

スカルン化作用の物理化学的条件の実験的研究*

— 1 —

D. V. KALININ

岸本文男**訳

序 論

スカルン岩 (scarn rock) はその分布が広く、かつ種類が豊富であるために、鉱床を研究している地質学者の関心がとくに高い。その詳しい鉱物学的・岩石学および地質学的研究は、スカルンに伴われる有用鉱物の稼行価値を生み出しつつある。

現在、スカルンはもっとも多く研究されている地質学的対象の一つとなっている。多くの研究者の努力によって、スカルンの岩石学および鉱物学的なほとんど完全な記載、マグマ性コンプレックス生成体としてのその生成時期と生成場所および生成機構の特徴のほとんど完全な記載ができています。しかしそれと同時に、スカルン鉱物およびその共生体の具体的な化学的特性と関連した問題、物理化学的スカルン生成条件の範囲についての問題、造スカルン溶液の組成やその溶液中に存在する元素の存在形態に関する問題は、まだ明確な答がでていない。

一般にこれらの諸問題は、ある程度根拠のある地質学的な観察結果と化学・物理化学のデータを用いた抽象論的な方法で答えられている。スカルン鉱化作用の実験研究は少なく、スカルン生成作用の化学的な過程についての比較的完全な概念を組み立て、蓄積された地質学上の資料を説明することはきわめて不十分な状態にある。

この論文は著者が得たスカルン化作用の物理化学的条件に関する実験資料と他の研究者の手によって得られた実験データの解析結果をとりまとめたものである。実験を進めるに当たっては、スカルン鉱物の化学的生成条件（自然条件下で考えられるような）の範囲を明らかにすること、スカルン鉱物の生成温度を究めること、あるスカルン鉱物が他のスカルン鉱物に交代される条件を調べること、スカルン鉱物の共生・非共生関係を確かめることをとくに主眼とした。そして、実験の総数は1,500をこえた。さらにスカルン化作用についての特殊な問題にも触れてある。

筆者が行なったすべての実験の特徴といえるのは、天然の濃度に近いいろいろな濃度をもった易溶性のハロゲン塩その他の類似塩の溶液を幅広く用いたことである。

理論的な珪酸塩の熱水合成条件の研究は、實際上、行なわれていないといってさしつかえない。いわんや、この実験は易溶性塩の高濃度溶液を用いた合成実験に相当する。したがって、著者には各種易溶性塩溶液系で認められるそれぞれの合成の意味を説明する必要があったわけである。その方向で行なわれたすべての実験は質の高い推測的な答えを与えるだけであるが、そのほかの取り扱いの可能性を奪うものでもない。

この論文に掲げた実験データは、アンブルないしブシュ内で合成相と合成媒体を平衡にさせる一種の定容積法を用いて得たものである。交代過程が進行する際の周知の局部平衡則の観点からすれば、この実験はスカルン化作用の解析に利用できることになる。

本研究は、ソ連科学アカデミー・シベリア支部地質・地球物理研究所実験鉱物学研究室で行なった

*Л. В. Калинин: Экспериментальные исследования Физико-химических условий скарнирования, Издательство "Наука" сибирское отделение, 112р., 21.5см×14.5см, Новосибирск, 1969.

** 鉱床部

ものである。そして本研究に当たり、ソ連科学アカデミー正会員 V. S. SOBOLEV, 研究室主任 A. A. GODOVNIKOV, 室員 V. N. SHARAPOV, A. M. DYMkin, V. A. VAKHRUSHEV, G. L. POSPELOV 各氏の貴重な御意見と助言を得、また実験の進行とその結果の整理に N. D. DENISKINA, G. G. LOKHOVA, L. V. LEINISH, B. A. ALABUZHEV その他の室員各氏の御協力を得た。これらの各位に厚く謝意を表す所である。

§ 1 スカルン成因論の現状と実験研究の課題

スカルン化作用に関する概念の発展をもっとも完全に分析したのは、V. A. RUDNIK (1961) と V. A. ZHARIKOV (1966) である。そこで、この章では、地質学者の大部分が考えているスカルン成因論の基本的な概念を簡単に紹介し、まだ余り研究されていない、加えて本論文のテーマとなっている問題について述べる。

現在の「スカルン」という用語は、十分な鉱物学的根拠を得ている。多くの研究者の見解によれば、スカルンとは無水石灰・マグネシア・鉄珪酸塩鉱物、なかでも主としてグロッシュェラー—アンドラダイト系ざくろ石および透輝石・ヘデンベルグ輝石系輝石からなる交代岩 (metasomatic rock) のことである。組成鉱物として角閃石、スカポライト、緑簾石その他幾種かの鉱物が存在する上記スカルン岩周辺の岩石を、スカルンに入れることもある。この定義の方向に従い、実験研究の対象として、著者は主にざくろ石・輝石・角閃石を選んだ。

スカルンは、炭酸塩岩およびアルモ珪酸塩岩の、一般に貫入岩の接触変質帯中、ときにはその外方にも、通常浅所および中深度条件下における高温交代過程で生成する。典型的な石灰質スカルンの生成温度範囲はきわめて幅広く、1,000 °C から 400 °C (ZHARIKOV, 1966) で、大部分のスカルンの生成温度範囲は 400 ~ 800 °C と考えられている。

しかし、個々のスカルン鉱物の場合、無条件に、それぞれ特定の生成温度があるので、この広い温度領域の中ですべてのスカルン鉱物がごとごとく生成するわけではない。この問題を解明することは、本実験研究に着手する課題の一つでもあった。また筆者は、各種の化学的環境中におけるスカルン鉱物合成温度の下限を決めることおよびスカルン鉱物の合成温度領域の集合ダイアグラムを組み立てることに、大きな関心をもっている。

スカルンの生成機構に関する現存の学説—接触反応説 (D. S. KORZHINSKII) と伝統的なスカルン溶液説—は、今日では、互いに相反するものでなく、ある場合にはスカルンの発達がさまざまな規模の分散複交代現象 (phenomena of dispersion bimetasomatism) を伴ったマグマ源溶液が加わって進行している。

スカルンは、鉄・マグネシウム・カルシウム・珪素・アルミニウムなどの物質を含んだアルカリ溶液と各種の岩石 (主に石灰岩) との反応の結果生成したものと考えられている (KORZHINSKII, 1953)。

スカルン溶液 (scarnized solution) の酸性・アルカリ性は、その化学組成と溶液中での易溶性塩の存在に原因している。しかし、このスカルン溶液は常にアルカリ反応を示すのであろうか。また、石灰岩とアルモ珪酸塩岩がスカルン化作用を受ける際のこのスカルン溶液の組成にどのような差異があり、どのような塩組成であるか、さらに、各スカルン鉱物の最適な化学的生成条件とはいかなるものか、これらの諸疑問はどの文献をみても解答されていないし、実験的な手法でもって解決する方向に進められていない。

D. S. KORZHINSKII と彼の後継者たちの研究によって、交代過程の一般熱力学解析の分野で大きな進歩がみられたのに、スカルン生成過程の具体的な化学的図式はまだ明らかでないままになっている。なかでも、スカルン生成作用の理論にとって大きな意味をもっているのは、あるスカルン鉱物の別のスカルン鉱物による交代反応が進行する化学的環境を実験的に解明することであるが、この交代反応はスカルン溶液の酸性・アルカリ性の変化を判断する場合の基礎となるものである。

スカルン帯内における鉱物生成順序の変化の原因と、スカルン累帯構造の生成機構そのものとの相互

関係もまだ十分には明らかにされていない。マグマ源スカルン溶液の分離期・分離場所とその必要成分による飽和方式に関しては、本質的には互いに矛盾しない、ただ具体的な交代過程の変種をあらわすものと思われるさまざまな観点が現に存在している。

スカルン生成作用は、マグマが貫入した瞬間からそのマグマの晶出に伴って分離したスカルン溶液の作用の下に母岩中で、ときには晶出以前に分離したスカルン溶液の作用の下に母岩中で進行し得るものと考えられる。マグマ源スカルン溶液は、普通の熱水から、しだいに熱水溶液に変わる高温気体になるさまざまな密度をもっている。

おそらく、いずれの場合でも同一スカルン鉱物の生成条件は、溶液の密度、鉱化成分によるその溶液の飽和度その他の要素に左右されていちじるしく不同であるに違いない。これらの諸問題を解明するには、圧力と温度、各種濃度の原溶液とそれに加える塩との比をそれぞれ変えながら行なう数多くのスカルン鉱物の合成実験が必要である。

§ 2 熱水鉱化作用およびスカルン化作用へのハロゲン塩その他の類似塩の関与

マグマの分化によって生じた珪酸塩メルトの構成の特徴は、アルカリ金属イオン、ハロゲン、そして水がメルトの偽結晶化体の構造要素となり、それらと珪酸基との結合が弱く、それらがメルト中で相互に置換し合っているという点にあり、さらにこれらの成分は後マグマ性溶液中に濃集する傾向をもっている。

したがって、マグマ起源のある熱水溶液はまず塩溶液であると断言することができる。

通常、溶液の主な成分となるのは NaCl, KCl, NaF, KF であり、それに、溶液の酸性・アルカリ性に応じた加水分解によって生じたその他の金属塩である。具体的な地質構成体に作用を与えている溶液の正確な組成を復元することは、きわめて困難である。しかし、後マグマ性熱水溶液の普通のアルカリ・ハロゲン塩は、後マグマ性鉱化作用のすべての段階を通じてかなり正確に研究されている。

高温の沸騰環境にあるにもかかわらず、肉眼で認められる量の NaCl, KCl, NaF が火山昇華物 (FERNER, 1937; BASHARINA, 1961) や噴気ガス中に存在する。気成鉱化段階にアルカリ金属ハロゲン化合物が加わっていることは、鉱物中の初成気液包有物を直接研究した結果から、また鉱物共生関係の研究結果から確認されている。

活火山地域における熱水の進化 (NABOKO, 1961) は、高温塩化物熱水から中温塩化物-硫酸塩熱水を経て低温ハイドロ炭酸塩溶液へ進んでいる。原溶液の包有物の研究結果にもとづいて復元された原熱水の組成は、現世活火山の高温噴気物の組成にきわめてよく似ている。最近、I. N. KIGAI (1966) が解析した広範な地質学的なデータは、ハロゲン塩溶液が幅広いスペクトルをもった中温および低温性熱水鉱脈生成体に普遍的であることを物語っている。

熱水の塩組成を全体的に判断する場合には、おそらく例外的な場合もあるに違いないが、それでも含塩沈殿層のマグマによる同化ないし含塩層での熱水それ自体の循環と結びつけて考えられる何の根拠もない (PAVLOV, 1961, 1963; SOKOLOV, PAVLOV, 1964; KIGAI, 1966)。海水の含塩度と塩沈殿層がマグマ起源の水による塩の直接溶脱 (地質学的な地球の全歴史にわたって) と各種マグマ源岩石の風化および後マグマ性鉱化作用生成物の風化の結果であることを考えに入れなくてはならない。

以上のように、ハロゲン塩がスカルン化過程も含めてすべての後マグマ性鉱化過程に関与し、気成期には高温性グライゼン生成体とも関係してくることは確かである。

スカルン生成作用の過程にハロゲン塩が加わっていることをもっとも明白に指摘しているのは、トリルヌィーアウス鉱床産スカルン鉱物中の気液包有物に関する V. F. LESNYAK (1957) の論文である。

その考察の結果、彼は、水蒸気、アルミニウム・珪素・鉄・マグネシウムの弗化物・塩化物、それにアルカリ金属のハロゲン塩からなる気相の作用によって初期のスカルン化作用が行なわれた、という結論を導いている。そして、スカルン化作用は 500~700 °C で進行した。液相スカルン溶液の最初の部分はハロゲン塩がいちじるしく過飽和となり、スカルン化過程が進むに従って同溶液中のハロゲン塩含有

量は減少したが、スカルン化作用の主な作用期は弗化物と塩化物のいちじるしく過飽和となった溶液が作用する条件下にあった、としている。

その後、V. F. LESNYAK (1961) は中央アジアの諸鉱床産スカルン鉱物中の気液包有物に再び注目し、先に導き出したスカルン化作用過程でのハロゲン塩の重要な役割に関する結論を繰り返した。

G. A. KRUTOV (1960) は、一連の接触交代鉱床における塩素を含んだダシュケサナイト (dashkesanite) の生成作用との関連で、主として鉱石形成段階での交代作用にハロゲン化物が関与した可能性がある、と考えた。現在では、ダシュケサナイトその他の、スカルン鉱物と共生する、塩素を含んだ鉱物が広く発達した接触交代生成体 (KNYAZEV, 1964) は、すでに周知のものとなっている。

