風化, 熱水変質の化学平衡論・反応速度論的考察

都 築 芳 郎*

Thermodynamics and kinetics of weathering and hydrothermal alteration

Yoshiro TSUZUKI*

Abstract The essential features of weathering and hydrothermal alteration are the zonal arrangements of secondary minerals and the formation of metastable minerals. The zonal arrangements of stable and metastable polymorphs are often observed.

The process of weathering and hydrothermal alteration is geochemically water-rock interaction. The characteristics of simple water-rock systems in equilibrium or in disequilibrium are conveniently described with activity diagrams. Combinations of activity diagrams and models of weathering profile and hydrothermal alteration field are useful for the study of zonal arrangements.

The composition change of water and rock with migration distance of water in the field should be almost similar to that with time at the reaction in a closed system. It is shown by experiments in closed systems that reaction paths on activity diagrams are in fairly good accordance with theoretical paths, but unstable minerals seem to be formed. If sufficient amount of substance is continuously supplied, the unstable minerals become kinetically stable, that is, metastable. Such experiments are useful to explain the zonal arrangement including those of stable and metastable polymorphs.

When a metastable mineral dissolves in an undersaturated solution or is placed in the saturated solution, the reaction path often stops on the saturation line of its more stable polymorph or approaches the line on the activity diagram. These results suggest that mechanism of the transformation from metastable to stable polymorphs in solutions is dissolution of a metastable mineral and precipitation of its more stable polymorph. Many field evidences are explained by such a transformation mechanism.

はじめに

風化はすべての陸地の表面で進み, 多くの生物は風化帯で生きており, 人類の文化も風化なくては発達しなかったであろう。地質現象としても, 火成岩, 変成岩, 堆積岩が壊れて堆積物となる重要な過程である。熱水変質は資源, 災害等人間生活に密接に関係すると共に, 地球の主構成物である岩石と水との天然における相互作用で

あり, その研究は地質学にとって重要と思われる。

風化, 熱水変質については多くの野外調査, 研究がなされ, 風化断面や熱水変質地域には一般に第 1 図に模式的に示したようないろいろのタイプの 2 次鉱物による累帯がみられる。またしばしば生成環境に対し準安定と思われる鉱物が生じており, 安定, 準安定の多形および多形に準ずる鉱物(後述)による累帯が認められることもある(第 2 図)。そして変質と類似点の多い続成作用でも多形による累帯が知られている(MIZUTANI, 1970)。

風化, 熱水変質には水が関与する。そして通常の地下水や, 温泉, 地熱地帯の熱水の化学組成, 温度と風化,

1984 年 10 月 27 日受付, 1985 年 7 月 22 日受理。

* 愛媛大学理学部地球科学教室。Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Ehime University, Matsuyama, 790 Japan.
現住所 名古屋市昭和区天神町 1 丁目 6 番地の 2。

第1図 風化断面，熱水変質地域にみられる累帯の模式図。

以下の説明文中の(+), (-)は岩石中のAl/Siの中心あるいは上部から周辺あるいは下部に向かっての増，減を示す。

A. 風化生成のボーキサイト鉱床断面(-) (デカン高原など, VALETON, 1972 を参考)

B. 熱水変質帯平面図(-) (関白カオリンなど, NAGASAWA *et al.*, 1969 を参考)

C. 熱水変質帯断面図(-) (五島ロウ石など, IWAO & UDAGAWA, 1969 を参考)

D. 熱水変質帯断面図(+) (宇久須珪石など, NAGASAWA *et al.*, 1969 を参考)。

第2図 安定，準安定の多形および多形に準ずる鉱物による累帯の模式図。A，花こう岩の風化と堆積盆の粘土。B，火山灰層，軽石層の風化。ハロイサイト帯がアロフェン帯より深い場合と浅い場合がある。

熱水変質帯の構造や2次鉱物との関係も調べられ、歌田(1977)は熱水変質帯をこの見地から、変質に関係した溶液の酸性、アルカリ性と温度により分類し、表にまとめている。

基礎研究としては、風化、熱水変質によって生成する粘土鉱物その他の2次鉱物の組成、構造の研究、1次鉱物の溶解、変質実験、2次鉱物の合成実験、それに変質過程の理論的研究が数多く行われてきている。

天然現象を解明するには基礎研究から得られた多くの成果を互に関連させて、天然現象と対応させることが必要である。天然現象は複雑で、完全に解明されることはないだろうが、何が基本的要素であるか知ることが可能と思われる。どのような基礎研究の成果をどのように組合せて体系化するかが鍵であり、体系化によって得られた風化、熱水変質像を天然現象と照合し、研究を進めるのが一つの道であろう。筆者は地球化学の立場からこの種の試みをした(都築・川辺ら, 1981)が、不十分なものであり、その後多くの研究成果も加わったので、改めてここに述べることにする。

風化、熱水変質には化学的側面のみならず、物理的側面、例えば水の流れ方、流量、温度、蒸発、凍結、岩石の物理的破壊なども重要であり、風化では生物学的側面、人間活動の影響も重視されねばならぬ。これらはお互いに関連し合うので、どのような場所で行われるかを念頭に置き、包括的な体系を作る必要があり、それによって考察を進めるのが地球科学の研究法であろう。しかしここでは筆者が進めてきた化学的側面特に平衡論と速度論を重視した研究を中心とした考察を行う。この地球化学的な基礎研究に限っても、その成果は多く、体系の作り方もいろいろ考えられるので、これから述べることは一例に過ぎないことをあらかじめことわっておく。

風化, 熱水変質に関する化学平衡論

化学的に風化、熱水変質をみると、これは水-岩石相互作用の化学とみなすことができる。熱力学的に平衡が成立っている場合について考える時、どのような系を対象にするか、それが地質学上どんな意味のものか明らかにしておく必要がある。平衡が成立っている状態を知るには鉱物相互、鉱物と溶液組成の関係を図で表わすのが視覚に訴えて便利である。平衡を扱う場合よく相律を用い、外的条件、共生関係という言葉を使う(都城, 1965)。閉じた系では外的条件として圧力(P)、温度(T)を考えるが、開いた系では圧力、温度以外に完全移動性成分(KORZHINSKII, 1959)の化学ポテンシャル(μ)も外的条

第3図 外的条件の変化による鉱物共生関係の違いを表わす化学ポテンシャル図。

固定性成分: Al_2O_3 ; 完全移動性成分: K^+ , H^+ , H_4SiO_4 . 圧力, 温度, μ_{K^+} は一定。

件とみなされる。

水-岩石相互作用の水(溶液)の組成と鉱物の共生関係を知るには、外的条件の変化による鉱物の共生関係の変化を示す図が有用となる。水に溶けた成分を完全移動性成分として取扱う。この化学ポテンシャルが圧力、温度と共に外的条件となる。しかし我々には3次元以上の空間は分かりにくいので、 C_m 個の完全移動性成分の中 $C_m - 2$ 個の化学ポテンシャルと、圧力、温度を一定に保ち、残りの2つの化学ポテンシャルを座標軸とする2次元の図を普通用いる(KORZHINSKII, 1959)。Gibbsの相律では、

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

F は自由度、 C は成分の数、 P は相の数であるが、 C_i を固定性成分の数、 C_m を完全移動性成分の数とすれば、

$$C = C_i + C_m \quad (2)$$

今図示しようとする場合、 F のうち $C_m - 2 + 2$ は外的条件で定めているので、残りの自由度は、 $C_i + 2 - P$ となる。最も簡単な $C_i = 1$ の場合が分かり易く、よく用いられる。第3図は固定性成分 Al_2O_3 、圧力、温度と完全移動性成分の1つ K^+ の化学ポテンシャルを一定に保った場合の化学ポテンシャル図であり、相の境界の傾斜は化学方程式から簡単に求まる(KORZHINSKII, 1959; 都城, 1965)。しかし軸に目盛が入らず、鉱物の安定性を定量的に知ることはできない。

