九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6系中の準安定Al-透輝石について

進野 勇
九州大学教養部地学教室

https://doi.org/10.15017/4706226

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学之部. 9 (1), pp.73-84, 1969-03-15. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

$CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$ 系中の準安定 Al-透輝石について

進　野　　勇

On the metastable Al-diopside in the system $CaMgSi_2O_6$—$CaAl_2SiO_6$

By

Isamu SHINNO

(Abstract)

Revised equilibrium diagram of the diopside-rich portion of the system $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$ is presented in Fig. 2. In the three and four phase regions of this diagram, metastable Al-diopsides which are oversaturated with $CaAl_2SiO_6$ crystallize initially from the glass as one phase. This excess $CaAl_2SiO_6$ gradually resolves into melilite, anorthite and olivine. Then the diffraction angles (2θ) of 060 and 600 of Al-diopside regularly change just as presented in Figs. 4 & 5. So the regular changes of the 060 reflections against the time are analyzed kinematically on the bases of equation (1), (4) and (5). The results are that the metastable Al-diopside belonging to the same phase area has the same relaxation time and the common order of reaction and activation energies.

The Mg-Al distribution constants in coexisting Al-diopside and melilite are obtained at 1200-1220°C in assuming both the minerals to be ideal.

(1) $-df/dt=1/\tau\ (f-f_0)+C$

(4) $-df/dt=K\ (f-f_0/F-f_0)^n$

(5) Arrhenius equation

f : $CaAl_2SiO_6$ mol % in metastable Al-diopside at fixed temperature

f_0: $CaAl_2SiO_6$ mol % in equilibrated Al-diopside

τ : relaxation time

F : $CaAl_2SiO_6$ mol % in glass to be used as starting materials

n : order of reaction

K: constant of reaction rate

C: constant

I. はじめに

一般に天然の輝石中の四配位，六配位を一番多く置換しているのはアルミニウムイオンであり，しかもその置換量が生成条件である温度，圧力，化学的環境を著しく反映しているらしいことは古くから言及され，実験的にも多くの研究がある (SEGNIT 1953, 1956; SAKATA 1957; KUSHIRO 1960; NEUFVILLE et al. 1961; CLARK et al. 1961; LEBAS 1962)。

日本鉱物学会昭和43年度年会において講演，　1968年8月1日受理

進野勇：九州大学教養部地学教室

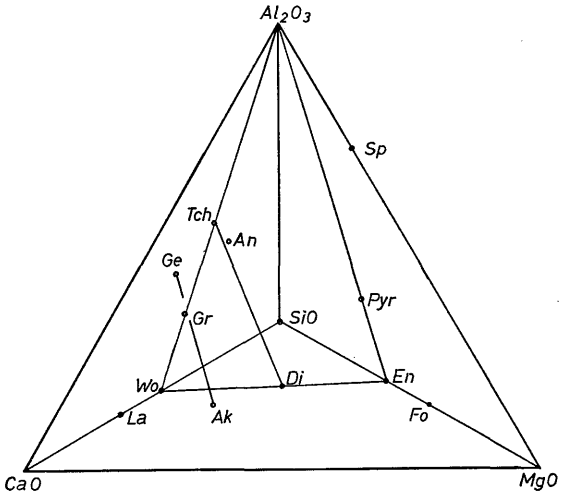

Fig. 1 The position of $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$ system in Al_2O_3-CaO-MgO-SiO_2 tetrahedron. Main rock-forming minerals diopside, olivine, anorthite, and melilite exist in the system. Also the akermanite-gehlenite system is nearly parallel to the system. Sp=spinel, Fo=forsterite, En=enstatite, Pyr=pyrope, Di=diopside, An=anorthite, Tch=Tschermak's molecule, Ge=gehlenite, Gr=grossularite, Ak=akermanite, Wo=wollastonite, La=larnite.

第1図にここで扱う $CaMgSi_2O_6$—$CaAl_2SiO_6$ 系の位置を CaO—Al_2O_3—MgO—SiO_2 の正四面体中に投影して示す。本系には透輝石はもちろん灰長石，黄長石，かんらん石等のおもな造岩鉱物が出現するので，この四面体中での安定領域を明確にすることは重要である。本系はまた Ak-Ge 系と平行的な位置関係にありアルカリ岩中ではこの両系の Al-透輝石と黄長石が Mg, Al を一定の関係で分配しているはずであり，この分配律を実験的に明確にすることはアルカリ岩成因論の一助にもなるであろう。輝石中の Si を特徴的に Al が置換しているのもアルカリ岩中のものにおいてである (Kushiro, 1960)。

しかしこれら四成分系内での合成実験にはむずかしい問題が附随してくることが久城 (1967) によっても指摘されている。すなわち安定領域内の鉱物組合せと全く異なる相が出現したり，あるいはその内の1つの相のみが出現するので安定相を得ることがむずかしいのである。したがって Al を含んでいる状態図は必ずしも安定相の状態を示しているとはかぎらない。Al を含まないものでも今後長期の実験で検討を要する。それは多くの従来の状態図が修正されたことでも明らかである。久城 (1966) はこれらの数例について紹介している。

筆者は $CaMgSi_2O_6$—$CaAl_2SiO_6$ 系の中に，2図に示すように Diss+Mel+An と Di_{76} Tch_{24}+Ak_{60} Ge_{40}+An+Fo の領域に準安定相として過飽和に Al を含む一相の透輝石が存在することを見いだした。この輝石の格子定数を示す面指数，060, 600 の 2θ 値は Tch ($CaAl_2SiO_6$) と固溶している一相の Diss の 2θ 値の変化の延長線上に点示される(第3図の黒丸参照)。Sakata (1957) はこの準安定相に気づかなかったので Tch の固溶限界以上の実験結果は "day long" の実験としてしか認められない。

