

地熱帯産シリカ鉱物の生成機構に関する研究

——水晶の構造・物性と成因との関係——

村石 治人・古賀 啓子*

(1996年9月24日受理)

1. 緒 言

現在、九州地区においては、地熱発電を主目的とした地熱帯のボーリングが通産省および九州電力などによって精力的に行われている。そこで得られる地熱帯産のシリカ鉱物の結晶構造・物性と地熱流体の挙動との関連性に対し地熱探査上非常に興味を持たれており、またその問題解決は急務とされている。地熱帯には非晶質シリカ、トリジマイト、クリストバライト、石英（または水晶）などのシリカ鉱物の変質岩中や熱水脈として多産する。これらの鉱物は地熱流体の挙動（たとえば流体の温度、組成、pHなど）と密接に関連している。したがって地熱帯産のシリカ鉱物の生成条件と生成した鉱物の産状、微細構造および物性との関連づけを行い、さらに地熱帯での鉱物生成反応を明らかにすることは科学的のみならず工学的にも意義のあることである。本研究は、成因の異なる種々のシリカ鉱物および地熱帯のボーリングによって得られたシリカ鉱物の産状、地球化学的特性、および流体包有物の均質化温度などと、鉱物試料の熱的物性および結晶構造との関連性について検討を行い、シリカ鉱物の生成条件を推測するための手段を明らかにすることを目的としている。

鉱物の構造や物性と鉱物の成因との関連づけは古くから行われており、とくに粘土鉱物に関しては多くの報告がある。ところが粘土鉱物の多くは熱的、化学的に不安定で、生成時の環境よりもむしろ、その後を受けてきた環境の影響を強く受けて変質する。本研究では鉱物生成時の環境と構造・物性との関連づけのために、熱的、化学的に最も安定な鉱物である石英、とくに水晶を指標試料として用いた。

水晶 (SiO_2) は古くから結晶学的見地から（たとえば Kostov (1956)⁽¹⁾）、物性論的見地から（たとえば Bechmann (1954)⁽²⁾）詳細に研究されている。また SiO_2 は全部

*工学部・工業化学科

で6つ（ゲル状態も含めると7つ）の多形を示し、さらに石英とクリストバライトには低温型（ α 型）と高温型（ β 型）が、またトリジマイトには8つの多形が存在することから、相平衡および構造相転移に関する研究（たとえば Fenner (1913)⁽³⁾, Tuttle and Bowen (1958)⁽⁴⁾, Stöfler and J. Arnat (1969)⁽⁵⁾）が数多くなされている。しかし水晶の生成条件の違いが構造、物性にどのような影響を及ぼすのかという観点からの研究は比較的少なく、また理論も確立されていない。たとえば熱水の温度の違いによって各結晶面の成長が異なっており、結晶面を観察することによって生成条件が推測できるという報告がある。しかし他方では、各結晶面の成長速度は、熱水の温度よりもむしろ熱水の流れの違いによって大きく影響を受けるという報告もある。一般には結晶の成長には温度による影響がきわめて大きいものの、過飽和または過冷却の程度、熱水の pH なども影響を及ぼすために、生成した環境と結晶面の成長とを関連づけるのは容易ではない。

一方、水晶は常温では三方晶系であり、573°Cで可逆的な構造相転移（ α - β 転移）により六方晶系に変化する（（低温型石英： α -石英 {三方晶系}） \Leftrightarrow （高温型石英： β -石英 {六方晶系}）。その転移温度は結晶に含まれる不純物や構造欠陥等に影響を受けることが報告されている（たとえば Keith & Tuttle (1952)⁽⁶⁾）。また成因の異なる水晶においても、 α - β 転移温度が異なるという報告もある（Smykatz-Kloss (1982)⁽⁷⁾）。

本研究では水晶の α - β 転移に関する熱測定（転移温度、転移熱、DTA ピークのプロファイルの観察）および X 線解析（回折パターン、単位胞の体積、クリスタリットサイズの測定）を行い、これらの関連性および水晶が生成した環境との関連づけを行う。