ある圧力、温度での溶液中の i 成分の化学ポテンシャルは、

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (3)$$

で示される。ここで R は気体定数、 T は絶対温度、 μ_i^* は標準状態の化学ポテンシャル、 a_i は活動度で理想水

ってパイロフィライトはこの条件下では液と安定に共存することはできない。この図は後に述べるように安定、準安定鉱物の生成環境を知るのに用いることができる。

活動度図を用いる方法は、化学的意味を理解するのに優れた方法であるが、系が単純でなければならぬ。このため BOWEN(1928) が火成岩岩石学について行ったように、単純でしかも天然現象を説明するのにふさわしい系を選ばねばならぬ。天然に近い複雑な系の平衡関係を求めるには REED(1982, 1983) のように鉱物、気相、液相を含む多成分系の平衡を計算しなければならぬ。計算方法も結果も複雑であるが、活動度図から得られた知識は理解の助けとなるであろう。

溶液と鉱物との間にほぼ平衡が成立つなら鉱物共生から溶液組成を推定でき、鉱物による累帯から鉱物生成時の溶液組成の違いを知ることができる。しかし野外の累帯の配列順序がどうして決められたかは分からない。これを明らかにするには風化、熱水変質の場のモデルを作るのが一つの方法である。

風化, 熱水変質の場のモデル

変成作用の簡単な場のモデルは組成一定の岩石(間隙水を含めてもよい)に圧力、温度の勾配をつけたものである。これに対し風化、熱水変質の特長を示すには、ひとまず圧力、温度は一定とし、水が移動するモデルが適する。一例として TSUZUKI & MIZUTANI(1971) のを第6図に示す。天然の水は純粋でなく種々の成分を溶かしており、pH や Eh もさまざまである。水は地表から下に、縦の通路から側方に浸み通る。この際水は岩石と反応し岩石を変え、水自体も変る。どのように変るかは水の性質、岩石の性質、岩石と水との割合、岩石と水と接する面積、流れの速さ、圧力、温度などによって異なる。水の組成は流れにつれて変り、岩石も水の変化に対応して変る。この時間、空間(1次元)的变化を模式的に示したのが第6図である。

ある時刻に地表や通路から供給された水の移動には時間を要し、斜めの線で示され、組成もこの線に沿って変る。水は次々に供給されるので組成を変化しながらの移動は何本もの平行な斜めの線で示される。これに対し岩石は動かず、時間とともに組成が変るから変化は横の線で示される。図中の Δt に対する Δd の大きさは流速に比例する。我々が現在見る風化、熱水変質帯はある時間 t における断面で、地表や溶液の供給路からの違いにより水の組成は異なり、岩石の変わり方も違い、累帯がみられる。元の岩石組成が均一ならば、流れる水の溶解成分の

第6図 風化, 熱水変質の場のモデル。

縦軸は地表や溶液の供給路からの距離、横軸は時間、反応は (m, n) の小四角の中で行われ、変化した溶液は $\longrightarrow$ の方向へ移り、岩石の変化は $\dashrightarrow$ で示される。TSUZUKI & MIZUTANI(1971) 原図。

第7図 削はく、および拡散による溶質の移動を考慮した風化、熱水変質の場のモデル。上下方向の矢は拡散による溶質の移動を示す。

濃度、したがって化学ポテンシャルによる分帯に類似する。しかし変化した岩石には溶液変化の履歴が刻まれている。

第6図は基本的なもので、もし岩石に温度勾配があり、また時間の経過に伴う温度変化があれば、 n, m に温度を関連させればよい。風化、熱水変質の進行中に機械的に物が持ち去られる現象、すなわち水谷(1966)のように風化について地表流水などによる削はくを考慮する時は、第7図のように上面を途中から削ればよく、新た

第8図 続成作用における一定の深さ (x_1 : 海水と堆積物の接触面すなわち海底面を基準) の堆積物の性質 (p) の変化と、ある注目した層内の堆積物 (A) の性質の変化との関係を示す図。

BERNER(1980) に準ずる。

に堆積が行われれば積上げればよい。流水の速さが遅く溶解成分の移動に拡散を考慮しなければならぬ時は、図に上下方向の成分移動を加える。このようにモデルを変形すれば、いろいろの場に対応できる。続成作用もこのように変形したモデルに温度勾配をつけ、時間に伴う空隙の減少を考慮すれば、第1近似できるであろう。

BERNER(1980) はこの種のモデルを偏微分方程式で示した。続成作用に用いたので、表面(海水と堆積物との接触面、すなわち海底面)からの深さが異なる2面の間にはさまれた箱を考え、そこに出入する物質の mass balance を固体の場合も含めて次式で示した。

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial t} = \frac{\partial \left(D \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial (v \hat{C}_i)}{\partial x} + \sum R_i \quad (8)$$

ここに、

$\hat{C}_i$ は単位全堆積物 (固体+孔液) に対する固相あるいは

液相の i 成分の濃度、

D は単位時間あたりの全堆積物内の拡散係数、

v は海水と堆積物の接触面に対する流速、

R は i 成分に関係する化学的、生物学的反応、放射反応の速度で、単位時間当りの全堆積物の単位容積当りの mass (の変化) として表わす。

右辺の第1項が拡散、第2項が流れ、第3項は反応に当る。このモデルは続成作用を対象にしているので、堆積

物は変化しながら新たな堆積物が積ることを考慮している。堆積が進むことは箱の中にもと上位にあった堆積物が入り、もと箱にあったものは下方に出ることを意味し、ある定まった層内の変化を知るには x を深さ、 p を堆積物の性質 (例えば、ある鉱物の濃集、粒子の大きさ、堆積物中に生息する生物の種類、含水率)、 ω を埋没速度とした次の転換式を用いる (第8図)。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_{\text{fixed depth}} = \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_{\text{fixed layer}} - \omega \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{\text{fixed time}} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_{\text{fixed layer}} \text{ を単に } \frac{dp}{dt} \text{ とすれば、}$$

$$\frac{d\hat{C}_i}{dt} = \frac{\partial \left(D \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial (v \hat{C}_i)}{\partial x} + \omega \frac{\partial \hat{C}_i}{\partial x} + \sum R_i \quad (10)$$

となり右辺の各項は先のモデルの拡散、流れ、堆積、反応に対応させることができる。固相の場合は $v = \omega$ となり、固相の拡散は生物、たとえばごかいや貝などによる乱れを考えている。

ここで問題となるのは TSUZUKI & MIZUTANI(1971) の (m, n) での反応、BERNER(1980) の R_i である。 R_i は rate で示されるから TSUZUKI & MIZUTANI(1971) のように速度式で示すのがよいが、速度式や速度定数を求めるには普通実験を要し、適用範囲に限られ、一般的論義に用いるには困難を伴う。そこで HELGESON(1969) や TSUZUKI(1976) などが用いた BARTON *et al.*(1963) の部分平衡で取扱えば微少 (m, n) 内での反応を理論的に比較的容易に推測できる。これは理想化されているだけ適用範囲は広い。

今一つの固相と一つの液相が非平衡にある系をとる。固相と液相が反応を起し、第2の固相を生じる時、第2の固相は液相と平衡で、第1の固相とは非平衡、というのがこの部分平衡による考え方である。第1の固相の溶解 (液相との反応) が congruent (固相がその成分比を保ったまま溶ける) の時はこの溶解速度が全系の変化速度となる。しかし溶解速度が分からなくても変化の経路は一義的に推定でき、風化、熱水変質帯を理論的に研究する第一歩として適当である。

