第2セッション：

鉱物合成と生成環境

火山温泉作用により生ずる2, 3の 鉱物の生成環境と合成実験

Studies on Formation Environment of Deposit Minerals in
Volcanic Springs and Synthesis of their Minerals

小 坂 丈 予* (Joyo Ossaka)

まえがき

筆者らの研究手段の一つは天然鉱物の生成環境。それも現在なお生成を続けている鉱物の状況を地球化学的に詳細に観察し、その結果をもとにした再現実験と、更に進んでそれらの鉱物の人工合成実験をも行ない、その結果を再び天然の状況にあてはめてみて矛盾が無いかを確かめることにある。

また現在生成しつつある初生鉱物としては粘土鉱物その他の低結晶鉱物を選んだ。それはこれらの鉱物が生成の過程において徐々に結晶化するために、鉱物生成の途中の過程を知るに便であると言う点考えたからである。

またこれら低結晶鉱物の諸性質の認定にあたっては、その結晶度が低いいため種々の鉱物学的認定方法が適用しにくく、このためこれら鉱物をそのまま測定する以外に、加熱変化、水熱操作等を施して、その結晶化を進め、その相違から原鉱物の潜在的な諸性質を知ろうと試みた。

また今回報告の対象とした火山温泉地域では、地表またはその近くで鉱物の変化、あるいは生成の現象が行なわれており、従って我々が比較的これを容易に観察し得ること、また一般にその作用が激しく、短期間に行なわれるので、我々の観察測定可能な期間内に変化、あるいは生成が進行するものが多いと言う利点を有している。

これら火山温泉作用により生ずる鉱物の中には、火山ガスから直接に析出するいわゆる火山昇華鉱物や、附近の岩石鉱物が火山ガス、温泉水等により変質をうけて生ずる変朽生成物もあるが、今回は温泉または鉱泉から直接に沈澱して生ずる2, 3の鉱物の例について報告することにした。

* 東工大

浅間山麓の鉄質沈澱鉱物について

浅間火山の周辺には多数の火山性湧泉がある。¹⁾ これらのうち芦ノ平、濁川源泉、亀沢、赤錆川等に存する弱酸性の炭酸鉄泉は、その湧出時には無色透明であるが、その後流下に伴って褐色の沈澱が生じ始め、数十米にして黄褐色の全く不透明な混濁液となり、川底には多量の赤褐色の沈澱物が堆積する現象が見られる。この現象はこれら湧水の地下よりの湧出に伴う圧力低下と、流下による攪拌効果、ならびに空気との接触による酸化等が原因と考えられる。そこでこれらの現象を再現するため、そのうちの1つ芦ノ平下2号泉における湧出直後の無色透明な源泉水に、マグネティック・スターラーで定常的攪拌を加え、一定時間ごとの pH、電気伝導度、全炭酸、全鉄、溶在酸素等についての変化を測定した。数回のくり返し実験の結果は大差なく、その一例を第1図に、また実験前後

第1図 浅間山芦ノ平鉱泉水の回転攪拌実験

の水質の分析値を第1表に示した。これによると圧力下で過剰に飽和していた炭酸は急激に減少し、これに伴って pH が上昇し、このためそれまで水中に溶けていた鉄が沈澱析出したものと考えられる。もう一つの原因として湧出時の鉄はそのほとんどが第1鉄である

第1表 浅間山芦ノ平鉱泉水の攪拌実験前後の水質

	源水(攪拌前)	残液(100分攪拌後)
pH	5.9	8.3
蒸発残渣 mg/l	325	206
硬度(EDTA) CaCO ₃ mg/l	140.0	131.4
電気伝導度 $\mu\Omega$	330	215
K mg/l	2.3 _s	2.3 _s
Na "	8.8 _s	8.8 _s
Ca "	35.8 _s	31.9 _s
Mg "	13.2 _s	11.9 _s
Fe ^{II} "	56.2	0.0 _s
Fe ^{III} "	0.6	0.1 _s
Al "	1.4 _s	0.2 _s
Cl "	2.9 _s	1.8 _s
ΣCO_2 "	629 _s	140 _s
H ₂ SiO ₃ "	86.7 _s	52.9 _s

が、湧出後の空気との接触によりこれが酸化をうけ第2鉄となり、このため鉄の溶解度が低くなることも考慮しなくてはならない。

次に浅間火山南麓の濁川はその源泉に大きな炭酸鉄泉をもち、源泉は無色透明であるが中流以下は鉄質沈澱物で常時濁っている。しかしその上流中流には他の河川との合流、水質汚染等も少いので、その流下に伴う途中の各成分の刻々の変化を調べた。その結果を第2図に示したが、先の回