従来平衡に達する時間の解析は経験的に数回の実験を繰返すことによって決定されたようである。Sakata (1957) の実験あるいは後述するようにここで扱っている系の状態図，Neufville et al. (1961) が最初に完成したものであるが，これらにおいて誤りを侵す危険がある。

したがって本報告では合成実験というものを温度，化学組成，(圧力) の各パラメーターを強制的に変化させ，非平衡なものを安定な相に近づけようとする操作であり，またその過程を物理化学的に追求するものであるというように理解してその扱い方を検討する。具体的には高温で得られたものの急冷生成物であるガラスや常温で安定な酸化物，炭酸塩の混合物をある高温に保って合成して新しい相を得る。この相が準安定であるので時間と温度の関与する活性化過程として扱わねばならないことになる。

II. 実　験　方　法

出発物質としてはガラスを用い急冷法で生成物を得た。ガラスは第1表に示す試薬を所定の割合に配合し自動めのう乳鉢でよく混合して 1600℃ 1時間で融し急冷して 60 メッシュ以下の粉末にした。ガラスの均一性と組成依存性を屈折率の測定から検討した。これらの資料は第2表ならびに前著 (1968) の第2図に与えられている。またこれらの資料は Segnit (1953) の資料と比較検討して試薬の純度，ガラスの均一性，組成が確かめられた。著者 (1968) は第1表の試薬から作った透輝石の格子定数を Clark et al. (1961) のものと比較して試薬の検討を行った。さらに Al-透輝石をガラスから晶出させ Sakata (1957) の実験結果と比較した。第3図に結果を示している。Tch 20 モル%

Table 1. The assay of reagent used in this experiment

Reagent	Assay	Main impurity
SiO_2	99.8*	water soluble substance 0.2%, alkali 0.08%,
$CaCO_3$	99.8	free alkalis 0.01%, magnesium & alkali 0.4%
MgO	99.5**	water soluble substance 0.34%, sulfate 0.03%
Al_2O_3	94.0	loss on ignition 5.0%, Fe_2O_3 0.02%, SiO_2 0.02%

* ignition loss at 1100°c, 6 hours. 0.12%.
** ignition loss at 1100°c, 6 hours. 1.19%.

Table 2. Refractive index and composition of glass used in this experiment

Sample No.	Index	Composition *
Tch 10	1.604	10
Tch 14.3N**	1.604	14.3+SiO_2 2wt%
Tch 16.8N	1.604	16.8+SiO_2 2wt%
Tch 21.6N	1.604	21.6+SiO_2 2wt%
Tch 21.6	1.605	21.6
Tch 25	1.604	25
Tch 26.8N	1.605	26.8+SiO_2 2wt%
Tch 31.3N	1.604	31.3+SiO_2 2wt%
Tch 35	1.603	35
Tch 37.6	1.604	37.6

* $CaAl_2SiO_6$ mol% in diopside.
** contain nonstoichiometrically 2 wt% SiO_2.
N=nonstoichiometric.

以上で不一致なのは実験時間の相違による。

電気炉の構造，試料の位置，温度制御機構はすでに進野（1968）の第1図に与えられているのでここに説明をはぶくが，準安定な Al-透輝石を温度と時間の函数として扱うのに適した温度制御方式をとってある。

III. 実験結果と議論

A. Al-透輝石の安定領域

$CaMgSi_2O_6$—$CaAl_2SiO_6$ 系の状態図は一応 Neufville et al.（1961）によって完成されたが準安定相に気づいていないので誤りがある。第2図に Al-透輝石が安定に存在する領域だけを示す。固溶限界については後述するが透輝石固溶体の固相線の形はまだはっきりしない。Neufville et al.（1961）の状態図の修正された点は Diss+An+Mel+L の領域（準安定領域）の消失と Tch 45 モル% 附近の安定領域におけるかんらん石の出現とである。四相領域では Al-透輝石も黄長石も一定の組成をもつ。Tch 30 モル%以上ではもはや Al は輝石構造に入れなくなり灰長石やかんらん石を作るほかに一定の Al, Mg を分配して黄長石の Ak_{60} Ge_{40} を生成するからである。さらに第3図に示すように Al-透輝石の 060, 600 の 2θ の変化から検討して Tch を完全に固溶するのは Tch 20モル%位までである。これ以上 Tch が入りこむと構造的に無理が生じ黄長石と灰長石を作り三相共存の領域となる。しかし 060, 600 の組成依存率相当量より判断してやや少なく Tch が入るらしい。高圧下ではこの系は完全固溶をする。

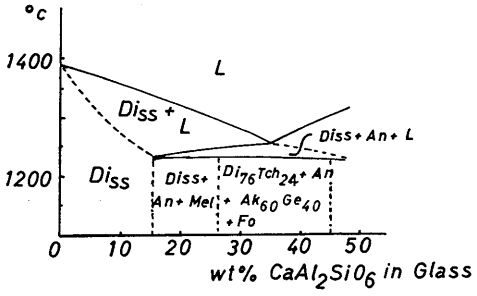

Fig. 2 Revised equilibrium diagram (Neufville et al. 1961) of the diopside-rich portion of the system $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$. Metastable Al-oversaturated diopsides exist in three or four phase regions.

