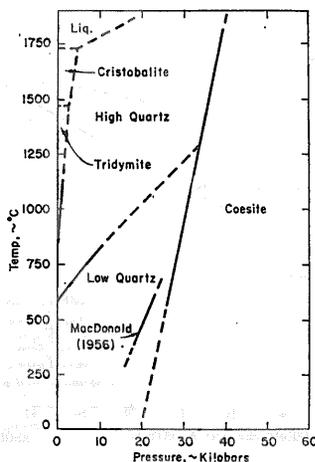
すなわち自由度は1である。圧力を自由にかえるとその値によって温度はきまる。いま圧力を1気圧のときを考えると水と蒸気の平衡曲線上の温度100°Cの点はきまる。さらに水 氷 蒸気のそれぞれの安定な領域はそれぞれある領域をもっている。

$$F = C + 2 - P \quad F = 2$$

$$\begin{matrix} \vdots & & \vdots \\ 1 & & 1 \end{matrix}$$

すなわちこれらの安定領域内では温度 圧力は自由にかえることができる。

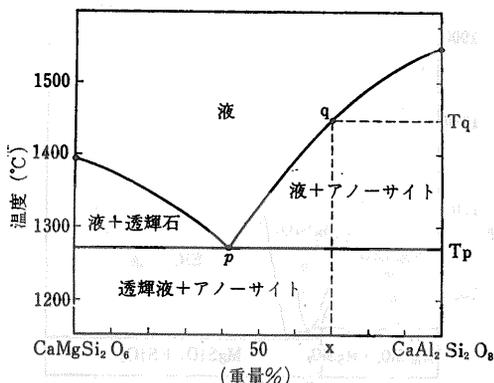
簡単な組成で重要な鉱物はSiO₂という化学組成をもつ物質であろう。同じ組成で構造のちがうものに石英 トリディマイト クリスタライトが知られている。近年つぎつぎと新しい相がみつかったが いずれも高圧のもとで安定なコーザイト スティショナイトである。それらの安定な領域を温度—圧力図にしめすと第12図のようになる。石英の高温型と低温型の転移は



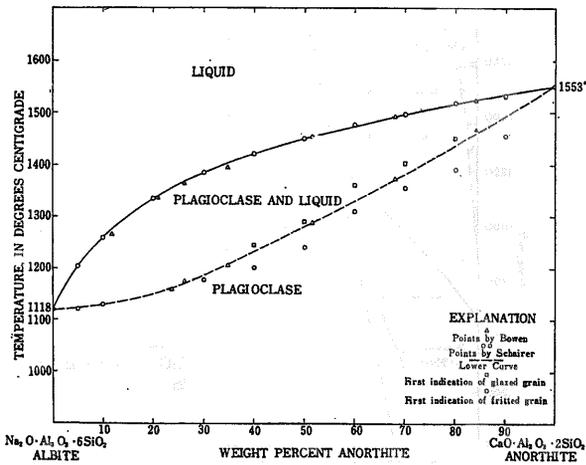
第12図 SiO₂の温度—圧力平衡図

1気圧のもとで573°Cでおこるが この温度は標本によってかなり異なり 40°C位の差がある。一般に高い温度で生成した石英ほど転移温度がひくい。

2成分系を考えてみよう。この系では成分の数Cは2であるから Fの最大の値は3となり立体的な図のあらわし方が必要となる。しかし一般には1気圧での状態を論ずる場合がおおく 平面上の状態図として考えられる。第13図は1気圧のもとでの透輝石とアノーサイトの平衡図である。図でいまxの組成のものを熱していくとTpの温度で溶融がはじまる。そして透輝石は溶けてなくなる。この間液の組成と温度は一定で保たれる。Pは共融点 (eutectic point) という。この点では圧力が一定であるかぎり自由度Fは0でこの点を一名等圧不変点 (isobaric invariant point) ともよぶ。透輝石がとけてなくなると自由度Fは1つ増加し 温度はあがる。液の組成はP→qへと変化し その量はふえてアノーサイトの結晶の量は少なくなる。Tqの温度ですべて液となり その組成はxである。この系で透輝石はわずかにAlをアノーサイト分子とし