第2図 浅間山濁川の流下にとまなう水質の変化

回転攪拌実験の横軸の回転時間と、濁川における流下距離とを置き換えて見ると、この両測定の結果は非常に類似しており、濁川をはじめこの附近の鉄質の各河川の流下に伴う混濁は、さきの回転攪拌実験と同様の変化が行なわれて生じたものであると想像された。

ただここに鉄質沈澱の生成のもう一つの原因と考えられる鉄の酸化と、さきの炭酸脱去による pH の上昇と、どちらが主要なものであるかは、さきの再現実験でも、また天然現象でもこの二つが同時に行なわれるので簡単には決め難かった。そこで筆者は出来るだけ酸化を防いで炭酸を脱去せしめる実験と、なるべく炭酸の逸出を防いで酸化を促進する実験とを行なった。その結果、後者は前者に較べてその沈澱の速度は著しく遅いことが判明し、この地域では炭酸の脱去による pH の上昇が沈澱生成の主要原因であることが確かめられた。

当地域内の各地の鉄質沈澱物はいずれもほとんど非晶質であるので DTA、化学分析等により同定した。その結果 SiO_2 含量 10% 以下の試料は DTA でいずれも低結晶水酸化鉄鉱の形を示した²⁾が、 SiO_2 10% 以上のものはヒシングライトの DTA 曲線を示した³⁾(第3図、第2表参照)なお非晶質水酸化鉄は R. C. Mackenzie²⁾の報告にもとづいて各温度で沈澱させた人工合成物の DTA 発熱ピークから予想された沈澱温度が約 13°C で、実際、現在濁川源泉で沈積しつつある温度とよく一致した。

第2表 浅間山麓に産する鉄質沈澱物の化学成分

	1 地獄谷	2 芦の平	3 濁川	4 赤錆川	5 亀沢	6 千ヶ滝下
Fe_2O_3	51.99	59.34	58.42	60.05	52.03	50.51
SiO_2	19.04	8.25	8.78	8.64	7.80	13.19
H_2O^+	9.89	9.28	13.12	10.43	9.30	8.47
H_2O^-	13.58	22.53	17.34	19.04	19.74	18.21
CaO	3.21	0.43	0.52	0.85	0.76	3.89
MgO	0.09	tr.	0.00	tr.	tr.	0.46
Na_2O	0.04	0.03	0.08	0.21	0.14	0.17
K_2O	0.08	0.01	0.03	0.03	0.03	0.05
TiO_2	0.01	0.02	0.07	0.00	0.00	0.14
P_2O_5	0.01	0.21	0.20	0.02	0.38	0.42
MnO	0.29	0.03	0.03	0.11	0.02	0.05
CO_2	2.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.84
SO_3	0.00	tr.	0.00	n.d.	n.d.	n.d.
Ins. Re.	0.00	0.00	1.72	0.14	10.60	0.00
Total	100.30	100.13	100.31	99.52	100.80	100.40

第 3 図 浅間山麓に産する鉄質沈澱物のDTA曲線

1. 地獄谷, 2. 芦ノ平, 3. 濁川, 4. 赤錆川, 5. 亀沢, 6. 千ヶ滝下

Si-Alを主体とする白色沈澱物

浅間火山地獄谷地区やその他の火山地域において、Si、Alを多く含有する硫酸性泉が中性近い別の河川水と合流する地点に白色のコロイド状の沈澱物が生じているのが見られる。これは既に報告した⁶⁾⁵⁾通り、この酸性泉水と中性の河川水との人工的混合実

験により沈澱の生成が確認され、かつその最適条件なども求められている。これらの沈澱生成鉱物はいずれも X 線的には低結晶で顕著な回折ピークを含まないが、その DTA 曲線では $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の間の大きな吸熱ピークと $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の発熱ピークのみよりなり、その主成分が $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ を主成分とすることから、これらをアロフェンの一種と判断して、その特殊な成因から沈澱アロフェンと称して報告した⁹⁾後にこの現地の状況になぞらえて合成した各種組成比の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 等電点共沈物も全く同様の性質を保有することが確められた。)

