熱水系における鉱物の溶解度積と 化学量論的溶解度

都 築 芳 郎*

Solubility Products and Stoichiometric Solubilities of Minerals in Hydrothermal Systems

Yoshiro TSUZUKI*

Abstract

Solubility products of minerals in terms of molality of the metal (i.e., total molality of the metal ion) and stoichiometric solubilities of them expressed as amount of mineral (moles and grams) dissolved in 1000 grams of water for some oxide, hydroxide and silicate minerals were calculated using thermodynamic data at elevated temperatures and at various pH, P_{O_2} , P_{CO_2} and m_{Cl} . Activity coefficient of each species was assumed to be unity for the calculation.

The solubility products, "solubility products" in this paper, and the stoichiometric solubilities of minerals in hydrothermal systems can be used for interpreting formation of gangue minerals in veins and hydrothermal alteration of rocks.

Quartz veins are distributed widely and amounts of quartz in pottery stones are usually larger than the original rocks. Such field occurrences are attributed to the result that the "solubility product" and the stoichiometric solubility of quartz increase with temperature, while those of silicates usually decrease.

Amounts of solution which flowed through a vein are estimated from those of gangue minerals, if temperature, pH etc. are known. The pattern of water flow in a geothermal area is suggested by the compositional change of rocks.

1. は じ め に

鉱物が溶液に溶けるか沈澱するかは鉱物の溶解度積と溶液の活動度積の大小による。鉱物は初期には必ずしも化学量論的 (stoichiometrically) すなわち組成比のままには溶けないが、時間が経てば実質は化学量論的に溶けると考えられる^{1,7,12)}。そして沈澱は化学量論的に行われ、黒雲母が骨組を保ったままバーミキュライトに変るような、固相の成分変化による鉱物変化も結果は化学量論的溶解、沈澱と同じである。したがって化学量論的溶解度も鉱物の生成、消滅を論ずる場合有効である。

Helgeson²⁾は金属イオンの total molality で示した硫化鉱物の化学量論的溶解度を高温まで計算し、梶原・平林⁴⁾はこれを用いて黒鉱鉱床の続成分帯を論じた。

溶解度積はある固相と平衡にある溶液中のイオンの活動度積として示され、温度の関数である。溶液中では1つの元素は通常複数のイオン種として存在するが、溶解度積はその中の1つのイオンの活動度を用いて表わされるので、溶液中の元素濃度と固相との平衡関係を示すものではない。鉱物と溶

1985年8月31日受理

* 愛媛大学理学部地球科学教室(現在: 名古屋市昭和区天神町1-6-2)

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Ehime University, Matsuyama 790.

液からなる系では、溶液中の元素濃度は鉱物中の元素比を保って増減する。それ故溶解度積も金属元素の濃度、すなわちある金属元素イオンの total molality を用いて示すと鉱物の溶解、沈澱を論じるのに都合がよい。こういう本論文での“溶解度積”および化学量論的溶解度は温度のみならず、pH, P_{O_2} , P_{CO_2} , m_{Cl} 等によっても値が違ふ。したがってこれ等の変化と鉱物の溶解、沈澱との関係が容易に推測出来、裂け目を通る熱水溶液からの脈石鉱物の生成や、岩石と熱水との反応による熱水変質作用を研究するのにそれを用いる。

本論文ではいくつかの酸化、水酸化、炭酸塩、けい酸塩鉱物について、溶解金属元素の molality, すなわちある金属元素イオンの total molality の積で表示された“溶解度積(solubility product)”と 1000g の水へ溶けた鉱物のモル数、およびグラム数で示した化学量論的溶解度の計算法を示し、種々の pH, P_{O_2} , P_{CO_2} , m_{Cl} 条件で、0°C から 300°C までいろいろの温度でそれを計算し、結果の一部を示し、地質現象への応用を例を挙げて説明した。

2. 計 算 方 法

計算に用いた酸化、水酸化、炭酸塩、けい酸塩鉱物の溶解反応とイオン種間の反応を示す式、およびいろいろの温度での平衡定数は Helgeson²⁾と Truesdell and Jones³⁾による。