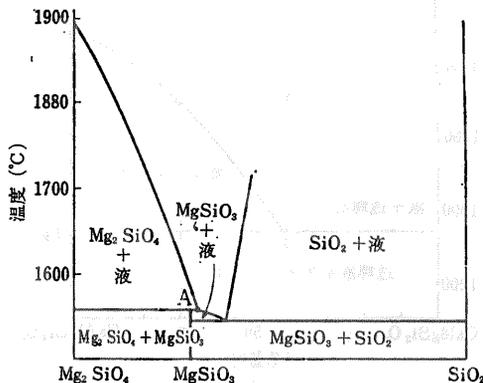


第13図 透輝石—アノーサイト



第14図 斜長石の平衡図

てではなくて固溶するので 厳密な意味では2成分系ではないが 簡単にするために2成分系として取り扱った。両者が完全な固溶体を形成する代表的なものにアルバイト-アノーサイト系がある。この系の平衡に関する研究はボーウエン (N.L. Bowen) の最も初期の重要な研究の1つであるばかりでなく その後の珪酸塩鉱物の平衡研究とともに 反応原理 (Reaction Principle) を提唱する基礎になった研究である。第14図は ボーウエンによって研究され平衡図にシャイラー (J.F. Schairer) のデータを入れたものである。高温側の曲線を液相線 (liquidus line) とよび低温側のそれを固相線とよぶ (solidus line)。液相線より高温はすべて液体で 固相線より低温は結晶相である。当然両曲線でかこまれた範囲は液と結晶との混合相となる。さて結晶作用の1つの例を考えてみよう。結晶と液の共存部分で結晶が重力の作用か何かの作用でとりさられたとする。このことを分別結晶作用 (fractional crystallization) という。このような作用では初期に結晶した斜長石よりも後期に結晶したものがよりアルバイト成分に富むことは理



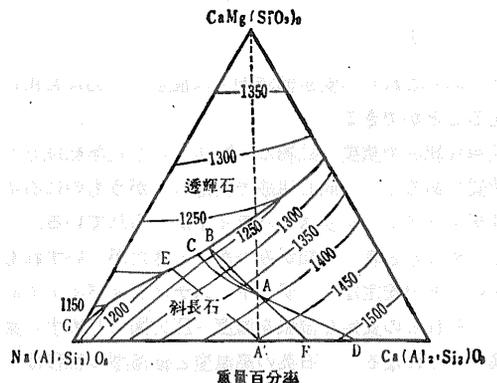
第15図 クドカンラン石-石英

解できよう。斜長石に多くみられる累帯構造もこのようにして説明される。すなわち粘性が高かったり冷却がはやすぎると初期の結晶と液との反応がさまたげられて後期にはよりアルバイト成分にとむ結晶がその周囲にできる。このように連続的に順次アルバイト成分とみつつ累帯構造をしめす斜長石となる。しかし実際天然ではこのような簡単な説明ではすまされない現象がある。このことはのちに高圧下での斜長石の結晶過程のところでさらにふれたい。

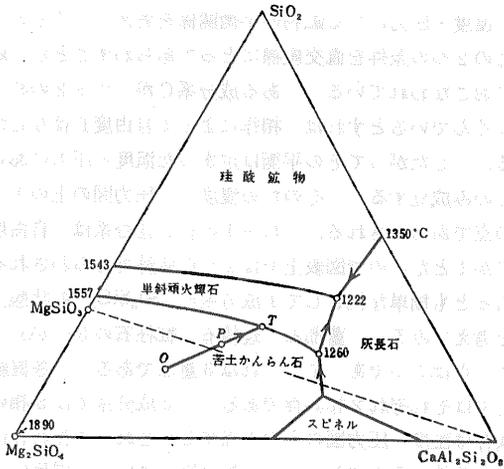
分解熔融 (incongruent melting) をおこす例では クドカンラン石-石英系がある。1気圧下におけるその平衡図は ボーウエンとアンダーソンによって与えられた(第15図)。両者の間には頑火輝石が現出する。クドカンラン石の液相線が頑火輝石の位置をおおっているので この輝石は分解熔融し クドカンラン石の結晶と頑火輝石より珪酸にとんだ液Aとを生ずる。このことに関して重要なことは カンラン石が輝石に先立って晶出してその逆はおこらないことと 残液は次第に珪酸に対して過飽和液 (over saturated liquid) を生ずることである。相律のはなしからだんだん脱線してきたがもう少し複雑な3成分系について簡単にふれてみよう。

