SAIT-H 68-1238

黄玉〔$Al_2SiO_4F_x(OH)_{2-x}$〕の安定領域[*1]

斎　藤　　肇[*2]・潮　　真　澄[*3]
(*2：名古屋大学工学部　*3：北海道大学工学部)

46. Stability Region of Topaz〔$Al_2SiO_4F_x(OH)_{2-x}$〕

By
Hajime SAITO*) and Masumi USHIO**)
*) : Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan.
**) : Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, Japan.

This research was carried on as a part of the study on the synthesis of topaz〔$Al_2SiO_4F_x(OH)_{2-x}$〕. Mixtures of SiO_2 and Al_2O_3 gels and AlF_3 specimens corresponding to compositions $Al_2SiO_4F_x(OH)_{2-x}$, where x=0.0, 1.0, 1.5 and 2.0 were treated at temperature ranging from 300° to 2200°C at pressures ranging from the atmospheric pressure to 70 kb using squeezer and girdle type high pressure apparatus. The heat treatment temperature was measured by a platinum-rhodium thermocouple inserted in the specimen chamber or was estimated from the relations between the temperature and heating power imput at several pressures. Minerals in the treated specimens were identified by the X-ray diffraction method, the infrared spectroscopy and the microscopic observations.

No topaz was found in the heat-pressure treated products of the mixture of x=0.0. Under 700°C, pyrophyllite, corundum, and α-quartz etc. were formed as the crystalline phases at arbitary pressure. Kyanite was stable at pressure over about 30 kb at 1000°C and

*1：「黄玉の研究」(第1報)

FEB 8 1971

above 35 kb at 1500°C. Under these conditions, sillimanite, mullite and silica were obtained. Above 1900°C at 40 kb, liquid and vapor phases were found.

In the specimen of $x=1.0$, topaz was stable at pressures above 10 kb at 1000°C and above 30 kb at 1600°C. Under these pressures at the respective temperatures, mixture of mullite and silica was obtained as the stable crystalline phases. It seems that topaz melts incongruently to corundum, liquid and vapor at temperatures from 1700°C to 1900°C at 40 kb. Liquid and vapor phases were found above 1900°C at same pressure.

In the specimen of $x=2.0$, it was obtained nearly similar result in comparison with a case of $x=1.0$, but a stability region of topaz was expanded wider.

Maximum size observed of synthesized topaz was about 0.2 mm long. The color of topaz was slightly transparent. [Reseived April 16, 1968]

1. 緒　　言

黄玉（topaz）はネソ珪酸塩鉱物に属し，その組成式は $Al_2SiO_4[F_x(OH)_{2-x}]$ で，X線研究の結果によれば斜方晶系に属し，空間群は P_{bnm} である．SiO_4 群は互に独立し，アルミニウム原子は4個の酸素原子と2個の（F, OH）群と結び，各酸素原子は1個の珪素と2個のアルミニウム原子と結合し，（F, OH）群は2個のアルミニウム原子の中間に位し，単位格子中に4分子を含む．天然には接触帯およびペグマタイト中に錫石，蛍石，電気石，緑柱石などを伴って産出する．本邦ではペグマタイトに産する岐阜県苗木地方と同恵比寿鉱山が有名である．

SiO_2-H_2O 系については Kennedy[1),2),3)], Tuttle と England[4)] らによって研究され，前者は無定形シリカ，シリカガラスおよび石英などの水への溶解度を 600°C, 1 750 bar の条件下で研究し，その後より高圧下で再検討した[2),3)]．後者は同系の平衡関係を 2 000°C, 2 000 kg/cm² の条件下で研究した．Al_2O_3-H_2O 系については Kennedy[5)] は約 400°C, 2000 bar の条件下で，ギブサイト（gibbsite, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$），ダイアスポア（diaspore, $Al_2O_3 \cdot H_2O$）およびコランダム（α-Al_2O_3）などの安定領域を報告した．彼とは別に数年前，同系の安定領域を Torkar と Worel[6)] が報告した．その後 Kennedy[7)] は 600°C, 40,000 bar の条件下で同系について再検討した．Al_2O_3-SiO_2 系については Clark[8)] は 1 200°C, 40 kb の条件下で珪線石（sillimanite）-藍晶石（kyanite）の平衡関係を報告した．Bell[9)], Khitarov ら[10)]は別々に珪線石-藍晶石-紅柱石（andalusite）の3重点を研究し，後者は合わせてムル石（mullite）の安定領域を報告した．Al_2O_3-SiO_2-H_2O 系に関しては，Roy と Osborn[11)] は 600°C, 2 kb まで，Kennedy は 800°C, 50 kb までの条件下で，P-T 曲線を研究した．AlF_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 系についてはいまだ研究されていないようである．

本研究は高圧下における AlF_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 系鉱物の研究の一環として，同系の主要鉱物の一つである黄玉（topaz）の高圧合成と，高温高圧下でのその安定領域についての実験結果を報告する．

なお天然産黄玉については幾多の研究がなされているが，合成的研究は余りなされていないようである．Coes[13)] は弗化物を含む出発原料を用いて 900°C, 20 kb の条件下で黄玉を合成しているが，詳細なことは明らかではない．

2. 出 発 原 料

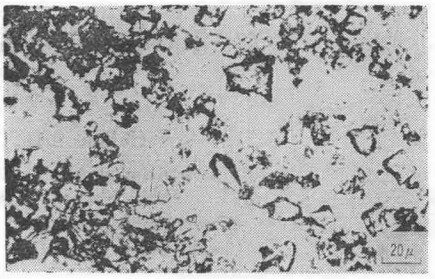
出発原料として用いたものは次の通りである．

i) アルミニウム源　市販特級試薬硝酸アルミニウムを水に溶解したのち，アンモニア水で沈澱を作り，濾過洗滌してえられたゲルを 110°C で乾燥したもの．水分は 46.2% であった．

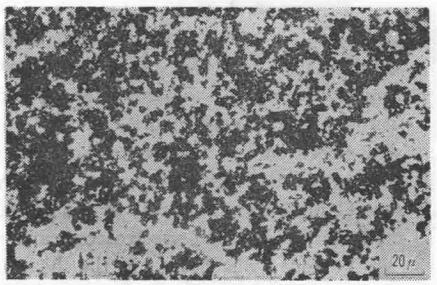
ii) 珪素源　市販特級試薬四塩化珪素を加水分解してえられたゲルを 110°C で乾燥したもの．水分は 6.6 % であった．

iii) 弗素源　市販特級試薬弗化アルミニウムを用いて，アルミニウムの不足分を i) によって補った．

X線回折の結果，i) と ii) のゲルは共に回折線を示さず，無定形であった．その顕微鏡観察結果を 図-1 に



(a) silica gel



(b) alumina gel

Fig. 1. Microscopic photographs of starting materials.

示す．倍率は 100 倍である．これら出発原料をあらかじめ黄玉組成，$Al_2SiO_4[F_x(OH)_{2-x}]$，すなわち $x=0.0$，1.0，1.5 および 2.0 になるように精秤調合した．以下各々の調合試料を $F_{0.0}$，$F_{1.0}$，$F_{1.5}$ および $F_{2.0}$ と略す．

3. 実 験 装 置

スクイザー型とガードル型高圧装置を用いた．前者は 50 kb，1 000°C まで，後者は 80 kb，2 500°C までの条件下で合成を行った．両者の圧力補正および圧力分布，温度分布などについては既報[14),15)]に従った．圧力補正と圧力分布には Bi，Tl および Ba の相転移を利用し，温度測定には前者はクロメル-アルメル熱電対を用い，後者は白金-白金・13% ロジウムおよび白金・5% ロジウム-白金・20% ロジウム熱電対を用いて，直接試料内に挿入した．

熱電対の圧力補正は一応 Hanneman と Strong[16)]，および Peter と Ryan[17)] の結果に従って行った．スクイザー型高圧装置を用いた場合はステンレス鋼製リング（内径 6.0φ×外径 13.0φ×厚さ 0.3±0.01 mm）に充填した調合試料を合成後，全部を用いて，ガードル型高圧装置の場合は中心部分約 1 mm ぐらいの厚さの円盤を合成試料として採取し，X線回折法，顕微鏡観察，赤外線分光分析法などによって鉱物の同定を行った．圧力と温度誤差は，前者は ±1 kb，±6°C，後者は場合によって異なるが最低 ±1 kb，±10°C はありそうである．またガードル型高圧装置では約 15 kb 以下では，圧力が余り正確ではない．

なお，調合試料をスクイザー型高圧装置の場合は約 50 mg，ガードル型高圧装置の場合は約 120 mg 用いた．調合試料のいずれの場合も水分は約 18～20 wt% 程度で，別に約 8 μl の水を前者に，約 19 μl を後者に添加した．

両装置とも，試料に大過剰の水分が存在するために，一種の水熱合成と考えてよいであろう．試料の充填密度はいずれの装置の場合も約 1.7$_5$ g/cm^3 であった．ガードル型高圧装置での高圧室内の配置は後述する．なお，両装置での実験では，スクイザー型ではリングを使用し，かつ大過剰の水の存在下の実験であるので，双方共に静水圧試料に作用しているものと考えられる．

4. 実 験 結 果

4.1 スクイザー型高圧装置を用いた場合

4.1.1 平衡時間の決定　黄玉（topaz）の合成に際して，まず平衡時間を知ることはきわめて重要なことである．これを知るためには物性と生成鉱物の時間的変化などで調べることが可能である．ここでは後者の方法を用いて平衡時間を定めた．実験に用いたのは $F_{2.0}$ 試料で，一定圧力（20 kb）下で温度と合成時間を変化させた．高圧合成後，X線回折法および顕微鏡観察によって生成鉱物を同定した．その結果を 図-2 に示す．

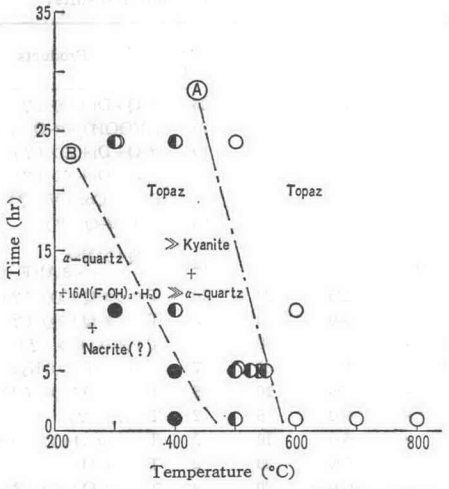


Fig. 2. Determination of an equilibrium time at 20 kb ($F_{2.0}$ sample).