2. 実験条件と鉱物試料

2.1 装置と測定条件

X 線回折パターン、単位胞の体積、クリスタリットサイズなどの測定には、X 線回折装置（理学電機製、RINT2400）を用いた。なお 50kV-200mA で発生させた Cu-K α 線を試料に照射し、試料から回折された X 線を黒鉛モノクロメーターで単色化して測定した。得られた回折ピークは K α_2 線を除去した後にピークトップ法によって d 値 (2θ) を求めた。結晶子の大きさは各ピークの強度を約 40,000~60,000 カウントして得られたプロファイルの積分強度幅を測定し、Scherrer の方法⁽⁸⁾ を用いて求めた。すなわち結晶に不完全性がなくプロファイルの広がり結晶子の大きさだけに依存すると仮定し、またその大きさが均一であることを前提とした実験式によって結晶子の大きさを求めた。実験式は以下のとおりである。

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

D_{hkl} : 結晶子の大きさ (Å)
 (hkl) に垂直方向の結晶子の大きさを表す。
 λ : 測定 X 線波長 (Å), (Cu-K α_1 =1.5405Å)
 β : 結晶子の大きさによる回折線の広がり (ラジアン)
 θ : 回折線のブラッグ角
 K : 定数

構造相転移の温度および転移熱は TG-DTA (理学電機製, TAS200) を用いた。本来、転移熱は DSC (示差走査熱量計) で測定すべきものであるが (残念ながらことに所有していないので) 便宜的に DTA のピーク面積を転移熱に相当するものとして求めた。ただし以下の事項について確認実験を行った。①試料量を変化させそれぞれの DTA ピーク面積を測定し、試料量とピーク面積の比例性を確認した。② α - β 転移温度付近で転移する標準試料を用いて転移熱とピーク面積の関係を調べた。標準試料としては硫酸カリウム (転移温度: 583°C, 転移熱: $\Delta H=8.10$ kJ/mol), 合成水晶 (転移温度: 573°C, 転移熱: $\Delta H=0.73$ kJ/mol) を用いた。また DTA は 10°C/min の昇温速度で測定した。この測定条件は以下の理由による。相変化や結晶化過程に関する温度や熱量を DTA を用いて測定する際は、昇温速度は遅いほうが望ましい。ところが昇温速度が遅くなるほどピーク面積は小さくなり、またブロードなピークとなることから一般に解析が困難になる。いっぽう昇温速度が速くなると温度分布が大きくなるものの、単位時間あたりに試料を加熱するのに必要な熱量が大きくなるので、見掛上感度が上がる。本研究ではこの性質を利用して DTA カーブのプロファイルの観察およびピーク面積の測定を行った。

2.2 試料

成因の異なる代表的な水晶と、ボーリングコアから採取した地熱帯産の水晶の15種類を試料として用いた。試料は大きく5つのグループに分けられる。①水晶の標準試料となるもので、転移温度および転移熱が理想値に最も近いもので熱水合成された試料である。これをグループ0とする。②マグマの冷却過程で成長した水晶で比較的高温 (374°C以上) で生成したと考えられる試料で、これをグループ1とする。③熱水 (374°C以下) 中で成長したと考えられる試料で、これをグループ2とする。④地熱発電を目的としたボーリングで得られた地熱帯産の水晶で、これをグループ3とする。⑤シリカの過飽和の状態にある熱水から沈殿したと考えられている金鉱床に伴われる水晶で、これをグループ4とする。

各試料の産地、生成状況などの詳細は次のとおりである。

(産地)		(特徴および産出・生成状況)
<u>グループ0</u> (G-0) : 水熱合成による水晶		
試料-0		標準試料
<u>グループ1</u> (G-1) : ペグマタイト脈中で生成した水晶		
試料-1	Minas Gerais, Brazil	代表的な六角柱水晶
試料-2	Val Crislattina, Switzerland	煙水晶
試料-3	不明	バラ石英 (Fe を微量含む)
<u>グループ2</u> (G-2) : 熱水脈中で生成した水晶		
試料-4	Hot Springs, Arkansas, USA	平板状水晶
試料-5	長崎県南松浦郡奈留町 (奈留島)	日本双晶からなる
試料-6	不明	紫水晶。Li を微量含む。100~200°C で生成。
<u>グループ3</u> (G-3) : ボーリングコアから採取した地熱帯産の水晶		
試料-7	鹿児島県えびの市白鳥	ST-1 ボーリング, 地表より -989m 地点 坑内温度約180°C
試料-8	鹿児島県えびの市白鳥	ST-1 ボーリング, 地表より -1,218m 地点 坑内温度約180°C
試料-9	鹿児島県えびの市白鳥	ST-1 ボーリング, 地表より -1,439m 地点 坑内温度約180°C
試料-10	熊本県八丁原	ST-1 ボーリング, 地表より -800m 地点
<u>グループ4</u> (G-4) : ボーリングコアから採取した金鉱床に伴われる水晶		
		FI=260±3°C, pH=-4.2 (25°C)
試料-11	Chirfa, Niger	N-1, 生成温度 (測定不可) SiO ₂ 過飽和の状態で沈殿
試料-12	Chirfa, Niger	N-4, 生成温度 (測定不可) SiO ₂ 過飽和の状態で沈殿
試料-13	Chirfa, Niger	N-17, FI=182±5°C, SiO ₂ 過飽和に近い状態で沈殿
試料-14	Chirfa, Niger	N-19, FI=184±5°C, SiO ₂ 過飽和に近い状態で沈殿