玄武岩としてもっとも主要な珪酸塩鉱物は 斜長石輝石とカンラン石である。まず斜長石と輝石をふくむ系としてボーウエン (N.L. Bowen 1915年) によるアノーサイト-アルバイト-透輝石系をみてみよう(第16図)。透輝石は分解熔融をおこさないし アノーサイトとアルバイトとはそれぞれ透輝石と2成分共融系に属するのでこの3成分系内では2共融点をむすぶ曲線によって2つの領域すなわち透輝石区域と 斜長石固溶体区域にわけられる。各領域内の曲線は等温線 (isotherms) をあらわしている。

いま $Ab_{50}An_{50}$ の斜長石85%と透輝石15%の組成にあ



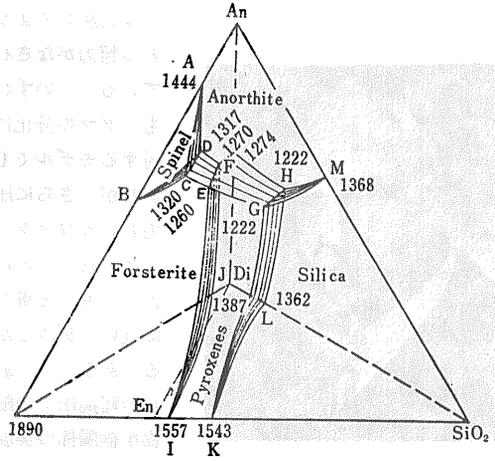
第16図 アノーサイト-アルバイト-透輝石系



第17図 クドカンラン石—アノーサイト—石英系

たる液体Aからの結晶作用を考えてみよう。A点で結晶作用をはじめるとD点の成分の斜長石 ($Ab_{20}An_{80}$) を晶出して 共存する液体の組成はBにむかって変化していく。その間結晶は液と反応して成分を変化し B点にたつたとき結晶の組成はF ($Ab_{34}An_{66}$)となる。このときの温度は1216°Cある。この点で透輝石の晶出がはじまる。温度の低下とともに液はEにむかって変化し E点に達したときに結晶化はおわりその組成はA'の成分 $Ab_{50}An_{50}$ 85% 透輝石15%となる。しかしこれは一度晶出した結晶と液との反応が完全におこなわれた場合で もしそうでなければ 液は究極においてG (1085°C) にたつ透輝石の最後の斜長石 Ab_{100} を晶出して結晶化はおわる。すなわち結晶作用完了の温度は低く 斜長石の成分はしだいに Ab 分にとむ。

クドカンラン石—アノーサイト—石英を考えてみよう。この平衡図では第17図にしめすように5つの領域 クドカンラン石 単斜頑火輝石 アノーサイト スピネル 石英に分かれる。単斜頑火輝石の投影点がクドカンラン石の領域内に入っていることは注目すべきことである。O成分のものから出発しよう。1500°Cでクドカンラン石を晶出しはじめ 液はTに向かって変化する。T (1375°C) で単斜頑火輝石が晶出しはじめる。クドカンラン石と液が反応して単斜頑火輝石が晶出するのである。さらに1260°Cになってアノーサイトを晶出し アノーサイトと単斜頑火輝石の量をましながら晶出はおわる。最後の結晶はクドカンラン石 アノーサイト 単斜頑火輝石からなる。もし初めの組成がPから出発すれば 1222°Cになって鱗珪石を晶出し クドカンラン石は結晶作用の間に消失してしまう。また分別結晶作用がおこなわれれば 平衡がうしなわれ 最後