図-2 から明らかなように，合成温度が 600°C 以上では保持時間が 1 時間以上ですでに黄玉（topaz）が唯一の結晶相であった．500°C でも約 15 時間以上，高圧処理すれば黄玉のみ得られるようであった．500°C，1 時間，400°C，約 8 時間処理以下では，すなわち B 線以下では黄玉は生成せず，α-石英，ナクライト（nacrite，$Al_2Si_2O_5(OH)_4$），16 $Al(F,OH)_3·H_2O$ などが生成した．

A 線と B 線との間では，黄玉が主生成鉱物で，α-石英および藍晶石（kyanite）が極くわずかに共生した．これらは高圧室内の温度分布か，あるいはその条件下では準安定相として生成したのであろう．この領域も一応黄玉生成領域と考えれば 400°C，約 8 時間，500°C，1 時間以上処理すれば，大体平衡に達しているものと思われる．実際の合成時にはこれらの処理時間より数倍の時間中，試料を高温高圧下で保持した．

弗素を含有する試料を高圧処理すると黄玉が生成しやすい傾向があるために $F_{1.5}$，$F_{1.0}$ および $F_{0.0}$ 試料の場合は，すなわち弗素含有量が少なくなるに従って，$F_{2.0}$ 試料の平衡時間よりも長時間保持が必要であろう．

4.1.2 高温高圧合成の結果　$F_{0.0}$，$F_{1.0}$，$F_{1.5}$ および $F_{2.0}$ 試料を高圧合成した結果を 表-1 に示す．

4.1.3 X線回折結果　島津自記X線回折装置を用いた．生成鉱物の同定には ASTM カードを利用した．特に黄玉（topaz）については標準用として岐阜県苗木産原石を粉末にしたものおよびブラジル産宝石のX線回折を行い，えられたX線回折図を参考にした．X線回折結果の一例を 図-3 に示す．

図-3 (a) は岐阜県苗木産黄玉原石の X 線回折図を示したものである．黄玉は斜方晶系であるので，その特徴線は d=4.11 Å (hkl=110)，3.69 (111)，3.19 (120)，

Table 1. Experimental results.

Exp. (No.)	Sample	Temperature (±6°C)	Pressure (±1 kb)	Time (hr)	Products
104	$F_{0.0}$	400	20	26	α-Q+Di+⟩⟩⟩ (?)
101	〃	500	20	25	Al(OOH)+α-Q+⟩⟩⟩ (?)
102	〃	500	30	25	α-Q+Di+⟩⟩⟩ (?)
103	〃	550	30	24	α-Q+Di+⟩⟩⟩ (?)
108	〃	600	30	10	Pyro+Cor+V (?)
105	〃	800	20	23	Sill+α-Q (?)
245	$F_{1.0}$	300	10	12	α-Q+⟩⟩Nac +⟩⟩3 Al(F, OH)$_3$·H_2O
233	〃	425	20	10	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
203	〃	500	20	3	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
208	〃	500	30	3	T+⟩α-Q+⟩⟩ (?)
217*)	〃	500	40	7	α-Q+⟩⟩T+⟩⟩⟩Kya+⟩⟩⟩⟩ (?)
235	〃	550	10	5	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
243	〃	600	5	2	T+⟩⟩⟩ (?)
241	〃	600	10	2	T+⟩⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩⟩ (?)
236	〃	600	20	2	T+⟩⟩α-Q
209	〃	600	30	3	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
215	〃	600	35	7	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
216*)	〃	600	40	7	α-Q+⟩⟩T+⟩⟩⟩Dixelite
206*)	〃	650	25	3	T+α-Q+⟩ (?)
240	〃	700	10	2	T+⟩⟩⟩ (?)
212*)	〃	700	20	5	α-Q+⟩⟩T+⟩⟩⟩ (?)
213*)	〃	700	30	4	α-Q+⟩T+⟩⟩Coesite (?)
207	〃	700	32	5	T+⟩⟩ (?)
204	〃	750	25	2	α-Q+⟩T+⟩⟩ (?)
205	〃	800	20	1	T+⟩⟩⟩α-Q(?)+⟩⟩⟩⟩ (?)
218	〃	915	20	2	T+⟩⟩⟩ (?)
310	$F_{1.5}$	400	10	12	T+⟩⟩⟩ (?)
311	〃	400	20	10	T+⟩⟩⟩ (?)
308	〃	500	12	10	T+⟩⟩⟩ (?)
301*)	〃	500	20	3	α-Q+⟩⟩T+⟩⟩⟩ (?)
305*)	〃	500	30	3	α-Q+⟩⟩T+⟩⟩⟩ (?)
302	〃	600	20	2	T+⟩⟩α-Q
309	〃	700	10	1	T+⟩⟩⟩ (?)
304	〃	700	20	2	T+⟩⟩⟩ (?)
307	〃	700	20	10	T+⟩⟩⟩ (?)
306*)	〃	700	30	10	α-Q+⟩⟩T+⟩⟩⟩ (?)
315	〃	750	20	5	T+⟩⟩⟩ (?)
319	〃	815	10	2	T+⟩⟩⟩ (?)
409	$F_{2.0}$	350	10	24	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
403	〃	400	20	20	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩Kya
433	〃	500	8	3	T+⟩⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩⟩ (?)
410	〃	500	10	10	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩Kya
407	〃	500	20	5	T+⟩⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩⟩ (?)
410	〃	500	30	5	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
412	〃	500	40	5	T+⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩ (?)
432	〃	550	20	3	T+⟩⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩⟩ (?)
416	〃	570	20	5	T+⟩⟩⟩α-Q
478	〃	600	5	2	T+⟩⟩⟩⟩ (?)
475	〃	600	10	2	T+⟩⟩⟩⟩ (?)
418	〃	600	20	2	T+⟩⟩⟩⟩ (?)
476	〃	700	5	1	T+⟩⟩⟩⟩ (?)
425	〃	700	20	1	T+⟩⟩⟩⟩ (?)
471	〃	700	30	1	T+⟩⟩⟩α-Q+⟩⟩⟩⟩⟩ (?)
429	〃	750	20	1	T+⟩⟩⟩⟩ (?)
453	〃	800	10	1	T+⟩⟩⟩⟩ α-Q
435	〃	800	20	1	T+⟩⟩⟩⟩ (?)

α-Q : α-quartz Cor : corundum Nac : nacrite
Pyro : pyrophyllite V : vapor T : topaz
Di : diaspore Sill : sillimanite Kya : kyanite
? : unknown mineral *) : pressure doubtful

3.04(022), 2.99(121), 2.94(112, 最強線), 2.36(023), 2.11(123), 1.67(232), 1.62(143) などで示される．強度の大きい回折線が $2\theta=20\sim40°$ の間に集っている．(b) は $F_{0.0}$ 試料 (No. 101) のもので，$d=6.11$ Å (hkl=020), 3.16(021), 2.35(041), 1.860(150) などの回折線が認められることから，α-$Al_2O(OH)_2$(boehmite) が生成していることがわかった．残りの割合に強度が大きい回折線 $d=4.26$ Å(hkl=100), 3.343 (101, 最強線), 1.817(112) などが存在することからα-石英と考えられる．ほかにも未知の回折線が存在した．しかしこれらはいずれも強度が小さいために同定困難であった．(c), (d) はいずれも $F_{1.0}$ 試料 (No. 240, 235) のX線回折図である．前者は大部分黄玉の回折線を示した．ごくわずかではあるがそれに合致しない回折線も認められた．

これらは (b) と同様，同定が不可能であった．後者は大部分黄玉の回折線と一致した．また $d=3.34$ Å の回折線が割合に強く認められることから，α-石英と考えられる．そうすると $F_{1.0}$ 試料の組成式から考えれば，α-石英に対応して，アルミニウム分が他の鉱物として存在してもよいはずであるが，回折線が弱いために認められなかったのであろう．(e) は $F_{1.5}$ 試料 (No. 308) のもので，(c) と同様に大部分が黄玉の回折線であった．(f), (g) は $F_{2.0}$ 試料 (No. 409, 475) のX線回折図である．前者は黄玉の回折線が主として認められ，わずかにα-石英の回折線も存在していた．後者は大部分が黄玉のものであった．