3. 結果および考察

3.1 X線回折データに基づくキャラクタリゼーション

成因の異なる5つのグループの15種類の水晶で得られたX線回折データの回折ピークのd値, およびピーク強度の相違を調べた。その結果の一部を表1に示す。水晶は特別な例を除けば不純物の含有量は著しく少なく, また結晶性が良いので, 粘土鉱物に見られるような個体間でのd値やピークの強度比の大きな差異は認められなかった。ところが地熱帯産の水晶 (グループ3の試料) は, 標準試料と比較すると(112)面からの回折線の相対強度が低下していることに加え, d値が僅かに大きい値

を示すことがわかった。d 値の増加は不純物の固溶に伴う結晶格子の膨脹に起因するものである。試料グループごとの d 値の変化は上記のようにある傾向が見られるものの、例外的な変化もみられた。したがって各回折ピークの d 値の変化を個別に水晶のキャラクタリゼーションの指標として用いることは多少問題があるようである。このような d 値の変化を特徴づけるための一つの手段として、幾つかの面からの回折線の d 値を用いて見掛けの単位胞を計算し、結晶格子の膨脹の程度を調べた (3.3項で述べる)。

各試料のピーク強度を比較した。試料 1 の (111) と (112) 面に基づくピーク強度が著しく低下していることがわかる。このような強度の低下は結晶面に平行な原子配列の一部が乱れていることに起因する。またグループ間の特徴的な相違はグループ 3 とグループ 4 の間で見られ、(102) と (111) 面からの回折ピークの強度比が著しく異

表 1 成因の異なる水晶の主要な X 線回折ピークの相対強度の違い

グループ	試料	回折強度*			相対強度比**			
		(101)	(110)	(102)	(111)	(200)	(201)	(112)
G-0	標準試料	—	8	8	4	6	4	14
G-1	S-1	37,450	6	8	<u>2</u>	5	7	<u>8</u>
	S-2							
	S-3							
G-2	S-4	37,450	8	10	4	9	4	13
	S-5	31,090	7	9	7	5	6	20
	S-6							
G-3	S-7	34,980	11	6	4	7	5	18
	S-8	52,490	5	5	3	4	3	10
	S-9	38,160	8	9	4	6	3	13
	S-10	61,950	7	7	2	5	3	11
G-4	S-11	49,330	7	6	4	5	3	11
	S-12	43,250	9	6	4	5	4	14
	S-13	50,570	8	6	4	5	4	12
	S-14	29,830	7	8	7	6	4	14

* 50kV-200mA, スキャンスピード 5/min で測定したときのピーク強度 (cps)。

** (101) の回折ピークの強度を100としたときの相対的な強度。

なっていた。これらの面のピークの強度比を I_{102}/I_{111} とすると、グループ 3 に属する 4 つの試料の平均値は $I_{102}/I_{111}=2.08$ であり、標準試料の値 2.00 とほぼ同じである。ところがグループ 4 の場合は $I_{102}/I_{111}=1.37$ であった。(102) 面からのピーク強度はほぼ同じであるので、(111) 面からの回折ピークの強度が相対的に大きくなった結果である。すなわち、結晶生成時の環境の違いが結晶の成長方向に大きく関与しており、

グループ4の水晶の(111)面は良く成長している((111)面は水晶の成長面として重要である)。このように回折ピークの強度は多少の例外はあるもののグループごとに特徴ある強度比を示すことがわかった。すなわち生成条件の違いが回折ピークの強度比の違いとして現れたことから、この強度比を水晶のキャラクタリゼーションの指標として用いることは有用である。このような回折ピークの強度比の変化の意味については結晶学的構造と結晶成長機構に関する2つの観点から詳細に眺めて結論づけなければならない。