第18図 クドカンラン石—アノーサイト—透輝石—SiO₂系

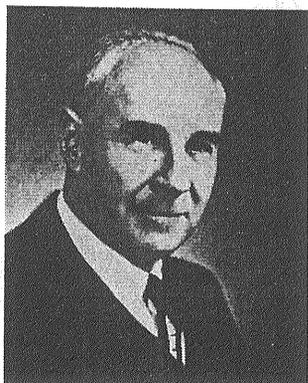
の生成物中にクドカンラン石と珪酸鉱物が共存するようになる。

天然の岩石はもっと複雑な組成である。そこでモデルはより多くの成分系で考えられていくようになる。第18図は クドカンラン石—アノーサイト—透輝石珪酸の4成分系である。クドカンラン石区域内の組成から出発したとすると まずクドカンラン石が晶出し 曲面BCDでスピネルができる。スピネルが液と反応してアノーサイトとクドカンラン石を晶出し CDにそってスピネルは少なくなり Dで完全に消失する。そしてDFに転じて F点でクドカンラン石 アノーサイトのほかに輝石が晶出して結晶作用はおわる。スピネルが消失しきらずにのこっていると CDをはなれてアノーサイトとクドカンラン石を晶出しながら EFにすすみ輝石を晶出するが EFではクドカンラン石と液とが反応して輝石をつくる。反応が不完全であると EFをはなれアノーサイトと輝石を晶出しながら GHに達し珪酸 ここではトリディマイトを晶出して結晶作用をおわる。結局最終の生成物はアノーサイト 輝石 トリディマイト クドカンラン石およびスピネルとなる。

しかしながら天然の輝石の複雑さを考えると必ずしも単なる4成分系では説明できない。特に鉄をふくむ鉱物の共生は重要なものになろう。そこでいろいろなモデルが提唱されている。たとえば

- 透輝石—アルバイト—アノーサイト— $FeSiO_3$
- 透輝石—ネフェリン—クドカンラン石— SiO_2
- ネフェリン—クドカンラン石— Ca_2SiO_4 — SiO_2
- クドカンラン石—ケイカイト—iron oxide— SiO_2

などの4成分系のモデルによって岩石の生成に対するモ

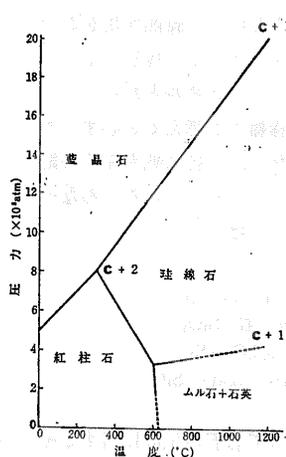


第19図 ボーウェン

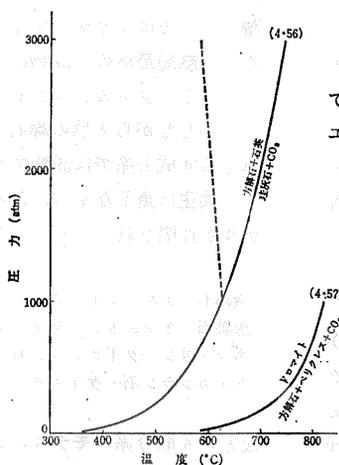
デルを組立てようとの努力がなされている。いずれもマグマの分化に対するモデルでもあるが さらに圧力というファクターを入れることによってもっと現実に近いモデルとなるであろう。近年の超高压下の鉱物平衡関係の実験的研究は マグマの発生の問題に