この計算で考慮した Fe, Al, Na, K, Ca, Mg, Si, Cl 元素および CO_2 の溶解種は次の通りである。

Fe : Fe^{3+} , Fe^{2+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(OH)_2^0$, $FeCl^{2+}$

Al : Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_4^-$

Na : Na^+ , $NaCl^0$

K : K^+ , KCl^0

Ca : Ca^{2+} , $Ca(OH)^+$, $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$

Mg : Mg^{2+} , $Mg(OH)^+$, $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^0$

Si : $H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$

CO_2 : $H_2CO_3^0$, HCO_3^- , CO_3^{2-}

Cl : Cl^- , HCl^0

Cl には $FeCl^{2+}$, $NaCl^0$, KCl^0 , また CO_2 には $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^0$ も考慮しなければならぬがここでは無視する。

計算方法を例で示す。

J 元素イオンの total molality を $m_{j\text{total}}$, i 溶解種の molality を m_i で示す。Al 元素の mass balance は

$$m_{Al\text{ total}} = m_{Al^{3+}} + m_{Al(OH)^{2+}} + m_{Al(OH)_4^-} \quad (1)$$

Al の溶解種間の反応は

で示され、水の活動度を 1 と仮定すると、平衡では、

$$\log K_{(2)} = \log \frac{a_{Al(OH)^{2+}}}{a_{Al^{3+}}} - \text{pH}, \quad (4)$$

$$\log K_{(3)} = \log \frac{a_{Al(OH)_4^-}}{a_{Al^{3+}}} - 4\text{pH}, \quad (5)$$

ここで $K_{(2)}$, $K_{(3)}$ はそれぞれ (2), (3) 式の平衡定数で、 a_i は i 種の活動度である。(1) 式は

$$m_{Al\text{ total}} = a_{Al^{3+}} \left(\frac{1}{\gamma_{Al^{3+}}} + \frac{a_{Al(OH)^{2+}}}{a_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{Al(OH)^{2+}}} + \frac{a_{Al(OH)_4^-}}{a_{Al^{3+}} \cdot \gamma_{Al(OH)_4^-}} \right), \quad (6)$$

ここで γ_i は i 種の活動度係数である。pH にある値を与えると、(4)、(5)式から $a_{\text{Al(OH)}_4^-} / a_{\text{Al}^{3+}}$ と $a_{\text{Al(OH)}_3} / a_{\text{Al}^{3+}}$ が定まる。 $\gamma_i = 1$ と仮定すると、

$$\log a_{\text{Al}^{3+}} = \log m_{\text{Al total}} - \log \left(1 + \frac{a_{\text{Al(OH)}_4^-}}{a_{\text{Al}^{3+}}} + \frac{a_{\text{Al(OH)}_3}}{a_{\text{Al}^{3+}}} \right) \quad (7)$$

となる。右辺の第2項は上記のように pH を与えれば定まり、これを YAl とすれば、

$$\log a_{\text{Al}^{3+}} = \log m_{\text{Al total}} - \text{YAl} \quad (8)$$

同様に Si については

$$\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \log m_{\text{Si total}} - \text{YSi} \quad (9)$$

一般に、J 元素について

$$\log a_{Ji} = \log m_{J \text{ total}} - \text{YJ} \quad (10)$$

YJ は Helgeson²⁾の $-\log \gamma$ に相当する。YJ は温度、pH のみならず P_{O_2} , P_{CO_2} , m_{Cl} の関数になる場合もあり、(10)式はある元素のある溶解種の活動度と元素濃度との関係を示す式である。一般に YJ は(7)に示すように多くの項よりなるが、この計算では都築¹¹⁾のように小さな項は無視した。

2.1 “溶解度積”

カオリナイトの溶解反応は、

この平衡定数を $K_{(11)}$ とすれば、平衡状態では、

$$\log K_{(11)} = 2\log a_{\text{Al}^{3+}} + 2\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 6\text{pH} \quad (12)$$

(8)、(9)を(12)に代入すると、

$$\log K_{(11)} + 2\text{YAl} + 2\text{YSi} - 6\text{pH} = 2\log m_{\text{Al total}} + 2\log m_{\text{Si total}} \quad (13)$$