4.1.4 顕微鏡観察 合成した試料をあらかじめトウレー比重液を用いて 2000 rpm の回転速度で他の鉱物を遠心分離した．その後でX線回折を行い，黄玉 (topaz) のみを一応確認後，顕微鏡観察を行った．

黄玉の結晶は無色透明，白色のものが大部分で，まれに薄褐色を呈した結晶が認められた．結晶の大きさは平均して大体 30～50 μ 程度で，高温合成ほど結晶は大きく，中には 0.2 mm に達するものも存在した．図-4 にその一例を示す．$F_{2.0}$ 試料を用いて合成した黄玉の結晶は $F_{1.0}$ 試料よりのものよりやや小さく，大体試料中に弗素含有量が多いほど黄玉の結晶の大きさは小さくなる傾向を示した．

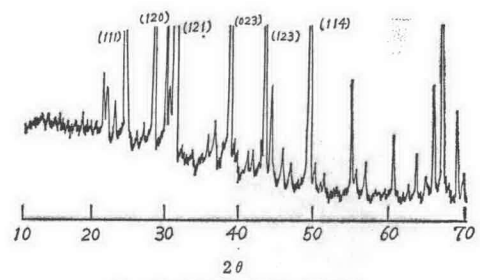
黄玉結晶の形状はいろいろで，一定の形状を示さなかった．時としては稜が明確な結晶も認められたが，一般に明確なものが少なかった．

$F_{0.0}$ 試料を用いた場合は，上述したように実験条件下では黄玉は合成しえなかった．

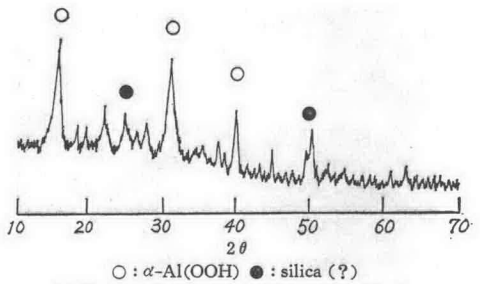
4.2 ガードル型装置を用いた場合

スクイザー型高圧装置では 1000°C 以上の高温処理をすることが，材質の強度の関係から困難であるために，1000°C 以上の合成にはガードル型高圧装置を用いた．

4.2.1 高圧室の配置 $F_{0.0}\sim F_{1.5}$ 試料の場合は水分

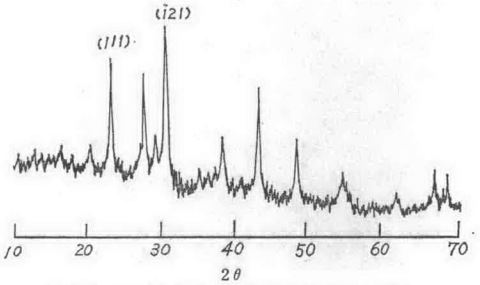


a) natural topaz (from Naegi)

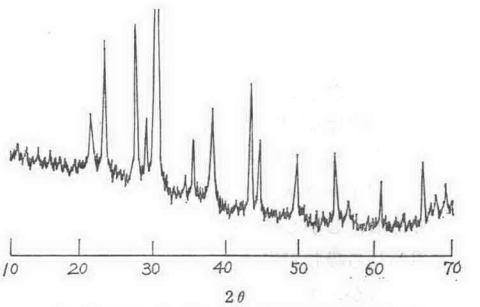


○ : α-Al(OOH) ● : silica (?)

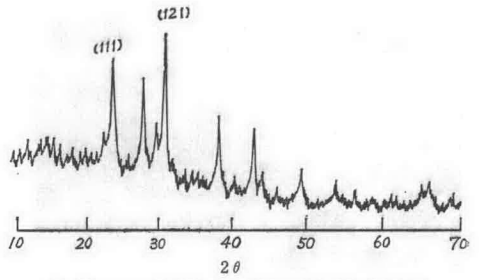
b) $F_{0.0}$ sample (No. 101, 500°C, 20 kb, 5 hrs)



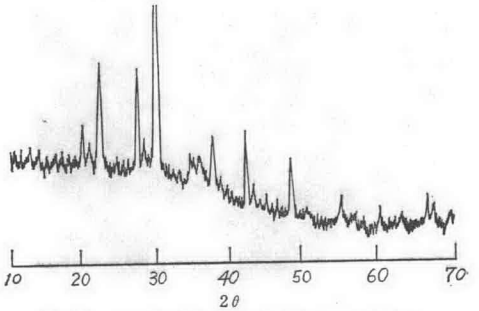
c) $F_{1.0}$ sample (No. 240, 700°C, 10 kb, 1 hr)



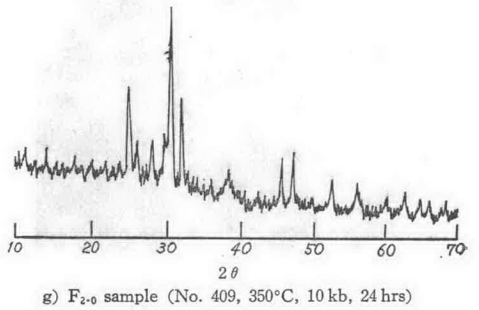
d) $F_{1.0}$ sample (No. 235, 550°C, 10 kb, 5 hrs)



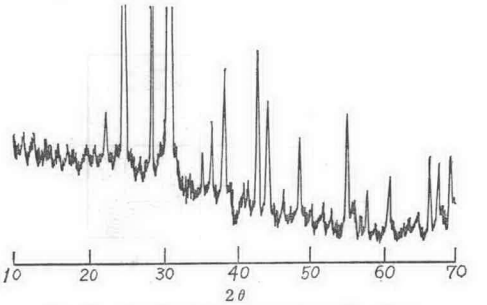
e) $F_{1.5}$ sample (No. 308, 500°C, 12 kb, 10 hrs)



f) $F_{1.5}$ sample (No. 310, 400°C, 10 kb, 12 hrs)



g) $F_{2.0}$ sample (No. 409, 350°C, 10 kb, 24 hrs)

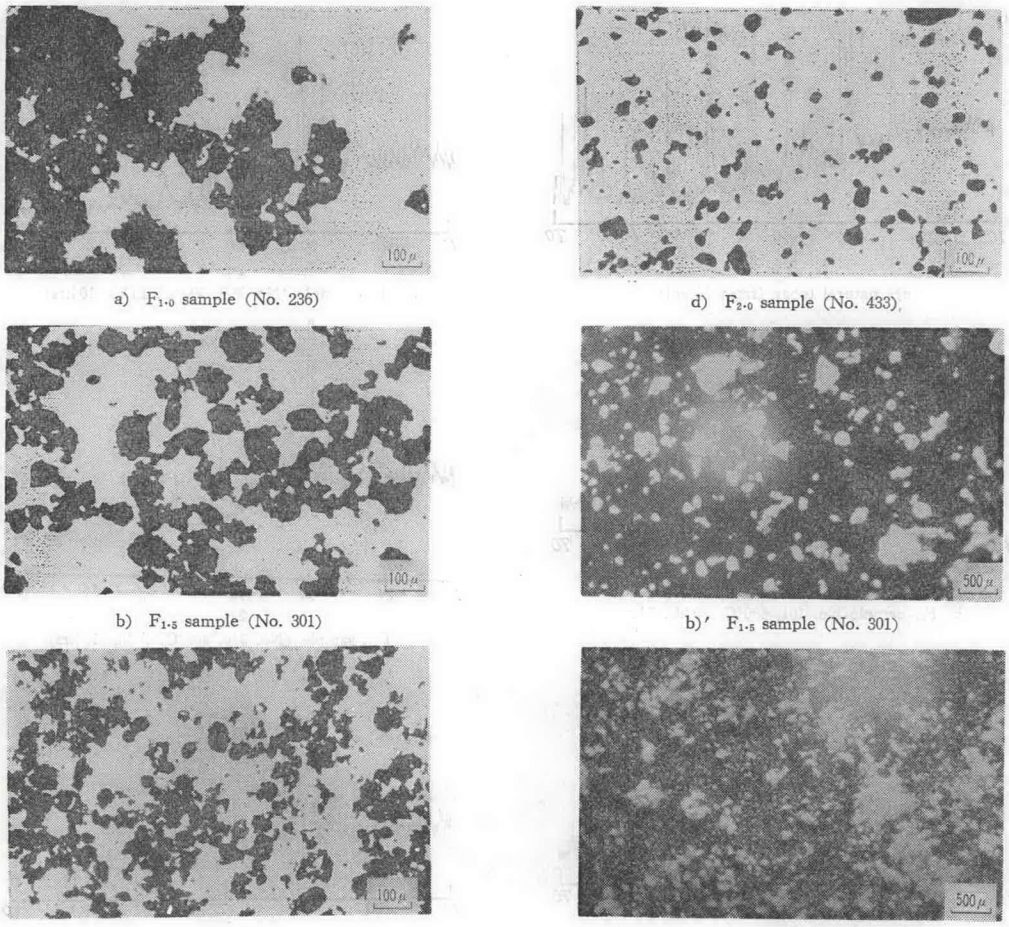


h) $F_{2.0}$ sample (No. 475, 600°C, 10 kb, 2 hrs)

Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of synthesized samples and natural topaz from Naegi (Cu K_α).