透輝石中の Mg, Si を置換する Al の挙動はこの状態図からもわかるように温度や組成に依存して複雑である。

B. 準安定 Al-透輝石について

1．準安定の意味

ここで準安定 Al-透輝石と呼ぶものに2つある。① 第2図において Diss と Diss+L の領域以外でガラスから初期に晶出する輝石はすべて準安定である。すなわち一相領域ではガラスから瞬間的にガラスの組成そのままの Diss が晶出する。しかし Tch 20モル%

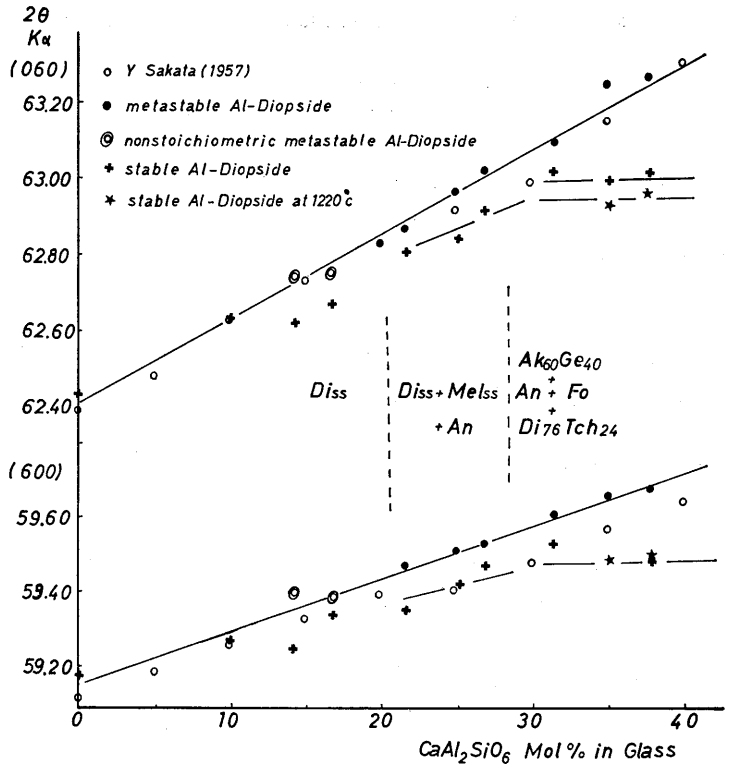

Fig. 3 2θ angles of 060, 600 of metastable and stable Al-diopside against the same content of $CaAl_2SiO_6$ in original glass.

以上のガラスから晶出する輝石は 1000～1220℃ 位約20分でガラスの組成そのままの Al-透輝石である。それは第3図に黒丸で示されるように，060，600が一相領域の Diss のものの延長線上に点示される値をもつことからである。この 2θ 値は時間と共に第4～5図で示されるような変化をたどる。このような事実を考えると，準安定な Al-透輝石とはガラス組成，構造に支配されて一時的に過飽和な Al を含むものをさすことになる。②輝石の組成からはずれて非化学量論的に SiO_2 を過剰に含むものである。第2表の N をつけたガラスから晶出する Al-透輝石がこれに当る。①と同様に第4～5図で示されるように 060，600 の 2θ 値が変化する。Donnay (1965) に従えば Al-透輝石と SiO_2 が "Hybrid Solid Solution" を作ったためと考えられる。2番目のこの非化学量論的輝石は故意に作ったものであって，輝石構造中で Al, Si が再配列する際の活性化エネルギーの大きさを推定するためのものである。

2．Al-透輝石の 060，600 の 2θ 変化

透輝石の Mg, Si を Al で置換しても屈折率にはほとんど影響のないことが第2表からわかる。しかしその影響は格子定数の a, b 軸に著しい。そこで Al-透輝石の 060，600 の変化を時間と温度を変えて追求した。第3図にガラスから最初に晶出した準安定 Al-透輝石の 060，600 の 2θ 値を黒丸と二重丸で示す。十字印と星印は 1200℃，1220℃ における安定相の値である。第4図に Tch 21.6N と Tch 14.3 N の 1100℃，1200℃ における 2θ 値の変化を示す。1100℃ の場合変化がないのは後述するがこの温度では安定相に移るべき活性化エネルギーを得ることができないためであると考えられる。第5図に粒度の相違が 2θ 値の変化の速度に影響するかどうか検討している。Tch 21.6 N では粒度の影響はない。一般に Tch が多くなると結晶化が遅く粒度が影響するので 60 メッシュ以下にそろえて実験に供した。