スカポライトおよびスカルン周縁のさまざまなスカポライト質岩は、とくに注目に値する。後者はアルモ珪酸塩質岩から生成し、多量に塩素を集中させている。大量のスカポライト質岩が多く接触交代鉱床で認められ、その場合、アルモ珪酸塩質岩と炭酸塩質岩の互層がスカルン化作用を受けている。

この種の例としては、マールィ クイバス山 (KAMINSKAYA, 1960)、ゴルノエ ショーリエ、クスタナイ (DYMkin, 1962)、クズネツク アラタウ (KOPYLOVA, 1961; INDUKAEV, 1962) の幾つかの鉱床を挙げることができる。スカルンがある程度発達した (ONTOEV, 1957; SOKOLOV, 1957; KALININ, 1961; PAVLOV, 1962) スカポライト亜型 (SOKOLOV, 1957) の鉱床は、特殊な位置を占めるものといえる。

炭酸塩質岩がスカルン化作用を受ける際の塩素の定着条件は、塩化カルシウムと塩化マグネシウムの溶解度が高いので、あまりよくない。しかし、石灰岩とスカルンとの接触部に、弗素を定着した螢石鉱化帯が分布する特異な例もよく知られているところである。

交代変質作用中でのハロゲン塩の意義に触れた論文の大部分は、ハロゲン化合物が鉱化作用の過程で金属の運搬体の役割をひき受けながら、さらに鉱体周縁の岩石の変質に関与した鉱石形成作用のその発展段階を取り扱ったものばかりである。鉱石形成作用よりも前の段階での本来のスカルン鉱物生成作用中におけるハロゲン塩溶液の反応を研究しているのは、著者が知る限りでは、V. F. LESNYAK の論文だけである。

以上の概説から、スカルン溶液—アルカリ金属・アルカリ土類金属・重金属のハロゲン塩溶液としての一に関する結論は根拠がなくもない、としなくてはならない。そこで、アルモ珪酸塩質岩や炭酸塩質岩とハロゲンその他の類似塩との相互反応によるスカルン鉱物生成反応の実験的再現という課題が生れたわけである。

§ 3 ハロゲン塩との系における珪酸塩の熱水合成の特徴

珪酸塩のある熱水生成反応へハロゲンその他の塩が関与することは反応系をかなり複雑にし、この反応系はそれぞれの段階で正確な量の記載がまだなされていない。以前に行なわれた珪酸塩の合成実験では易溶性塩が多く用いられてきたが、それでも易溶性塩の存在下での合成の法則性は事実上研究されていない。

本章には、文献資料の分析にもとづいて得られた結論と熱水ハロゲン塩溶液中での珪酸塩合成の特徴をせめても定性的に評価することを目的とした実験の結果がまとめてある。このような研究は始まったばかりで、しかも得られた事実データは著者が導き出した解釈とは異なる説明となりうる場合もある。

文献概観

珪酸塩鉱物の熱水合成実験による研究の概観は繰り返し行なわれ、MOREY と NIGGLI (1913) は特別な装置を用いず、かつ実験条件を厳密に規制することもなく行なった各種の珪酸塩鉱物の熱水合成実験に関する総括的報告を出版している。

その後、MOREY と INGERSON (1937) は、珪酸塩・水型の単純な系での最初の量的平衡関係の研究も含んだ気成鉱化作用と熱水鉱化作用の領域に関する実験研究の総括を行なった。

初期の実験研究は、全く定性的な取り扱い方で、結果が信用できないこともあるのであるが、それで

もかなり興味深いものがある。その多くの場合、研究者は天然の熱水条件に即した易溶性のハロゲンその他の類似化合物をそれぞれの実験に広く用いている。現在では、そのような幾つかの実験の結果を各珪酸塩鉱物の化学的合成環境を推論するのに利用できる可能性が生まれている。

熱水合成の研究用に各種の装置を工夫しながら各鉱物の合成実験が展開されたが、戦後には、とくに水を含んだ珪酸塩系における相平衡の研究が盛んとなった。しかし、水のほかに易溶性のハロゲン塩を含んだ珪酸塩系の研究は行なわれなかった。通常、塩媒体ないし酸およびアルカリ溶液が幾人かの研究者によって鉱物の合成に、また鉱物の変質条件の研究に用いられていた。

たとえば、酸溶液中で白雲母の安定性を研究した GRUNER (1939) の実験データ、同じく GRUNER (1944) の温度 300 ~ 400 °C 間における酸溶液中での長石の熱水変質の研究はとくに強調する価値をもっている。その後、塩溶液および HCl 溶液中における曹長石と曹灰長石の安定性が O'NEILL (1950) によって研究された。各種の塩、酸、アルカリの溶液中でスカルン生成体に特有のものでない鉱物が合成されたこともある (BARRER, 1949; FRONDEL, COLLETTE, 1957)。

スカルン鉱物の合成にハロゲンその他の塩の溶液を用いたのは、I. A. FRASER, R. IAGITSCH, M. C. MICHEL-LEVY である (かれらの研究成果は後述)。最近では、塩の酸性溶液およびアルカリ性溶液中における各種鉱物の安定領域の研究が行なわれている (ALTHAUS, WINKLER, 1962; HEMLEY and JONES, 1964)。しかし、塩溶液中における熱水珪酸塩生成反応の機構を研究した論文はまだない。

ハロゲン塩その他の類似塩の鉱物化作用

珪酸塩鉱物の合成にハロゲン塩その他の類似塩を用いると、まず、現在、合成の過程で行なわれる反応で働いた機構のきわめて多様なプラスの化学作用ないし物理作用と解されているそれらの塩の「鉱物化 (mineralized)」作用という問題にぶつかる。鉱化剤 (mineralizer) という概念は過去100年にわたって形作られ、M. M. KHRUSHCHYOV による人工鉱物の合成で鉱物合成の分野としては初めて利用された (MOREY, INGERSON, 1937)。

鉱化剤という概念をもっとも一般化したのは A. S. GINZBURG (1939) で、彼はその概念を、「添加されても少量であれば相の状態を左右せず、結局合成体の組成に加わらないで、ただその存在によって一連の中間反応に関与しながら、物理化学的過程の進行を助ける……」と規定した。

鉱化剤を広く用いることを発見したのは、セメント工業においてであった。したがって、その作用の機構は固相反応の場合がもっともよく研究されていたわけである (VOLKONSKII, KONOVALOV, MAKASHEV, 1964)。珪酸塩鉱物の熱水合成でのハロゲン塩およびその類似塩の鉱物化作用は、今まで研究されなかった。とはいえ、珪酸塩メルトとその晶出過程に対する鉱化剤の影響に関する研究は、熱水溶液に多少の関係があるかも知れない。

BUERGER (1949) は、メルト中における Si—O—Si のブリッジ結合 (bridge bonding) の切断およびそのためによるメルトの粘性の低下という観点から、珪酸塩メルト中での弗素と水酸基イオンの鉱物化効果を論じている。珪素と酸素の結合の切断は四面体隅角の酸素が弗素ないし水酸基イオンに置換される結果であり、そのことがブリッジ結合を消すわけである。彼は、ブリッジ結合数を計算するために、次のような式をたてている。

$$\frac{b}{\text{Si}} = \left(4 - \frac{F}{\text{Si}} - \frac{\text{OH}}{\text{Si}} \right) - \frac{(\text{O} + \text{OH} + F)}{\text{Si}}$$

この場合、 b = ブリッジの数、 O = メルト中の酸素原子数、 Si = メルト中の珪素原子数 (いずれも同一単位当たり)。

メルトから合成された鉱物の構造は、メルトの粘性ないしその中のブリッジ結合数に直接規制される (BELOV, 1953)。高温の場合には、メルト中でブリッジ結合をしていないオーソ珪酸塩型の珪酸塩が分離領域の大部分を占める。輝石の基では、珪素原子に対して1コのブリッジ結合を有し、それに従って晶出温度は低くなる。言い換えると、BELOV が合成に用いたメルトとその合成鉱物の Si—O—Si ブリッジ結合数の間に一定の平行関係があるか、さもなければ、鉱物およびメルトの構造のオーダー (order of structure) が一致する。

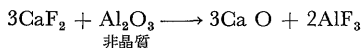
かつて (1950), N. V. BELOV は輝石型連鎖構造が形成すべき領域に「不適当な」構造 (たとえば、オーソ珪酸塩型構造) が晶出する問題について述べたことがある。彼の見解によると、このような可能性は成長中の結晶の余った外部正電荷を相殺することによって、また、成長時の OH^{-1} イオンや F^{-1} イオンによる再吸収を防ぐことによって実現する。

珪酸塩の熱水合成の際の鉱化剤としての塩の作用の機構は、熱水溶液中での珪酸の形に塩が影響を与えるという見地からの検討も必要である。BUERGER と BELOV が提起した概念は、この場合にも適用できる。

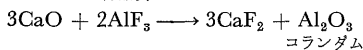
珪酸塩鉱物の熱水合成についての系統的な実験結果は、鉱化剤としての塩の添加が合成過程の速度、合成結晶の大きさと性質に影響を与え、複合系の中で何らかの珪酸塩が一次合成の因となり、その合成鉱物の化学組成に影響を与えることを物語っている。

合成速度の変化 合成鉱物に加わらない易溶性のアルカリ金属炭酸塩ないしハロゲン塩を熱水合成に用いると、合成速度と生成量が一定の温度・圧力の下で 2~3 倍ないしそれ以上に増大する。このような効果は、とくにざくろ石族、2, 3 の輝石・角閃石の合成に利用されてきた。たとえば、 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaCl , NH_4Cl などの溶液中でアンドラダイトの生成反応をいちじるしく促進させれば、低温下で比較的短時間 (10 日間) に合成できるのに対し、鉱化剤としての塩が存在しない場合には反応速度がきわめて小さく、鉱物が一般に得難い (§ 6 参照)。

BARRER (1949) は鉱化剤としての塩の作用を、反応の進行に加わった中間化合物の生成、という観点から推論している。彼は例として、非晶質のアルミナが CaF_2 の存在下でコランダムに変わる次のような式を引用している。



非晶質



コランダム

CaF_2 が反応に加わると、転移が容易となり、かついちじるしく促進される。おそらく、この鉱化剤としての塩の作用の機構は、普遍的なものであるに違いない。

Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ のアルカリ溶液をアンドラダイト、輝石、角閃石の合成に用いると、その溶液中で中間化合物が生ずるにつれて、非晶質 SiO_2 の溶解度が高くなる。おそらく、その他の塩— NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 —も、その熱水溶液中における SiO_2 の溶解度についての正確なデータはないが、同じような働きをするのであろう。

E. E. SENDEROV (1963) のデータによれば、溶液中の塩素イオン含有量がいちじるしく増大すると、珪酸の活性も増大する。

成長する結晶の大きさと性質への影響 混和剤 $3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ からのアンドラダイトの成長速度は Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaCl , CaCl_2 , KCl の各溶液中で促進され、水だけの場合の同じ混和剤からの成長速度をはるかに越える。しかし、 NaCl および KCl の溶液を用いると、結晶面が完全かつ大型のアンドラダイト結晶が合成できる。通常、この大型・完全なアンドラダイトの合成結晶は純粋で、内部欠陥が少ない点で優れている (§ 7 参照)。

珪酸塩鉱物の合成に鉱化剤として塩を用いた結果は、その鉱化剤が成長する結晶の晶相に大きな影響を与えることを示している。なかでも、溶液中における塩素イオンの濃度が高いと、角閃石の繊維状のものが生ずる原因となる。この問題についての具体的な資料は、第7章の各合成鉱物の鉱物学的記載のところで説明する。

複合系における珪酸塩鉱物の1次合成とその化学組成に対する鉱化剤の影響 さまざまな化学的条件下で混和剤を変えて行なったざくろ石の合成実験の結果は、鉱化剤としてその系に添加した NaCl および KCl がざくろ石構造の1次形成作用に影響を与えることを示している。アルモ珪酸塩物質 (斜長石) からざくろ石を合成する場合、ざくろ石は NaCl ないし KCl が存在しないと、全く得られない。 CaCO_3 — MgCO_3 — SiO_2 系では、鉱化剤 NaCl ないし KCl の添加が晶出領域 (成分ダイヤグラムによる) 外での苦土かんらん石の合成をもたらす。このような単四面体をもった珪酸塩鉱物の形成に好

適な NaCl および KCl の作用は、溶液中での SiO_2 の存在形態に対するこれらの塩の影響によるものと解される。

通常の条件下での珪酸基の平衡関係に対するハロゲン塩の影響については、基本的に研究済みである。M. M. PIRYUTKO (1959) の見解によると、溶液中に数%の濃度で NaCl または KCl が存在すれば、重合した基がもっとも簡単な基に変わる。おそらく、このような状況は熱水条件の場合でもある程度保たれるであろう。