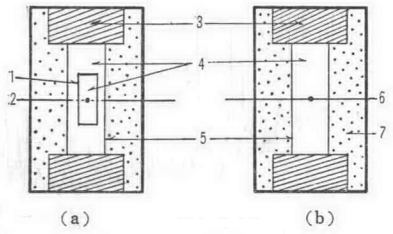
を含有するために，高圧実験中に試料室から水分が逸散するのを防ぐ必要がある．このため 図-5 a) に示した配置によって高圧合成を行った．$F_{2.0}$ 試料の場合は 図-5 a, b) のいずれかを用いた．

発熱体には白金・10% ロジウム板を用い，その中へ別にあらかじめ白金板で作成した小型チューブを挿入した．試料はこのチューブの中へ充填した．試料充填後，チューブの先端を電気熔接法で封をした．小型チューブと白金・10% ロジウム発熱体との間には同じ試料を充填した．これは水分の逸散のために起るチューブ内外の生成鉱物の差異を調べるためである．また白金・10% ロジウム発熱体を用いたのはより高温で合成したいためである．より高温高圧合成するほど小型チューブの封は，合成後はずれていた．またチューブ内外の生成鉱物が異なる場合も比較的観察された．これは高圧合成すると，上下から圧縮されるために発熱体が短くなり，また



a) $F_{1.0}$ sample (No. 236)
d) $F_{2.0}$ sample (No. 433)
b) $F_{1.5}$ sample (No. 301)
b)′ $F_{1.5}$ sample (No. 301)
c) $F_{2.0}$ sample (No. 407)
d)′ $F_{2.0}$ sample (No. 433)

Fig. 4. Microscopic photographs of synthesized samples.



(a) (b)

1 : small platinum
2 : sample tube
3 : metal disk
4 : sample
5 : heater
6 : thermocouple
7 : pyrophyllite sample holder

Fig. 5. Arrangement in the high pressure specimen cell.

発熱体内外の横方向の圧力が等しいために，発熱体自身が一種の“しわ”状態を呈して短くなり，時折，亀裂が生じた．このためチューブ外の試料中の水分がパイロフィライト製試料支持台へ逸散したためであろう．試料中とパイロフィライト中の水分の濃度差が違うために，内から外へ水分が逸散したのではないかと思われる．

$F_{2.0}$ 試料を用いた場合は逆の現象が認められた．すなわち，水分を含まない $F_{2.0}$ 試料をチューブ内外へ充填して合成を試みたところ，発熱体は同様に“しわ”状となり，時折，亀裂が認められたが，チューブ中の合成黄玉を赤外線分光分析法で調べた結果，水分が認められないことから，パイロフィライトからの水分は混入していないようである．しかしチューブ外の試料には，ごくわずか水と思われる吸収が認められることから，パイロフィライトの水分が，チューブ外（発熱体内）には混入して来たのであろう．

以上は熱電対を試料中に挿入しない場合であるが，熱電対を用いた場合は小型チューブに熱電対の接点を接触させた．発熱体に小さい熱電対孔が開いているために，その孔を通してパイロフィライトの水分と発熱体内の試料のそれが混和し，結果的には後者の含有量が最初のそれよりも減少していることから，やや発熱体外へ逸散していることがわかった．

高温高圧結果（後述）は，小型チューブの重量が，高圧合成前後と余り変化がない場合，すなわち試料中の水分が逸散していない比較的成功と考えられる結果のみを

Table 2. Experimental results.

Exp. (No.)	Sample	Temperature (°C)	Pressure (kb)	Time (hr)	Products
508	$F_{0\cdot0}$	800±25	30±2	5	Kya+V (?)
502	〃	1000±20	40±2	4	Kya+V (?)
512	〃	1100±30	30±2	5	Sill+α-Q (?)
504	〃	1150±25	15±3	5	Mul+α-Q(?)+V (?)
513	〃	1300±30	40±2	5	Kya+V (?)
515	〃	1400±30	20±2	5	Mul+α-Q+⟩⟩⟩Sill (?)+V (?)
532	〃	1500±25	10±3	5	Mul+α-Q+V (?)
503	〃	1500±50	40±3	5	Kya+V (?)
520	〃	1500±60	60±4	5	Kya+V (?)
522	〃	1700±25	40±2	5	Cor+L+V (?)
523	〃	1700±50	50±3	5	Kya+V (?)
542	〃	1760±60	10±4	2	L+V (?)
554	〃	1950±60	20±3	2	L+V (?)
536	〃	1950±60	40±4	2	L+V (?)
516	〃	2000±60	50±4	2	L+V (?)
528	〃	2150±60	60±4	2	L+V (?)
623	$F_{1\cdot0}$	1200±20	5±3	5	Mul+α-Q+V (?)
628	〃	1200±25	10±3	5	T
605	〃	1400±20	20±2	5	T
611	〃	1600±25	10±3	5	Mul+α-Q+V (?)
601	〃	1600±15	20±2	5	Cor+L+V (?)+⟩⟩⟩T (?)
602	〃	1600±20	40±2	5	T
615	〃	1600±20	50±2	5	T
624	〃	1700±15	20±2	5	Cor+L+V (?)+⟩⟩⟩T (?)
618	〃	1750±20	40±2	5	Cor+L+V (?)+⟩⟩⟩T (?)
620	〃	1750±25	50±3	5	T
610	〃	1750±60	60±4	2	T
612	〃	1800±50	5±3	2	L+V (?)
635	〃	1900±50	20±3	2	L+V (?)
630	〃	2000±50	30±3	2	L+V (?)
626	〃	2000±50	50±3	2	L+V (?)
742	$F_{1\cdot5}$	1000±20	10±4	15	T
712	〃	1200±15	10±2	16	T
718	〃	1200±30	5±2	5	Mul+α-Q+V (?)
705	〃	1400±20	15±5	10	Mul+α-Q+V (?)
708	〃	1400±25	20±2	10	T
716	〃	1400±20	30±5	10	T
709	〃	1400±20	40±5	6	T
701	〃	1500±10	10±4	8	Mul+α-Q+V (?)
726	〃	1500±15	15±2	10	Cor+L+V(?)+⟩⟩⟩T (?)
721	〃	1600±30	10±4	8	Mul+α-Q+V (?)
704	〃	1600±25	20±2	6	Cor+L+V(?)+⟩⟩⟩T (?)
715	〃	1600±25	30±2	6	T
719	〃	1600±30	40±2	6	T
722	〃	1700±30	10±4	5	Mul+α-Q+V (?)
711	〃	1700±20	20±2	5	Cor+L+V(?)+⟩⟩⟩T (?)
713	〃	1700±30	30±3	5	Cor+L+V (?)
724	〃	1800±40	5±3	5	L+V (?)
706	〃	1800±20	20±4	2	L+V (?)
723	〃	1800±30	30±3	2	Cor+L+V (?)
725	〃	1800±30	40±4	2	T
734	〃	1800±20	50±5	2	T
754	〃	1800±30	60±5	2	T
732	〃	1900±30	20±2	2	L+V (?)
733	〃	1900±30	40±5	2	Cor+L+V (?)
763	〃	2000±40	30±2	2	L+V (?)
737	〃	2000±50	40±3	2	L+V (?)
743	〃	2000±50	50±6	2	L+V (?)
805	$F_{2\cdot0}$	800± 2	1 atm	10	T+α-Q+Cor (?) +?
804	〃	900± 2	〃	10	T+α-Q+Cor (?) +?
806	〃	1100± 2	〃	10	Mul+α-Q+⟩⟩ (?)
816	〃	1100±10	20±2	5	T
810	〃	1200±20	5±3	5	T
801	〃	1300± 2	1 atm	10	Mul+α-Q+⟩⟩ (?)
812	〃	1300±20	20±2	5	T
815	〃	1400±10	5±2	5	T
813	〃	1500±30	10±3	5	T
819	〃	1500±20	20±2	5	T
803	〃	1500± 4	1 atm	10	Mul+α-Q+⟩⟩ (?)
814	〃	1590±20	20±2	5	T
826	〃	1600±30	10±2	5	Mul+α-Q+⟩⟩⟩ (?)
853	〃	1700±20	17±2	5	Mul+α-Q+⟩⟩⟩ (?)
822	〃	1700±25	20±2	5	Cor+L+⟩⟩⟩T (?)
820	〃	1700±30	30±3	5	T
834	〃	1700±40	40±3	5	T
824	〃	1750±20	10±2	5	Mul+α-Q+⟩⟩⟩ (?)
818	〃	1790±25	30±2	5	Cor+L+⟩⟩⟩T (?)
825	〃	1800±45	5±3	5	L
821	〃	1810±25	10±2	5	L
817	〃	1820±20	20±2	5	Cor+L+⟩⟩⟩T (?)
830	〃	1800±35	30±3	5	T
836	〃	1800±40	60±4	5	T
843	〃	1900±30	20±2	5	L
811	〃	1900±40	40±2	5	Cor+L
832	〃	1900±25	60±2	5	T
839	〃	1900±50	70±5	5	T
840	〃	1950±40	30±3	5	L
844	〃	2000±50	50±3	5	L

Mul : mullite　Kya : kyanite　α-Q : α-quartz　Sill : sillimanite　V : vapor　Cor : corundum　T : topaz