しかるにここにこれとやや類似の成因ながら、若干異なる $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系白色沈澱物がある。それは筆者らが鹿児島県の薩摩硫黄島の海岸に生成しつつあるのを発見したもので、これらは Si, Al を多量に含有する硫酸性泉が起源であるが、その泉温が高いことおよび沈澱に際しては海水中に流入中和して生成する点がこれまでのものと異なっている。生じた沈澱も同じく非晶質であるが $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の大きな吸熱ピークは見られても $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の発熱ピークは存在しない(第4図)。

これらの $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ を主成分とする低結晶の鉱物の相互の違いをさらに詳しく確めるため、これと近い性質を有するいわゆる土壤アロフェンをも加え、これを各温度に加熱して結晶化を進め、その相互の違いを追究した。(代表的なものの化学成分と DTA 曲線を第3表と第4図に示した。)

第3表 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系低結晶鉱物の主な化学組成

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{H}_2\text{O} \pm$
A 土壤アロフェン I	33.27	28.50	2.11	33.98
B 土壤アロフェン II	35.84	25.61	7.51	28.22
C 人工共沈物	12.2	35.9	—	52.0
D 沈澱アロフェン	36.47	32.42	5.88	40.97
E 海中沈澱物	19.6	29.6	6.9	43.0

その結果は第5図に示すように土壤アロフェン、沈澱アロフェン、人工共沈物等の DTA で $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の発熱ピークを有するものは、その途中 晶出結晶相および晶出温度、順序等に相違はあるが、いずれも最終的にムライト相を生ずる点では共通である。最後の $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の発熱ピークを有しない硫黄島海岸沈澱物では、かなり的高温においてもクリストバライト、コランダムのみを晶出しムライトは構成しなかった。このことからこの海岸沈澱物は他の $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系低結晶鉱物とは明らかに区別すべきであるとの結論に達した。

第4図 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系低結晶鉱物の DTA 曲線

- A. 土壤アロフェンⅠ（鉄少い） B. 土壤アロフェンⅡ（鉄多い）
 C. 人工共沈物（ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 3$ ）
 D. 沈殿アロフェン E. 海中沈殿物

第 5 図 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系低結晶鉱物の加熱変化

A. 土壌アロフェン I B. 土壌アロフェン II C. 人工共沈物

D. 沈殿アロフェン E. 海中沈殿物

Mu 普通のムライト

Mt 低温で生成するムライト

Sp スピネル

Cr クリソバライト

He ヘマタイト

Co コランダム

あとがき

このようにこれらの低結晶の初生鉱物は、その常態のままでは相互に区別が困難なことが多いが、DTA, 加熱物のX線の測定等によりあるいは水熱操作をほどこすことによって(今回は時間の都合で省略)その相互の違いが現われ、常態では検出し得なかった潜在的性質が顕揚されることもあり得ることならびに現在生成している初生鉱物では、その観察が充分になし得ることから、その生成条件のわずかな相違が、その結果(生成した初生鉱物)に現われることがあるのを認めることが出来た。

参考文献

- 1) 小坂丈予・村井勇・南英一・津屋弘 : 震研彙報 **35** 395(1957)
- 2) Mackenzie, R. C. : "Problems of Clay and Laterite Genesis" pp 65 (1952)
- 3) Sudo, T. and Nakamura, T. : Amer. Miner. **37** 619(1955)
- 4) 小坂丈予: 粘土科学の進歩 **2** 339(1960)
- 5) 小坂丈予: 粘土科学の進歩 **3** 225(1961)
- 6) 小坂丈予: 粘土科学の進歩 **4** 33(1962)

〔 討 論 〕

杉浦: Fe を含むアロフェンは如何なるものか。

小坂: 2つあって1つは水酸化鉄の形で混入。もう1つは Al_2O_3 を Fe_2O_3 で置換したものが考えられる。

漢: 海水中にて沈澱した沈澱物中の Na, Ca, Mg の含有量は。

これらのイオンの加熱変化における影響をどう考えるか。

小坂: Na は海中であるので NaCl の形で数%までの混入があったものもあるが、これを水洗して加熱変化をチェックしたこともある。Ca, Mg などの混入は極めてわずかであった。(分析はしたが痕跡でいど)

宇田川: ヒシングライトで $950^{\circ}C$ 附近に発熱ピークのあるものがあるが、これはこの温度でムライトを生成するのか。

小坂: ヒシングライトはわれわれのこれまで行なった加熱実験ではヘマタイトとクリストバライトのみが確認されたのみでムライトや類似の相は見つからなかった。

第二鉄を含むモンモリロナイトの合成

Synthesis of Ferric Iron-bearing Montmorillonite

菊 地 武* (Takeshi Kikuchi)