中間組成の鉱物を合成する際には、鉱化剤として各種の他の塩を用いることが合成鉱物の組成に変化を与える原因となる。その塩の作用の機構は複雑かつ多様である。たとえば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SiO_3 の各溶液で同じ混和剤から中間組成のざくろ石を作る場合は、 CaCl_2 、 FeCl_2 の溶液で合成する場合よりも鉄に富んだざくろ石が得られ、NaCl 溶液で合成する場合のざくろ石の組成は混和剤の組成と一致する (§ 4 参照)。このとき、得られたざくろ石の組成に違いが現われるのは、グロッシュラー粒ないしアンドラダイト粒の1次生成作用に対する溶液の酸性-アルカリ性の影響によるものである。

運動力学的効果

熱水合成反応の運動力学的な差異は、合成に異なる出発物質と鉱化剤溶液が用いられるためである。そこで、鉱化剤の触媒的影響のことはさておいて、鉱物平衡の実験的研究の際の出発物質の選定についてさらに詳しく述べることにする。この問題は相の安定領域を決めるための適当な条件を見つけ出す必要性がある場合に重要で、すでに幾つかの研究論文が発表されている。

すなわち、FYFE (1960) は実験資料を分析して、出発物質と最終生成物のもつ自由エネルギーの差に注目し、その値の大きいことが中間相ないし中間共存相の現われる原因となることを力説している。また CARR と FYFE (1960)、次いで CARR (1961) は、さまざまな出発物質を用いたアルミニウムの珪酸塩鉱物の合成領域を研究して、出発物質の自由エネルギーのレベルと反応する成分の活性が合成生成物に影響する、という結論を出した。

GOLDSMITH (1953) は、運動力学的な見地から、出発物質の構造の複雑さによる相の晶出しやすさの程度を明らかにした。だが、彼は異なる出発物質を用いたことによる熱水反応の運動力学的な差および彼の文献で単相ないし複相とされている相の晶出に対する出発物質の影響について触れていない。

熱水珪酸塩鉱物合成反応の運動力学的な特別な研究は、FYFE ら (FYFE, TERNER, FERHOOGEN, 1962) が挙げた Show の研究を除いて、事実上欠けている。それにもかかわらず、個々の実験データから熱水条件下で各種の出発物質を用いた場合の安定相および準安定相の生成反応速度に関して幾つかの結論を導き出すことは可能である。

たとえば、易溶性酸化物を含まない珪酸塩系の実験データは、出発物質として酸化物、玻璃ないしゲルを用いると、準安定相の晶出が普通の現象であることを物語っている。この例は、YODER (1954)、R. ROY および OSBORN (1954) などの文献にみることができる。

組成上ある1つの複合相に該当する混合体の場合は、しばしばその相の安定境界領域で合成期間が短かくても、構成のより単純な数相の準安定共存関係を生ずる。たとえば、緑簾石成分であっても緑簾石の安定領域内に準安定的にざくろ石、灰長石、赤鉄鉱が晶出する (WINKLER, NITSCH, 1962)。

とくに、オーソ珪酸塩鉱物、アルミニウム配位数4の珪酸塩鉱物、比較的複雑な珪酸塩鉱物である滑石・葉蠟石・蛇紋石は準安定相を作りやすい。そこで第1表に掲げたのは、出発物質として磨砕した酸化カルシウム・酸化マグネシウムおよび非晶質の SiO_2 、10モル%の塩化物を加えた同じく酸化カルシウム・酸化マグネシウムと非晶質 SiO_2 、炭酸カルシウム・炭酸マグネシウム・非晶質 SiO_2 、10モル%の塩化物を加えた同じく炭酸カルシウム・炭酸マグネシウムと非晶質 SiO_2 を用いた $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系におけるさまざまな組成の晶出実験の結果である。

透角閃石成分の熱水結晶作用に際して (第1表参照)、出発物質として上記の酸化物および炭酸塩を用いた場合には、与えた時間内に透角閃石が合成できていない。透輝石と滑石の準安定混合体が生じる (系の該当組成および与えた温度で)。系の組成が同じ (Mg, Ca に関して) で温度・圧力が同じでも、透

第 1 表 各種出発物質の熱水性晶出の結果

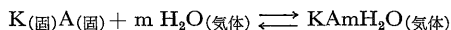
出 発 物 質	得 ら れ た 相
500°C・500 atm 下における透角閃石成分 (合成期間: 170 h)	
酸化物+SiO ₂ 酸化物90%+塩化物10%+SiO ₂ 酸化物90%+塩化物10%+SiO ₂ +7%NaCl 溶液	透輝石+滑石
炭酸塩+SiO ₂ 炭酸塩90%+塩化物10%+SiO ₂ 炭酸塩90%+塩化物10%+SiO ₂ +7%NaCl 溶液	透輝石+滑石+出発物質残渣 滑石+透角閃石+透輝石部分晶出 透角閃石+滑石+苦土かんらん石部分晶出
540°C・460 atm 下における透角閃石成分 (合成期間: 100 h)	
酸化物+SiO ₂ 酸化物90%+塩化物10%+SiO ₂ 酸化物+SiO ₂ +9%NaCl 溶液	透輝石+滑石
炭酸塩90%+塩化物10%+SiO ₂ 炭酸塩+SiO ₂ 炭酸塩90%+塩化物10%+SiO ₂ +10%NaCl溶液	透角閃石+滑石 透輝石+滑石 透角閃石+滑石+苦土かんらん石部分晶出
500°C・500 atm 下における透輝石成分 (合成期間: 340 h)	
酸化物+SiO ₂ 酸化物90%+塩化物10%+SiO ₂ 酸化物90%+塩化物10%+SiO ₂ +8%NaCl 溶液 炭酸塩90%+塩化物10%+SiO ₂ 炭酸塩+SiO ₂	透輝石+酸化物残渣 透輝石+苦土かんらん石部分晶出 透輝石+少量の苦土かんらん石 透輝石+透角閃石 透輝石+出発物質残渣
540°C・460 atm 下における透輝石成分 (合成期間: 190 h)	
酸化物+SiO ₂ 酸化物90%+塩化物10%+SiO ₂ +10%NaCl 溶液	透輝石+出発物質残渣 透輝石+透角閃石部分晶出
炭酸塩90%+塩化物10%+10%NaCl 溶液 炭酸塩90%+塩化物10%+SiO ₂	透輝石+透角閃石
炭酸塩+SiO ₂	透輝石+出発物質残渣

角閃石はカルシウムおよびマグネシウムの塩化物を10モル%加えた炭酸塩の混合体から生ずる。このような事情は、酸化物からなる系の場合と塩化物を加えた炭酸塩からなる系の場合との相の結晶作用の運動力学における差と関係があるはずである。

酸化物混合体における反応 非晶質の磨砕した、ていねいに混ぜ合せた酸化物は、反応表面積が大きく、自由エネルギー・レベルが高いので、十分に反応する力をもっている。鉱化剤としての塩を加えていない熱水条件下における酸化物混合体中での反応は、固相としても、溶液を介しても可能と思われる。FYFE (FYFE・TERNER・FERHOOGEN, 1962) は、その反応が溶液を介して進行するものとしている。しかし、この反応の機構はまだ十分には証明されていないし、幾つかの状況は彼の見解に疑いをもたせるものである。

1. わずかな例外を除いて、炭酸塩—水系と酸化物—水系は、固相の溶解度が実際的にはゼロに落ちる末端臨界点 (critical end-point) をもった系の類に属する。過臨界領域では、これらの固相の溶解度は水蒸気の密度が増すにつれて増大する。しかし、温度 400 ~ 700 °C で圧力 500 ~ 1,000 気圧の領域では、重要酸化物と炭酸塩の大部分の溶解度は本質的な意味を与え得るほど大きくない。

O. I. MARTYNOVA (1964) は、弱揮発性化合物の溶解機構を



という式に従うものとし、

$$K_c = \frac{CKA_m H_2O}{\rho^m}$$

という形で反応常数をあらわすことができることを指摘している。(ρ—水蒸気密度, m—固相粒子をとりまく水の配位数)。この配位数は一般に1より大きく、したがって弱揮発性化合物は分子の形で水蒸気中に含有されていることになる。難溶性化合物の場合、温度範囲400~600℃, 水蒸気密度範囲0.2~0.78での常数K_cは10⁻⁶から10⁻¹²の範囲にある。

2. 反応速度が酸化物の溶解度と直接関係するとすれば、過臨界領域における水蒸気密度の減少に伴って反応速度はほとんどゼロまで急激に下がるはずである(同時に圧力の低下と溶解度の減少を伴って)。しかしこの過臨界領域ではきわめて低い圧力になるまで、溶解度がゼロに近くなっても、反応速度は大きいままである。

FYFEはこの説明が難しい問題を極力避けて、ただ、その反応は吸着水の膜を介して進行し、そのために大きな反応速度がそのまま保たれる、としている。しかも、飽和圧 (pressure of saturation) の1/5~1/6の圧力のときには、水は単層 (monolayer) の形でだけ吸着されるのかもしれない、とFYFEらは考えた (FYFE, TERNER, FERHOOGEN, 1962)。

吸着された膜としての水の密度は、それと平衡した水蒸気の密度よりも大きい、それと同時に高温の場合には液体水の密度と比較できない位に非常に小さい。このことはラングミュアの吸着恒温式から導かれ (MELVIN-HUSE, 1962)、それによると、単位表面積当たりの吸着水分子の数は一定温度のときには圧力 (比較的低圧の場合) に比例し、一定圧力のときには温度の上昇に伴って急激に減少する。

3. 水が存在するという条件下での酸化物混合体中における反応の場合、高压槽のチャンパー中に新たに生じたとみられる相転移は認められず、そのチャンパーの壁面および蓋部に新生相を示す沈殿物が生じない。どのような高活性溶媒を用いてもそうである。これで合成された鉱物は、通常、細かに分散している。

難溶性の酸化物と玻璃の混合物の熱水条件下における反応は酸化物の水和段階を経ながら固相として進行し、もし部分的に溶液状態を経るのであれば、分子の形で進行するものと解することができる。実験データによると、高温条件下における酸化物の水和反応速度は珪酸塩生成速度よりもはるかに大きい。たとえば、ペリクレスの水和反応におけるアクチベーション・エネルギーはおよそ16 kcal/molであるのに、苦土かんらん石もしくは頑火輝石の生成反応の場合にはアクチベーション・エネルギーが100~200 kcal/molの範囲にあると算定されているのである (FYFE, TERNER, FERHOOGEN, 1962)。

磨砕して均質に混ぜ合せた酸化物の水和、その膨潤、分子の形で部分的溶解によって、この混合物は、それ自体の構造からいえば、共沈したゲルに似ている。この場合、「固相」という用語はいちじるしい条件つきである。

この酸化物の共沈ゲル・玻璃ないし混合物での反応は、分子反応である。この場合の反応を分子反応と解釈する理由は、GOLDSMITHの「simplexity principle」(1953)に当てはまる準安定相共存関係が多く生ずることにある。

分子反応速度の速度常数は、衝突説^{注1)}によれば、

$$k = pZ_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Z₀—体積1 cm³ 当たり、1秒間の2コの粒子の衝突の確率

P—衝突の際の、反応に必要な空間的オリエンテーションの確率 (空間的要素)

E—アクチベーション・エネルギー

乗数 e^{- $\frac{E}{RT}$} —アクチベーション状態の存在する確率の程度

という式であらわされる。

絶対反応速度説 (GLESSTON・LEIDLER・EIRING, 1948)

によれば、

注1) collision theory

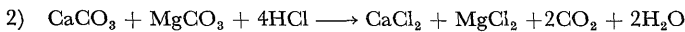
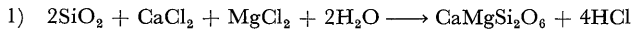
$$pZ_0 = e^{-\frac{kT}{h}} \cdot e^{-\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}$$

ΔS_0^\ddagger ——アクチベーション化コンプレックスの生成によるエントロピーの変化値
という式がなり立つ。

幾人かの研究者による分子反応についての実験データ (MELVIN-HUSE, 1938) は、アクチベーション化状態が最終状態に近いもので、 ΔS_0^\ddagger が反応 ΔS とそれほど違わない、という結論をひき出すものであった。1つの反応から別の反応に移行するときの Z_0 の変化が小さいので、 p とアクチベーション・エントロピーと反応エントロピーとの間には、全体として、直線的な関係が成り立っている。したがって、空間的要素は、それ自体の本質からいえば、エントロピーである。このことから、GOLDSMITH の「simplicity principle」に従ったその simplicity の度合に応じて空間的要素^{注2)} と相の晶出しやすさとの間に直線的な関係のあることが理解できよう。この GOLDSMITH の「simplicity principle」によると、大きなエントロピーをもった相はそれと等価でもエントロピーの小さい相より晶出しやすいことになる。以上のように、酸化物混合物中における反応が分子反応であるとすれば、輝石の代りにオーソ珪酸塩が、透角閃石の代りに輝石と滑石が、緑簾石の代りにざくろ石・赤鉄鉱・灰長石がそれぞれ準安定成長 (metastable growth) をすることの説明がつく。