挙げた．ただしチューブ外の試料中の水分逸散の有無は無視した．

4.2.2 高温高圧合成結果　高温高圧合成結果を表-2 に示す．温度と圧力誤差についてはその都度示した．

4.2.3 鉱物の同定

4.2.3.1 X 線回折結果：X 線回折の同定法は **4.1.3** と同じである．シリマナイト（珪線石，$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）とムライト（ムル石，$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）との X線回折図は表-3 に示すように非常に似かよっている．シリマナイトには d=4.56 Å (hkl=101), 3.19(021), 2.93(121), 1.980(231), 1.958(222) に回折線が存在するが，ムライトには認められない．一方ムライトには d=2.40(310), 2.19(211), 2.12(230), 1.965(221), 1.857(140) に回折線が存在するが，シリマナイトには存在しない．このことから両者の鉱物の同定は可能であるが，しかしこれらの回折線の強度がいずれも余り大きくないことから，両鉱物の区別は実際上困難であった．

ムライトとシリマナイトの区別に関してはいろいろの報告者達によって行われた．Keyser[18] は 2θ(Cu K_α 線) が 69°～78° の間の回折線の強度の差異によって両者の判定を行った．Scholze[19] は結晶の c 軸のまわりに回転した振動写真の強度からムライトとシリマナイトの結晶の高度の不規則性を強調した．特に前者は (251) と (521)，後者は (210) と (120)，(420) と (240)，(252) と (522) などである．

一方 Agrell と Smith[20] は精密な単結晶振動写真法

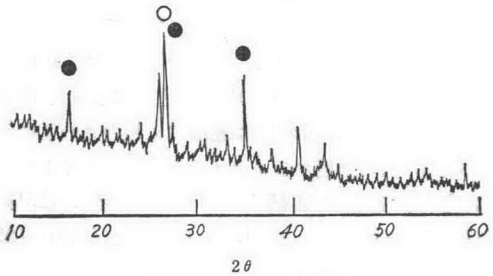
Table 3. X-ray powder diffraction data for mullite and sillimanite

Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)						Sillimanite ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$)					
ASTM 10-394			ASTM 6-0258 6-0259			ASTM 10-369			ASTM 1-0614		
d(Å)	I/I_0	hkl	d(Å)	I/I_0	hkl	d(Å)	I/I_0	hkl	d(Å)	I/I_0	hkl
5.38	70	110	5.36	40		5.35	70	110	5.34	33	
						4.56	30	101			
3.78	20	200				3.73	50	200			
3.42	90	120	3.41	71		3.41	90	120	3.42	100	
3.39	100	210	3.38	100		3.36	100	210	3.37	100	
						3.19	10	021			
						2.93	10	121			
2.88	70	001	2.88	25		2.88	70	{002 211	2.89	50	
2.69	80	220	2.69	51		2.67	80	{102 012	2.69	50	
2.54	90	111	2.54	60		2.53	90	112	2.55	83	
2.42	70	130	2.42	17		2.42	60	130			
2.40	10	310									
						2.37	10	310			
2.30	10	021				2.30	30	{022 301			
2.29	80	201	2.29	24		2.28	60	202	2.28	17	
2.20	90	121	2.20	75		2.20	100	122	2.20	100	131
2.19	20	211									
2.12	80	230	2.12	29							
2.11	40	320	2.10	7		2.10	60	230	2.11	42	
						2.09	30	320			
						1.980	20	231			
1.965	20	221									
						1.959	20	222			
1.916	20	040									
1.891	50	400	1.885	9							
						1.868	50	400	1.87	40	040
1.857	10	140									
1.841	70	311									
1.836	10	410	1.837	12							
						1.829	60	312	1.83	33	140
						1.815	20	410			

にもとづいて，ムライトとシリマナイトの構造関係を研究し，単位胞の精確な大きさの測定によってのみ両者の区別が可能であると報告した．そして両者の単位胞容積-格子定数（c_0 値）関係および $a_0/b_0 - c_0/b_0$ 関係を研究した．

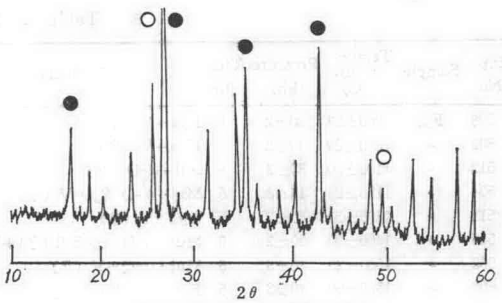
このためムライトとシリマナイトの同定は主として後述（**4.2.3.2**）する赤外線分光分析法によって同定した．X線回折結果の一例を 図-6 に示す．

図-6 a)～c) は $F_{0.0}$ 試料の高圧合成後の X線回折図である．a) では d=5.38 Å (hkl=110), 3.42 (120),



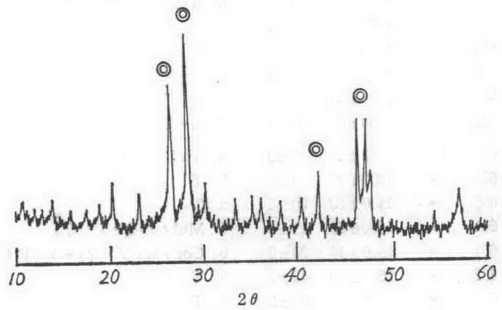
○ : α-quartz ● : mullite

a) $F_{0.0}$ sample (No. 532, 1500°C, 10 kb, 5 hrs)



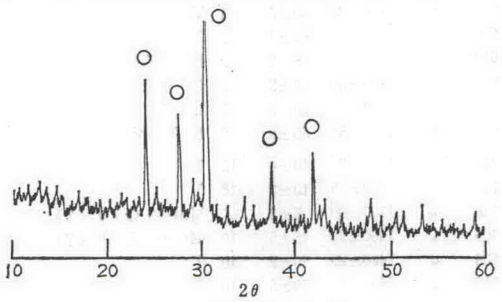
○ : α-quartz ● : sillimanite

b) $F_{0.0}$ sample (No. 512, 1100°C, 30 kb, 5 hrs)



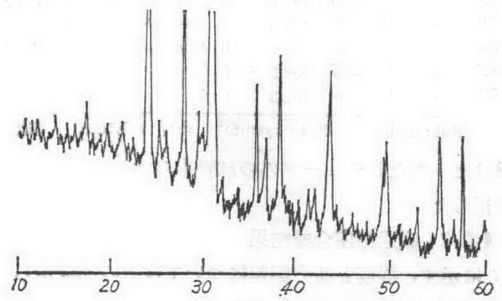
◎ : kyanite

c) $F_{0.0}$ sample (No. 503, 1500°C, 40 kb, 5 hrs)

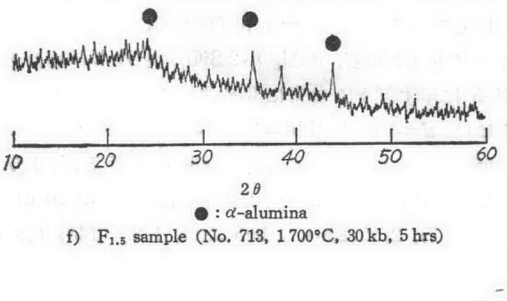


○ : topaz

d) $F_{1.0}$ sample (No. 628, 1200°C, 10 kb, 5 hrs)

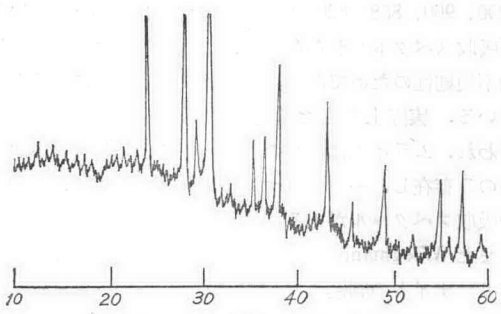


e) $F_{1.0}$ sample (No. 618, 1750°C, 40 kb, 2 hrs)

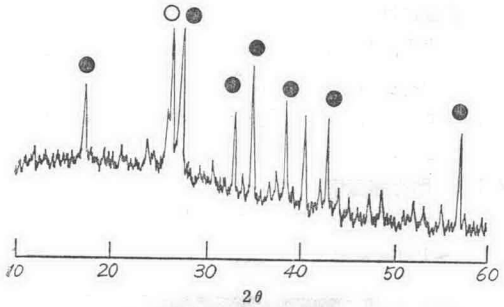


● : α-alumina

f) $F_{1.5}$ sample (No. 713, 1700°C, 30 kb, 5 hrs)

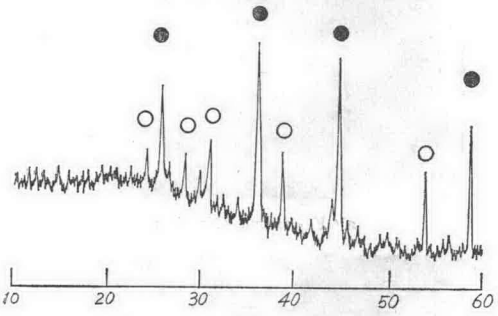


g) $F_{1.5}$ sample (No. 734, 1800°C, 50 kb, 2 hrs)



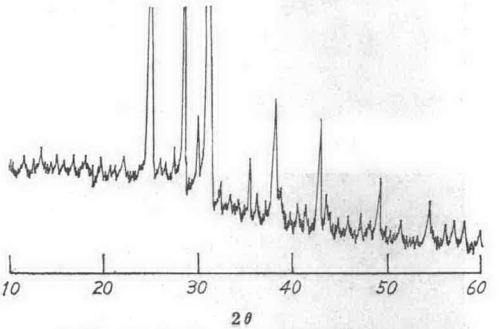
○ : silica ● : mullite

h) $F_{2.0}$ sample (No. 801, 1300°C, 1 atm., 10 hrs)



○ : topaz ● : α-Al_2O_3

i) $F_{2.0}$ sample (No. 817, 1820°C, 20 kb, 5 hrs)



j) $F_{2.0}$ sample (No. 836, 1800°C, 60 kb, 5 hrs)

Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of synthesized samples (Cu K_α).