ただしこの pH は YAl, YSi を求めるのに用いた値である。左辺を $\log K'_{(11)}$ とすると、

$$\log K'_{(11)} = 2\log m_{\text{Al total}} + 2\log m_{\text{Si total}} \quad (14)$$

$K'_{(11)}$ は Al, Si それぞれのイオンの total molality すなわち元素の molality (分析で得られる molality) で示されるある温度、ある pH 溶液でのカオリナイトの溶解度積、本文での“溶解度積”である。

2.2 化学量論的溶解度

カオリナイトが Al, Si が全く溶けていない水溶液に化学量論的に溶けるとすると、

Fig. 1 Logarithms of the stoichiometric solubilities of minerals expressed as amount of them (grams) dissolved in 1000 grams of water at $\log P_{O_2} = -5$, $\log P_{CO_2} = -3.5$, $\log m_{Cl} = -20$, and at elevated temperatures and various pH.

Fig. 2 Logarithms of the stoichiometric solubilities of minerals expressed as amounts of them (grams) dissolved in 1000 grams of water when P_{O_2} or P_{CO_2} is changed. Diagrams for minerals which contain ferric or ferrous ion at $pH=6$, $\log P_{CO_2} = -3.5$, $\log m_{Cl} = -20$, and at elevated temperatures and various P_{O_2} , and diagrams for carbonates at $25^\circ C$, $\log P_{O_2} = -5$, $\log m_{Cl} = -20$, and at various P_{CO_2} and pH.

Table 1 Solubility products of minerals in terms of molality of the metal, i.e., total molality of the metal ion. They denote "solubility products" in this paper.

(a) Formulas for logarithms of the "solubility products" shown in (b). m_j denotes $m_{j \text{ total}}$.

mineral	formula	logarithm of "solubility product"
gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\log m_{\text{Al}}$
amorph. $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\log m_{\text{Al}}$
boehmite	$\text{AlO}(\text{OH})$	$\log m_{\text{Al}}$
kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2 \log m_{\text{Al}} + 2 \log m_{\text{Si}}$
halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2 \log m_{\text{Al}} + 2 \log m_{\text{Si}}$
allophane ($\text{Al}/\text{Si} = 1$)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2 \log m_{\text{Al}} + 2 \log m_{\text{Si}}$
Na-montmorillonite	$\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_3.67\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$1/3 (\log m_{\text{Na}} + 7 \log m_{\text{Al}} + 11 \log m_{\text{Si}})$
K-montmorillonite	$\text{K}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_3.67\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$1/3 (\log m_{\text{K}} + 7 \log m_{\text{Al}} + 11 \log m_{\text{Si}})$
Ca-montmorillonite	$\text{Ca}_{0.67}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_3.67\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$1/6 (\log m_{\text{Ca}} + 14 \log m_{\text{Al}} + 22 \log m_{\text{Si}})$
brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\log m_{\text{Mg}}$
goethite	$\text{FeO}(\text{OH})$	$\log m_{\text{Fe}}$
hematite	Fe_2O_3	$2 \log m_{\text{Fe}}$
chrysotile	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$3 \log m_{\text{Mg}} + 2 \log m_{\text{Si}}$
talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$3 \log m_{\text{Mg}} + 4 \log m_{\text{Si}}$
muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\log m_{\text{K}} + 3 \log m_{\text{Al}} + 3 \log m_{\text{Si}}$
annite	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\log m_{\text{K}} + 3 \log m_{\text{Fe}} + \log m_{\text{Al}} + 3 \log m_{\text{Si}}$
chlorite	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$5 \log m_{\text{Mg}} + 2 \log m_{\text{Al}} + 3 \log m_{\text{Si}}$
analclime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\log m_{\text{Na}} + \log m_{\text{Al}} + 2 \log m_{\text{Si}}$
albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$\log m_{\text{Na}} + \log m_{\text{Al}} + 3 \log m_{\text{Si}}$
microcline	KAlSi_3O_8	$\log m_{\text{K}} + \log m_{\text{Al}} + 3 \log m_{\text{Si}}$
anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\log m_{\text{Ca}} + 2 \log m_{\text{Al}} + 2 \log m_{\text{Si}}$
tremolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$2 \log m_{\text{Ca}} + 5 \log m_{\text{Mg}} + 8 \log m_{\text{Si}}$
clinoenstatite	MgSiO_3	$\log m_{\text{Mg}} + \log m_{\text{Si}}$
diopside	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	$\log m_{\text{Ca}} + \log m_{\text{Mg}} + 2 \log m_{\text{Si}}$
forsterite	Mg_2SiO_4	$2 \log m_{\text{Mg}} + \log m_{\text{Si}}$
fayalite	Fe_2SiO_4	$2 \log m_{\text{Fe}} + \log m_{\text{Si}}$
quartz	SiO_2	$\log m_{\text{Si}}$
cristobalite	SiO_2	$\log m_{\text{Si}}$
amorph. silica	SiO_2	$\log m_{\text{Si}}$
calcite	CaCO_3	$\log m_{\text{Ca}}$