ある1つの反応の際に生ずる安定相と準安定相の生成速度の差は、準安定成長の場合には一定している。しかし、安定相と準安定相の生成反応 ΔZ の差によっても、反応速度が等しい時には準安定成長の説明がつかない。一連の連続中間段階を経て系が進行する可能性は、連続反応の推進力 (ΔZ) とその反応経過速度の比で決まる。反応速度が等しい時には、準安定相生成過程の推進力が大きいため、ただちに最終安定生成物が生ずることになる。

溶液を介してのイオン反応 CaCO_3 30%・ CaCl_2 10%— MgCO_3 90%・ MgCl_2 10%— SiO_2 — H_2O 系における反応は、この場合、ただ溶液を介して進行し、かつその反応にカルシウムとマグネシウムのイオンが加わるという点で酸化物混合物における反応と異なっている。たとえば、透輝石点における反応は、



という形で進行し、そして再び1)の反応を行なう。このように、当該溶液中には常にカルシウムのイオンとマグネシウムのイオンが存在する。このような反応機構の証拠となるのはカルシウム成分側に一塩化カルシウムに較べて塩化マグネシウムの活性度の方が大きいため一透輝石・透角閃石・苦灰石の投影点が移動し、そしてこの系の共生ダイアグラムの状況が変わることである。

この反応が溶液を介して進行するため、高压槽のチャンパーの中で相が局部的に転移し、晶出しやすく、反応速度の急激な増大が認められる。

SiO_2 は、塩化物溶液中に溶解する力学的な内容に応じた分子の形で同溶液中に存在している。この SiO_2 分子と前記イオンとの反応はイオン反応のタイプに入る。溶液中における $\text{A}^+ + \text{B}^- = \text{AB}^\circ$ 形の純粋なイオン相互作用は瞬時に経過し、そしてこの反応のアクチベーション・エネルギーはゼロに等しくなる。この種の条件は、中間化合物を生じない安定相の合成に理想的といえよう。

イオンと中性分子との反応は普通速度をもった反応のタイプに属し、その反応速度常数は

$$k = 2.8 \cdot 10^{11} e^{-\frac{E}{RT}}$$

という式から近似的に求めることができる (MELVIN-HUSE, 1938)。この式が珪酸塩反応に適用できることは、全く知られていない。しかし、透角閃石点における透角閃石の合成結果は、塩化物を用いた場合、透輝石の成長に空間的要素と関係した優先権がないことを物語っている。

珪酸塩生成作用のイオン反応速度の差がアクチベーション・エネルギーの差と関連するだけであることは推定できる。イオン反応の場合のアクチベーション・エネルギーは、通常、分子反応の場合よりも

注2) $K = pZ_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ の凡例参照

はるかに低い。このことは、分子の相互作用の際に多数の結合が切断されなくてはならない、ということからもひき出すことができる。その近似計算の結果は分子反応の場合に較べてイオン反応のアクチベーション・エネルギーが低いこと、たとえば頑火輝石の生成の際には1/4～1/5となることを物語っている。

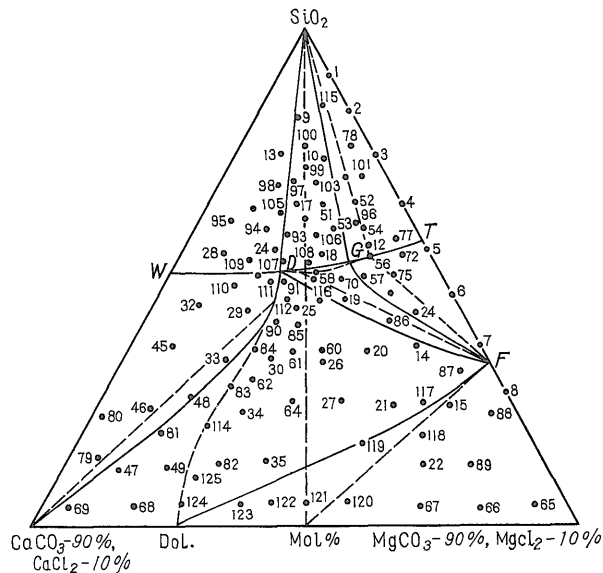
ハロゲン塩を加えた系での珪酸塩の合成に対する塩の活性度の影響

出発物質として難溶性の炭酸塩もしくは酸化物を用いて合成を行なう場合、これら諸成分の活性係数 (coefficient of activity) は1に等しい。したがって、それぞれの相は系の、成分組成によって決まる厳密な頂点領域^{注3)}の中で合成される。CaO—MgO—SiO₂—H₂O 系の場合の温度 500～600℃における該当相の共生ダイアグラムを掲げたのが第1図である。この図では、細かい実線でそれぞれの相が表わされている。

もし CaCO₃—MgCO₃—SiO₂—H₂O 系に易溶性ハロゲン塩を加えると、活性係数 $\gamma_{Ca^{2+}}$ および $\gamma_{Mg^{2+}}$ は1から離れ、濃度が大きくなるに従って複雑な非線形変化をたどるようになる。易溶性塩を用いた熱水合成過程における反応成分の活性度の決定は、現在のところ、まだ不可能である。しかし、反応成分の活性度に規制される鉱物生成作用の経験的法則性は決定可能である。

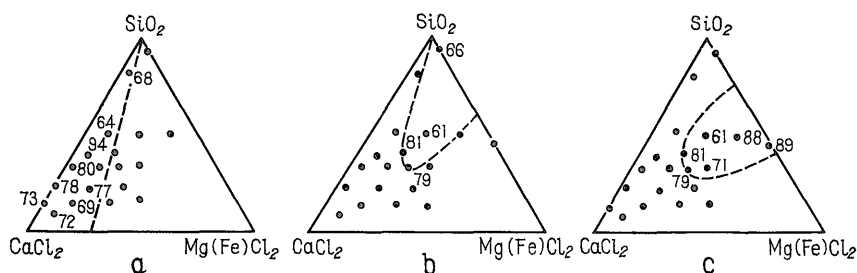
そのよい例となるのは、系組成の各頂点において CaCO₃ と MgCO₃ とそれぞれ10% を CaCl₂ および MgCl₂ に置き換えた CaCO₃—MgCO₃—SiO₂—H₂O 系で行なった実験結果による合成領域のダイアグラムである (第1図参照、実線部分)。この場合、熱水の反応が溶液を介して行なわれるので、出発混合物の化学組成全体の最終反応生成物に対する影響は反応成分の活性度をいじりやすく変えてしまう。その場合、合成相の領域はカルシウムとマグネシウムとの活性度比の複合関数であり、相の共存部を含んだ体積は曲面で境される。この体積の、無水三角ダイアグラム上への投影結果は、酸化物からなる系における部分相共生三角ダイアグラムの形および位置と一致しない (第1, 2図)。

この系でのカルシウムとマグネシウムの活性度絶対値および塩の濃度増大に伴うその値の変化値はわ



第1図 T=540°C, P=460 atmの時のカルシウムおよびマグネシウムの活性度測定結果による部分共生三角ダイアグラムの変位と変形
W—珪灰石, T—透角閃石, D—透輝石
DoL—苦灰石, G—滑石, F—苦土かんらん石

注3) 表現が適切でないが、これは dot を意味する原語の意訳。



第 2 図 出発物質として塩化物を用いた場合の組成三角ダイアグラムにおける輝石(a), 角閃石(b), 滑石(c)の合成領域

からないが、実験結果によると、 SiO_2 —透輝石—苦灰石の線の移動から活性度係数の比の変化と、 CaCl_2 および MgCl_2 の濃度増大に伴うこの変化の性質を決めることはできる。

ダイアグラムの D 点 (透輝石) でカルシウムとマグネシウムの活性度が等しいとすれば、

$$C_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{Ca}} \pm = C_{\text{Mg}} \cdot \gamma_{\text{Mg}} \pm$$

という等式が成り立つはずで、これに実験に用いた塩化物の既知濃度を代入すれば、

$$\gamma_{\text{Mg}} \pm / \gamma_{\text{Ca}} \pm = 1.38$$

という値が得られる。

カルシウムの活性度に較べてマグネシウムの活性度の方が大きいのは、両元素のイオン半径の違いおよび分極能の差によるものである。実験によって得た $\gamma_{\text{Mg}} \pm / \gamma_{\text{Ca}} \pm$ 比は、同一塩化物濃度で常温条件の場合に得たその比よりも大きい。これはおそらく、マグネシウムの活性度が温度の上昇に伴ってカルシウムの活性度よりも激しく増大するために違いない。

複合生成作用

2 種ないし 3 種のハロゲン塩を合成に用いると、ある反応成分の活性度はその複合生成能力に左右されるようになる。その錯イオンの生成は、今述べたことの帰結として金属複合生成体の活性度の低下をもたらす。

岩石起源のスカルン構成元素からなる活性度の大きい複合生成体となるのは、アルミニウムと鉄である。熱水条件下、440 ~ 480 °C, 380 ~ 400 気圧での直接合成によって、複合化合物 Na_2FeF_4 および NaFeF_3 が得られたわけである (DENISKINA, KALININ, 1966)。それらだけでなく、3 価の鉄およびアルミニウムの安定度の低い錯ハロゲン化物も合成された。

だが、熱水溶液中での複合生成体となり得るものにアルカリ土類金属もある。たとえば、鉄の存在の下で出発物質として MgCl_2 と NaF を用いたマグネシオソーダ角閃石の合成の場合、 MgCl_2 の濃度が高くて、その活性度が大きくないので、マグネシウムは堅牢な弱溶性錯塩 NaMgF_3 の形で結合する。つまり、 MgO を約 5% だけ含有した鉄に富むソーダ角閃石が得られるにすぎない。純粋なマグネシオソーダ角閃石を合成することができるのは、 NaF の存在の下で珪酸塩 (蛇紋石, マグネシア粘土, MgSiO_3) の形で結合しているマグネシウムを用いた場合である。

合成の酸性条件・アルカリ性条件と質量作用の法則

D. S. KORZHINSKII (1956) は、溶液の酸度が高くなると酸性成分の活性係数が大きくなり、塩基性成分の活性係数が小さくなることを明らかにした。この法則は、現在では、置換反応および鉱物生成反応予測にもとづく溶液の酸度変化を決定する場合に重要となっている (ZHARIKOV, 1966)。

アルカリ媒体および酸性媒体中における鉱物晶出作用の実験的研究の結果は、酸-塩基相互作用現象を確認している。たとえば、 HCl もしくは NaOH を加えた 2MgNaCl 溶液中での緑簾石の分解結果 (KALININ, 1966) は、酸性領域で方ソーダ石 + 斜長石 + ゲーレナイト共生を、アルカリ領域で方ソーダ石 + ざくろ石 + 尖晶石 + 磁鉄鉱共生をもたらす。この 2 種の共生関係の交替は中性溶液で行なわれる。

第2表 500°C, 800気圧の下での酸性溶液およびアルカリ溶液中における緑簾石の分解による実験結果

実験条件		分解生成物
溶液	溶液量 ml	
ON 2	2.40	方ソーダ石, ざくろ石, 尖晶石, 磁鉄鉱
ON 3	2.48	
ON 4	2.42	
ON 5	2.40	
ON 6	2.28	
N 6	2.48	方ソーダ石, 斜長石, ゲーレナイト
N 5	2.50	
N 4	2.50	
N 3	2.51	斜長石, 方ソーダ石, ゲーレナイト
N 2	2.49	

アルカリ溶液中では、ざくろ石中に十分に定着しているカルシウムの活性度が増大し、2価の鉄の活性度も増大する(第2表)。

しかし今までに行なわれてきた実験の多くは、強塩基を含んだ珪酸塩鉱物がアルカリ領域で得られるだけと言いたげな、証明に値するどのような根拠ももっていない。それと同じ珪酸塩鉱物が、十分な量の塩基、たとえば塩化物の形の塩基の溶液を添加することによってその珪酸塩成分の活性度を高めれば、酸性媒体中で生成し得るのである。グロッシュラー—アンドラダイト系のざくろ石は、CaCl₂溶液と緑簾石(FRASER, 1955), CaCl₂ および NaCl 溶液と中性斜長石(KALININ, 1966)との反応でそれぞれ簡単に合成できる。