3．濃度緩和時間の解析

060，600 の時間に対する変化が 4 図のようにある一定の曲線上に乗ることから考えるとそれは透輝石中

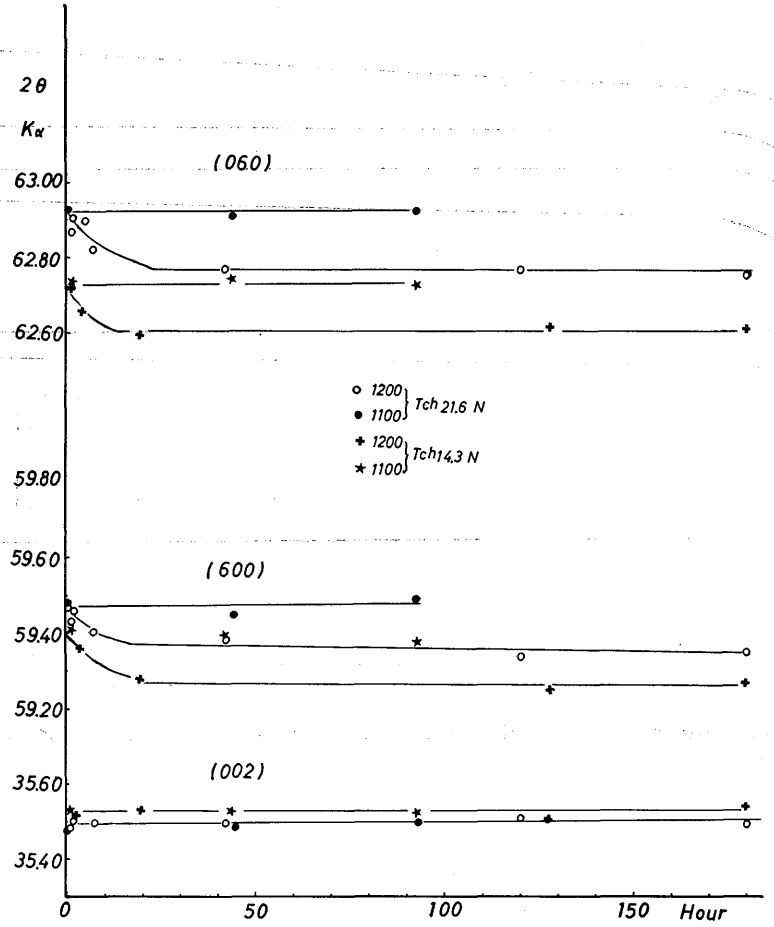

Fig. 4　2θ angles of 060, 600 of metastable diopside against the experimental time.

の Tch の規則的変化によるものと考えられる。すなわち過飽和にある Tch あるいは SiO_2 が時間と共に一定割合で灰長石，黄長石，かんらん石を作るのであろう。そこで 2θ の変動率が 0.46 モル Tch % 対 0.01°(2θ) に当ることを一相領域の Diss から求めて Al 透輝石中の Tch 分子の析出速度を求めた。Tch の析出速度は次式で与えられる。

$$-df/dt=1/\tau\ (f-f_0)+C \qquad (1)$$

f：一定温度，任意の時間における Al-透輝石中の $CaAl_2SiO_6$ のモル%。

f_0：平衡に達した Al-透輝石中の $CaAl_2SiO_6$ のモル%。

τ：緩和時間　　C：定数

(1) を初期条件 t=0 の時 $f_{t=0}$ として解くと

$$e^{(1/\tau+c)t}=f-f_0/f_{t=0}-f_0 \qquad (2)$$

この式の意味は $\tau=1/t(1+c)$ の時の平衡値からのずれ $f-f_0$ が t=0 の平衡値からのずれ $f_{t=0}-f_0$ の 1/e に当ることを示している。この場合Cは小さいから無視して考える。したがって第6図のように $f-f_0$ と df/dt を点示すると直線を得るからその勾配から τ を求めることができる。τ は準安定な Al-透輝石から析出されるべき Tch の量が 1/e の値になるまでの時間を示すから種々の Tch を含む準安定 Al-透輝石の平衡に達する時間の解析に利用できる。第3表に計算例及び緩和時間解析の資料を載せる。第6図にそれらを点示すると次のようなことがわかる。一定温度で同じ安定領域に存在する Al-透輝石は共通の緩和時間をもつ。1200 ℃ における1相領域の非化学量論的準安定 Al-透輝石は42時間の緩和時間をもつ。したがってこれを2.72倍すれば安定相を得る時間になる。同様に3相領域では τ = 20.8 であるから57時間の実験で安定相を得ることができる。四相領域にある Tch35 の場合6図から著しくはみでるので点線で示しているが τ は 333 時間が得られた。このように理論的に緩和時間が