(b) Logarithms of the "solubility products" calculated at $\text{pH}=6$, $\log P_{\text{O}_2}=-5$, $\log P_{\text{CO}_2}=-3.5$, $\log m_{\text{Cl}}=-20$, and at elevated temperatures.

mineral	Temp (°C)						
	0	25	50	80	120	200	300
gibbsite	-6.79	-8.05	-8.99	-9.66	-10.33	-10.69	-10.84
amorph. $\text{Al}(\text{OH})_3$	-4.15	-5.63	-6.61	-7.76	-8.63	-10.38	-11.11
boehmite	-5.83	-7.43	-8.70	-9.78	-10.71	-12.07	-13.16
kaolinite	-22.49	-24.39	-25.75	-26.61	-27.35	-27.37	-27.10
halloysite	-18.50	-20.73	-22.37	-23.51	-24.56	-24.98	-24.97
allophane ($\text{Al}/\text{Si} = 1$)	-15.74	-17.97	-19.50	-20.75	-21.80	-22.22	-22.21
Na-montmorillonite	-30.94	-33.01	-34.47	-35.37	-36.10	-36.10	-35.80
K-montmorillonite	-31.26	-33.26	-34.64	-35.50	-36.15	-36.07	-35.74
Ca-montmorillonite	-31.02	-33.18	-34.71	-35.74	-36.55	-36.69	-36.57
brucite	6.50	4.78	3.35	1.98	0.34	-1.88	-3.14
goethite	-13.91	-13.65	-13.89	-14.12	-14.36	-14.43	-12.83
hematite	-29.69	-30.82	-31.37	-31.82	-32.39	-32.34	-28.20
chrysotile	-0.31	-3.81	-6.71	-9.50	-12.79	-16.90	-19.36
talc	-14.67	-17.01	-18.91	-20.91	-22.87	-25.34	-26.31
muscovite	-33.66	-36.98	-39.41	-41.11	-42.68	-43.54	-43.93
annite	-15.21	-22.50	-27.94	-33.02	-38.59	-45.13	-44.36
chlorite	-9.47	-18.84	-26.35	-33.12	-40.86	-49.28	-54.86
analclime	-11.28	-12.64	-13.67	-14.44	-15.21	-15.68	-15.84
albite	-17.21	-18.08	-18.67	-19.01	-19.29	-19.21	-18.00
microcline	-20.26	-20.73	-20.98	-21.00	-20.92	-20.37	-19.79
anorthite	-15.28	-19.33	-22.53	-25.29	-28.04	-31.31	-33.95
tremolite	-21.08	-27.53	-32.87	-38.00	-44.01	-51.76	-56.54
clinoenstatite	0.69	-0.67	-1.76	-2.86	-4.11	-5.80	-6.91
diopside	-1.99	-4.15	-5.95	-7.71	-9.73	-12.54	-14.68
forsterite	8.60	5.27	2.47	-0.28	-3.40	-7.68	-10.67
fayalite	6.19	1.36	-2.31	-5.94	-9.96	-15.20	-15.44
quartz	-4.50	-4.00	-3.65	-3.29	-2.90	-2.34	-2.04
cristobalite	-3.89	-3.45	-3.13	-2.84	-2.54	-2.11	-1.70
amorph. silica	-2.99	-2.71	-2.51	-2.31	-2.11	-1.80	-1.53
calcite	1.53	1.26	1.06	0.88	0.63	0.45	0.24