3.39(210, 最強線), 2.69(220), 2.54(111), 2.20(121), 1.841(311), の回折線が認められることからムライトが生成していた. また d=4.26(100), 3.34(101) および 1.817(112) に回折線が存在することから, α-石英が共に生成していることがわかった. その他の鉱物の回折線は認められなかった. b) では d=5.35 Å(hkl=110), 3.41(120), 3.36(210, 最強線), 2.53(112), 2.20(131) などの回折線が存在することから, シリマナイトが生成し, d=4.26 Å, 1.817 Å に強い回折線が存在し, 3.34 Å の回折線がシリマナイトの最強線と重なっていると考えれば, α-石英がわずかに生成しているようである. これは未反応部分が存在したためであろう*).

c) はカイヤナイト (藍晶石, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$) の回折線とほとんど一致する. d=4.30 Å(hkl=011), 3.77(020), 3.35(200), 3.18(02$\bar{1}$, 111), 2.70(2$\bar{1}$1), 2.52(012), 1.98(1$\bar{4}$0) などの回折線はカイヤナイトのそれらに完全に帰属するものである.

図-6 d) および e) は $F_{1.0}$ 試料の場合であり, d) では d=4.11 Å(hkl=110), 3.69(111), 3.19(120), 2.94(112, 最強線), 2.36(023), 2.10(123) などに回折線が存在することから, 黄玉 (topaz) が生成している. その他の回折線も黄玉のそれに帰属するので, 黄玉が唯一の生成結晶と考えられた. e) は同様にして黄玉の回折線に大部分帰属するが, d=3.49 Å(hkl=140), 2.554(104, 最強線), 2.088(113) に黄玉の回折線以外に, 割合強度の大きい回折線が認められ, 恐らく α-Al_2O_3 と思われる.

f),g) は $F_{1.5}$ 試料の高圧処理結果である. f) は e) と同様に α-Al_2O_3 の回折線のみが認められた. その他の鉱物が認められないことから, α-Al_2O_3 が唯一の結晶相であり, 顕微鏡観察などの結果から考えて, 液相が存在するようである. g) はすべて黄玉の回折線に帰属することが出来た.

h)～j) は $F_{2.0}$ 試料のものである. h) は常圧, 1300°C で合成した結果であり, 弗化アルミニウム (AlF_3) の蒸気圧のために大部分白金カプセルの封印が破れて失敗したが, これは合成前後の重量変化がほとんどなかった合成試料の X 線回折図である. d=5.38 Å(hkl=110), 3.42(120), 3.39(210), 2.54(111), 2.20(121), 1.841(311) に回折線が存在すること, また d=4.26(100), 3.34(101), 1.817(112) に存在することから, 明らかにムライトと α-石英が生成した. その他に α-Al_2O_3, $Al_2(SiF_6)_3$ などの回折線と思われるものも存在するが, いずれもムライトおよび α-石英の回折線と重なるのが多いために正確なことは論じえない. i) では α-Al_2O_3 が存在し, それよりも回折線の強度が相対的に弱いが, 黄玉 (topaz) の回折線も認められた. j) はすべて黄玉の回折線に帰属するものである.

4.2.3.2 赤外線分光分析結果：上述のようにシリマ

*) シリマナイトの同定には赤外線分光分析法の結果も加味した.

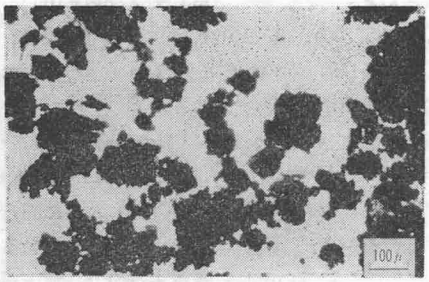
ナイト（珪線石）とムライト（ムル石）とのX線回折法による判別は非常に困難であった．両者の比重はおのおの 3.23～3.24，3.16，屈折率は α=1.638～1.659，β=1.642～1.660，γ=1.653～1.680，α=1.642，γ=1.654 で非常に似かよっている．このために比重と屈折率で両者を判別することは困難であった．

Roy と Francis[21] はムライトとシリマナイトの判別に赤外線分光分析法を最初に利用した．その後，Tarte[22] も用いている．ムライトは 1178，915 および 845 cm^{-1} に幅の広い吸収スペクトルが存在し，シリマナイトは 1200，960，888，820，692，581 および 440 cm^{-1} に鋭い吸収スペクトルが存在する．これは前者は高度の構造的不規則性のためであり，後者はよい規則性によるとしている．実際上の主たる判別は 670～700 cm^{-1} の間で行われ，ムライトは一つの小さい幅の広い吸収スペクトルのみ存在し，一方シリマナイトは 691 cm^{-1} に強い鋭い吸収スペクトルがある．

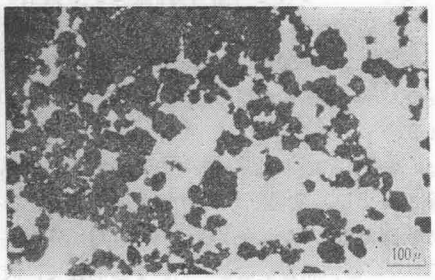
また Wiegmann, Horte と Sücker[23] はムライトとシリマナイトの判別に対して，X線回折法と赤外線分光分析法との効用性の比較を行なった．著者らも同様に両鉱物の識別法として赤外線分光分析法を利用した．

測定装置には島津自記赤外分光光度計（IR 型）を使用した．まず重液を用いて，遠心分離器で他の鉱物を分離した．その後，試料 5 mg に臭化カリウム粉末 150 mg を加え，よく混合後，減圧脱気しながら 160 kg/cm^2 で加圧成形した．

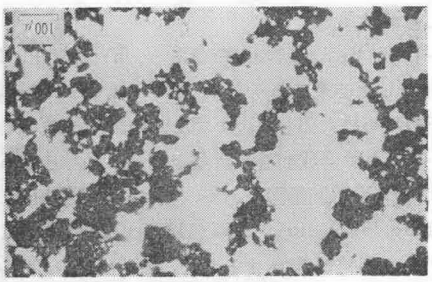
4.2.4 顕微鏡観察 図-7 に一例を示す．結晶の大きさはスクイザー型高圧装置の場合よりもやや大きく，大体 50～100 μ 程度であった．**4.1.4** の結果と同様に，



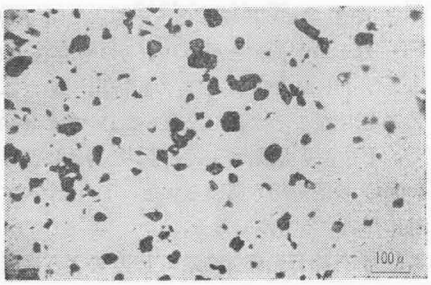
a) $F_{1.0}$ sample (No. 618)



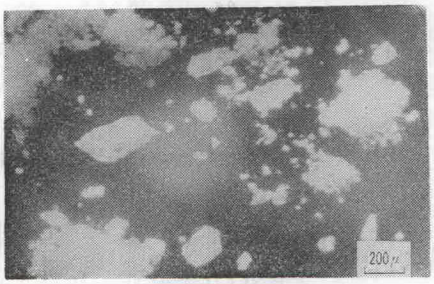
b) $F_{1.5}$ sample (No. 734)



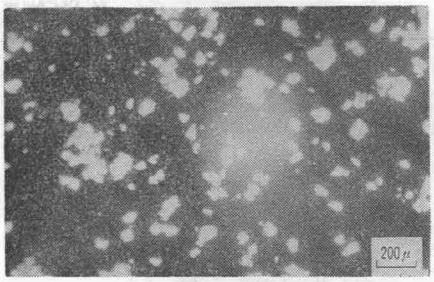
c) $F_{2.0}$ sample (No. 816)



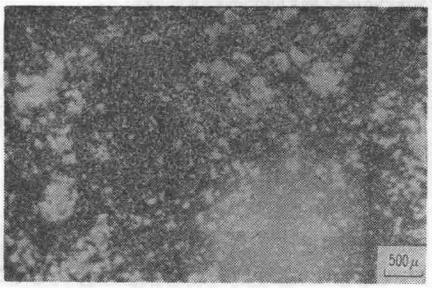
d) $F_{2.0}$ sample (No. 813)



a)′ $F_{1.0}$ sample (No. 618)



b)′ $F_{1.5}$ sample (No. 734)



c)′ $F_{2.0}$ sample (No. 813)

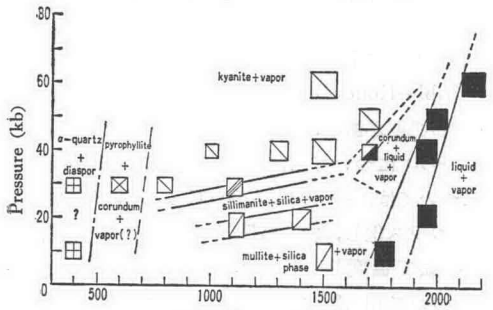
Fig. 7. Microscopic photographs of synthesized samples.