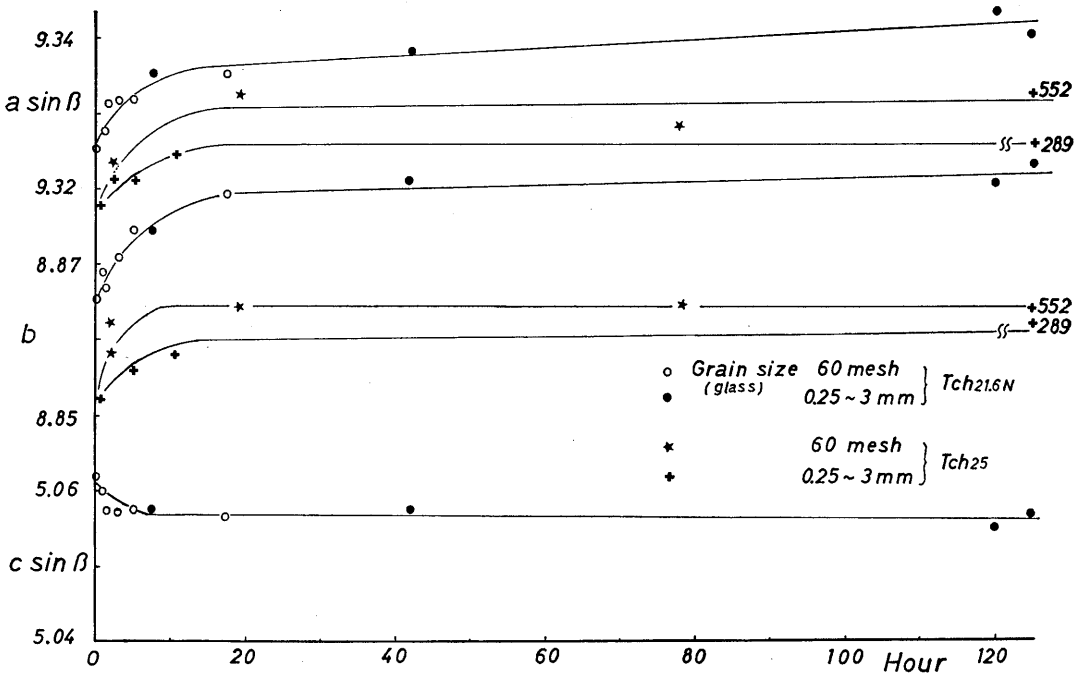

Fig. 5 The dependence of 2θ variation against the grain size (starting materials) and experimental time.

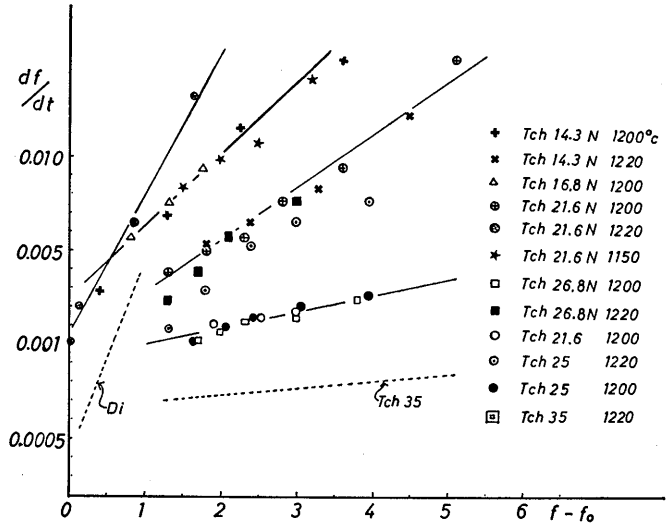

Fig. 6 Relaxation time analyses based on the equation (2). At constant temperature, the metastable Al-diopside belonging to the same phase area has the same relaxation time.

Table 3. The data for the kinetic analyses of metastable Al-diopside

t (min)	060 (2θ)	f (mol %)	$f-f_0$	df/dt	log df/dt	$\log \frac{f-f_0}{A-f_0} 100$
A=Tch 14.3N, 1200°c. K=1.86 10^{-2}, n=0.63						
120	62.69	12.6	3.6	1.53 10^{-2}	−1.82	1.83
240	62.66	11.25	2.25	1.15	−1.94	1.63
360	62.64	10.3	1.3	6.9 10^{-3}	−2.16	1.39
480	62.62	9.4	0.4	3.83	−2.42	0.869
		f_0=9.0				
A=Tch 14.3N, 1220°c. K=2.51 10^{-4}, n=0.9						
120	62.69	12.6	4.5	1.22 10^{-2}	−1.91	1.86
240	62.665	11.4	3.3	8.83 10^{-3}	−2.06	1.73
360	62.643	10.5	2.4	6.50	−2.19	1.59
480	62.63	9.9	1.8	5.33	−2.27	1.47
		f_0=8.1				
A=Tch 16.8N, 1200°c. K=1.26 10^{-3}, n=0.64						
120	62.71	13.5	3.55	1.53 10^{-2}	−1.82	1.71
240	62.67	11.7	1.75	9.58 10^{-3}	−2.02	1.41
360	62.66	11.25	1.30	7.67	−2.12	1.28
480	62.65	10.75	0.80	5.75	−2.24	1.07
		f_0=9.95				
A=Tch 21.6N, 1200°c, K=1.32 10^{-4}, n=1.03						
120	62.88	21.3	5.1	1.53 10^{-2}	−1.82	1.98
240	62.85	19.8	3.6	9.58 10^{-3}	−2.02	1.82
360	62.83	19.0	2.8	7.67	−2.12	1.72
480	62.82	18.5	2.3	5.75	−2.24	1.63
600	62.81	18.0	1.8	5.00	−2.30	1.52
720	61.80	17.5	1.3	3.83	−2.42	1.38
		f_0=16.2				
A=Tch 21.6N, 1150°c. K=2.82 10^{-4}, n=0.90						
120	62.873	20.9	3.15	1.42 10^{-2}	−1.85	1.91
240	62.858	20.2	2.45	1.08	−1.97	1.80
360	62.845	19.7	1.95	1.00	−2.00	1.70
480	62.836	19.2	1.45	8.33 10^{-3}	−2.08	1.58
		f_0=17.75				
A=Tch 21.6N, 1220°c. K=4.57 10^{-4}, n=1.06						
120	62.775	16.5	1.6	1.34 10^{-2}	−1.87	1.38
240	62.755	15.75	0.85	6.5 10^{-3}	−2.19	1.11
360	62.743	15.0	0.1	3.08	−2.51	0.23
480	62.74	14.9	0	1.17	−2.93	−0.7