Fig. 3 Illustration of formation of quartz vein and pottery stone. Saturated solution lines at pH=6,

---- quartz (Q), kaolinite (K) at various temperatures which are written on lines.

a : Solution equilibrium with quartz and kaolinite at 200°C and pH=6,

b : Solution equilibrium with quartz and kaolinite at 25°C and pH=6.

c : When the solution "a" is cooled to 25°C without reaction with rocks, the composition of the solution becomes "c" in stable state.

The change in solution in vein is expressed as a→c. That during alteration is shown as sum of steps of two processes, and the ultimate path is indicated by the line a→b. Subscripts of b and c indicate numbers of the steps.

$$m_{\text{Al total}} = m_{\text{Si total}} \quad (15)$$

となり (14) は

$$\log K'_{(11)} = 4 \log m_{\text{Al total}} \quad (16)$$

となる。

カオリナイトの分子式は $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で表わされるので、カオリナイト $p/2$ 分子 (p は任意の数) が 1000g の水に溶けると、 $m_{\text{Al total}}$ は p となる。化学量論的溶解度を 1000g の水に化学量論的に溶ける鉱物のモル数であらわすと、

$$\log (\text{stoichiometric solubility of kaolinite, mole}) = \log \frac{m_{\text{Al total}}}{2} = \frac{\log K'_{(11)}}{4} - \log 2 \quad (17)$$

となり、1000gの水に化学量論的に溶ける鉱物のグラム数で表わすと、

$$\log (\text{stoichiometric solubility of kaolinite, g}) = \log (\text{stoichiometric solubility of kaolinite, mole}) \\ + \log (\text{molecular weight of kaolinite}) \quad (18)$$

となり、これはよく用いられる溶解度の表わし方 (1000gの水に溶解する物質の量をグラムで表わす) に対応する。

YJは温度、pH、 P_{O_2} 、 P_{CO_2} 、 m_{Cl} などを与えて計算され、また鉱物の溶解反応の平衡定数には a_{H^+} 、 P_{O_2} 、 P_{CO_2} 、 a_{Cl} などが入り、これらは開いた系の鉱物の平衡では P 、 T と同じく外的条件とみなされる⁵⁶⁾。したがってこれらを与えて計算した“溶解度積”と化学量論的溶解度は外的条件の変化に応じて変り、環境の変化による鉱物の溶解、沈澱を知る手段として用いることが出来る。

3. 結 果

酸化、水酸化、炭酸塩、けい酸塩鉱物合わせて30種について“溶解度積”と化学量論的溶解度を計算した。外的条件はそれぞれ独立な変数として取扱い、活動度係数は1と仮定した。この仮定の限界を推測するため一例として120°C、pH=4の溶液中のマイクロクリンの化学量論的溶解度にDebye-Hückel式を用いた逐次近似の方法を適用し、活動度係数を求めた所、ほぼ0.65~1の間であり、精密さを要しない時には差支えないと思われる。計算結果の一部を記し、外的条件の変化に応じた変化の傾向について述べる。

Table 1aには“溶解度積”を示す式、bにはpH、 P_{O_2} 、 P_{CO_2} および m_{Cl} 一定で、温度を変えた場合の計算値を例示した。Fig. 1には温度とpHの変化に伴う化学量論的溶解度(g)の変化を、Fig. 2には温度と P_{O_2} 、あるいはpHと P_{CO_2} の変化に伴うその変化を示した。“溶解度積”と化学量論的溶解度の変化の傾向は同じであり、これ等の表、図から見られる傾向は次の通りである。