いろいろなデータを提供しつつあることはみのがすことができない。このような実験岩石学の進歩には なんと いっても ボーウェン (Norman Levi Bowen) の名をあげなければならない。1887年カナダのキングストン(Kingston) に生まれ 1909年クィーンズ大学を卒業して米国にうつり マサチューセッツ工科大学で学位をえた。1912年からカーネギー地球物理学実験所に入り途中クィーンズ大学とシカゴ大学の教授となった12年間をのぞいては この実験所とともに歩んできたといっても過言でない。2成分系からさらに多成分系へと重要な珪酸塩鉱物系の平衡関係をあきらかにし 1922年には反応原理を発表した。これは彼のもっとも輝かしい業績であるといえよう。1956年9月11日ワシントンで69年の生涯をとじるまで 自然界の理解をたすけるために実験に終止した。

11 温度—圧力図表



第20図 Al₂SiO₅系の状態図
3重点はC+2相を含み自由度0 平衡曲線はC+1相を



第21図 4相共存の平衡曲線

温度・圧力による鉱物の平衡関係を考えていくとき この2つの条件を直交座標にとってあらわすことが一般におこなわれている。ある成分系Cが C+2の相をふくんでいるとすれば 相律によって自由度Fは0となる。したがってその平衡は定まった温度と圧力においてのみ成立する。そのため温度—圧力図の上の1つの点であらわされる。C+1の相を含む系は 自由度Fが1となるので図表上では1つの曲線であらわされる。もっとも簡単な例として1成分系の Al₂SiO₅ の状態図を考えてみる。藍晶石 珪線石 紅柱石の3つが共存する点は1つであって これは3重点である。各直線の上ではそれぞれ2相共存である。3成分系では5相の共存は温度—圧力図の上の1点でしめされ 4相共存は平衡曲線のうへでおこる。第21図の珪灰石生成反応の平衡はそのよい例である。一般に3成分系で4相の化学平衡においてこれらの4相の間に

$$A + B = C + D$$

$$A + B + C = D$$

という二つの関係が考えられる。まえの場合には第22図のように組成—共生図表の上に三角形 ABC をつくと D点はその三角形の外にあり CとDは線ABについて反対側に位置する。あとの場合は Dは三角形ABCの内部にある。前者の場合には A B C Dのいずれも 平衡曲線の両側で安定であるが 共生関係はことなり また後者の場合は平衡曲線の一方の側でDは安定であるが 他方では安定でない。ABCは双方で安定であるが共生関係はことなる。

平衡曲線の傾斜は クラジウス—クラペイロン (Clausius-Clapeyron) の方程式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

であたえられる。ΔHとΔSはそれぞれ反応熱と反応のエントロピーであり ΔVは反応による体積変化である。ある温度Tにおける反応の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= \Delta H_T - T\Delta S_T \\ &= \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT) \end{aligned}$$

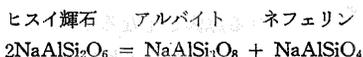
一般にΔCpは常温以上の温度では0とおいてもさしつかえないので 上式は

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$$

となる。 ΔC_p は反応による熱容量の変化である。 圧力 P_1 および P_2 における反応の自由エネルギー ΔG_1 および ΔG_2 は

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP$$

となる。 さていま固相ばかりの反応を考えよう。 ヒスイ輝石の分解する反応は



で ΔH_{298} の値は 6.1kcal ΔS_{298} は 14.7cal/deg·mole で反応による体積の変化は $\Delta V = 33.4\text{cm}^3$ である。 したがって $T^\circ\text{K}$ $P\text{atm}$ における反応の自由エネルギー $\Delta G_{T,P}$ は

$$\Delta G_{T,P} = 6.1 - 14.7 \times 10^{-3}T + 0.81 \times 10^{-3}P (\text{kcal})$$

この式で $\Delta G_{T,P} = 0$ とおけば

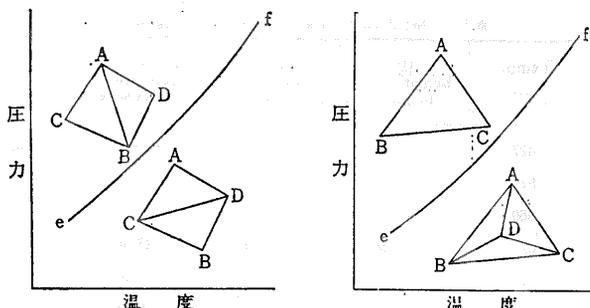
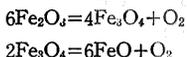
$$P = -7530 + 18.2T$$