3.2 熱分析データに基づくキャラクタリゼーション

成因の異なる各試料の転移温度(α - β 転移)、転移熱、およびDTAピークのプロファイル調べた。15種類の試料に対して得られたDTAカーブのプロファイルは4つのタイプに分類でき、しかも試料グループごとに違いが見られた。それぞれのプロファイルを図1の(1)に示す。それぞれのDTAカーブの特徴は、①標準試料あるいは一般的な純粋な試料の構造相転移に見られるDTAカーブで、三角形で近似され得るピークを描くものをタイプIとする。②昇温過程において、転移の開始が比較的低温から始まり徐々にピークの極大が現れるものをタイプIIとする。③昇温過程において複数の(一般に2つの)小さなピークを描いた後に、 α - β 転移に特有な570°C付近の大きなピークを描くものをタイプIIIとする。④タイプIIIと同様に複数の極大のある曲線を描くが、 α - β 転移に特有な570°C付近の大きなピークを示さないものをタイプIVとする。

タイプIのパターンを示すものには、ペグマタイト脈中か熱水脈中に産出する水晶のどちらかで、比較的高い温度で生成したものであった。タイプIIを示すものは、上記と同様の成因によるものであるが、不純物を極微量含む(試料3はFeを、試料4はLiを含む)ものであった。また金鉱床に伴われる水晶も1つを除けばこのタイプであった。タイプIIIは日本双晶として有名な奈留島産の水晶に特有なパターンであった。またタイプIVは鹿児島県えびの市白鳥および熊本県八丁原の地熱帯産の水晶に特有なパターンであった。このように成因が異なる水晶は、それぞれ特有のDTAカーブのプロファイルを示し(タイプI, III, IV)、また不純物の混入によりプロファイルが多少変化する(タイプI \rightarrow II)ことがわかった。

構造相転移に伴うDTAピークの面積をもとにして計算した転移熱、転移開始温度、およびピーク温度を表2に示す。また多段階で転移が進行するタイプII~IVの試料に対しては、各段階に現れるピークごとに面積を求めて全転移熱を振り分けた値(面積は図1の(2)に示す方法で求めた)をそれぞれ示す。各試料の転移熱はいずれも理