はじめに

鉄カンラン石成分を 10 ~ 20% 含むカンラン石に 1 規定の水酸化ナトリウム溶液を加え熱水条件下に保つと、約 350°C 以下では急激に分解してジャモン石が生成する。しかしながら約 350°C 以上においてはモンモリロナイトが出現する。Ames と Sand (1958) は種々の組成のモンモリロナイトを合成し、層間に存在する Na は熱水下におけるモンモリロナイトの温度の安定域を増加させると結論した。たとえば、マグネシウムモンモリロナイトでは分解温度は約 300°C であるが、 $\text{Na}_{0.32}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.83}\text{Si}_{2.87}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 組成のサポーナイトでは約 750°C まで安定である。カンラン石がアルミニウムを含まないこと、また生成したモンモリロナイトが相当高温まで安定であることから考えて、この相は第二鉄がモンモリロナイト構造の四配位の位置を一部置換していると考え、二、三の実験を行なった。実験にはテストチューブ型の合成装置を用い、内径 3mm、長さ 4cm の銀製カプセルに試料と水を封入し熔接したものを使用した。

実験結果

天然のカンラン石に約 1 規定の水酸化ナトリウム溶液を加えて熱水下に置くとモンモリロナイトが合成されることは、 $\text{Fe}_{0.92}\text{Fe}_8$, $\text{Fe}_{0.83}\text{Fe}_{17}$ の 2 種のカンラン石によって確認された。北海道幌満産カンラン石 ($\text{Fe}_{0.92}\text{Fe}_8$) を使って求めたモンモリロナイトの温度、圧力の生成域を第 1 図に示す。しかしながらこれらの試料は実験中に明らかに酸化されるため、酸素分圧の影響を受けてあまり正確なデータとはいえない。つぎにセキエイ、ペリクレーズ、ヘマタイト、ナトリウム 2 ケイ酸塩 (Na_2

第 1 図

* 北大理学部

Si_2O_5) を混合して, $\text{Na}_x\text{Mg}_3\text{Si}_{4-x}\text{Fe}_x^{\text{Fe}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ の $x=0.11 \sim 0.55$ の組成を作りこれを出発物質として熱水条件下に保った。その実験結果を第1表に示す。

第 1 表

$\text{Na}_x\text{Mg}_3\text{Si}_{4-x}\text{Fe}_x^{\text{Fe}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$				
(x)	Temp.(°C)	pres(bar)	Time(days)	Results
0.11	350	1000	12	Sap+Talc
0.24	350	1000	12	Sap
0.24	400	1000	7	Sap+Talc
0.33	500	800	5	Sap
0.33	550	1000	5	Sap+Talc
0.45	600	1000	5	Sap
0.45	650	1000	3	Talc
0.45	700	1000	5	Fo+Talc + Mg-rieb
0.55	550	1000	5	Sap
0.55	600	1000	3	Sap+Talc

Sap: saponite, Fo: forsterite, Mg-rieb: magnesioriebeckite

第 2 表

$x\text{SiO}_2 + 0.3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{MgO} + 0.25\text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$				
(x)	Temp.(°C)	Pres(bar)	Time(days)	Results
2.0	350	500	12	Ser+Hem
2.0	650	1000	7	Sap+Talc+Fo
2.5	350	500	12	Sap+Ser+Hem
2.5	650	1000	7	Sap+Talc+Mg-rieb
3.0	350	500	12	Sap
3.0	650	1000	7	Sap+Talc+Fo
3.5	350	500	12	Sap
3.5	650	1000	7	Talc+Fo
4.0	350	500	12	Sap+Qz+Hem
4.0	650	1000	7	Talc

Ser: serpentine, Hem: hematite, Sap: saponite, Fo: forsterite, Mg-rieb: magnesioriebeckite, Qz: quartz

出発物質はヘマタイトを含むのでうすい赤色を呈するが、熱水下において第二鉄が反応してサポーナイトが生成されると、この色は消えて実験後の試料は白色を呈する。また高温では分解してタルクが生成するがこれもまた白色を呈し、ヘマタイトが遊離していない

ことがわかる。

第2表はジャモン石組成から順に SiO_2 を増加させてタルク組成にし、それらに $0.3 \text{ Na}_2\text{O}$, $0.25 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ を加えた組成を 350°C と 650°C で実験を行なった結果である。この目的はサポーナイトを中心とした種々の結晶相の安定関係を調べるためであるが、本実験は5成分系であり、未反応の結晶、準安定相の出現など複雑で、結晶相相互の安定関係を論ずるに十分なデータは得られなかった。