をえる。 これが温度と圧力に関する平衡曲線の方程式である。

12 地殻のなかの酸素分圧

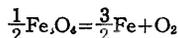
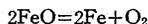
酸素はわれわれの生活には欠くことのできない元素である。 大気中の酸素は量からみるときわめて小さいがその大部分は化合しないで遊離の状態で見られる。 地殻のなかの酸素は 水圏のなかのその9倍 水圏のなかの酸素は気圏のなかの1000倍にもおよんでいる。 このように量的には地殻のなかの酸素が圧倒的に大きいとその大部分が化合しているので その分圧は多くの場合 $10^{-10} \sim 10^{-40}\text{atm}$ というきわめて低い値である。 したがって大気のなかの酸素は 地殻の大部分とは平衡関係にはない。 ごく地表の部分で大気の酸化作用をうけているにすぎない。

地殻のなかに広く分布していて 酸素の分圧をしめすインディケーターとしてもっとも便利なのは鉄の酸化物 赤鉄鉱 Hematite Fe_2O_3 磁鉄鉱 Magnetite Fe_3O_4 ウスタイト Wüstite FeO などである。 これらの鉱物はずぎのような反応によって酸素を遊離する。



(a) $a'A + b'B = c'C + d'D$ (b) $a'A + b'B + c'C = d'D$

第22図 3成分4相系の2つの平衡図
 平衡曲線 ef の両側で組成-共生関係がわかる

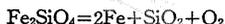
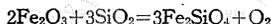


計算や実測によってきめられたこれらの反応の平衡曲線を第1表と第23図にしめす。

図からわかるように酸素の分圧が高いほど赤鉄鉱が安定であり また温度が高くなるにつれて高い酸素分圧がわに平衡曲線はずれる。 酸素分圧の低い状態では 自然鉄が最も安定であるが しかしウスタイトや自然鉄が地殻のなかにみられることは きわめてまれであり このようなことから 地殻のなかでの酸素分圧は $10^{-10} \sim 10^{-40}\text{atm}$ であろうと推定されている。

地殻を構成している鉱物のほとんどは酸素をふくんでいる。 それゆえに実際には酸素の圧力は それほど小さくはない。 Si Al Ti Fe Mn Mg Ca Na K P などのおもな造岩元素のなかで完全に酸素をうしなっているのは鉄だけであり しかもそれはきわめてまれである。 鉄は2価 3価の原子価があり 鉄をふくむ鉱物の安定性は 酸素の圧力によって大いに変化する。

鉄の酸化物や珪酸塩鉱物は 地殻のなかの酸素の圧力に対して緩衝作用をなしている。 テツカンラン石は第24図にみられるように酸素分圧がある定まった範囲内で安定である。



酸素の圧力がたかいとテツカンラン石のなかの Fe が酸化して磁鉄鉱を生じ 低いと自然鉄を生ずる。 そこで岩石の中のテツカンラン石の周辺では 酸素の圧力はその安定な範囲内にとどまろうとする傾向がある。

さて地殻のなかには多少 H_2O が存在する。 そしてそれは1部は水素と酸素に解離しているであろう。 水の

表1 酸化鉄鉱物と平衡する酸素の圧力(logPo₂)

Temp. (°C)	(1) hematite-magnetite	(2) magnetite + silica + fayalite	(3) magnetite-wüstite	(4) magnetite-iron	(5) wüstite-iron
427	-21.19	-28.8	—	-32.28	—
527	-16.74	-23.9	—	-27.60	—
560	-15.55	-22.5	-26.14	-26.14	-26.14
627	-13.28	-20.0	-23.16	—	-23.60
727	-10.51	-17.0	-19.55	—	-20.59
827	-8.25	-14.5	-16.58	—	-18.14
927	-6.36	-12.4	-14.11	—	-16.06
1027	-4.76	-10.7	-12.02	—	-14.35
1127	-3.39	-9.2	-10.23	—	-12.84