i) pH、 P_{O_2} 等一定、温度のみ変えた場合シリカ鉱物は温度が高くなるにつれて大きくなり、けい酸塩鉱物は程度の差はあるが一般に小さくなる。マイクロクリンはほとんど変わらず、フォルステライトは大へん小さくなる。結晶中の SiO_4 4面体の結合様式と温度上昇に伴う“溶解度積”、化学量論的溶解度の増減との間に関係があるように思われる。3価鉄よりなる赤鉄鉱、針鉄鉱はあまり変らぬのに対し、2価鉄を含むアナイト、ファイアライトは構造の似た白雲母、フォルステライトより小さくなる程度が大きい。方解石はわずかに小さくなる。

ii) Fig. 1では多くの鉱物で、pHに対し極少値がみられ、Alを主要元素とする鉱物では中性溶液中で極小である。

iii) 3価鉄の水酸化物である針鉄鉱は高 P_{O_2} では溶解度一定だが、低 P_{O_2} では P_{O_2} の減少にしたがい大きくなる。高温では溶解度一定の範囲が狭まる。2価鉄のけい酸塩鉱物であるファイアライトは高 P_{O_2} で P_{O_2} の減少に伴い溶解度は下がるが、低 P_{O_2} では一定、高温では一定の範囲が高 P_{O_2} に広がる。

iv) 方解石はpH一定なら、 P_{CO_2} の減少に伴い増加するが、その増し方はpHにより異なる。

v) 粘土鉱物のような風化、熱水変質で2次鉱物として生ずる鉱物の化学量論的溶解度は組成の類似した造岩鉱物より低い傾向が見られる。

4. 地質現象への適用

天然の熱水系では本計算で外的条件として取扱ったpH、 P_{O_2} 、 P_{CO_2} などが系の中の変化、たとえばガスの溶解、鉱物の溶解、沈澱などによって起り、完全に独立な変数として取扱えない。したがって計算結果の適用も単純化される。

化学量論的溶解度は一般には計算上のもので、溶け出す割合が化学量論的であっても、長石の溶解を理論的に考察した Helgeson *et al.*³⁾ や Tsuzuki⁹⁾ のように飽和に達する過程でギブサイト、カオリナイト、シリカ鉱物等を生じる。これは実験¹⁰⁾ でも認められる。この場合飽和溶液の組成と元の鉱物組成は化学量論的でなく、元の鉱物の減る量は化学量論的溶解度より大きい。ある鉱物(たとえば長石)の化学量論的溶解度(g)がその鉱物の組成の一部よりなる鉱物(たとえばギブサイト)よりある程度大きければ、前者から後者を生ずる可能性がある。したがって化学量論的溶解度から変質の概要が推測出来る。しかし岩石は一般に数種の鉱物よりなり、水と反応して2次鉱物を生ずる。これ等の鉱物の間には通常共通する元素があり、化学量論的溶解度は鉱物中の陽イオンが1種の単純酸化物などの他は天然での溶解、沈澱の的確な指標ではなく、各鉱物の“溶解度積”が理論的考察に適する。

熱水溶液が高温の場所から、低温の場所へ流れると考えれば、温度降下に伴う“溶解度積”や化学量論的溶解度の変化が、熱水脈中の脈石鉱物の生成や、母岩の熱水変質の重要な要素となる。ここでは単純なモデルを用いる。

カリ長石と a_{K^+}/a_{H^+} 比の比較的小さい水との反応は

で示される。

一般に各鉱物の“溶解度積”は Fig. 3 のように軸を溶解金属元素の molality の対数にとった図に飽和線として図示出来る。温度のみ変った場合、Table 1b で分るように、“溶解度積”は石英では温度が高くなると大きくなるのに対しカオリナイトでは逆に小さくなる。縦軸を $\log m_{Al \text{ total}}$ 、横軸を $\log m_{Si \text{ total}}$ とした図上の飽和線でこの関係が示される (Fig. 3)。両飽和線の交点が両鉱物と平衡な溶液の組成で、a は 200 °C、b は 25 °C での組成である。

変質した岩石中でカオリナイトと石英に 200 °C で平衡であった溶液が岩石から離れて、隙間を岩石と反応せず流れ 25 °C になったとすると、溶液に加わるものはないので、溶解成分の濃度は減ることはあっても増すことはなく、Fig. 3 で分るように Al を含むカオリナイトは沈澱せず Al 濃度は変わらず、石英の“溶解度積”(化学量論的溶解度)の差だけ石英が沈澱し、Si 濃度は減り、溶液は C の組成となる。