Table 3. (continued)

t (min)	060 (2θ)	f (mol %)	f—f_0	df/dt	log df/dt	log $\frac{f-f_0}{A-f_0}$ 100
A=Tch 21.6, 1200°c. K=2.69 10^{-4}, n=0.54						
240	62.89	21.6	3.8	3.46 10^{-3}	−2.46	2.0
480	62.874	20.8	3.0	2.88	−2.54	1.9
720	62.86	20.3	2.5	2.50	−2.60	1.82
960	62.846	19.7	1.9	2.29	−2.64	1.70
1200	62.835	19.1	1.3	1.92	−2.72	1.53
		f_0=17.8				
A=Tch 25.0, 1200°c. K=2.04 10^{-5}, n=1.16						
240	62.956	24.7	3.95	3.63 10^{-3}	−2.44	1.97
480	62.940	23.8	3.05	3.09	−2.51	1.86
720	62.926	23.2	2.45	2.50	−2.60	1.76
960	62.916	22.8	2.05	1.92	−2.72	1.68
1200	62.908	22.4	1.65	1.17	−2.93	1.65
		f_0=20.75				
A=Tch 25, 1220°c. K=9.34 10^{-5}, n=1.04						
120	62.938	23.75	3.95	7.67 10^{-3}	−2.12	1.88
240	62.917	22.8	3.0	6.5	−2.19	1.76
360	62.902	22.2	2.4	5.33	−2.27	1.66
480	62.89	21.6	1.8	3.83	−2.42	1.54
		f_0=19.8				
A=Tch 26.8N, 1200°c. K=1.51 10^{-5}, n=1.18						
240	63.003	26.8	3.80	3.46 10^{-3}	−2.46	2.0
480	62.987	26.0	3.0	2.50	−2.60	1.9
720	62.975	25.3	2.3	2.29	−2.64	1.78
960	62.966	25.0	2.0	1.71	−2.77	1.72
1200	62.957	24.7	1.7	1.17	−2.93	1.65
		f_0=23.0				
A=Tch 26.8N, 1220°c. K=3.63 10^{-5}, n=1.25						
120	62.985	25.9	3.0	7.67 10^{-3}	−2.11	1.89
240	62.967	25.0	2.1	5.75	−2.24	1.73
360	62.955	24.6	1.7	3.83	−2.42	1.64
480	62.946	24.2	1.3	2.33	−2.63	1.52
		f_0=22.9				
A=Tch 35, 1220°c. K=4.78 10^{-5}, n=1.0						
10(hour)	63.178	34.7	11.7	1.63 10^{-3}	−2.79	1.99
20	63.16	33.8	10.8	1.50	−2.82	1.95
30	63.144	33.2	10.2	1.42	−2.85	1.93
40	63.127	32.4	9.4	1.31	−2.88	1.89
		f_0=23.0				

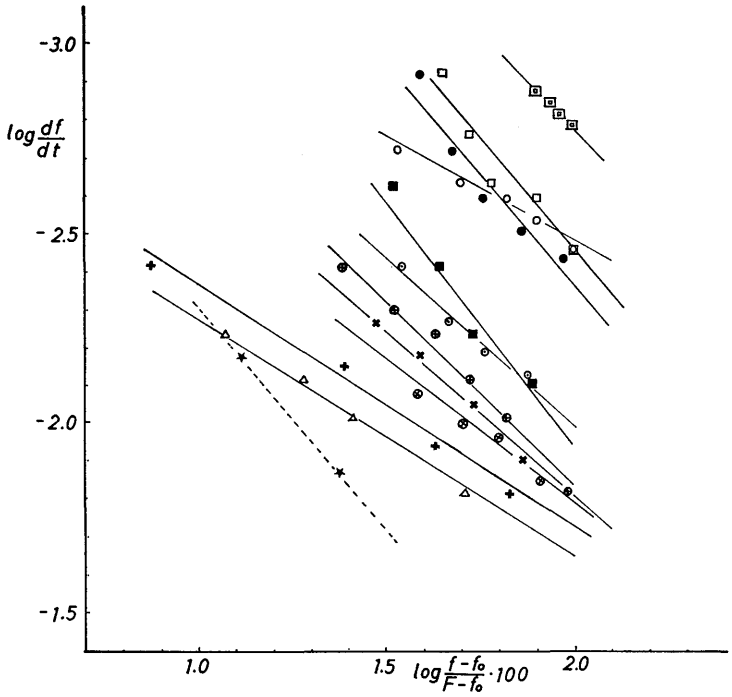

Fig. 7　Kinetic analyses based on the equation (4). Nonstichiometric metastable Al-diopside may have resolved the melilite by 0.6 order reaction. The other metastable Al-diopside may have resolved the melilite, anorthite and olivine by 1st order reaction. Symbols refer to Fig. 6.

求まれば経験的に安定相を得るやり方に附随する危険をなくすることができるであろう。著者（1968）はこの方法をシリカを過剰に含む透輝石混成固溶体にも適用している。なお 1100℃ では変化量がないので解析できない。このような場合他の方法と結びつけて検討しなくてはならないだろう。

4．反応速度論的考察

緩和時間解析と同様に 2θ の変化を Tch の濃度変化に換算してその反応速度を考察する。この場合過剰に含まれる Tch が時間と共に反応して灰長石，黄長石等を作ると考える。今三相領域の場合であると次のような反応が考えられる。

$$CaMgSi_2O_6\,(f_t+f_0)\;CaAl_2SiO_6 \longrightarrow f'_t\;Ca_2\;(MgAl)(SiAl)_2O_7+f_t''\;CaAl_2Si_2O_8 \qquad (3)$$