2000atm 下での酸素の圧力 (logPo₂) (計算値)

Temp. (°C)	(1) hematite-magnetite	(2) magnetite + silica + fayalite	(3) magnetite-wüstite	(4) magnetite-iron	(5) wüstite-iron
427	-21.58	-29.2	—	-33.21	—
527	-17.11	-24.2	—	-27.95	—
561	-15.86	-22.7	-26.50	-26.50	-26.50
627	-13.62	-20.4	-23.51	—	-23.94
727	-10.84	-17.3	-19.87	—	-20.91
827	-8.55	-14.8	-16.89	—	-18.44
927	-6.65	-12.7	-14.40	—	-16.34
1027	-5.03	-10.9	-12.29	—	-14.61
1127	-3.64	-9.4	-10.48	—	-13.09

ると温度が上昇しても赤鉄鉱の領域内にとどまり このことは天然の岩石中に赤鉄鉱よりも磁鉄鉱が含まれていることが多いことから地殻のなかの酸素の圧力は水の解離による圧力よりも低いと考えられる。堆積物は多かれ少なかれ有機物をふくんでいる。これらが分解すると水素や炭化水素や炭素を生じ 酸素の圧力を減少させる原因ともなる。グラファイトは酸素と反応して C+O₂=CO₂ の平衡が成立つ。任意の温度で CO₂ の分圧 P_{CO₂} の値を指定すれば それに応じて酸素の分圧 Po₂ がきまる。

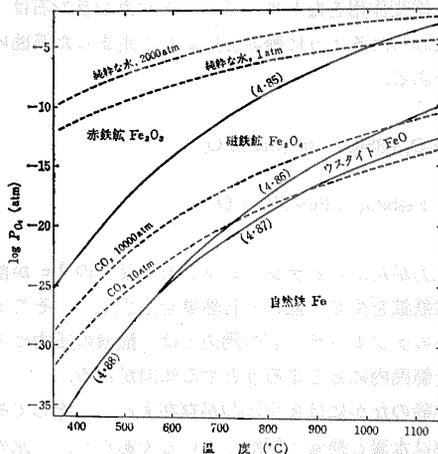
$$\Delta G^{\circ} = -4.575T \log \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

CO₂ の圧力を 10atm 10,000 atm としたときの Po₂ の曲線をも23図にしめしてある。地殻のなかの CO₂ の圧力は大きい場合2つの曲線の間にくる。これからみるとグラファイトが存在すると強い還元作用の場が予想される。このためグラファイトが共生すると 安定な鉄の酸化物は磁鉄鉱となる。また磁鉄鉱を生

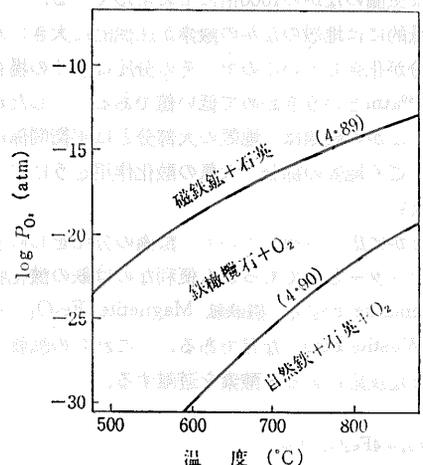
じないで 鉄は2価の状態に還元され珪酸塩鉱物のなかに入る場合もおおい。

じないで 鉄は2価の状態に還元され珪酸塩鉱物のなかに入る場合もおおい。

(筆者は 北海道大学理学部地質学鉱物学教室)



第23図 鉄化合物の安定関係 (酸素分圧と温度との関係図)



第24図 テツカンラン石の安定な領域 酸素分圧によって磁鉄鉱+石英 自然鉄+石英+O₂に分解する