場のモデルを用いての風化、熱水変質にみられる累帯の説明

新鮮な岩石に溶液が初めて浸み込み移動する時の場所

による岩石, 溶液の変化は, 以後次々に溶液が浸み通る時の変化の基本となる。これは第6図の一番左下の流れに沿う変化に相当し, Δd , Δt を微少にすれば変化は連続となり, 鉱物と溶液とからなる閉じた系で非平衡状態から平衡に向かう時間の経過に伴う変化に対応する。風化, 熱水変質モデルでは時間の経過につれて水は流れ去る開いた系である。閉じた系では一度生じた2次鉱物が再びその溶液と反応し, 他鉱物になることもあるが, このモデルでは2次鉱物を生じた液は流れ去ってその2次鉱物と反応することはない, 2次鉱物は残る。この点を考慮すれば, 閉じた系での理論的考察は有用で, 閉じた系は開いた系にくらべて実験は技術的にも容易であり, 結果の解析もし易く, 風化, 熱水変質の研究に都合がよい。

HELGESON *et al.* (1969) は閉じた系で BARTON *et al.* (1963) の部分平衡と congruent な溶出を仮定し, カリ長石やアルバイト, 両鉱物の混合物の溶解につれての溶液組成の変化, 各種2次鉱物の生成, 消滅を理論的に計算し, 風化, 熱水変質, 続成作用を論じた。これは精密であり, 2次鉱物の変化も定量的であり優れたものである。それだけに計算は複雑で, 2次鉱物の生成, 消滅の理由を直観的には理解できない。

続成作用は前述の場のモデルについて述べたように, 本質的には風化, 熱水変質と同様と思うが, 具体的取扱いはかなり異なり, 2次鉱物として沸石の役割が大きくなる。BERNER (1980) には一連の理論的およびその応用的研究が述べられていることを示すに止める。

TSUZUKI (1976) は閉じた系, 反応中 pH 一定な溶液 (緩衝液) 中の反応をやはり部分平衡と congruent な溶出を仮定し, カリ長石の変質過程を第9図のような活動度図で示し, 同一鉱物 (岩石) でも初期溶液の pH の違いにより過程が異なることを説明した。この図は pH を一定にし, 活動度係数を総て1と仮定して $a_{\text{Al}^{3+}}$ と溶解アルミニウムの濃度との関係を定め, 縦軸を $\log(\text{total dissolved Al})$ にもとってある。したがって congruent な溶出を仮定すれば, 溶解による溶液変化が容易に分かる。1次鉱物の溶解により溶液中の成分濃度が増し, ある2次鉱物に飽和するとそれを沈澱し始める。2次鉱物は一般に1次鉱物と組成を異にし, 溶液成分のうち2次鉱物を構成する成分はコントロールされ, そうでない成分は常に増加し, 別の2次鉱物に飽和する。ここで始めの2次鉱物は溶液と反応して後の2次鉱物になる場合もあれば, 両者が共に沈澱する場合もある。このようにして溶液組成は変化し, 2次鉱物も変わり, 溶液が1次鉱物にも飽和するようになると反応は止む。1次鉱物と水と反応

第9図 カリ長石の変質過程を示す活動度図。

部分平衡と congruent な溶出を仮定し, 25°C で pH=5 の緩衝溶液中の反応。直線は各鉱物の飽和線, G: ギブサイト, K: カオリナイト, S: 非晶質シリカ, F_1 : $a_{K^+}=0.001$, F_2 : $a_{K^+}=0.1$ の時のカリ長石, 矢印は溶液変化。Iはその初期。a点でギブサイトを晶出。b点でギブサイトはカオリナイトに変わり, カオリナイトを晶出。c点でカオリナイトと共にシリカを晶出。K⁺は結晶に入らず濃度を増し, F線は左にずれ, C点を通るようになるとカリ長石にも飽和し, 反応は止む。

TSUZUKI (1976) 原図。

して平衡に達するまでの過程を部分平衡で取扱ったものである。1次鉱物が少なければ最後まで1次鉱物に飽和しない。2次鉱物およびその組合せと1次鉱物とは一般に組成が違うので溶液組成は1次鉱物と成分の割合を異にする。すなわち incongruent になる。

最初に沈澱する2次鉱物の種類により以後の変化は定まる。pHを変えたいくつかの図から得られた結果, 溶液が弱酸性の時, 変化は溶液領域の周囲を右回りにギブサイト→カオリナイト→シリカ, 酸性が少し強くなるとカオリナイト→シリカ, 強酸性では左回りにシリカ→カオリナイトと進む。回り方はカリ長石の Al/Si と始めに生ずる2次鉱物の Al/Si の大小による。カリ長石での結果をフェルシクな岩石およびマフィックな岩石中

第1表 実験でみられたラブラドライトの変質過程.

Initial acid (mole)	1	0.3	0.2	0.1	0.03	0.003
Alteration process	AS	AS	AS→K	BA→K	BA→K	K

AS, amorphous silica; K, kaolinite;

BA, mixture of microcrystalline boehmite and amorphous hydrous aluminosilicate.

変質過程は2次鉱物およびその生成順序で示す. TSUZUKI & SUZUKI(1980)より.

の長石や Al, Si を含むガラスに適用すれば, 第1図に示したような野外の各種の累帯の生成過程が水溶液の初めの酸性度の大小によって支配されることが推測される.

溶液組成がある2次鉱物の飽和値に達するまでは1次鉱物の溶解のみが進み, 風化, 熱水変質の場合は溶解帯ともいえる溶脱帯ができるはずである. 実際野外の風化表面は下部に比し粘土鉱物が一般に乏しい. 溶脱帯ができれば水の通路は太く短くなり, 水は初めにできた2次鉱物帯に短時間で達する. その時水はその2次鉱物に不飽和で, そこに存在していた2次鉱物は溶け, 溶脱帯は前進する. これは次々の鉱物帯についてもいえる. 風化, 熱水変質累帯は最初の水の流れにより胚芽ができ, 時間に伴い成長し, 前進する. これは第6図でmが大きくなった時の変化に当る. 2次鉱物の生成過程も1つではなく, 例えば,

(1) カリ長石→溶液→ギブサイト

(2) カリ長石→溶液→カオリナイト→溶液→ギブサイト,

が考えられる.

ここで適用した部分平衡は安定2次鉱物と溶液との間に成立つとすべきであろう. この場合溶液組成は安定鉱物の飽和線で囲まれた溶液領域の外に出ることはない. しかし野外ではしばしば準安定鉱物がみられ, それに適合するように第9図ではシリカ鉱物として安定な α -石英の飽和線のかわりにより外側の準安定な非晶質シリカの飽和線を用いている. 今までの理論的研究での仮定はどの程度成立つか実験してみる必要がある.

風化, 熱水変質過程についての実験

風化, 熱水変質によって生じる2次鉱物の合成実験や安定範囲を定める実験は非常に多く, また1次鉱物の溶解実験も多いが, ここでは今まで述べた理論的考察と直

接関係した一例を挙げる.

TSUZUKI & SUZUKI(1980)はラブラドライト 70 mg を種々な濃度の HCl 溶液 20 ml に入れ, 245°C と 230°C で反応させ鉱物と溶液を調べた. 生成鉱物はX線回折, 電子線回折その他各種の方法で定めたが, 定量は困難でラブラドライトが congruent で溶けたと仮定した場合の溶液組成と測定したものとの差を2次鉱物の総量とし, ノルム計算に準じた方法で2次鉱物の種類と量比を定めた. 結果の一部を第10図に示す. 第1表は結果の要約で, 変質過程は始めの HCl 濃度により異なり, 先に述べた TSUZUKI(1976)の活動度図(第9図など)を用いた理論的過程とほぼ一致する. しかし準安定鉱物が生成されている. Series 2(1N HCl, 230°C), 5(0.2N HCl, 245°C)では始めに非晶質シリカが多量に生じ, 次第に減少する. 計算上は congruent に溶けた溶液からシリカの沈殿という形をとっているが, 溶液は非晶質シリカに不飽和であり, Al, Na, Ca などが急速に多量にラブラドライトから溶け出したため, ほとんどシリカのみからなる非晶質な層ができたものと思われる. しかしこの層は溶液が非晶質シリカに飽和するまで溶ける. 溶脱層としての準安定鉱物の生成は溶出が congruent でなかったことを意味する.