酸性媒体中で、正長石(O'NILE, 1950), 絹雲母と曹長石(HEMLEY and JONES, 1964), エジリン輝石(DENISKINA, 1967)が、また筆者らの実験では同じく酸性媒体中でソーダ角閃石系および曹閃石系の角閃石が得られた。上記酸性溶液中での緑簾石の分解を利用した実験では、同溶液中のNaCl含有量が大きいと、常に方ソーダ石が合成される。

このようにして、天然の鉱物生成作用の場合には、供給される溶液の酸性—アルカリ性の条件が変化しないで進行する鉱化過程は可能と思われる。他方、酸—アルカリ相互作用の効果はあるいは高濃度の塩化物の存在によって相殺されるかもしれない。

§ 4 主要スカルン鉱物の化学的條件

本章では、各種の化学的条件下で行なった主要なスカルン鉱物の合成実験の結果について述べよう。まず、合成スカルン鉱物の生成と晶出速度にもっとも適した化学的環境を知るための実験を行なった。この目的に沿って、アンドラダイト、グロッシュラー、透輝石—ヘデンベルグ輝石系の輝石類、透角閃石、陽起石、珪灰石その他の珪酸塩鉱物を研究した。

実験は、スチール製ライニング(アルカリ溶液用)およびチタン製ライニング(塩化物を加えた実験用)を備える容積170~250 cm³のオートクレーブを用いて行なった。実験温度・圧力^{注4)}・時間は以下に掲げた表に示すか、もしくは本文中で明らかにしてある。実験に供した化学薬品は、すべて分析用特級のものである。

合成相の同定とその性質の研究には、結晶光学法とX線回折法が広範に用いられた。

注4) space factor によって決めた。

アンドラダイトの合成

かつて MICHEL-LEVY (1956) は、アンドラダイトを、500 ~ 600 °C の温度で水および Na₂CO₃ 溶液と 3CaO·Fe₂O₃·3SiO₂ および CaCO₃·Fe₂O₃·3SiO₂ との混合物から合成した。JAQITSCH (1956) は、類似条件の下で、ただし温度 480 °C 以上のときにアンドラダイトを得ている。その後、MILL' と KALININ はもっと広い温度範囲でアンドラダイトを合成した (1966)。しかし、彼らの研究論文中には、各種溶液におけるアンドラダイトの結晶作用の相対的特徴づけがなく、適当な合成条件についての総括的結論も導き出されていない。

実験の結果は、第 3 表に示すとおりである。この表から、アンドラダイトの成長にもっとも適しているのは Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂B₄O₇ 各塩のアルカリ溶液であり、NaCl, KCl の各中性溶液であり、CaCl₂ の弱酸性溶液であるとしなくてはならない。これらの媒体の中で出発混合物として CaCO₃ を用いた場合には、径最大 0.6 ~ 0.7 mm の良形のアンドラダイト結晶が急速に成長する (第 3 図)。FeCl₂ 溶液および FeCl₃ 溶液中でもアンドラダイトの合成は満足できる結果を得られるが、出発混合物として

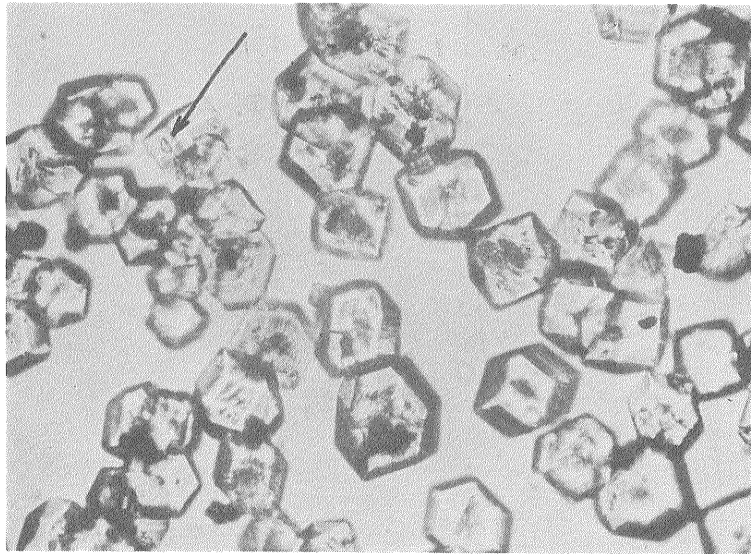
第 3 表 550°C でのアンドラダイトの合成条件と合成結果

出 発 物 質	溶 液		圧力 (気圧)	時間 (時間)	アンドラダイト生成量, 光学恒数, 結晶の性質
	成 分	%			
6CaCO ₃ ·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂	Na ₂ CO ₃	5	980	48	多量, N=1.888, 良形, 大きさ最大 0.4 mm
	Na ₂ SiO ₃	5	980	48	多量, N=1.888, 良形, 大きさ最大 0.2 mm
3CaCO ₃ ·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂	Na ₂ CO ₃	5	980	48	多量, N=1.890, 良形, 大きさ最大 0.4 mm
	Na ₂ B ₄ O ₇	3.5	980	48	多量, N=1.895, 良形, 大きさ最大 0.4 mm
	NaCl	10	900	72	多量, N=1.895, 良形, 大きさ最大 0.6 mm
6CaCO ₃ ·2Fe(OH) ₃ ·2SiO ₂	NaCl	10	900	72	多量, N=1.895, 良形, 大きさ最大 0.5 mm
6CaO·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂	NaCl	5	900	72	少量, N=1.895, 円味のある粒, 大きさ最大 0.002 mm
	NH ₄ Cl	5	900	72	中量, N=1.895, 円味のある粒, 大きさ最大 0.003 mm
	Na ₂ B ₄ O ₇	3.5	900	72	中量, N=1.889, 悪形, 大きさ最大 0.005 mm
	Na ₂ CO ₃	5	900	72	中量, N=1.890, 悪形, 大きさ最大 0.007 mm
	Na ₂ SiO ₃	5	900	72	中量, N=1.890, 円味のある粒, 大きさ最大 0.005 mm
	H ₂ O	—	900	72	個粒, 大きさ約 0.002 mm, N=1.880
	KCl	5	900	72	少量, N=1.895, 悪形, 大きさ最大 0.004 mm
	NaCl	10	900	72	少量, N=1.895, 悪形粒, 大きさ最大 0.0
	FeCl ₂	5	900	72	ざくろ石が得られなかった
3CaCO ₃ ·2Fe(OH) ₃ ·2SiO ₂	CaCl ₂	5	900	72	多量, N=1.895, 良形, 大きさ最大 0.4 mm
3CaO·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂	NaCl	10	900	72	中量, N=1.895, 粒径, 最大 0.005 mm
	NH ₄ Cl	5	900	72	中量, N=1.895, 悪形, 大きさ約 0.004 mm
	CaCl ₂	2.5	900	72	中量, N=1.895, 円味のある粒, 大きさ最大 0.004 mm
6CaO·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂	CaCl ₂	5	900	96	少量, 円味のある粒, 大きさ最大 0.001 mm
6CaCO ₃ ·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂	FeCl ₂	3	900	96	多量, N=1.895, 良形, 大きさ最大 0.5 mm
	CaCl ₂	5	900	96	多量, N=1.895, 良形, 大きさ最大 0.5 mm
6CaO·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂ 6CaCO ₃ ·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂ 3CaCO ₃ ·2Fe(OH) ₃ ·3SiO ₂	NaCl	5	900	240	少量, N=1.895, 円味のある粒, 大きさ最大 0.004 mm
	H ₂ O	—	1,000	72	多量, 円味のある粒, 大きさ最大 0.2 mm
	H ₂ O	—	1,000	72	多量, 多くの磁鉄鉱, 円味のある粒

CaCO_3 が存在する場合に限られる。

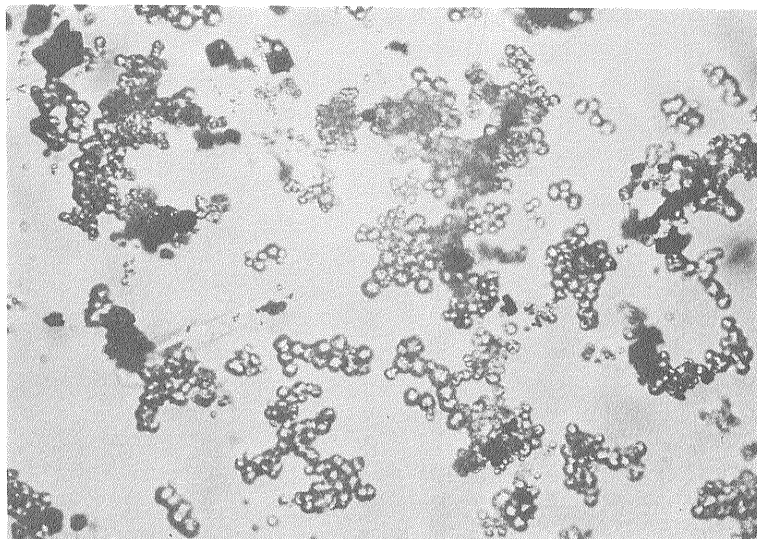
このような場合、とくに NaCl , KCl , CaCl_2 の各溶液中ではざくろ石の生成量が大きく、他の鉱物の生成混在量はごく微量である。アルカリ溶液では、アンドラダイトとともに少量の珪灰石と磁鉄鉱が生成される。磁鉄鉱は、このすべての実験での微量生成鉱物である。

出発混合物としての CaCO_3 を、残る合成条件を変えないで CaO に変えると、中性溶液でも、アルカリ溶液でも、アンドラダイトの生成条件はいちじるしく悪くなる。同じ実験時間での生成量は、最



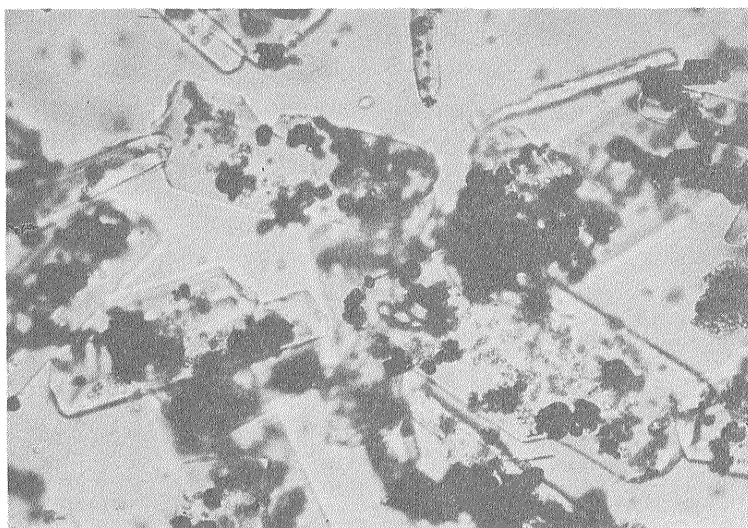
第3図 油浸薄片中のアンドラダイト結晶，その幾つかに合成媒体の気液包有物がみられる（矢印で示してある）

×20
平行ニコル



第4図 出発物質として CaO を用いて合成したアンドラダイト，油浸薄片

×400
平行ニコル



第5図 顕微鏡下の $\text{Ca}_6\text{Si}_8\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 相の結晶

×50
平行ニコル

終生成物として最良条件の場合の20~30%となる。その生成条件のよくない実験では生成アンドラダイト粒の成長面の形が悪く、その粒径は0.005~0.007 mm を越えない(第4図)。

添加物質中に CaO があり、アルカリ条件下での実験であれば、 $\text{Ca}_6\text{Si}_8\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 相の比較的大形の結晶(第5図、X線構造解析と化学分析—第27表参照—で確認)が急速に生成され、また珪灰石と磁鉄鉱も生ずる。この準安定共生関係は、アンドラダイトの成長を妨げる。

添加物質として CaO を用いる場合、塩化カルシウム溶液はアルカリ媒体および NaCl 溶液・ KCl 溶液のときよりもアンドラダイトの成長にあまり適していない。添加物質として CaO を用いた実験では、 FeCl_2 溶液によってアンドラダイトを得ることは全く不可能である。

アンドラダイトの生成条件を推定できる補足資料が得られるのは、各種溶液中でのアンドラダイトの分解実験である。この実験結果によると、アンドラダイトはアルカリ条件下の CaCl_2 溶液中では比較的安定しているが、同じ条件下の FeCl_2 溶液中では分解してしまう。