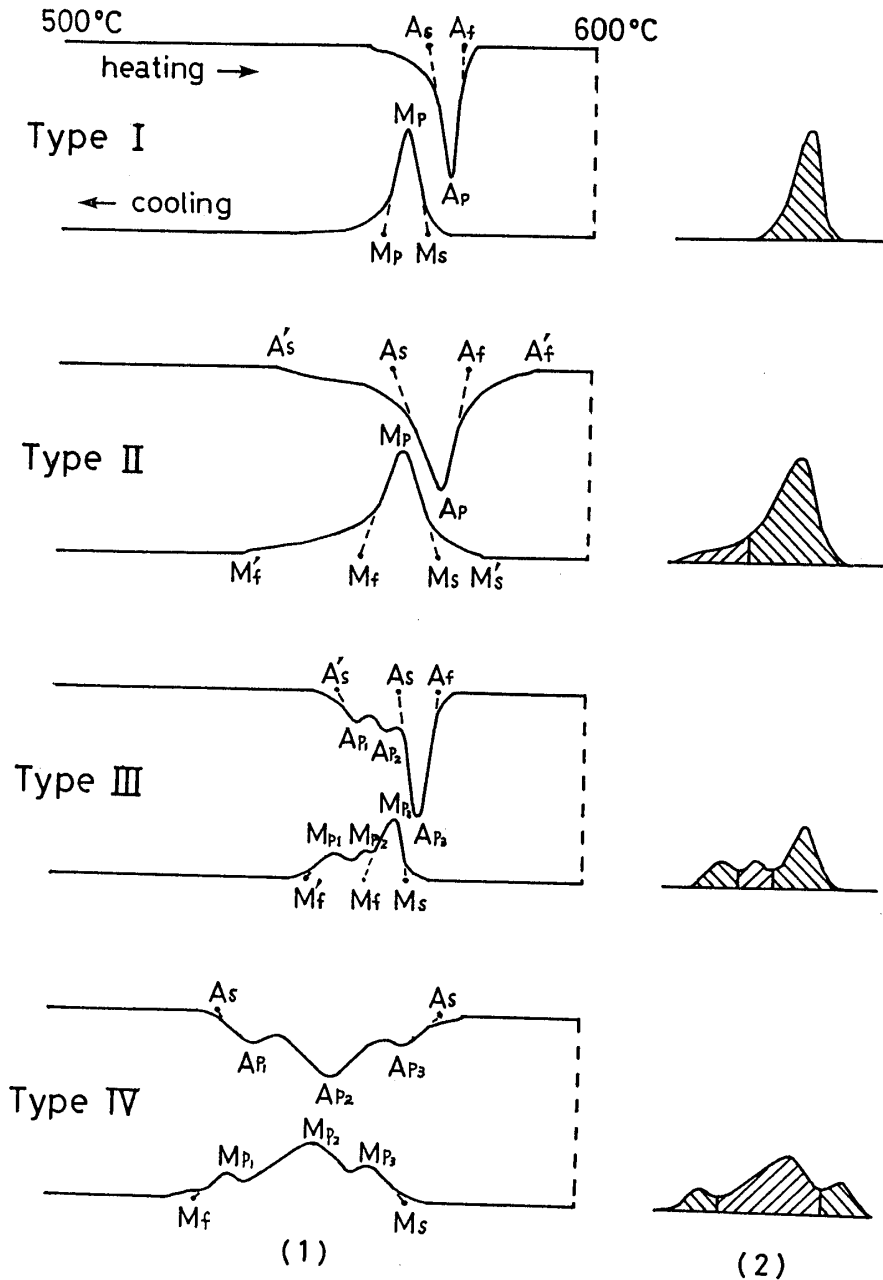


図1 DTA ピークのプロファイルによる分類と曲線の解析
 (1)加熱-冷却曲線と転移点設定, (2)ピーク面積の分割

想値または標準試料で得られた値よりも小さかった。これは Smykatz-Kloss⁽⁷⁾ が述べているように、結晶内に不純物や格子欠陥が存在すると、500°C付近から構造相転移が始まり、熱的变化が徐々に行われるため、熱の流入・流出に DTA (あるいは DSC) が対応できなかったか、または本質的に構造相転移のメカニズムが異なったことに起因するものと考えられる。したがって、ここで観察された転移熱は厳密な値ではなく見掛けの値であると言える。

転移熱の見掛けの大きさは、グループ内の各試料間よりも DTA カーブのプロファイルによって分類された試料の間で共通性が認められた。とくにタイプIV (おもにグ

ループ3の地熱帯産の水晶)のプロファイルを示す試料の転移熱が小さかった。タイプIVは不純物を含むかあるいは低い熱水温度の条件下で生成している試料であることから、転移熱の理想値からのずれの大きさは、水晶に含まれる不純物や格子欠陥の存在に強く影響を受けているように思える。したがって生成条件と不純物や格子欠陥の量との間に相関性があれば見掛けの転移熱は水晶のキャラクタリゼーションの指標の一つとして用いることができるものと考えられる。

タイプII~IVに属する試料は多段階で転移が進行し、各段階ごとの転移熱の大きさがそれぞれ特徴ある値を示した。タイプIIのプロファイルを示す試料の場合、成因が異なってもいずれも第一段階と第二段階の熱量はほぼ同じであることが分かった。これに対し、タイプIVの試料は最終段階の熱量は同じ値を示すものの、第一、第二段階の熱量は試料によって大きく異なっていることがわかった。これは初期段階のピークは各試料に含まれている構造欠陥や不純物の種類や量に関連したものであり、最終段階のピークは構造相転移に共通の過程に関連したものであると推測できる。その結果、DTAカーブのプロファイルがそれぞれ異なったものと考えられる。しかし多段階で進行している転移の機構や、そこで起こっている構造変化については今後の研究の成果を待たねばならない。