計算ではベーマイト+カオリナイトとなる Series 10 (0.03N HCl, 230°C)での BA(微晶質ベーマイトと非晶質アルミノケイ酸塩の混合物)は準安定であるが, 時間の経過につれてカオリナイトに変わる. 安定鉱物でのベーマイト→カオリナイトに相当するものだろう.

微晶質ベーマイトは結晶質より不安定であるが溶解は

ベーマイト

で示され, 平衡では次式が得られる.

$$\log K_{(11)} = \log a_{\text{Al}(\text{OH})^{++}} + 2\text{pH} \quad (12)$$

$K_{(11)}$ は平衡定数.

第10図 ラブラドライトの HCl 溶液による溶解実験での計算による鉱物の組成, X線回折で定めたカオリナイト (K) と良結晶鉱物 (カオリナイト + ラブラドライト; K+P) の重量比. AS は非晶質シリカ, BA は微量質ペーマイトと非晶質アルミノケイ酸塩との混合物の存在がX線回折で認められる期間.

Series 2 : 1N HCl, 230°C; 5 : 0.2N HCl, 245°C; 10 : 0.03N HCl, 230°C; 11 : 0.003N HCl, 245°C.

TSUZUKI & SUZUKI (1980) 原図.

第11図 微晶質ペーサイト生成時の $\log m_{Al}$ 対 $pH_{room\ temp.}$ 図・本文参照。TSUZUKI & SUZUKI (1980) 原図。

245°C や 230°C で実験の pH の範囲では溶解 Al の主な化学種は $Al(OH)^{++}$ なので (HELGESON, 1969),

$$\log m_{Al} \approx -2 pH_{room\ temp} + \log K_{(11)} \quad (13)$$

となり、この関係は $\log m_{Al}$ 対 $pH_{room\ temp}$ 図で -2 の傾斜の直線で示される。Series 9 (0.03N HCl, 245°C) では第 11 図のようにほぼ直線上に乗り、傾斜は -2.32 であった。したがって準安定鉱物にも安定鉱物と同様に部分平衡を適用してもよいであろう。しかし後に述べるように一応適用できるのに過ぎないので、安定鉱物の場合とは異なる。

安定鉱物と準安定鉱物

これまで安定鉱物、準安定鉱物という言葉を使ってきたが、どんなものをいうのか。ある系を考え、ある条件で Gibbs の自由エネルギーが最も低い鉱物あるいは鉱物組合せを、安定鉱物、安定な鉱物組合せというべきであろう。しかし対象にする系が複雑になれば簡単には定め難い。ただ多形間の安定関係は組成が定まっているので求め易い。ここでは主として多形について考察する。風化、熱水変質ではしばしば異なった程度の含水物を生

ずるので、厳密ではないが無水物、程度を異にする含水物を一まとめにしてあつかう。風化、熱水変質に関係する主な多形と多形に準ずるものを第 2 表に示す。準安定鉱物、準安定な鉱物組合せというのは、熱力学的に不安定であっても、速度論的には安定化されている (藤井, 1977) ものを意味する。PACES (1978) は天然水中での 1 次鉱物から 2 次鉱物に変る不可逆反応における準安定相の存在を速度論で論じている。

第 5 図のような活動度図で多形の飽和線は 1 組の平行線で示され (第 13 図)、安定なものは最も活動度の低い所に位置する。例をシリカ鉱物にとれば、

$$\log K_{(14)} = \log a_{H_4SiO_4} \quad (15)$$

$K_{(14)}$ は平衡定数,

$$\log K_{(14)} = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} \quad (16)$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_f^\circ H_4SiO_4 - 2\Delta G_f^\circ H_2O - \Delta G_f^\circ SiO_2 \quad (17)$$

ΔG_r° は反応の標準自由エネルギー、 ΔG_f° はそれぞれの標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_f^\circ SiO_2$ は 1 気圧、25°C で α -石英、 α -クリストバライト、非晶質シリカの順に大きく、したがって飽和の $\log a_{H_4SiO_4}$ はこの順に大きくなる (第 13 図)。

含水非晶質シリカ ($SiO_2 \cdot nH_2O$) の場合 (14) 式に相当するものは、

となり、(14) と (14') の ΔG_r° の差は、普通の H_2O と結晶中の H_2O との標準生成自由エネルギーの差となる。この値が反応の標準自由エネルギーに占める割合が小さければ、平衡定数は無水物の場合とほぼ等しく、本文では多形に準ずるものとしてあつかう。

先の実験で微晶質ペーサイトは溶液とほぼ平衡で生成されており (TSUZUKI & SUZUKI, 1980)、後述するようにハロイサイトも溶液とほぼ平衡で生成されることが電子顕微鏡で確かめられている (TSUZUKI & KAWABE, 1983)。したがって準安定鉱物が溶液から生成し、速度論的に安定に存在するならば、溶液組成は活動度図上で、安定鉱物の飽和線に囲まれた溶液領域の外にあり、その飽和線上に留まるか、線上を移動する場合が多いであろう。このことは必ずしも多形に限らず、もし第 5 図のパイロフィライトのような鉱物の飽和線上に溶液が長い間あれば、準安定鉱物としての生成が一応考えられる。しかし溶液領域の外での飽和線の持つ意味はこの領域を囲む飽和線の持つ意味とは異なる。これについては具体例で後に言

第2表 風化, 熱水変質でよく生成される多形および多形に準ずる鉱物

silica minerals	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)
	α -quartz, α -cristobalite, tridymite, amorphous silica (opal)
aluminosilicates	$\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)
	kyanite*, sillimanite*, andalusite*, imogolite ($\text{Al}/\text{Si} \approx 2$)
aluminum hydroxides	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)
	gibbsite, boehmite, diasporite, amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$
kaolin minerals	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)
	kaolinite, nacrite, dickite, halloysite ($10\text{\AA}$) and ($7\text{\AA}$)
	allophane ($\text{Al}/\text{Si} \approx 1$)
serpentine	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	chrysotile, lizardite, antigorite
muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	1Md, 1M, 2M, 3T, (illite)
iron hydroxides	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$)
	hematite**, goethite, lepidocrocite, amorphous $\text{Fe}(\text{OH})_3$, (limonite)
Ca-carbonates	CaCO_3
	calcite, aragonite

* 風化, 熱水変質では通常生成されない。

** 水酸化物ではないが, 同じように取扱う。

() は野外名

及する。

風化, 熱水変質過程, 特に安定鉱物, 準安定鉱物の生成に関する岩石, 鉱物と水との反応実験

Tsuzuki *et al.* (1985) はアルバイト結晶とそれから作ったアルバイトガラスの粉末 0.1 あるいは 0.3 g を 47°C で種々の濃度の HCl 30 ml に溶かした時の溶液組成の変化から, 安定鉱物, 準安定鉱物の生成の順序, 機構, 条件を考察した。反応中の pH 変化を重視し緩衝溶液を用いなかった。

第12図は溶解による組成変化図の一例である。アルバイトガラスの組成は $\text{Na}_{0.66}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{3.05}\text{O}_8$ で示される。溶解が congruent なら, $m_{\text{Al}}/1.05$, $m_{\text{Si}}/3.05$, $m_{\text{Na}}/0.66$ であらわされる Al, Si, Na の溶解線は一致するはずだが異なる。しかしある時間たつと3つの線は平行に近くなる。これは溶出の割合が congruent であることを示す。この傾向はすでに CORRENS & VON ENGELHARDT (1938) によりカリ長石について, SCHOTT *et al.* (1981) によりディオプサイド, トレモライトについて見出されている。初期には溶液組成は考えられる2次鉱物にも不飽和であり, incongruent が2次鉱物の沈澱によるものとは思われず, 固体表面に組成, 構造が元の固体と異なる溶脱層ができていると推測される。溶脱層では元の固