Table 1b にみられるようにシリカ鉱物を除き、ここにあげた多くの鉱物は温度が下ると“溶解度積”は増すので、石英脈が到る所でみられるのであろう。温度、pH などが何らかの方法で推定されれば石英の量から流れた水量を推測することも出来る。天然では石英の代りに準安定でクリストバライト、非晶質シリカがまず生ずることも多いが、同様に取扱うことが出来、時間が経てばこれ等は石英に変わる。

温度 200 °C の新鮮な岩石(モデルではカリ長石)に水が入り、岩石と反応して組成が a になり、これが岩石と反応しつつ移動して 25 °C になる。過程を段階的に考えれば、a の組成の溶液が移動し温度が下ると石英を沈澱して c₁ になり、これに岩石(カリ長石)が溶け石英を沈澱しつつ b₁ になり、b₁ の組成を保って石英とカオリナイトを沈澱する。これを図のようにくり返す。間隙を小さくしていけば溶液変化は a → b のような曲線となる。石英は付け加わるが、他成分 (Al) は付加されず 2 次鉱物を生ずる。粘土鉱物と多量の石英からなる陶石はこのようにして生成されたであろう。逆に水が流れとともに温度が上る時、岩石は Si 以外の元素に富んだものになるだろう。これは水の循環パターンを推測する 1 手段になるかも知れぬ。

温度以外の条件、pH、 P_{O_2} 、 P_{CO_2} などの変化、またはその組合せの変化の場合にも同じ様に考察することが出来る。天然での方解石の溶解、沈澱など必ずしも pH、 P_{CO_2} の変化は独立でなく、Fig. 2 のよ

うな pH, P_{CO_2} の組合せが原因の考察に便利かもしれない。化学量論的溶解度は多くの鉱物では中性からアルカリ性に向って増すのに対し、方解石は逆に減る (Fig. 1)。したがって溶液のアルカリ性化による方解石脈の形成が推測される。

5. む す び

溶解金属元素の molality, すなわちある金属元素イオンの total molality の積で表示された“溶解度積” (“solubility product”), と 1000g の水に溶けた鉱物のモル数あるいはグラム数で示された化学量論的溶解度 (stoichiometric solubility) を, 温度, pH, P_{O_2} などを外的条件とし, 各溶解種の活動度係数を 1 と仮定して, 熱力学データから計算した。そしてその結果の地質現象への適用を, 熱水による石英脈の生成や, 陶石の成因を例にして示した。

謝 辞

本論文の作成に当り御助言を頂いた名古屋大学杉崎隆一助教授, 愛媛大学川辺岩夫助教授に厚く感謝する。

文 献

- 1) Correns, C. W. and von Engelhardt, W. : Chem. Erde **12**, 1 (1938).
- 2) Helgeson, H. C. : Amer. Jour. Sci. **267**, 729 (1969).
- 3) Helgeson, H. C., Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T. : Geochim. Cosmochim. Acta **33**, 445 (1969).
- 4) 梶原良道・平山晴彦 : 鉱山地質 **33**, 149 (1983).
- 5) Korzhinskii, D. S. : *Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals*, Consultants Bureau (1959).
- 6) 都城秋穂 : 変成岩と変成帯, 岩波 (1965).
- 7) Schott, J., Berner, R. A. and Sjöberg, E. L. : Geochim. Cosmochim. Acta **45**, 2123 (1981).
- 8) Truesdell, A. H. and Jones, B. F. : Jour. Research U.S.G.S. **2**, no. 2, 233 (1974).
- 9) Tsuzuki, Y. : Clays Clay Miner. **24**, 297 (1976).
- 10) Tsuzuki, Y. and Suzuki, K. : Geochim. Cosmochim. Acta **44**, 673 (1980).
- 11) 都築芳郎 : 愛媛大紀要, 自然, D, **10**, 1 (1985).
- 12) Tsuzuki, Y., Kadota, S. and Takashima, I. : Chem. Geol. **49**, 124 (1985).