準安定 Al-透輝石の過剰 Tch 量 f_t が析出される反応速度式は次のように示される。

$$-df/dt=K(f-f_0/F-f_0)^n \qquad (4)$$

K：反応速度定数　　n：反応次数

F：ガラスから晶出した最初の準安定輝石中の $CaAl_2SiO_6$ モル%（ガラスの組成）。

f_0：平衡に達した Al-透輝石中の $CaAl_2SiO_6$ モル%。

両辺を対数に取って第7図に点示すると直線を得る。これより非化学量論的準安定透輝石の Tch 析出反応は0.6次の反応であることがわかる。他の3～4相領域の準安定 Al-透輝石は1次の反応でかんらん石，黄長石，灰長石を析出することがわかる。

一方反応速度定数には次の関係がある。

$$K=A\ \exp-E/RT \qquad (5)$$

E：活性化エネルギー　　A：頻度因子

R：ガス定数　　T：絶対温度

第7図より直線とたて軸の交点より K が求まるのでその対数と元のガラスの組成を点示すると8図を得る。この図より一定温度では反応速度定数とガラスの組成との間に一次の関係があるらしいことがわかる（特に3相領域で）。次にこのような一定の関係があるのでデータは少ないが(5)式に基づいてアレニュウス点示をすると9図を得る。この直線の勾配は一定で22 Kcal/mol という活性化エネルギーを得る。したがって反応速度定数とガラスの組成が1次の関係にあるということは頻度因子とガラスの組成が1次の関係にあるといっても良い。頻度因子の解釈については気体の

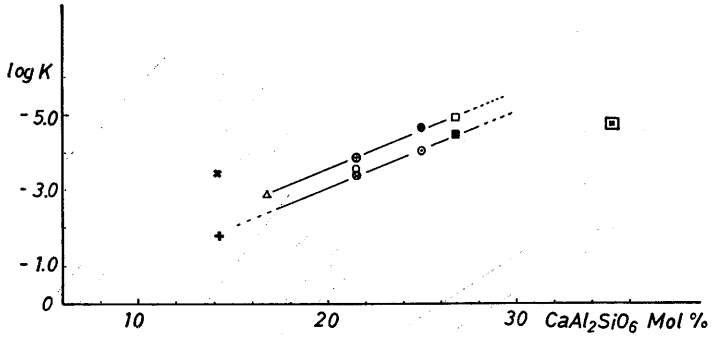

Fig. 8 The logarithm of constant of reaction velocity against the content of $CaAl_2SiO_6$ in original glass. Symboles refer to Fig. 6.

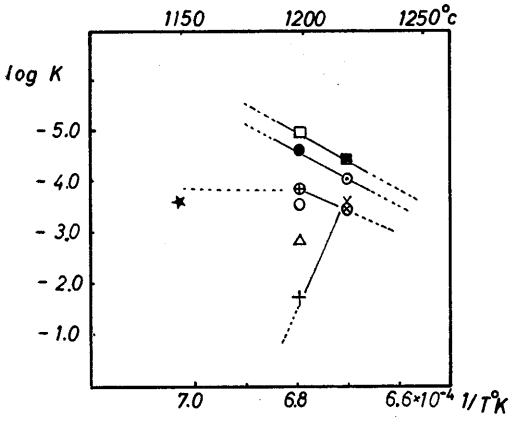

Fig. 9 Arrhenius plot based on the data from Fig. 7 and Fig. 8. Activation energies 22Kcal/mol by which the oversatrated metastable Al-diopsides change to stable phase assemblage are obtained. Symboles refer to Fig. 6.

場合衝突する分子の数を示すと言われる。この事から考えて準安定輝石中の Tch 分子数が頻度因子と結びつき一応(5)式の現象論的把握ができる。水溶液内あるいは気体の反応速度論をこの固相反応に適用するには問題もある。1150℃の場合は上述の考察に合っていない。一般にアレニュウスの関係式が成立するのは限られた温度範囲である。ここでは 1200～1220℃ でこの関係が成立するものと考えられる。活性化エネルギーの意味は準安定 Al-透輝石中で，あるエネルギー水準にある過剰の Tch 分子が一定の確率（速度）で 22 Kcal/mol のエネルギーの山を越えてよりエネルギーの低い水準に移り黄長石，灰長石を作って安定な鉱物集合体になることである。

C. 共存する Al-透輝石と黄長石系の Mg, Al の分配

第2図の状態図によれば2つの領域で Al-透輝石と黄長石が共存している。この両鉱物はその四配位，六配位に Al, Mg をもち次式のような交換反応を行っている。

$$CaMgSi_2O_6 + Ca_2Al_2SiO_7 = CaAl_2SiO_6 + Ca_2MgSi_2O_7 \qquad (6)$$

したがって分配定数（平衡定数）は次式になる。

$$K(t) = \frac{\gamma_{AK}\ X_{AK}}{\gamma_{Ge}\ X_{Ge}} \cdot \frac{\gamma_{Tch}\ X_{Tch}}{\gamma_{Di}\ X_{Di}} = \exp\ -\Delta G^\circ/RT \qquad (7)$$

Xはおのおの添字の鉱物組成のモル%。γ はおのおの添字に当る鉱物の活動度係数。

輝石中の Tch 分子のモル%は第3図の 060 の変化から求められる。黄長石については NEUVONEN (1952) の実験結果を基にして次式から組成を知ることができる。

$$Ge\ モル\% = 3.57\ (2.875 - d_{211}) \cdot 10^3 \qquad (8)$$

すなわち合成された試料のX線回折を行うと黄長石の最強線 (211) が現われるのでその面間隔から黄長石中のゲーレナイトのモル%が求められる。理想的交換反応が起るとするなら 1200℃ の分配定数は 0.52±0.03 となる。ただし Tch 25 の 1200℃ での値は著しくかけ離れているので除外してある。1220℃ でもほぼ同一の値である。NEUFVILLE et al. (1961) の値と比較すると大きくかけ離れているがこれは彼らが平衡な相を扱っていないからである（第10図）。