体に比し溶けにくい成分が相対的に多く, 溶け易いものは乏しい。このような層が表面を覆うため, 元の固体から溶け出しにくかったものは溶け出し易かったものに比し水との接触が相対的に大となり, 全体として溶出はついに congruent になる。この後もし再び congruent でなくなっても同じようにして congruent な溶出に近づく, 溶脱は徐々に厚さ, 組成を変える溶脱層で self control され, congruent な割合で定常的に進むと思われる。この時期が図で3つの平行線で示される 30~170 hr である。

溶脱層の存在は古く CORRENS & VON ENGELHARDT (1938) により指摘され, SCHOTT *et al.* (1981), BERNER & SCHOTT (1982), SCHOTT & BERNER (1983) は XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) での表面分析で, Tsuzuki *et al.* (1985) は SIMS (second ion mass spectrometer) を用いた表面分析で確めた。また Tsuzuki *et al.* (1985) は溶脱層と1次鉱物からの全溶出速度の計算を簡単な溶脱層モデルで行い, 溶解機構を解明する一つの手段とした。

溶脱層は溶液のみが安定に存在する溶液領域で生成し, 速度論的に安定に存在する固相で, 一種の準安定相であり, 反応の進行中にのみ存在するものである。この実験では再び溶解速度が増し, かつ incongruent とな

(h) fine glass 0.1g 0.01N HCl

第12図 47°Cでのアルバイトガラスの congruent な溶解からの距たりを示す図。

congruent な溶解では Na, Al, Si の3線は一致する。上図は初期の時間軸を拡大して示してある。水平な破線は溶出(速度)が congruent になる期間で Na, Al, Si の3線がほぼ平行。垂直な矢は溶液が鉱物に飽和したことを示し、破線は鉱物が生成されないと推測される場合、実線は生成されたと推測される場合で、判定は本文参照。

Q: α -石英, Cr: α -クリストバライト, K: カオリナイト。(Si), (Al-Si), (Ab-g) は簡単な溶脱層モデルの sublayer を示すが本文ではふれない。TSUZUKI *et al.* (1985) 参照, TSUZUKI *et al.* (1985) 原図。

る場合が多い。この時表面に多くのしわやピットの生成がみられるので、水との接触面積の増大が一因かと考えられる。天然の土壌中の1次鉱物にも多数のピットや割れ目がみられる(BERNER & HOLDREN, 1979; BERNER & SCHOTT, 1982)。風化、熱水変質を研究する場合、1次鉱物の形状、組成、特に表面の変化は重要であろう。

溶脱層ができるのは溶解初期に成分により溶出速度が異なることによるが、SCHOTT *et al.* (1981)は輝石、角閃石について、陽イオンの結晶構造中の位置とこれに関連した Madelung site energy で説明した。この考えに基づけばフィロシリケートの層間陽イオン等は結びつきが弱く、溶出し易く、鉱物全体が溶脱層(溶脱体)となってしまうこともあるかもしれない。溶脱とは構成成分がぬけ出すことであるが、一種の交換反応で逆に H^+ や H_2O が入る。これを拡張し他の陽イオンによる交換を含めれば、NAGASAWA *et al.* (1974)や、TOMITA & DOZONO (1972) などの実験により生成されたスメクタイト、パーミキュライトや混合層鉱物は準安定相、あるいは

は初め準安定相であったものが安定相になった一種の溶脱層ともいえる。

溶脱層は準安定相の生成条件を考える場合興味あるものであり、1次鉱物の溶解機構の研究には重要である。また風化、熱水変質帯中の粘土鉱物、特に混合層鉱物の中には広い意味でこれに相当し溶液から沈澱して生じたのではないものがある。これが固相の変化による準安定相であるのに対し、溶液からの沈澱によるとみられる準安定鉱物の生成について次のように考察を進めることができる。

TSUZUKI *et al.* (1985)の結果を第13図のような活動度図にプロットする。この図には安定鉱物である結晶質ギブサイト、カオリナイト、 α -石英とそれぞれの多形の飽和線が記入してある。この他縦軸の取り方を変えて晶出が期待される Na-モンモリロナイト、アナルサイト、アルバイトの図、縦軸はそれぞれ $1/11 \cdot (\log a_{Na^+} + 7 \log a_{Al^{3+}} + 22 \text{ pH})$; $1/2 \cdot (\log a_{Na^+} + \log a_{Al^{3+}} + 4 \text{ pH})$; $1/3 \cdot (\log a_{Na^+} + \log a_{Al^{3+}} + 4 \text{ pH})$; 横軸はいずれも $\log$

$a_{H_4SiO_4}$ も用いて溶解過程を調べる. これらの図は第13図に類似し本文には載せぬが, 上記のようにいずれも縦軸に pH の項が入る. 分析値から溶液中の成分の溶解種間の平衡関係と Debye-Hückel 式を用いて求めた活動度を各シリーズ別にプロットした結果, 反応経路は酸性

度により 3 グループに分けられる. 弱酸性では j のように初期に上方へ, 強酸性では a, c, e, h のように右上へ, 中間のものは b, d, f のようにやはり右上へ伸びるが, 強酸性に比べ上位に位する. また一般にガラスの方が結晶より上位に位置し, 上方に伸びる. 溶解初期の溶

第13図 47°C でのアルバイトとアルバイトガラスの溶解による溶液組成の変化経路をアルミニウム水酸化物, カオリン鉱物およびシリカ鉱物に関する活動度図上に示した図.

reversible non-ideal aluminosilicate, amorphous ideal aluminosilicate は PACES(1978) による. 破線は各鉱物の飽和線.
 *coarse, crystal; fine, crystal; fine, glass とあるは平均粒径それぞれ約 6.4, 3.0, 2.6 μm の粒子を意味する. Tsuzuki *et al.* (1985) 原図.

液変化を調べると、最も目につくのは弱酸での著しい pH の増加である。このような対数目盛の図上での線の伸びの速さは i 成分について、

$$\begin{aligned}\frac{d \log a_i}{dt} &= 0.434 \frac{d \ln a_i}{dt} \\ &= 0.434 \frac{d \ln a_i}{d a_i} \cdot \frac{d a_i}{dt} \\ &= 0.434 \frac{1}{a_i} \cdot \frac{d a_i}{dt}\end{aligned}\quad (18)$$

で示される。この実験で溶脱する成分 j の t 時間後の活動度は、

$$a_j = \int_0^{a_j} da_j \quad (19)$$

a_j は (18) の a_i となり、酸性度により da_i/dt に大小があっても $1/a_i$ の項は逆になり、伸びの速さに対する酸性度の影響は少なくなる。しかし H^+ は、

$$a_{H^+} = (a_{H^+})_0 + \int_{(a_{H^+})_0}^{a_{H^+}} da_{H^+} \quad (20)$$

ここに $(a_{H^+})_0$ は初めの溶液の H^+ の活動度である。本実験のような酸性溶液では溶脱した成分は多くは陽イオンとなるので、電気的中性を保つためにはその増加は H^+ の減少をもたらす。これは (6) 式のような化学方程式からも推測される。それ故 da_{H^+} は一般に負となり a_{H^+} は減少する。陰イオンを考慮せず、成分 j のイオン種数を l , z_j を成分 j のイオンの陽電荷とすれば、

$$\sum z_j \frac{da_j}{dt} = - \frac{da_{H^+}}{dt} \quad (21)$$

t 時間後には

$$\sum z_j \int_0^{a_j} da_j = - \int_{(a_{H^+})_0}^{a_{H^+}} da_{H^+} \quad (22)$$