弗素含有量が多いほど，結晶が小さくなるようであった．形状はいろいろで，まだ完全に稜が育成していないことが認められた．黄玉結晶の色相は **4.1.4** と同様にやや無色透明に近く，淡黄色を呈したものも認められた．

5. 考　　察

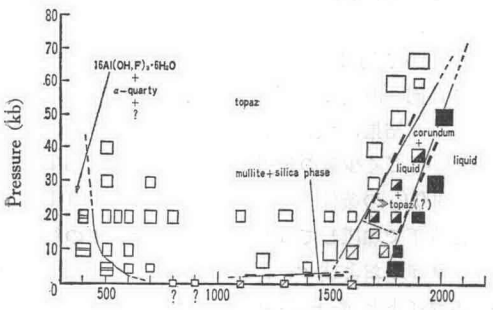
スクイザー型（**4.1.2**）とガードル型高圧装置（**4.2.2**）を用いた場合の高温高圧合成結果を図示すると 図-8～図-10 のようになる．

図-8 は $F_{0.0}$ 試料の P-T 曲線である．図から明らかなように実験条件下では黄玉（topaz）は合成できなかった．各圧力で 500°C 以下では α-石英，ダイアスポア（$Al_2O_3 \cdot H_2O$）が主生成鉱物として認められた．それらのほかに回折線が認められたが，強度が小さく判定が困難であった．約 500°～700°C では蝋石（pyrophyllite, $Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$），α-$Al_2O_3$ が結晶相として認められ，また試料の水分（?）の濡れおよび重量測定から気相（恐らく水蒸気）が存在するようであった．約 10 kb 900°C, 20 kb 1500°C 以下ではムライト（$3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$）とシリカ相（α-石英，トリジマイトおよびクリストバライト）が結晶相であった．水分が少し残存していることから恐らく気相が存在するのであろう．約 10～25 kb, 900 °C, 20～30 kb, 1500°C の間の領域ではシリマナイト（$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）が唯一の結晶相であった．時折，α-石英（ただし，この条件下では恐らく β-石英が生成しているのであろう）の弱い回折線が認められたが，これは高圧室内の温度と圧力分布のために，試料採取の際に入って来たのであろう．約 30 kb 900°C, 35 kb 1500°C 以上ではカイヤナイト（$Al_2O_3 \cdot SiO_2$）が唯一の結晶相であった．カイヤナイトは水分を含まないから，気相（恐らく水蒸気）が存在することがわかる．約 35 kb 1600°C 以上ではカイヤナイトは α-Al_2O_3＋液相＋気相に分解するようである．約 20 kb 1800°C, 50 kb 2000°C 以上の高温では液相＋気相（恐らく水蒸気であろう）であった．このように実験範囲内では黄玉（topaz）は合成できなかった．



⊞ : α-quartz＋diaspor＋?
⊠ : pyrophyllite＋corundum＋vapor (?)
▧ : kyanite＋vapor
▨ : sillimanite＋silica＋vapor
▨ : mullite＋silica phase＋vapor
◪ : corundum＋liquid＋vapor
■ : liquid＋vapor

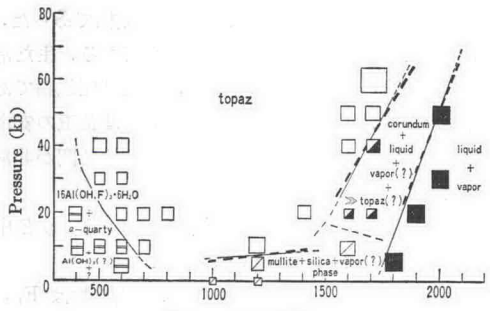
Fig. 8. Stability region of $F_{0.0}$ sample.



⊟ : 16 $Al(OH, F)_3 \cdot 6\,H_2O$＋α-quartz＋$Al(OH)_3$(?)＋?
□ : topaz
▨ : mullite＋silica phase＋vapor(?)
◪ : corundum＋liquid＋vapor(?)＋>>>topaz(?)
■ : liquid＋vapor

Fig. 9. Stability region of $F_{1.0}$ sample.

図-9 は $F_{1.0}$ 試料の P-T 曲線である．この場合は $F_{0.0}$ 試料の場合と違って容易に黄玉が合成しえた．図から明らかなように約 10 kb 600°C, 20 kb 500°C 以下では黄玉は生成せず，16 $Al(OH, F)_3 \cdot 6\,H_2O$，α-石英および $Al(OH)_3$(?) が結晶相として生成し，他に同定ができない回折線が存在した．約 5 kb 1000°C, 7 kb 1400°C 以下ではムライトおよびシリカ相（α-石英，トリジマイトおよびクリストバライト）が結晶相であり，気相として水分が残存していた．これは恐らく弗素を含んでいると思われる．約 20 kb 1500°C, 50 kb 1800°C 以下では黄玉（topaz）が安定相であった．より高温では黄玉は α-Al_2O_3＋気相＋液相に分解するようであった．この領域内ではごくわずかに黄玉の弱い回折線が認められたが，これは試料採取した場合に，圧力と温度分布の影響で生成した黄玉が混って来たものと考えられる．約 20 kb



⊟ : 16 $Al(OH, F)_3 \cdot 6\,H_2O$＋α-quartz＋?
□ : topaz
▨ : mullite＋silica phase
◪ : corundum＋liquid＋>>>topaz(?)
■ : liquid

Fig. 10. Stability region of $F_{2.0}$ sample.

1800°C, 50 kb 2000°C 以上では液相＋気相であった．実験条件内では黄玉は分解熔融するようである．また常圧下で黄玉が合成できないことから，高温高圧鉱物であることがわかる．500°C で約 5 kb 以上では黄玉の安定領域と考えられるが，合成温度あるいは保持時間が非常に短いためか，黄玉が合成出来なかった．

$F_{1.5}$ 試料の場合は $F_{1.0}$ と $F_{2.0}$ 試料のちょうど中間的な P-T 曲線がえられたので省略した．

図-10 は $F_{2.0}$ 試料の場合である．生成鉱物は $F_{1.0}$ 試料の場合と同じであるのでここでは省略した．図-9 と比較すると，試料中に弗素含有量が増加するにつれて黄玉（topaz）の安定領域が広範囲になることがわかった．前述したようにガードル型高圧装置を用いた場合は約 15 kb 以下での合成圧はかなりの誤差があるであろう．このためこの附近での安定領域の境界線ははっきりしたものではない．また試料チューブに白金を，発熱体には白金・10% ロジウム板を用いたので，約 2200°C 以上に温度を上げられないことと，含水黄玉を合成する場合に，小型チューブ中に水の存在が必要であるが，高温高圧（2000°C, 40 kb 以上）では，発熱体が圧縮されて一種の“しわ”状態となり，亀裂が生じて実験が困難であることなど技術的な面から，この附近の境界線も余り明らかではない．発熱体と小型チューブをより高温に耐えられる金属または合金を用いなければならないであろう．

図-9 と 図-10 に示した太線（点線）は熱力学的に計算して得られた曲線である．Clausius-Clapeyron の式を拡張した Gibbs-Konovalow の次式を用いて計算した．

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\Delta G=0}=\frac{\sum\nu_i\cdot\Delta H_i(T,P)}{T\sum\nu_i\cdot V_i(T,P)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(4\text{-}1)$$

ここで ΔH は生成熱，V は体積，ν_i はモル分率，T は温度を示す．

$F_{2.0}$ 試料の場合に，SiO_2 は生成熱のほかに融解潜熱を，AlF_3 は昇華熱をも加味し，おのおのの相互溶解度を無視できるものと仮定した．また高圧下の水以外の各成分の生成熱 ΔH は圧力の影響を無視した．用いた数値はすべて Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of the National Bureau of Standards (1952) と Landolt-Börnstein(1923)[24] によった．

例えば 2000°K, 25 kb 附近の黄玉の安定曲線を (4-1) 式を用いて計算すると

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{2000^\circ K,\,25kb}=1.0_4\times10^2(\text{bar/deg.})$$

であった．実験値は $1.2_0\times10^2$(bar/deg.) であり，大体妥当な結果がえられた．

$F_{1.0}$ 試料の場合は水分が含まれているので，$F_{2.0}$ 試料の計算の場合と違ってやや複雑となる．すなわち水の ΔH に対する温度と圧力による影響が考えられる．水の ΔH に対する圧力効果

$$\int_1^P\left[\frac{d\left(\frac{V}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_P dP$$