表2 成因の異なる水晶の α - β 転移に関する熱分析データ

グループ	試料	DTA タイプ	転移熱 (kJ/mol)	各段階の熱量* (kJ/mol)	転移開始温度 (°C)	ピーク温度** (°C)
G-0	標準試料	I	0.73	<u>0.73</u>	573.0	571.5
	S-1	I	0.58	<u>0.58</u>	571.1	569.3
G-1	S-2	I	0.55	<u>0.55</u>	571.3	569.3
	S-3	II	0.71	0.14, <u>0.57</u>	570.2	568.1
	S-4	I	0.65	<u>0.65</u>	569.8	568.1
G-2	S-5	III	0.62	0.19, 0.08, <u>0.35</u>	571.0	567.8
	S-6	II	0.70	0.15, <u>0.55</u>	571.5	567.7
	S-7	IV	0.59	0.16, 0.37, <u>0.06</u>	571.2	566.0
G-3	S-8	IV	0.56	0.25, 0.19, <u>0.12</u>	—	564.0
	S-9	IV	0.61	0.21, 0.32, <u>0.08</u>	571.0	567.5
	S-10	IV	0.35	0.03, 0.36, <u>0.06</u>	575.9	568.0
	S-11	II	0.69	0.14, <u>0.55</u>	573.0	567.5
G-4	S-12	II	0.70	0.14, <u>0.56</u>	576.7	572.2
	S-13	II	0.70	0.16, <u>0.54</u>	576.8	572.3
	S-14	IV	0.62	0.33, 0.23, <u>0.06</u>	575.9	568.0

* 多段階で構造相転移が起こった時、DTAカーブの積分値を各ピーク毎に割り当てた値。下線を付けた値は標準試料で観察される α - β 転移に相当する温度での転移熱。

** 標準試料で観察される α - β 転移に相当するピークの温度である。

以上の事から、 α - β 転移に関する熱測定データは、水晶のキャラクタリゼーションの指標として有用であると考えられる。すなわち天然に産出する水晶の結晶内には、生成時に受けた環境の影響（たとえば流体温度、pH、過飽和度、過冷却度など）が構造欠陥、不純物の固溶および特定の結晶面の成長などのかたちで蓄えられており、この内在する状態は、 α - β 転移に関する熱分析（DTA カーブのプロファイル、転移温度、および転移熱の相違）によって区別できるといえる。

3.3 熱分析と X 線解析の両者のデータに基づくキャラクタリゼーション

X 線回折パターンはグループごとに特徴ある変化を示すこと（3.1項）、また熱分析によって4種類のタイプに分類できること（3.2項）がわかった。ここでは熱分析データ（DTA カーブのプロファイルによる分類）と X 線回折データ（見掛けの単位胞の体積、クリスタリットの大きさ）の間に見られる関係について調べた。その結果を表3に示す。DTA によって分類されたタイプ I は（S-4 を除けば）標準試料の見掛けの単位胞の体積と等しく、またクリスタリットサイズも大きいことがわかった。これらは不純物の含有量が少なく、また結晶性の良い結晶であることを意味する。タイプ IV の見掛けの単位胞の体積はいずれも標準試料よりも大きく、明らかに格子が膨らんでいることがわかった。この原因の一つとして不純物の固溶に伴う格子の膨脹が考えられる。また各回折ピークの積分強度幅から計算されたクリスタリットサイズは概して小さく、構造欠陥が比較的多いことが推測される。タイプ II、III はその中間的な状態であった。このように α - β 転移に基づく DTA カーブのプロファイルと X 線回折によって得られた単位胞の大きさ、およびクリスタリットサイズとの間には1対1の対応が認められた。

さらに α - β 転移の転移熱と X 線解析データ（クリスタリットサイズ）の間にも関連性が認められた。その一例として試料10について述べる。試料10は、転移熱が最も小さく（標準試料では 0.73kJ/mol、試料10では 0.45kJ/mol である）、またクリスタリットサイズも最小である（標準試料では平均 1,000Å 以上、試料1では平均 815Å であるのに対し、試料10では 595Å である）。クリスタリットの大きさが最も小さいことは単位体積当たりの構造欠陥の量が最も多いことを意味する。結晶内に存在している構造欠陥は構造相転移のさいの結晶核となりうることはすでに述べた（3.2項）。昇温過程においては比較的低い温度で結晶核が形成され、徐々に、あるいは多段階で構造変化が始まる。その結果 DTA で観察されたプロファイルはタイプ IV となったと考えられる。しかも熱の出入りも徐々に進行されるために DTA による熱測定は対応できず、見掛けの転移熱は理想値（0.73kJ/mol）から大きくはずれた値を示したものと考

えられる。すなわち測定された見掛けの転移熱の大きさは、構造欠陥（一部は不純物）の影響を強く受けていることが推測できる。このように α - β 転移に関して得られた熱測定データと X 線回折データとの間には密接な関係のあることがわかった。