となる。本実験では da_j/dt と溶液の酸性度との関係はまちまちであるが、 $\sum z_j \cdot da_j/dt$ したがって da_{H^+}/dt が弱酸でも強酸でもあまり変らなければ、 a_{H^+} は弱酸の方が強酸より小さく、 $-d \log a_{H^+}/dt$ すなわち $d \text{pH}/dt$ は弱酸の方が大となるはずで、ガラスを 0.01N と 0.001N HCl とに溶解した場合、初期約 180 時間で 3 pH の変化はそれぞれ 0.5 と 7.0 であった。したがって第 13 図上での経路は弱酸性では速やかに上方に伸び、安定なギブサイト、カオリナイトの飽和線を急速に切る。なお pH の増大は $m_{Al^{3+}}/\text{total dissolved Al}$ の減少を伴うので、縦軸方向の伸びの速さはこれを考慮しなければならぬ。一方横軸方向の伸びの速さ $d \log a_{H_4SiO_4}/dt$ は溶解初期では酸性度と無関係であるが、次第に酸性度の大きい方が大となる。これは溶脱層の影響かも知れないが強酸性の方が速やかに右に伸び、 α -石英の飽和線

を速やかに切る。

LASAGA (1981), DIBBLE & TILLER (1981) は平衡からのずれを考慮した

$$R_{\text{net}} = R_+ \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right), \quad (23)$$

で反応速度、この場合溶解、晶出速度を示した。 R_{net} は正反応 (R_+) と逆反応 (R_-) の速度の差で、測ることのできる反応速度。 ΔG はある溶液と固体すなわち飽和溶液との GIBBS の自由エネルギーの差で、溶解を正反応とすれば、飽和で $\Delta G = 0$ 、不飽和で $\Delta G < 0$ であり、溶解速度 (R_{net}) は不飽和の程度が大きいほど R_+ に近づき大きくなる。過飽和では $\Delta G > 0$ であり、 R_{net} は負になり絶対値は晶出速度を示すと考えてよいであろう。 R_+ は固体の構造、反応機構に関する。BUSENBERG & CLEMENCY (1976) の溶解反応式などは $\exp(\Delta G/RT)$ が 0 に近い場合の R_{net} といえる。

安定鉱物を生成するのに十分な時間を経ぬうちにどんどん過飽和が進めば、安定鉱物が実質的に生成されないうちに溶液は準安定鉱物の飽和値に達し、これが生成されることもある。このことはある溶液と元の固相との間、2 次鉱物との間に (23) 式を適用した時の R_{net} の差の問題となる。溶解、沈澱がバランスを保つ時 2 次鉱物は定常的に生成される。“安定、準安定鉱物”のところで述べたように、通常は 2 次鉱物と溶液がほぼ平衡な状態でこのバランスは保たれる。その理由は今後の研究を待たねばならぬが、元の固相の溶解では (23) 式の R_+ は急速に変らぬのに反し、2 次鉱物の沈澱ではイオンの付着する場所が急速に増える結果 R_+ が急に大きくなるのも一因だろう。

活動度図上で経路がある 2 次鉱物の飽和線上に止まるか、線上を移動するか、過飽和から飽和線に近づく時その鉱物が生成されたとみなし、第 12 図の縦の破線、実線はこれを根拠として記入した。すなわち液は破線で示した石英、クリストバライトに飽和したが鉱物の生成は認められず、実線で示したカオリナイトには飽和し、それが生成されたとみなす。しかし確認には固相を調べる必要があり、あくまで推定に過ぎない。

第 13 図によれば弱酸性ではアルミニウム水酸化物、カオリン鉱物は準安定なもの、シリカ鉱物は比較的安定なものができ易く、強酸性ではカオリン鉱物は安定なもの、シリカ鉱物は準安定なものが生じ易い。鉱物の溶解反応の方程式の平衡定数、言い換えれば鉱物と平衡な溶液の活動度積を K 、実際の溶液の活動度積を Q とした時、通常過飽和、不飽和の程度は Q/K で示される

第3表 過飽和速度 $d(Q/K)/dt(\text{hr}^{-1})$.

Run			Quartz	Kaolinite
Glass	h	0.01 N	3.2×10^{-2}	1.9×10^{-3}
	j	0.0001 N	1.4×10^{-3}	9.8×10^{-1}
Crystal	e	0.0001 N	0.0	8.1×10^{-2}

Run は第 13 図凡例参照, N は HCl の規定度.

(BERNER, 1980). それで過飽和になり易さを飽和付近での $d(Q/K)/dt$ で数値化する.

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{Q}{K}\right)}{dt} &= \frac{1}{K} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{K} \cdot \frac{d \ln Q}{dt} \cdot \frac{d \ln Q}{dQ} \\ &= \frac{Q}{K} \cdot \frac{d \ln Q}{dt} \approx \frac{d \ln Q}{dt} = 2.303 \frac{d \log Q}{dt} \quad (24) \end{aligned}$$

から計算した結果を第3表に示す. 同じ溶液ではガラスの方が結晶より値が大きく準安定鉱物ができ易いことが推測される. 式(24)の右辺は対数目盛の活動度図上での経路の伸びる速さを示す. このような考察法は平衡論で大枠を定め, 速度論で枠の間を埋めるものといえる.

各種の2次鉱物に対応する活動度図にプロットされた反応経路を総合的にながめ, 2次鉱物の生成順序をまとめると,

強酸性溶液では, 非晶質シリカ(準安定シリカ鉱物)→[カオリナイト(安定カオリン鉱物)+Na-モンモリロナイト],

弱酸性溶液では, [ハロイサイトあるいは非晶質含水アルミノケイ酸塩(準安定カオリン鉱物)+Na-モンモリロナイト+石英あるいはクリストバライト(安定あるいはかなり安定なシリカ鉱物)]→アルバイト, となる. しかし本実験では固相を調べて2次鉱物の生成を確認することはできなかった.

風化は弱酸性溶液による変質である. 火山灰, 軽石堆積物はガラスに富み, 風化でアロフェン, イモゴライト, オパールなどを生じ, 花こう岩は結晶質でハロイサイト, 不整のあるカオリナイトを生ずる. 強酸性による, あるいはそう思われる熱水変質ではオパール→アルナイト→カオリナイト→ス멕タイトの果帯がよくみられ(第1図, D), 指宿のような熱水性カオリン鉱床では結晶度のよいカオリナイトとクリストバライトの共存がみられるが(NAGASAWA *et al.*, 1969), これら天然の産状は実験結果から推察される. また雨水の pH は 5.6 位であるが, 濃尾平野の地下水は pH 7~8 位(小穴研,

1961), 花こう岩地帯の地下水は pH 8~9 位(愛媛県, 1983)である. 雨水が浸透する間に岩石と反応し pH が大きくなったと思われ, 実験で示された pH 変化の重要性は天然でも認められる. また地下水のシリカ濃度は α -クリストバライトの飽和値に近い場合が多く, 実験と対応している. 実験の結果は溶液の酸性, アルカリ性と天然の変質帯とを関連させた歌田(1977)とも対応するが, そのまま強いアルカリ性溶液による変質には拡張できない.

溶液中での準安定鉱物の安定鉱物への変換に関する実験

熱力学的には準安定鉱物は安定鉱物になるはずであり, TSUZUKI & KAWABE(1983)の実験は風化, 熱水変質の場での変換機構を知る手掛りとなる. カオリン鉱物の多形, カオリナイト, ハロイサイト(10 Å), 非晶質含水アルミノケイ酸塩(Al:Si≈1:1, アロフェンの代用) 0.2g を 0.001N HCl 30 ml と 47°C で反応させ, 溶液組成の変化と固体の変化をしらべた. 反応経路を活動度図にプロットしたのが第14図である.

カオリナイトは実験時間(1136 時間)内ではどの飽和線にも達せず, ハロイサイトはカオリナイトの飽和線に止まる. 非晶質含水アルミノケイ酸塩はカオリナイト, 結晶質ギブサイトの飽和線を越え, 微晶質ギブサイトとの中間の位置でギブサイトの飽和線と平行に伸び, ハロイサイトの飽和線を一たん越えて後次第に飽和線に近づく. こういう試料には微粒の非晶質物質中に 0.5 μm 位の長さのハロイサイトの管状結晶が存在するのが電子顕微鏡で観察され, 溶液組成の変化が2次鉱物の生成によりコントロールされていることが分かる. 経路がカオリナイトの飽和線を越えるかどうかについてはすでに一般論として述べた.