得られた諸データから考えれば、アンドラダイトの合成に適した条件は、中性およびアルカリ領域にあるとしなくてはならない。実験前後の塩化物溶液の pH 測定結果は、アンドラダイトの合成限界が4に近い pH のときであることを示している。

アルカリ領域中でのアンドラダイト生成作用の基本をごく一般的に説明するには、鉄の場合の Eh-pH ダイアグラムから出発すればよく、それによると、3価の鉄の酸化物はアルカリ領域でかなり安定している。

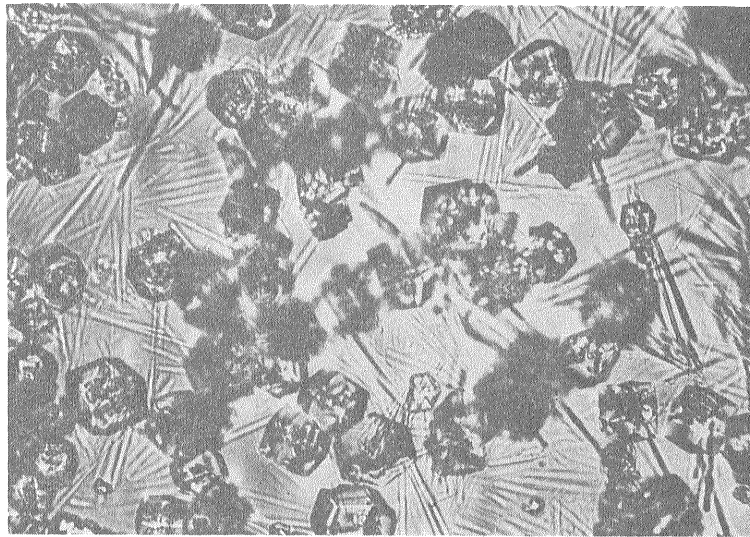
グロッシュラーの化学的合成条件

文献に記載されているグロッシュラーの合成実験の多くは (McMURDIE and WELLS, 1941; YODER, 1950; ROY D. M. and ROY R., 1962) 出発物質として酸化物ないし玻璃と水を用いており、その結果、グロッシュラーの生成に適した化学的条件についての概念を明らかにしていない。とはいえ YODER は、かつて GORGEU と SHEPHERD が、そして RANKIN と WHITE がその古い論文に CaCl_2 および AlCl_3 の存在下でのグロッシュラーの合成に関する情報を載せている、と述べている。ミーリとカーニン(1966)は CaCl_2 と NaH_2PO_4 の溶液を用いてグロッシュラーを合成し、 Na_2CO_3 と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の溶液では合成し得なかった。

第4表に掲げたのが、グロッシュラー合成実験の条件と結果である。グロッシュラーの生成量をもつ

第4表 550°Cでのグロッシュユラーの合成条件と合成結果

実験番号	出発物質	溶 液		圧力 (気圧)	時間 (時間)	グロッシュユラー生成量, 結晶の性質, 光学恒数
		組 成	%			
1	$6\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	NaCl	10	900	72	少量, 良形, 大きさ 0.1 mm 前後, N=1.734 多量, 良形, 大きさ 0.2 mm 前後
2		CaCl ₂	5	900	72	
3	$3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	CaCl ₂	5	900	72	中量, 良形, 大きさ 0.2 mm 前後, N=1.734
4	$3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	NaCl	10	900	48	中量, 悪形, 大きさ 0.2 mm 前後
5	$6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$		10	900	48	中量, 悪形, 大きさ 0.1 mm 前後
6	$3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$		10	900	48	少量, 良形, 大きさ 0.2 mm 前後
7	$6\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	Na ₂ CO ₃	5	980	48	グロッシュユラーは得られない "
8		Na ₂ B ₄ O ₇	3.5	980	48	
9	$6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	Na ₂ CO ₃	5	980	48	"
10		Na ₂ B ₄ O ₇	2.5	980	48	少量, 悪形, 大きさ 0.1 mm 前後, N=1.734
11		H ₂ O		980	48	グロッシュユラーは得られない
12	$3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	H ₂ O		980	48	"
13	$3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$			980	48	"
14	$3\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0.5\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	AlCl ₃		980	72	多量, 良形, 大きさ 0.5 mm 前後
15				980	72	多量, 斜方十二面体結晶, 大きさ 0.7 mm 前後
16				980	72	多量, 円味を帯びた粒, 大きさ 0.1 mm 前後



第6図 グロッシュユラーと珪灰石の結晶

×40
平行ニコル

とも多かったのは, 酸性媒体に添加混合物質として AlCl₃ と CaCO₃ を加えた場合であった (実験14~16)。これらの場合, グロッシュユラーは, これまた大量に生ずる毛状珪灰石の内側に成長した直径 0.7 ~ 0.8 mm 前後の斜方十二面体の結晶を形作る (第6図)。AlCl₃ 酸性溶液に添加混合物質として CaO を加えた場合のグロッシュユラーの合成もよい結果が得られる。その際のざくろ石の結晶は微晶 (0.1 mm

前後) であるが、グロッシュラーの生成量は上述の場合よりも多い。

CaCl₂ 溶液および NaCl 溶液に添加混合物質として CaCO₃ を加えると、簡単にグロッシュラーが合成できる。そのグロッシュラーと一緒に生ずる通常の鉱物は珪灰石と灰長石である。だが、混合物質として NaCl と CaO を用いた実験では、グロッシュラーとともにカルシウムの珪酸塩 Ca₆Si₃O₁₂・H₂O が、またごく少量の珪灰石が成長する。Na₂CO₃ アルカリ溶液中では、CaCO₃ を用いても、CaO を加えた実験でもグロッシュラーは得られない。その代わりに、カルシウムに富んだ相とナトリウムを含んだアルモ珪酸塩が生ずる。

固体添加混合物質として CaO を加えた弱アルカリ Na₂B₄O₇ 溶液 (pH = 9.3) では、グロッシュラーが少量合成できた。それにもかかわらず、アルカリ環境下となると、それがグロッシュラーの生成に不相当であることを実験結果は教えている。グロッシュラーの合成が可能な pH の最大値は 9 ~ 9.5 に近い。

pH が高い場合に、配位数 6 の Al を含むグロッシュラーが生成し難いことは、V. S. SOBOLEV (1944, 1947) が述べているように、アルミニウムがナトリウムの存在下で配位数 4 となり、アルカリ溶液におけるカルシウムの活性が高く (KORZHINSKII, 1956)、それによってカルシウム珪酸塩の結晶作用が強く進行するためと解することができる。

中間組成のざくろ石の合成条件

中間組成のざくろ石の熱水性晶出条件は、論文に緑簾石と灰長石 (FRASER, 1955)、あるいは中性長石と緑簾石 (カーニン, 1966) から中間組成のざくろ石を合成した経過と結果が記載されているとはいえ、特別に研究されてはこなかったのである。

そこで、添加混合物質から、その組成がグロッシュラー—アンドラダイト系の間形に相当するざくろ石の合成条件とその結果を示したのが、第 5 表である。この合成実験は、弱酸性溶液中で、またアルカリ溶液中で行なわれた。

アンドラダイト分子とグロッシュラー分子 1/2 つづつからなるざくろ石は、出発物質 6CaCO₃・Al(OH)₃・Fe(OH)₃・3SiO₂ から NaCl および KCl の各中性溶液中においてだけ合成することが可能である。Na₂CO₃, K₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂B₄O₇ の各溶液のアルカリ条件下では、同じく 6CaCO₃・Al(OH)₃・Fe(OH)₃・3SiO₂ からアンドラダイト分子 75 ~ 80% からなる鉄に富んだざくろ石が合成できる。CaCl₂ の弱酸性溶液中で合成すると、ざくろ石中のアンドラダイト分子の含有量は 40 ~ 45% となる。

第 5 表 550°C での中間組成ざくろ石の合成条件と合成結果

出 発 物 質	溶 液		圧 力 (気圧)	時 間 (時間)	ざくろ石の光学恒数		アンドラダイト成分含有率 (%)
	成 分	%			Ng	Np	
3CaCO ₃ ・Fe(OH) ₃ ・Al(OH) ₃ ・3SiO ₂	CaCl ₂	5	900	48	1.804	1.790	38
	CaCl ₂	10	900	48	1.809	1.795	40
6CaCO ₃ ・Fe(OH) ₃ ・Al(OH) ₃ ・3SiO ₂	CaCl ₂	5	900	48	1.816	1.803	45
	NaCl	10	900	72	1.825	1.812	50
	Na ₂ CO ₃	5	980	72	1.825	1.856	78
	Na ₂ SiO ₃	5	980	72	1.862	1.858	78
	Na ₂ B ₄ O ₇	3.5	980	72	1.860	1.858	78
	K ₂ CO ₃	5	980	72	1.865	1.863	80
6CaO・Fe(OH) ₃ ・Al(OH) ₃ ・3SiO ₂	Na ₂ SiO ₃	5	980	72	1.850	1.848	75
3CaO・Fe(OH) ₃ ・Al(OH) ₃ ・3SiO ₂	Na ₂ CO ₃	5	980	72	1.845		73
	Na ₂ SiO ₃	5	980	72	1.850		75

ざくろ石の含鉄率は屈折率によって決めた。その結果、酸性媒体—アルカリ媒体と合成ざくろ石の含鉄率との質的な相関関係は十分明らかとなり、それは天然のスカルン産ざくろ石の生成条件の研究に重要な意義を与えてくれる。

ざくろ石の異方性とその組成および化学的合成条件との関係

天然産ざくろ石の異方性は、一再ならず研究者の注目を浴びてきた。SOLOV'YEVとNIKOGOSYAN(1938),そしてさらに ALLEN と FAHEY (1957) は、異方性ざくろ石を長く加熱すると 750 ~ 850 °C で等方状態に転移することを実験した。この結果にもとづけば、異方性ざくろ石の出現はその生成温度と関係があり、異方性ざくろ石は地質温度計となり得るものとする事ができよう。

だが、異方性ざくろ石が等方状態に転移するのはドライな状態で、かつ熱水環境下でのグロッシュラー—アンドラダイト系ざくろ石の安定温度領域上限近くの場合 だけで (YODER, 1950), したがって圧力が高くないときに転移領域を越えると、ざくろ石は不安定となり、生成するわけがない。

ざくろ石の異方性は結晶格子の歪によるものと思われる。しかし、文献の中にこの歪の性質についての説明は全く見当たらない。ざくろ石の異方性とその化学的合成条件との関係についての情報も、全く欠けている。

そのため筆者は、とくに、異方性ざくろ石の合成実験を行なった。そして、異方性がよく認められることの多いグロッシュラー—アンドラダイト系のざくろ石に注目したわけである。広い化学的条件範囲で合成した純粋なグロッシュラー—アンドラダイトの場合には、異方性が認められない (第 3・4 表参照) ことがわかった。同時に、グロッシュラー中にアンドラダイト成分が少量 (15%) 含まれると、そのざくろ石の sectorial twin をした複屈折性結晶が生ずる (第 6 表, 実験 1)。しかし、その場合の複屈折は小さい。グロッシュラー分子を 15% 含んだアンドラダイトの合成でも、同じような結果が得られた (第 6 表, 実験 2)。