表 3 成因の異なる水晶の DTA タイプと X 線解析データの比較

グループ	試料	DTA タイプ	見掛けの単位胞* の体積 (Å ³)	クリスタリットの大きさ** (Å)					
				(100)	(101)	(110)	(102)	(112)	(211)
G-0	標準試料	I	131.69	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
G-1	S-1	I	131.56	880	940	570	1,030	670	800
	S-2	I	131.70	700	660	560	760	690	910
	S-3	II	131.94						
G-2	S-4	I	132.27						
	S-5	III	131.70	590	960	590	700	1,050	820
	S-6	II	131.56	810	620	780	740	740	800
G-3	S-7	IV	132.32						
	S-8	IV	132.27						
	S-9	IV	132.27	620	680	740	750	620	640
	S-10	IV	131.49	520	680	500	690	640	540
G-4	S-11	II	131.70	600	650	560	690	620	590
	S-12	II	131.70						
	S-13	II	131.51						
	S-14	IV	132.08	650	680	630	470	760	600

* 見掛けの単位胞の体積 V は便宜上 $V = (d_{110} \times 2)^2 \times (d_{112} \times 3)$ によって求めた。

** (100), (110) : a および ab 軸方向のクリスタリットの大きさ。(112) : c 軸方向 (c 軸と 26.6 度の角度をもつ) のクリスタリットの大きさ。(101), (102), (211) : 前二者の中間方向の大きさを示す。

4. ま と め

天然に産出した水晶は、生成時に受けた環境の影響（たとえば流体温度、pH、過飽和度、過冷却度など）を構造欠陥、不純物の固溶、特定の結晶面の成長などのかたちで結晶内に蓄えているが、この内在する状態は、 α - β 転移に関する熱測定 (DTA カーブのプロファイル、転移温度、および転移熱)、および X 線解析 (見掛けの単位胞、およびクリスタリットサイズ) によって明らかにできることがわかった。とくに α - β 転移に基づく DTA カーブのプロファイルは 4 つのタイプに分類でき、プロファイルのタイプと水晶の生成条件の違いとの間には密接な関係が見られた。また熱分析データと X 線解析データとの間にも以下に示すような単純な相関関係が認められた。

以上のことから、地熱帯産のみならず種々の環境のもとで生成した水晶を熱的に、また X 線構造的に分析することにより、逆に水晶が生成したときのその環境が推定

できるものと結論した。

石英の生成温度	低 ←————→ 高
DTA プロファイル	IV III II I
転 移 熱	小 ←————→ 大
クリスタリットサイズ	小 ←————→ 大

5. さいごに

本研究では15の試料の熱的, X線のデータが得られたが, 試料の生成条件との相関性を結論付けるには検体数が不足である。現在, 国内外の代表的な水晶を収集しており, さらに現在進行している地熱帯ボーリングによって得られる水晶も入手する計画である。これらの試料で得られた熱的, X線のデータに基づき, 地熱帯産のみならず天然で産出する多くの水晶の生成時の環境と熱的物性, X線の構造との直接的な関連付けを行っていく予定である。

本研究は94年度九州産業大学共同研究助成金によって行なった。また本研究には試料の収集のみならず, 水晶の生成温度の推定(流体包有物の均質化温度の測定などによる), および鉱物学的観点からの種々の情報が不可欠である。本研究を行うにあたって地熱帯産の試料の提供や水晶の生成条件に関する情報をいただいた本学国際文化学部の林正雄教授に深く感謝いたします。

文 献

- (1) I. Kostov, *Mineral, Mag.*, **31**, 333-338 (1956).
- (2) R. Bechmann and S. Ayers, *Proc. Phys. Soc.*, (London), **67B**, 422-426 (1954).
- (3) C. N. Fenner, *Am. J. Sci.*, **36**, 331-384 (1913).
- (4) O. F. Tuttle and N. L. Bowen, *Mem. Geol. Soc. Amer.*, No. **74**, 1-153 (1958).
- (5) D. Stöffler and J. Arnat, *Naturwiss.*, **56**, 100-109 (1969).
- (6) M. L. Keith and O. F. Tuttle, *Am. J. Sci., Bowen Volume*, part 1, 203-280 (1952).
- (7) W. Smykatz-Kloss, *J. Therm. Anal.*, **23**, 15-44 (1982).
- (8) P. Scherrer, *Göttingen Nachrichten*, **2**, 98-105 (1918).