この実験から準安定な鉱物がそれに不飽和な溶液に接した時溶解し, より安定な鉱物として沈澱することにより, 転移が行われることが推測される. 固体状態で構造

第14図 47°C でカオリン鉱物の多形を 0.001N HCl 溶液に溶解した時の溶液組成の変化をアルミニウム水酸化物、カオリン鉱物およびシリカ鉱物に関する活動度図上に示した図。

○ カオリナイト, △ ハロイサイト, ● 非晶質含水アルミノケイ酸塩. 破線は第 13 図と同じ, ただし S は非晶質シリカ. TSUZUKI & KAWABE(1983) 原図.

が変りより安定なものになることもあろうが, その速度は遅く, 野外では水が存在するので主として溶解, 沈澱という過程で安定化するであろう。

都築・位坂ほか(1981)はあらかじめハロイサイトの飽和溶液 30 ml を作っておき, 液中にハロイサイト 0.2 g を入れ, 47°C に保ち, 種々の時間(約 70 から 800 時間)経った溶液を分析した。組成変化を活動度図にプロットしてみると, いずれもカオリナイトの飽和線に近づいた(第 15 図)。ハロイサイトの飽和溶液は安定なカオリナイトにとっては過飽和溶液であり, カオリナイトが晶出し, そのため溶液がハロイサイトに不飽和になりハ

ロイサイトは溶け始め, やはり溶解, 沈澱の機構でカオリナイトに転移するためであろう。そしてカオリナイトとハロイサイトの量比は時間と共に大きくなると思われる。しかし先の実験のようにある準安定鉱物の飽和値より大きい飽和値を有する鉱物, 例えばハロイサイトに対する非晶質含水アルミノケイ酸塩が多量に存在し, それから物質が十分供給されれば, ハロイサイトの晶出量が溶解量より大で, ハロイサイトは準安定鉱物として存在し続けるであろう。飽和溶液中にあっても準安定鉱物は変化する。この場合の飽和溶液とは熱力学的に安定でない鉱物とその濃度以下では生成することがない溶液であ

第15図 47°C でハロイサイト飽和溶液にハロイサイトを投入し、種々の時間経過した場合の溶液変化。数字は経過時間を示す。破線は第14図と同じ。都築・位坂ほか(1981)に準ずる。

り、適当な環境では速度論的に定常的に存在し得る溶液である。閉じた系では終りには安定鉱物のみになる。MIZUTANI(1966)の非晶質シリカのクリストバライト、石英への転移過程は、溶液との反応が進めば準安定鉱物が速度論的にも安定でなくなり、順次安定な鉱物になることを示したものと見える。これに対し安定鉱物が飽和溶液中にあれば何時まで経っても変化しない。

次に天然の産状をこの観点から考察してみる。花こう岩の風化では一般に地表面はカオリナイトに富み、深くなるとハロイサイトが多くなるといわれている(清水, 1972; NAGASAWA, 1978b)。深部では残存する1次鉱物から物質の供給を受けハロイサイトとして存在し得るであろうが、侵蝕により表面に現われ、雨水や濃度の低い浸透水に接するとハロイサイトは溶解しカオリナイトが沈澱し、常に表面はカオリナイトに富み、その地表が流され堆積した木節、蛙目鉱床はカオリナイトに富むはずで、実際にもそのようになっている(第2図A)。木節、蛙目層上には異種の堆積物が積り、地上に出てハロイサイトに富む層ができてるのが普通である。それを通った水はハロイサイトの飽和値に達しているだろうが、木節、蛙目層に到達した時、そこには既に多くのカ

オリナイトの表面が存在しているので晶出速度が大きく、木節、蛙目は常にカオリナイトに富むのであろう。

SIEFFERMANN & MILLOT(1969)はカメルーンでは熱帯性の風化を受けた玄武岩の下部ではアロフェンが多く、上部ではハロイサイトに富むと述べているが、アロフェン、ハロイサイトに富む層の上下関係は逆の場合もあり(NAGASAWA, 1978a)(第2図B)、今後の研究を待たねばならぬ。

おわりに

風化、熱水変質の化学的側面を平衡論と速度論から体系化する一つの試みを示した。これははなはだ不十分なものであり、今後さらに研究を進め改善しなければならぬが、要約すると次のようなものである。

- 野外の調査から風化、熱水変質の特徴を知る。
 - 風化、熱水変質は化学的には岩石-水相互作用の化学とみなされ、まず平衡状態における岩石あるいは鉱物と水の組成との関係を調べる。本質的な関係を理解するため単純系での活動度図を用いる。
 - しかしこれでは風化、熱水変質帯の特徴である累帯の配列順序がどうして決まるかは説明できないので、風化、熱水変質の場のモデルを作り、開いた系での水の流れる距離による空間的变化を閉じた系での時間的变化に対応させる。
 - 風化、熱水変質による2次鉱物、それによる累帯の胚芽は始め水が新鮮な岩石中を流れる時にできる。そしてこれは閉じた系で岩石あるいは鉱物が水に溶解した時、平衡になるまでの過程と対応でき、理論的考察と共に単純系で実験を行う。
 - 閉じた単純系での実験で溶液の時間的变化を活動度図にプロットし、固相の観察と相まって安定鉱物、準安定鉱物の生成条件、生成順序、準安定鉱物の安定鉱物への変換機構などを平衡論、速度論により考察する。すなわち平衡論で大枠を定め、速度論でその間を埋める方法をとる。
 - 得られた結果を野外の状態と照合し、研究法や考察の改善を行う。
- 次にこれまで言及しなかったことで、重要かと思われるものをいくつか記す。
- 化学的考察法とはいえ、風化では生物と溶液の直接、間接の関係、例えば有機酸、有機錯体(HUANG & KELLER, 1972)などを考慮する必要がある。
 - 鉄、マンガン等遷移元素を含む系や、硫黄を含む溶液を対象にする時は、酸素分圧、Ehの影響が大きい。

- iii, 溶液濃度が大となり2次鉱物を生成するようになる原因として, 1次鉱物の溶解を考えたが, 水の蒸発, 氷の析出による濃縮(和田・永里, 1982)もある.
- iv, 反応途中の温度変化や, 温度勾配のある地域での水の移動に伴う溶液組成, 岩石組成の変化について実験, 考察をしていないが, 熱水変質ではこのことは欠くことができない. 冷却や昇温速度が大きいと準安定相も生成されるだろう. 現在筆者らも研究を進めている.
- v, 安定鉱物, 準安定鉱物の生成や変換については結晶核の生成, 結晶成長, 結晶溶解の基本的知識が必要である. 礫層の砂質部にはハロイサイトが生じているが, そこに存在する黒雲母にはカオリナイトが epitaxial に成長している例もある(TSUZUKI *et al.*, 1968).
- vi, 地下水の流れ, 細隙を満たす水についての諸研究の成果を取り入れる必要がある.
- vii, 研究目的, 対象のスケールの大小により場のモデルも異なる.
- viii, 天然と単純系との中間ともいえる複雑な系での実験は今まで気の付かなかった重要な要素を見出すには大切である. しかし解析は難しい. 簡単な系での諸実験の結果と理論を組合せ, 適当な場のモデルを用い, TSUZUKI & MIZUTANI(1971)のように計算を行い, 天然と比較するのも一つの研究方法であろう.

謝 辞

本論文の作成に当り有益な助言を与えられた東京大学鳥海光弘助教授, 愛媛大学川辺岩夫助教授に感謝する.