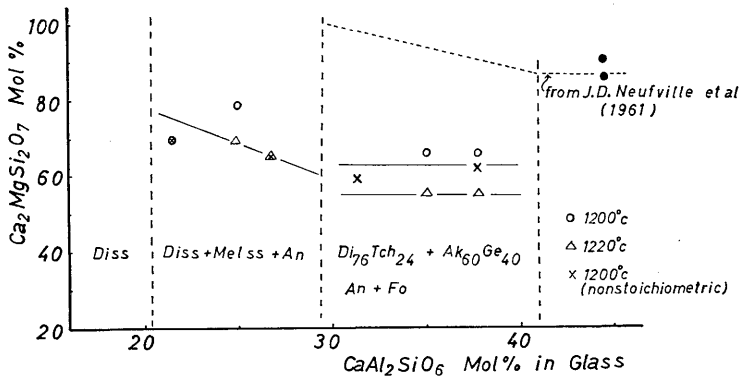

Fig. 10 The Mg-Al distribution in coexisting Al-diopside and melilite. If both the minerals are ideal solid solution, the distribution constant based on equation (7) are 0.53 at 1200-1220°c.

ま　と　め

$CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$ 系で Al-透輝石の安定に存在する領域を第2図に与えた。この中の3相領域，4相領域に $CaAl_2SiO_6$ を過飽和に含む準安定 Al-透輝石が初期に1相として現われる。この準安定相は第4～5図で示されるように過飽和にある $CaAl_2SiO_6$ をかんらん石，灰長石，黄長石として析出するので輝石の 060, 600 の 2θ 値が著しく変動する。この変動を(1)式で解析した。その結果一定温度において同じ安定領域内に達すべき準安定 Al-透輝石は同一緩和時間で安定相に近づくことがわかった。同様に060の 2θ 値の変動を濃度の変数に換算して(4)式によって反応速度を検討した。その結果1相領域の非化学量論的 Al-透輝石は0.6次の反応でその他の反応は1次反応であることがわかった。さらに反応速度定数は一定温度でガラスの組成と一次の関係を示していることがわかった（第8図)。(5)式に基いてアレニュウス点示から活性化エネルギー22Kcal/mol を得た。これらの結果を総合的に解釈すると，準安定 Al-透輝石は0.6次あるいは1次の反応で22Kcal/mol のエネルギー障壁を越えて過飽和にあるシリカや $CaAl_2SiO_6$ を黄長石，灰長石，かんらん石として析出し安定な鉱物組合せとなるものと考えられる。従来準安定相に気づかず実験が行なわれていたが以上のような緩和時間解析あるいは反応速度論的考察を行えば安定相の決定において誤りを少なくさせることができるだろう。

Al-透輝石と黄長石の Mg, Al の分配定数は両鉱物とも理想的固溶体として 1200～1220℃ で 0.53 である。

謝辞

本研究の大半は九州大学大学院理学研究科在学中に行なわれた。終始有益なご助言を与えられ，いろいろとお世話いただいた種子田定勝先生に厚くお礼申し上げます。また白水晴雄教授，桃井斉助教授，島田允堯氏には有益なご討論と合成物の検討に赤外吸収スペクトルの測定をお許しいただいた。深く感謝する次第である。

引　用　文　献

Clark, P. (1961): Phase relations in the system $CaMgSi_2O_6$-$CaAl_2SiO_6$-SiO_2 at low and high pressure. *Carnegie Inst., Year Book*, **61**, 59-61.

Donnay, G. (1965): Hybrid solid solution. *Acta Cryst.*, **19**, 283-284.

Kushiro, I. (1960): Si-Al relation in clinopyroxenes from igneous rocks. *Amer. Jour. Sci.*, **258**, 548-554.

久城　育夫 (1966)：改訂されたケイ酸塩の相平衡—主として Bowen の古典的実験について—. 科学, **36**, (11), 625-627.

———— (1967)：輝石合成の諸問題. 鉱物雑, **8**, (3), 129-143.

Lebas, M. J. (1962): The role of aluminium in igneous clinopyroxenes with relation to their parentage. *Amer. Jour. Sci.*, **260**, 267-288.

Neuvonen, K. J. (1952): Thermochemical investigation of the akermanite-gehlenite series.

Bull. Comm. Geol. Finlande, **26**, (158), 1-28.

NEUFVILLE, J. D. & SCHAIRER, J. F. (1961): The join diopside-Ca Tschermak' s molecule at atomospheric pressure. *Carnegie Inst., Year Book*, **61**, 56-59.

SAKATA, Y. (1957): Unit cell dimensions of synthetic aluminian diopsides. *Jap. Jour. Geol. Geogra.*, **28**, 161-168.

SEGNIT, E. R. (1953): Some data on synthetic aluminous and other pyroxenes. *Min. Mag.*, **30**, 218-226.

——— (1956): The section $CaSiO_3$-$MgSiO_3$-Al_2O_3. *Min. Mag.*, **33**, 255-265.

進野　勇 (1968): (Ca Mg) SiO_3～SiO_2 系中の透輝石 "*Hybrid Solid Solution*" について. 九大教養地研報, **15**, 7-17.