は次のようにして求めた．Bridgman[25] は 25°C, 1000 bar までの H_2O の比容値を報告した．また Kennedy[26] は 1000°C, 1400 bar までの比容値を報告した．これらの値を利用して，より高温高圧まで補外した H_2O の比容値を用いた．その結果

$$\int_1^{25000}\left[\frac{d\left(\frac{V}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_P dP\fallingdotseq8.4(\text{kcal/mole})$$

$$V_{(2000^\circ K,\,25kb)}\fallingdotseq13.7(\text{cc/mole})$$

をえた．ただし V は水のモル容積である．

水以外の酸化物と弗化物の熱力学的数値はすべて $F_{2.0}$ 試料の場合に用いたのと同じであった．$F_{2.0}$ と $F_{1.0}$ 試料の場合は，計算値と実験値とはほぼよい一致を示した．

しかし上述に用いた数値，いろいろな仮定の妥当性，また Gibbs-Konovalow の式の適意性についてさらに検討する必要がある．

図-8～10 について二，三の実験を試みた．例えば 図-10 については，約 40 kb, 2000°C の条件下でいったん試料をガラス化し，約 2 時間保持後，同一圧力下で約 1700°C まで温度を降下させ，約 5 時間保持した．その結果，ガラス相（?）が多少存在するが，黄玉がえられた．同様にして 1900°C に温度を降下したものは，コランダムが唯一の結晶相であった．

また，約 10 kb, 1800°C の条件下でいったん試料をガラス化し，約 2 時間保持後，同一圧力下で 1700°C まで温度降下させた結果，ムライトと α-石英が，1500°C では黄玉が生成した．反応速度が関係するので正確なことは論じ得ないが，これらの融解曲線は妥当なものと考えられる．

同じ方法で約 10 kb 1400°C の条件下で 5 時間保持したのち，同一温度で 1 kb 以下（?）まで減圧し，10 時間保持した結果，大部分がムライトと α-石英に分解していたが，ごく少量の黄玉が存在した．逆に 1 kb 以下（?），1400°C の条件下で 5 時間保持後，約 10 kb まで同一温度下で加圧して 10 時間保持した．この結果，黄玉，ムライトおよび α-石英が認められた．これは黄玉からムライトと α-石英への転移は比較的早いが，逆にムライトと α-石英がいったん生成すると，黄玉の安定領域まで処理条件をもって来ても相当安定なために余り黄玉が出来なかったのであろう．

$F_{1.0}$ と $F_{0.0}$ 試料（図-8,9）の場合も同様にして検討したが結果は 図-8,9 に示した通りであった．

以上の結果から黄玉の安定領域は妥当なものと考えられる．

図-8 から明らかなように水酸-黄玉 [$Al_2SiO_4(OH)_2$] は合成できなかった．天然産黄玉，例えば岐阜県苗木産のものは黄玉結晶中に弗素が約 1.9 モル，すなわち $Al_2SiO_4(F_{1.9}OH_{0.1})$ 組成式で示されるが，含まれている．また南カロライナ州 Brewer deposit 産のものは約 1.3 モル弗素を含有している[27]．このように天然産黄玉は割合に多くの弗素を含有し，水酸-黄玉は見当らないようである．

黄玉（topaz）の結晶構造を 図-11 に示す．上述したように黄玉（topaz）はネソ珪酸塩鉱物に属する．X線研究によれば SiO_4 四面体が独立に構造中に存在し，その間を他の陽イオンがひきしめている．Al 原子は 4 個の O 原子と 2 個の（F, OH）群と結び，各 O 原子は 1 個の Si と 2 個の Al 原子と結合し，（F, OH）群は 2 個の Al 原子の中間に位する．

いま，仮に水酸-黄玉 [$Al_2SiO_4(OH)_2$] について考えてみる．シリカについて言えば SiO_4 四面体のところの -Si-O-Si- の 4 個のうち，1 個が切れて AlO^+ および $Al(OH)_2^+$ と結合する．すなわち

$$(\text{-Si-O-Si-}) + AlO^+ + Al(OH)_2^+$$

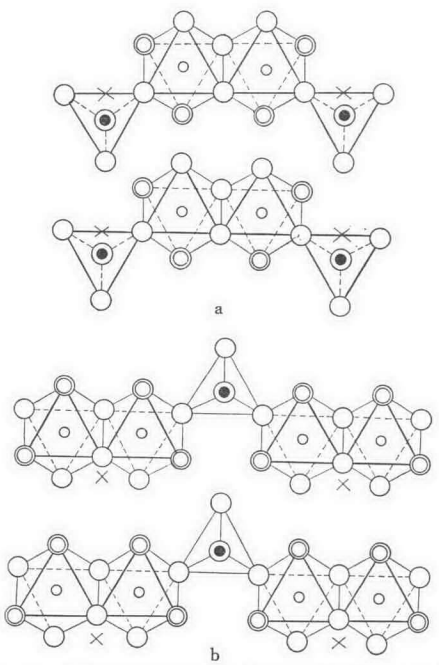


Fig. 11. The arrangement of atoms in the crystal topaz. Large circles represent oxygen atoms, doubled large circles fluorine atoms, small open circles aluminum atoms, and small solid circles silicon atoms. The two layers shown are to be superposed in the order a, b. Crosses mark the projections of the corners of the unit of structure on the plane of the paper.

$$\rightleftarrows 2\{\text{-Si-O-Al-OH}\}$$

温石綿 [$Mg_6(Si_2O_5)_2(OH)_8$] について Kalousek と Muttart[28] は 1 構造単位当り 8 個の $(OH)^-$ は 2 個が SiO_4 四面体の空所に，6 個は外側に配置している．前者の OH 基中の O^{2-} は同じ並びの SiO_4 四面体の O^{2-} と同等とし，この H^+ は Si^{4+} の 1/4 の代りに置換しているとみなした．

同様にして黄玉結晶構造を考えれば，{-Al-(O-1/4 Si)} が {-Al-(O-H)} に置換したと考えられる．Fajans の法則から，分極率を考えると，前者の方が {-Al-F} のそれに近い．このため F^- イオンが黄玉結晶に入った方が結晶化をより容易にし，このため三次元の巨大イオン格子となり易い．要するに OH^- と F^- とは等電子構造であるが，OH^- の方が分極率がより大きいために，イオン性の大きい弗素-黄玉（$Al_2SiO_4F_2$）の方が，水酸-黄玉 [$Al_2SiO_4(OH)_2$] よりも生成しやすいのであろう．

劈開の面からは，弗素が黄玉結晶に導入されるほど悪くなるのは明らかであろう．

この研究を行うにあたり協力して戴いた長尾修一君に謝意を表する．

文　献

1) G.C. Kennedy, *Econ. Geol.* **45**, 639 (1950).
2) G.C. Kennedy, G.J. Wasserburg, H.C. Heard, R.C. Newton, "Progress in Very High Pressure Research" p. 28 (1961). eds., F.P. Bundy, W.R. Hibbard, H. M. Strong, John Wiley.
3) G.C. Kennedy, G.J. Wasserburg, H.C. Heard, *Am. J. Sci.* **260**, 501 (1962).
4) O.F. Tuttle, J.L. England, *Bull. Geol. Soc. Am.* **66**, 150 (1955).
5) G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **257**, 568 (1959).
6) K. Torkar, H. Worel, *Monatsh. Chem.* **88**, 743 (1957).
7) G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **257**, 565 (1959).
8) S.P. Clark, Jr., *Am. J. Sci.* **259**, 641 (1961), **255**, 628 (1957).
9) P.M. Bell, *Science* **139** [3559] 1055 (1963).
10) N.I. Khitarov, V.A. Pugin, C. Bin, A.B. Slutsky, *Geokhimiya*, 219 (1963).
11) R. Roy, E.F. Osborn, *Am. Min.* **39**, 853 (1954).
12) G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **257**, 570 (1959).
13) L. Coes, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 298 (1955).
14) 潮　真澄，野田稲吉，窯協，**75**, 77 (1967).
15) 野田稲吉，潮　真澄，窯協，**75**, 125 (1967).
16) R.E. Hanneman, H.M. Strong, *J. Appl. Phys.* **36**, 523 (1965), **37**, 612 (1966).
17) E.T. Peters, J.J. Ryan, *J. Appl. Phys.* **37**, 933 (1966).
18) W.L. De. Keyser, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **50**, 349 (1951); *Rev. gen. Sci. appl.* **1**, 102 (1952); *Silicates inds.* **19**, 358 (1958).
19) H. Scholze, *Ber. deut. keram. Ges.* **32**, 381 (1955), **33**, 257 (1956).
20) S.O. Agrell, J.V. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 69 (1960).
21) R. Rog, E.E. Francis, *Am. Min.* **39**, 725 (1953).

22) P. Tarte,*Silicates inds.* **24**, 1 (1959).
23) J. Wiegmann, C.H. Horte, I. Sücker, *Silikat Tech.* **9**, 358 (1958).
24) Landolt-Börnstein, physi-chem. Tabellen II (1923).
25) P.W. Bridgman, *J. Chem. Phys.* **5**, 964 (1937).
26) G.C. Kennedy, *Am. J. Sci.* **255**, 540 (1957), **256**, 744 (1958), **257**, 71, 563 (1959).
27) J.T. Pardee, J.J. Glass, R.E. Stevens, *Am. Min.* **22**, 1058 (1937); G.R. Pole, *J. Am. Ceram. Soc.* **27**, 181 (1944).
28) G.L. Kalousek, L.E. Muttart, *Am. Min.* **42**, 1(1957).

(4/16/1968 受付)