文 献

- BARTON, P. L., BETHKE, P. M. and TOULMIN, P., 3rd., 1963: Equilibrium in ore deposits. *Min. Soc. Amer. Spec. Paper* **1**, 171-185.
- BERNER, R. A., 1980: *Early Diagenesis*. 241 p., Princeton Univ. Press, Princeton.
- and HOLDREN, G. R. Jr., 1979: Mechanism of feldspar weathering—II. Observations of feldspar from soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1173-1186.
- and SCHOTT, J., 1982: Mechanism of pyroxene and amphibole weathering II. Observations of soil grains. *Amer. Jour. Sci.*, **282**, 1214-1231.
- BOWEN, N. L., 1928: *The Evolution of the Igneous Rocks*. 334 p., Princeton Univ. Press, Princeton.
- BUSENBURG, E. and CLEMENCY, C. V., 1976: The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 41-49.
- CORRENS, C. W. and VON ENGELHARDT, W., 1938: Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Chem. Erde*, **12**, 1-22.
- DIBBLE, W. E. Jr. and TILLER, W. A., 1981: Non-equilibrium water/rock interactions—I. Model for interface-controlled reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 79-92.
- 愛媛県, 1983: 愛媛の温泉. 55 p., 愛媛県, 松山.
- 藤井 隆, 1977: 流通系の化学反応現象. 現代鉱床学の基礎(立見辰雄編), 127-144, 東大出版, 東京.
- GARRELS, R. M. and CHRIST, C. L., 1965: *Solutions, Minerals, and Equilibria*. 450 p., Harper & Row, New York.
- HELGESON, H. C., 1968: Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 853-877.
- , 1969: Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. Jour. Sci.*, **267**, 729-804.
- , GARRELS, R. M. and MACKENZIE, F. T., 1969: Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 455-481.
- HUANG, W. H. and KELLER, W. D., 1972: Geochemical mechanics for the dissolution, transport, and deposition of aluminum in the zone of weathering. *Clays Clay Miner.*, **20**, 69-74.
- IWAO, S. and UDAGAWA, S., 1969: Pyrophyllite and "Roseki" clays. In Ed. SUBCOMMITTEE ed., *The Clays of Japan*, 71-94. Geol. Surv. Japan.
- KORZHINSKII, D. S., 1959: *Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals*(trans. from Russian). 142 p., Consultants Bureau, New York.
- LASAGA, A. C., 1981: Transition state theory. In A. C. LASAGA and R. J. KIRKPATRICK ed., *Kinetics of Geochemical Processes*. 135-169, Miner. Soc. Amer., Washington, D. C.
- 都城秋穂, 1965: 変成岩と変成帯. 458 p., 岩波書店, 東京.
- MIZUTANI, S., 1966: Transformation of silica under hydrothermal conditions. *Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **14**, 56-88.
- 水谷伸治郎, 1966: 醒ヶ井付近二畳系頁岩中の風化帯について. 災害の地域的特異性に関する基礎的総合研究報告, 60-72.
- MIZUTANI, S., 1970: Silica minerals in the early stage of diagenesis. *Sedimentology*, **15**, 419-436.
- NAGASAWA, K., 1978a: Weathering of volcanic ash and other pyroclastic materials. In T. SUDO and S. SHIMODA ed., *Clays and Clay Minerals of Japan*.

- 105-125, Elsevier and Kodansha, Amsterdam and Tokyo.
- NAGASAWA, K., 1978b : Kaolin minerals. In T. SUDO and S. SHIMODA ed., *Clays and Clay Minerals of Japan*, 189-219, Elsevier and Kodansha, Amsterdam and Tokyo.
- , TAKESHI, H., FUJII, N. and HACHISUKA, E., 1969 : Kaolin minerals. In Ed. SUBCOMMIT., ed., *The Clays of Japan*, 17-70, Geol. Surv. Japan.
- , BROWN, G. and NEUMAN, A. C. D., 1974 : Artificial alteration of biotite into a 14 Å layer silicate with hydroxyaluminium interlayers. *Clays Clay Miner.*, **22**, 241-252.
- 小穴研究室, 1961 : 濃尾平野の地下水. 104 p., 愛知県工場誘致委員会, 名古屋.
- PACES, T., 1978 : Reversible control of aqueous aluminum and silica during the irreversible evolution of natural water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1487-1493.
- REED, M. H., 1982 : Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 513-528.
- , 1983 : Seawater-basalt reaction and the origin of greenstones and related ore deposits. *Econ. Geol.*, **78**, 466-485.
- SCHOTT, J., BERNER, F. A. and SJÖBERG, E. L., 1981 : Mechanism of pyroxene and amphiboles weathering—I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2133-2135.
- and BERNER, R. A., 1983 : X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 2233-2240.
- 清水 洋, 1972 : 風化および続成過程におけるカオリン鉱物の変化. 粘土科学, **12**, 63-73.
- SIEFFERMANN, G. and MILLOT, G., 1969 : Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroon : Allophanes, halloysite, metahalloysite, kaolinite and gibbsite. *Proc. Intern. Clay Conf.* 1969, **1**, 417-429.
- TOMITA, K. and DOZONO, M., 1972 : Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron. *Clays Clay Miner.*, **20**, 225-231.
- TSUZUKI, Y., 1976 : Solubility diagrams for explaining zone sequences in bauxite, kaolin and pyrophyllite-diaspore deposits. *Clays Clay Miner.*, **24**, 297-302.
- , NAGASAWA, K. and ISOBE, K., 1968 : Weathered biotite from Matsusaka, central Japan. *Miner. Jour.*, **5**, 365-382.
- and MIZUTANI, S., 1971 : A study of rock alteration process based on kinetics of hydrothermal experiment. *Contr. Mineral. Petrol.*, **30**, 15-33.
- and SUZUKI, K., 1980 : Experimental study of the alteration process of labradorite in acid hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 673-683.
- 都築芳郎・川辺岩夫・鈴木和博, 1981 : 化学的風化, 変質について, 理論, 実験に基づく一考察. 鉱物雑, **15** 特, 3-13.
- ・位坂葉子・川辺岩夫, 1981 : 水溶液中におけるカオリン鉱物の転移過程の多様性について. 日本鉱物学会講演要旨集, 1981 年, 77.
- TSUZUKI, Y. and KAWABE, I., 1983 : Polymorphic transformations of kaolin minerals in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 59-66.
- , KADOTA, S. and TAKASHIMA, I., 1985 : Dissolution process of albite and albite glass in acid solutions at 47°C. *Chem. Geol.*, **49**, 127-140.
- 歌田 実, 1977 : 鉱床母岩の変質作用. 現代鉱床学の基礎(立見辰雄編), 145-159, 東大出版, 東京.
- VALETON, I., 1972 : *Bauxite*. 226 p., Elsevier, Amsterdam.
- 和田信一郎・永里明美, 1982 : 稀薄ケイ酸溶液の凍結による微小薄板状シリカの生成. 26 回粘土科学討論会講演要旨, 51.

(要 旨)

都築芳郎, 1985: 風化, 熱水変質の化学平衡論・反応速度論的考察. 地質雑, 91, 699-718. (TSUZUKI, Y., Thermodynamics and kinetics of weathering and hydrothermal alteration. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 91, 699-718)

風化や熱水変質では2次鉱物による累帯構造と, 準安定鉱物の生成がしばしばみられる. また安定, 準安定の多形による累帯構造が認められることもある.

風化や熱水変質は地球化学的には水と岩石との相互作用であり, この平衡関係は活動度図で示される. 活動度図と風化, 熱水変質の場のモデルを結びつけると累帯構造を説明し易い. 反応しながら流れる水とそれに伴う岩石の変化は閉じた系での反応の時間による変化とほぼ同じである. 閉じた系での実験では反応経路は理論的経路とほぼ一致するが, しばしば準安定鉱物を生ずる. ここで準安定鉱物は熱力学的には不安定だが十分物質の供給があれば速度論的に安定となる鉱物をいう. 準安定鉱物は不飽和あるいは飽和溶液中でも溶け, 安定鉱物が沈澱する. 天然の多くの安定, 準安定多形の産状は実験から推測される生成, 転移機構で説明される.