第 6 表 グロッシュラー—アンドラダイト系異方性ざくろ石の合成条件と光学性

実験番号	出発物質の組成	溶媒	温度 (°C)	圧力 (気圧)	光学恒数		Ng-Np
					Ng	Np	
1	6CaCO ₃ · 2Al(OH) ₃ · 3SiO ₂ + Fe*	NaCl 5%	750	300	1.754	1.750	0.004
2	6CaCO ₃ · 1.8 Fe(OH) ₃ · 0.2Al(OH) ₃ · 3SiO ₂	NaCl 10%	750	900	1.870	1.865	0.005
3	6CaCO ₃ · Fe(OH) ₃ · Al(OH) ₃ · 3SiO ₂	NaCl 5%	830	900	1.770	1.768	0.002
4	5.5CaCO ₃ · V ₂ O ₅ · 5.3 Al ₂ O ₃ · 15SiO ₂	FeCl ₂	620	600	1.820	1.817	0.003
5	9CaCO ₃ · V ₂ O ₅ · 3.3 Fe · 15 SiO ₂	AlCl ₃	620	600	1.805	1.797	0.008
6	9CaCO ₃ · V ₂ O ₅ · 8.9Al ₂ O ₃ · 15 SiO ₂	NaCl + FeCl ₂	620	600	1.818	1.809	0.009
7	8CaCO ₃ · KMnO ₄ · 26SiO ₂	AlCl ₃ + FeCl ₃	620	690	1.834	1.824	0.010
8	2CaCO ₃ · Fe(OH) ₃ · Al(OH) ₃ · 3SiO ₂ + Fe*	CaCl ₂ 15%	700	200	1.824	1.820	0.004
9	斜長石 (An: Ab ≐ 1: 1) + Fe*	CaCl ₂ + NaCl	600	500	1.792	1.782	0.010
10	斜長石 (An: Ab ≐ 1: 1) + Fe*	CaCl ₂ + KCl	620	520	1.755	1.750	0.005
11	緑簾石 (Ng = 1.775, Np = 1.727)	NaCl + NaOH (pH = 11.3)	500	800	1.815	1.812	0.003
12	緑簾石 (Ng = 1.775, Np = 1.727)	NaCl	500	800	1.805	1.793	0.012
13	12.3Ca(OH) ₂ · V ₂ O ₅ · 5.3Al ₂ O ₃ · 6.5 Fe · 15 SiO ₂	NaCl	620	600	1.775	1.773	0.002
14	Ca(OH) ₂ · 0.7Al(OH) ₃ · 0.3Fe(OH) ₃ · 2SiO ₂	NaCl + K ₂ CO ₃	500	500	1.886	1.883	0.003
15	12.3Ca(OH) ₂ · V ₂ O ₅ · 0.9Al ₂ O ₃ · 3.3Fe · 15SiO ₂	H ₂ O	620	600	1.830	1.830	0.000
16	斜長石 (An: Ab ≐ 1: 1) · 2.6CaO + Fe*	NaCl	450	750	1.720	1.720	0.000
17	斜長石 (An: Ab ≐ 1: 1) · 2.6 CaO + Fe*	NaCl	650	580	1.782	1.780	0.002
18	6CaCO ₃ · Fe(OH) ₃ · Al(OH) ₃ · 3SiO ₂	NaCl 5%	820	300	1.783	1.779	0.004

* 反応にオートクレープの鉄が加わる。

複屈折として $Ng - Np = 0.013$ を有する異方性ざくろ石は、1:1類質同像のグロッシュラー—アンドラダイト系に似たざくろ石組成のときに合成できる (第5・6表参照)。そのようなざくろ石は、広い温度領域 (最高 830 °C) の中で得られる。その場合のざくろ石の複屈折率値と複屈折現象そのものは、ざくろ石の化学的合成環境と関係が深い。

最大の複屈折値が得られたのは、カルシウムの供給源として $CaCO_3$ を用い、溶液として高濃度の塩化物の塩を用いた実験の場合であった。この実験条件下で得られたざくろ石は、比較的大粒 (0.5 mm 前後) の斜方十二面体の sectorial twin をした複屈折性結晶である。アルカリ溶液中に $CaCO_3$ を加えた出発物質からは、同様に大形の、複屈折率の差 0.006 前後の主として八面体の結晶が生成する。

ほかの条件はそのままにして $CaCO_3$ を CaO または $Ca(OH)_2$ に変えると、塩化物溶液中での異方性ざくろ石の合成結果は非常に悪くなる。その場合、ざくろ石の粒径と生成量は $CaCO_3$ を用いた実験と同じ実験時間をかけても減少し、複屈折もいちじるしく小さくなる。 CaO を用いたアルカリ溶液では、さらに微粒 (0.01mm 前後) の等方性ざくろ石を得ることができる。

$CaCO_3$ を加えない、中性斜長石ないし緑簾石と塩化物溶液との反応では (実験 9~12)、複屈折性ざくろ石が晶出する。その際、塩化物は出発鉱物の分解速度とざくろ石の成長速度の迅速さを保証するものである。系中のバナジウムないしマンガンが中間組成ざくろ石の複屈折性に与える影響は認められない。

強アルカリ媒体中 (実験 11) ないし CaO を添加 (実験 16, 17) して実験した場合、緑簾石および斜長石から弱複屈折性または等方性のざくろ石が合成される。

比較的低温のときには、合成系中の CaO がいちじるしく過剰な $NaCl$ 溶液では、斜長石から含水ざくろ石成分を約 11.5% 含んだ等方性ハイドログロッシュラーが合成される。これと同じ系で、温度を 650 °C として合成すると、グロッシュラー—アンドラダイト系の弱異方性ざくろ石が生ずる。この場合にオートクレーブを少しづつ冷却すると、屈折率 1.705 程度で $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ を 23% 含んだ準安定等方性含水ざくろ石系の鉱物が生ずる (Roy D. M. and Roy R., 1962)。

ざくろ石中に水が含まれそうにもない 600 °C 以上で等方性含水ざくろ石と異方性ざくろ石が合成されたことは、ざくろ石の異方性とその構造中に水があるために生じたことでなく、この性質が本質的に無水のざくろ石に特有のものであることを示している。

以上のように、グロッシュラー—アンドラダイトの中間組成のざくろ石に複屈折が現われ、純粋なエンド・メンバーの場合には認められない。このことと関連して D.C. KORZHINSKII の研究成果、すなわち、ツリーンスク鉱床の研究によってアンドラダイト成分を 40~60% 含むざくろ石は一般に異方性であり、複屈折がその組成に起因することを指摘したのは興味深い。

しかし、複屈折性ざくろ石の生成には、系に準安定中間相が生ずることなく、複屈折性ざくろ石の急速な成長を保証する化学的条件が必要である。このような条件は、出発物質として $CaCO_3$ ないし珪酸カルシウムを加えた混合物と塩化物の溶液、さらに Na_2CO_3 や K_2CO_3 の溶液を用いれば、組み立てることができる。ざくろ石の成長速度が小さいと、準安定中間相の結晶作用から弱複屈折性ないし等方性のざくろ石が合成される。以上のように、複屈折性ざくろ石の合成はざくろ石の動力学的な結晶作用と関係がありそうであり、生成温度とは無関係のようで、温度範囲 650 ~ 830 °C で複屈折性ざくろ石が得られることがこれを証明している。

ざくろ石の合成に適したその他の化学的要素

あらゆる含カルシウムざくろ石の成長に積極的に影響を与えるのは、混合出発物質または溶媒 ($CaCl_2$) 中の過剰のカルシウムである (MILL', KALININ, 1966; KALININ, 1966₁)。その結果、アンドラダイトやグロッシュラーがうまく合成でき、ごく低温条件下ではウラボライトも合成できる (§5 参照)。

天然のスカルン生成過程におけるざくろ石の生成作用は常に余ったカルシウムの存在下で進行し、そしておそらく、この状況はざくろ石スカルンが媒体の pH でなく、炭酸塩岩に規制されることを説明するものと思われる。アルモ珪酸塩岩がスカルン化作用を受ける場合に、溶液中に過剰のカルシウムが

必要なことは、実験的に証明済みである (§6 参照)。

出発物質中の配位数 6 の元素 Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺ の含有量が増加することは、余剰の珪酸がざくろ石の合成にマイナスに作用するので、そのざくろ石の生成量に化学当量的な影響を与えない (MILL², 1966)。SiO₂ の余剰こそ含水ざくろ石の成長を妨げるか、あるいはそれを阻止する (FRASER 1955)。

アルモ珪酸塩物質 (斜長石, 緑簾石) からざくろ石を合成する場合に大きな意味を持っているものには、以上のほか、鉱物塩の NaCl と KCl がある。これらの存在下で、グロッシュラー—アンドラダイト系のざくろ石は大量かつ容易に合成でき、これらの塩が存在しなければ、ざくろ石は得られないかも知れないのである (KALININ, 1966₁)。

透輝石とヘデンベルグ輝石の化学的合成条件

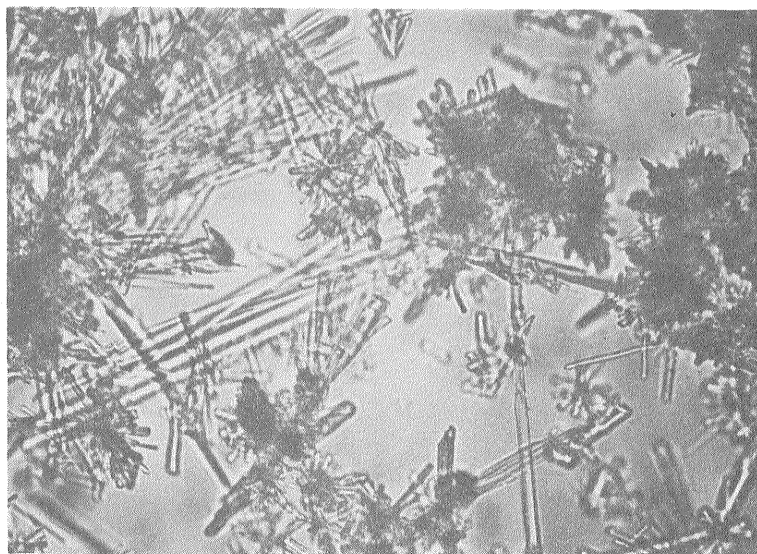
FRASER (1955) は、470 °C で、中性およびアルカリ性の炭酸塩溶液中の透輝石質ガラスから透輝石を作った。MICHEL-LEVY (1957) は、苦灰石と含水 SiO₂ と Na₂CO₃ 5~10% 溶液との反応によって透輝石を合成した。これとよく似た条件下で JAGITSCH (1956) も透輝石を合成したが、さらに透輝石は CaCl₂ および MgCl₂ の溶液を用いた系でもうまく合成できるようなのである (KALININ, LOKHOVA, 1966)。これらの情報は、透輝石がアルカリ条件下だけでなく、おそらく弱酸性条件下でも合成し得ることを物語っている。

各種の条件下における透輝石の結晶作用の特性を判断するために、一連の実験を行なったが、その結果は第7表に示したとおりである。もっとも大形の、良形の透輝石の結晶 (第7図) は、カルシウムとマグネシウムの塩化物を添加した炭酸塩と SiO₂ の混合物から合成する場合に成長する。Na₂CO₃ 溶液と酸化物ないし炭酸塩の混合物中では、透輝石は微細分散体として結晶する。

透輝石のもっとも低い合成温度が、出発物質として酸化物を用いた場合 (§6 参照) に得られるだ

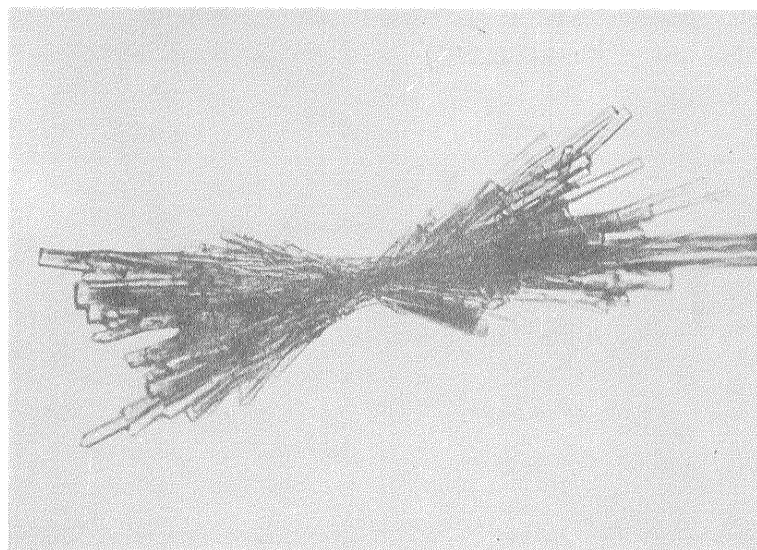
第7表 透輝石とヘデンベルグ輝石の合成条件と合成結果

実験番号	出発物質	溶 液		温度 (°C)	圧力 (気圧)	時間 (時間)	反 応 生 成 物
		成 分	%				
		透 輝 石					
1	CaO · MgO · 2SiO ₂	Na ₂ CO ₃	5	600	830	72	透輝石
2	CaCO ₃ · MgCO ₃ · 2SiO ₂	Na ₂ CO ₃	5	600	830	72	"
3	CaO · MgO · 2SiO ₂	H ₂ O		500	500	340	透輝石, シンター状物質残渣
4		CaCl ₂ , MgCl ₂		550	500	150	透輝石, 透角閃石
5	CaCO ₃ · MgCO ₃ · 2SiO ₂	CaCl ₂ , MgCl ₂		550	500	150	"
6		H ₂ O		500	500	200	透輝石, シンター状物質残渣
7	1.5CaCl ₂ · MgCl ₂ · 2SiO ₂ · Fe	H ₂ O		620	600	48	輝石, 組成: 透輝石—90%, ヘデンベルグ輝石—10%
		ヘ デ ン ベ ル グ 輝 石					
8	CaO · Fe · 2SiO ₂	NaCl	5	550	1,000	72	毛状と針状のヘデンベルグ輝石
9	CaCO ₃ · Fe · 2SiO ₂	KCl	5	550	700	72	ヘデンベルグ輝石 {ヘデンベルグ輝石, シンター状物質残渣}
10		NH ₄ OH		550	700	72	
11	CaO · Fe · 2SiO ₂	NH ₄ OH		550	700	72	ヘデンベルグ輝石
12	CaCO ₃ · Fe · 2SiO ₂	FeCl ₂	5	550	700	72	ヘデンベルグ輝石, 鉄かんらん石
13		FeCl ₂	5	550	1,700	72	鉄かんらん石
14		FeCl ₂	5	550	250	72	ヘデンベルグ輝石
15	CaO · Fe · 2SiO ₂	Na ₂ CO ₃	5	550	1,000	72	エジリン輝石, 曹灰針石



第7図 透輝石結晶の成長

×50
平行ニコル

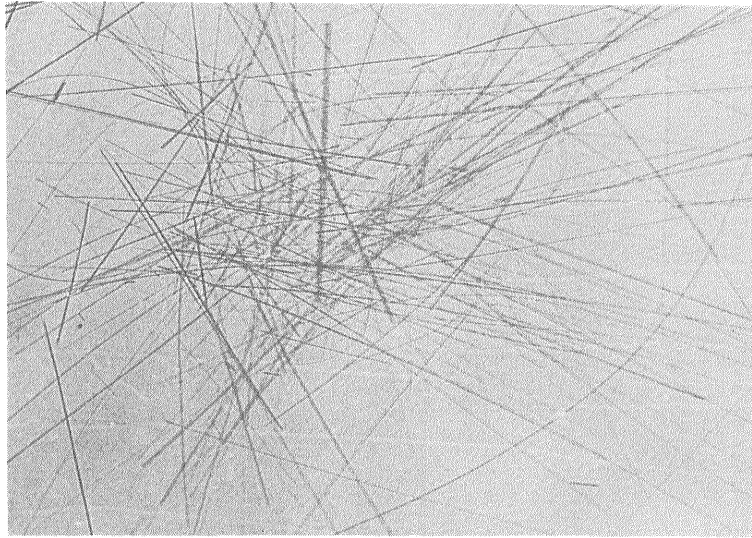


第8図 油浸薄片中のヘデンベルグ輝石の結晶

×50
平行ニコル

けであることからすれば、その条件も透輝石の生成に適しているわけである。しかし、ていねいに混ぜ合せた酸化物混合物の場合には、もっとも簡単な、運動力学的に都合のよい相として透輝石の生成を伴った固相の反応が卓越し得る。

良形の比較的大形の結晶としてのヘデンベルグ輝石 (第8図) は、出発物質として CaCO_3 と還元鉄を用い、 FeCl_2 溶液を用いた実験で合成された (第7表、実験12, 14参照)。この溶液量を大量にすると (1,700 気圧)、溶液中の鉄が過剰となるためにヘデンベルグ輝石は合成できない。NaCl および KCl の溶液中では、ヘデンベルグ輝石が柱状結晶の微細な分散体として形成される。これと同じ条件で圧力



第9図 大きな圧力下で合成したヘデンベルグ輝石の毛状結晶

×100
平行ニコル

だけを上げると(実験8),ヘデンベルグ輝石は針状および毛状の結晶として成長する(第9図)。Na₂CO₃アルカリ溶液では、ヘデンベルグ輝石は合成できないようである。その代わりに、エジリン輝石と曹灰輝石が生ずる。しかしNH₄(OH)溶液であれば、ヘデンベルグ輝石が得られる。

ヘデンベルグ輝石のアンドラダイト生成反応

スカルン体中においては、ヘデンベルグ輝石がアンドラダイトに交代されていることは稀でない。そこで、その交代反応に適した化学的條件を明らかにすることに關心が持たれているわけである。天然の條件に似た条件下でヘデンベルグ輝石からアンドラダイトを合成する諸過程は、推定することができる。実験上では、次の3種の反応が行なわれる。

- 1) $2\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe} = \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{FeCl}_2 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2$
- 2) $2\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2$
- 3) $2\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{CaCO}_3 + \overset{\text{鉍化剤}}{\text{H}_2\text{O}} = \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$

実験条件と実験結果は、第8表に示したとおりである。実験では、550℃、400気圧でFeCl₂の1~2%溶液とFe(還元鉄)・CaO・2SiO₂・2NaCl混合物とをオートクレーブを用いて反応させる(3日間)ことによって簡単に得られる微細な合成ヘデンベルグ輝石が用いられた。

鋼製およびチタン製容器中で行なわれるアンドラダイトの合成(出発物質としてヘデンベルグ輝石が用いられる場合)には、特別な酸化媒体を必要としない。上記3種の反応においては水が加わり、その水素によって鉄が3価の状態に酸化される。

第1と第3の反応は、とくに天然の条件下で行なわれている反応である。しかし、方解石との反応では、鉍化剤として作用してヘデンベルグ輝石の分解とアンドラダイトの成長をいちじるしく促進するNa₂CO₃溶液、Na₂B₄O₇溶液、NaCl溶液、KCl溶液の存在がどうしても必要である。

CaCl₂溶液を用いた実験または鉍化剤の存在下でのヘデンベルグ輝石とCaCO₃との反応では、良形のアンドラダイトの結晶が大量に合成できる。CaOとの反応では、細粒のアンドラダイト(ヘデンベルグ輝石による仮像)が得られる。出発物質系中のカルシウムがアンドラダイトに対し余る場合には、実験結果によると、珪灰石が生ずる。

スカルン共生角閃石の化学的合成条件

スカルン生成体中にもっとも多く分布する角閃石は、透角閃石、各種含鉄量の陽起石、普通角閃石である。

透角閃石は Boyd F.R. (1959) によって酸化物と玻璃の混合物と水とから合成された。また彼は、同じ出発物質からスカルン中に賦存するパーガス角閃石 $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\cdot\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ を合成した。MICHEL-LEVY (1957) は、 Na_2CO_3 溶液中での苦灰石と SiO_2 との反応による透角閃石の合成について報告している。しかし、MICHEL-LEVY が合成した角閃石はナトリウムを含んでおり、リヒテル角閃石に相当するものと思われる。

HELLNER と SCHÜRSMANN (1966) は鉄・マグネシウム蓚酸塩を加えた系で純粋な透角閃石、フェロ透角閃石、中間組成の陽起石を合成し、ERNST (1966) は出発物質として酸化物を用いてフェロ透角閃石を得、キセレーバ (I.A.KISELEVA, 1966) は塩化物溶液と SiO_2 との相互作用によって陽起石とフェロ陽起石を合成した。

第 8 表 ヘデンベルグ輝石を用いたアンドラダイト合成の条件と結果
 $T = 550^\circ\text{C}$, $P = 100$ 気圧, 実験使用時間 96 時間

出 発 物 質, 溶 液, 容 器 物 質	ざ く ろ 石 生 成 量
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 3 ml CaCl_2 5%, ステンレス鋼	多量のアンドラダイト, ヘデンベルグ輝石残渣
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 3 ml CaCl_2 10%, ステンレス鋼	同 上
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 3 ml CaCl_2 10%, チタン	ヘデンベルグ輝石, 少量のアンドラダイト
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml CaCl_2 2.5%, 鋼	微細分散アンドラダイト, 多量に生成
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 10 mg CaO + 3 ml CaCl_2 2.5%, 鋼	{ヘデンベルグ輝石, アンドラダイト, 上の実
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 3 ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液, 鋼	{験例より結晶は良形
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml Na_2CO_3 5%, 鋼	肉眼的に変化のないヘデンベルグ輝石
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml K_2CO_3 5%, 鋼	珪灰石, 微細分散アンドラダイト (少量)
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml H_2O , 鋼	珪灰石, 微細分散アンドラダイト
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml Na_2SiO_3 5%, 鋼	{細分散アンドラダイト, ヘデンベルグ輝石に
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml Na_2Cl 5%, 鋼	よるアンドラダイトの仮像, 珪灰石
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml KCl 5%, 鋼	珪灰石, ヘデンベルグ輝石
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 50 mg CaO + 3 ml $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2.5%, 鋼	{微晶アンドラダイトのヘデンベルグ輝石によ
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 100 mg CaCO_3 + 3 ml KCl 5%, 鋼	る仮像
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 100 mg CaCO_3 + 3 ml NaCl 5%, 鋼	同 上
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 100 mg CaCO_3 + 3 ml Na_2CO_3 5%, 鋼	良形のアンドラダイト (大量), 珪灰石
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 100 mg CaCO_3 + 3 ml $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2.5%, 鋼	良形のアンドラダイト, 珪灰石
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 100 mg CaCO_3 + 3 ml Na_2CO_3 5%, 鋼	アンドラダイト (良晶), 珪灰石
ヘデンベルグ輝石 150 mg + 100 mg CaCO_3 + 3 ml $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2.5%, 鋼	少量のアンドラダイト, 珪灰石
	アンドラダイト (良晶)

実験データと文献データは、第 9 表に掲げてあるように、透角閃石、フェロ透角閃石、中間組成の陽起石が、中性ないし酸性環境中でだけ合成され得ることを示している。塩化物溶液と出発物質として炭酸塩を用いた合成実験は、よい結果を生んでいる。合成系中にアルカリ塩をもちこむことはナトリウムを含んだ角閃石、リヒテル角閃石とソーダ角閃石系の鉱物が生ずる原因となる。そのほか、鉄が 3 価態に変わるために、アルカリ条件中ではエジリン輝石を生ずることがある。

その他のスカルン鉱物の合成条件

マグネシア スカルンの主要鉱物—苦土かんらん石とマグネシア尖晶石の合成条件は興味深い。筆者が行なった実験では、この 2 種の鉱物は Na_2CO_3 および NaF の各溶液中で MgO および MgCO_3 を加えた出発物質から簡単に合成することができる。同時に文献では、苦土かんらん石とマグネシア尖晶石が

第9表 透角閃石, 陽起石, フェロ透輝石の合成条件と合成結果

出 発 物 質	溶 液		温度 (°C)	圧力 (気圧)	時間 (時間)	実 験 結 果
	成 分	%				
2CaCO ₃ · 5MgCO ₃ · 8SiO ₂	CaCl ₂ , MgCl ₂		540	460	100	透角閃石, 滑石
2CaCl ₂ · 5MgCl ₂ · 8SiO ₂ + Fe	H ₂ O		620	620	48	{ 陽起石, かんらん石, 滑石 (ごく少量)
1.63 CaCl ₂ · MgCl ₂ · 1.29 SiO ₂ + Fe	H ₂ O		620	620	48	陽起石, かんらん石, 滑石 (少量)
3.75 CaCl ₂ · MgCl ₂ · 5SiO ₂ + Fe	H ₂ O		620	620	48	透輝石, 陽起石 (少量), かんらん石
2.07 CaCl ₂ · MgCl ₂ · 2.05 SiO ₂ + Fe	H ₂ O		620	620	48	{ 陽起石, 陽起石に交代された透輝石, かんらん石, 滑石 (少量)
2CaO · 5Fe · 8SiO ₂	FeCl ₂	5	550	500	72	フェロ陽起石, 鉄かんらん石
2CaO · 5Fe · 13SiO ₂	FeCl ₂	5	550	500	72	フェロ陽起石, 残渣
2CaO · 5Fe · 8SiO ₂	NaCl	5	550	500	72	{ ヘデンベルグ輝石, 鉄かんらん石, ごく少量のフェロ陽起石
2CaCO ₃ · 5Fe · 8SiO ₂	FeCl ₂	5	550	500	72	フェロ透輝石, ヘデンベルグ輝石

合成媒体として塩化物塩を用いることによって合成できると述べられている。

しかし、著者の実験では、400 °Cと 350 °Cのとき、マグネシア尖晶石と苦土かんらん石は AlCl₃ および MgCl₂ の各溶液を用いても得ることができなかった。

弱酸性塩化物溶液中では、鉄が存在すると、鉄に富んだ尖晶石が大量に合成でき、その尖晶石は溶液中に過剰の MgCl₂ が存在することによって20%から60%のヘルシナイト分子を含んだものとなる。Ab 45~50% の斜長石を MgCl₂ 溶液中で分解する場合には、とくに良形の尖晶石が生ずる。

通常、尖晶石と共生して、この種の実験では含鉄量のさまざまなかんらん石が生ずる。MgCl₂ の高濃度溶液を用いると、鉄かんらん石分子を約 1~3% 含んだほとんど純粋な苦土かんらん石が得られる。含鉄量の多い種類のかんらん石および鉄かんらん石を合成するには、酸性媒体が適している。

(次号につづく)