第二鉄サポーナイトの熱水下における分解過程を、Ames と Sand (前出) のサポーナイトの実験結果と比較してみると、下記の如くなる。

第二鉄の少ないサポーナイトは比較的低い温度で分解して、より第二鉄の多いサポーナイトとタルクになり、ついにほとんど高温まで安定な組成を持つサポーナイトも分解してタルクになる。このタルクは準安定相と考えられ、やがてクドカンラン石、純粋な組成のタルク及びマグネシオリーベカイトからなる安定な組合せになる。

第二鉄サポーナイトの諸性質

第3表 第二鉄サポーナイトの粉末X線データ

Synthetic Saponite 1)		Ferric Saponite 2)		Saponite after Olivine 3)	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
12.3	10	15.2	10	15.2	10
6.15	2	5.0	1	5.0	3
4.58	4	4.6	3	4.7	2
3.10	5	3.1	3	3.0	5
2.63	4	2.6 B	2	2.6	1
2.53	3			2.58	1
2.34	1				
2.295	1				
2.067	1				
1.734	2				
1.529	7	1.53	2		
1.323	3				

2), 3) は $\text{FeK}\alpha$, スキャンニングスピード $1^\circ/1\text{min}$

1) $\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{3.00}(\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{2.67})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Dried at 110°C (Ames and Sand, 1958)

2) $\text{Na}_{0.45}\text{Mg}_{1.50}(\text{Fe}_{0.45}\text{Si}_{1.55})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Synthesized at 500°C , 1000 bar

3) $(\text{Mg}_{1.5}\text{Fe}_{0.5})\text{SiO}_4$ Olivine from Horoman, Hokkaido.

Held at 500°C , 1000 bar, in 9.9N NaOH solution.

第三表は合成された第二鉄サポーナイトおよびカンラン石の分解にともなうサポーナイトの粉末X線データを、Ames と Sand (前出) のサポーナイトのデータと比較したものである。表から明らかなように両者はほぼ一致している。第二鉄サポーナイトを 110°C に加熱すると底面反射は $12.2\text{\AA}$ に縮み、エチレングリコールで処理すると約 $17\text{\AA}$ に伸びる。電子顕微鏡下では単一の針状結晶、多数の針状結晶が束になったものおよび非晶質なものが存在することが観察された。また D.T.A. を行なってみると、 110°C 附近と 170°C 附近に2つの吸熱ピークが出現し、 400°C 附近にわずかな発熱ピークがみられた。

おわりに

本実験の結果では非結晶なもの、結晶相が微量なものなど、化学組成からは予想されながら確認しえないものがいくつかあった。また第二鉄が確実に四配位を占めているかどうかという疑問が残る。しかしながらこれが六配位を占めていると考ええると、このサポーナイトの温度の安定域はより狭くなり、より低い温度で分解してタルクが生成すると思われる。もし四配位を占めていると仮定すれば、高温でマグネシオリーベカイトに変化するさいに六配位に移動することになる。

層状構造のケイ酸塩における第二鉄の配位数は、層間のイオンの種類、層間水などと密接な関係があるように思われる。したがってこれはまた生成環境の問題とも密接な関係があるであろう。

引用文献

- 1) Ames, L. L. and Sand, L. B. : Am. Mineral. 43, 641-648, (1958)
- 2) 菊地 武: 岩鉱雑 57, 200-213 (1967)

〔 討 論 〕

岩井: Fe^{2+} を含むモンモリロナイトを水熱合成できた場合の pH 条件を知りたい。

菊地: Na は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ で加えているが、当然 $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$ の如く熱水下では $[\text{OH}]$ の濃度は高くなっていると思う。しかしながら技術上、試料に対して一定の H_2O を加えることができず、正確な濃度は測定できない。さらに温度が高く、 H_2O の解離定数自身が増加するため、pH 条件を考えても常温と比較するのは困難かと思う。またカプセル中の $[\text{OH}]$ の濃度は一定ではなく反応が進むにつれて減少することが予想される。

渡: モンモリロナイトの生成環境の一つとして海水中的の場合が上げられるし、また熱水作用により生成する場合もアルカリ、アルカリ土類金属の存在が考えられるので、Na の存在の必要性が充分考えられる。

粘土鉱物として polygorskite, sepiolite は針状 (電顕で) の形態を示す。参考までに。

竹内: Fe の量によって結晶形態が異なるとか或いは粒径に変化がみとめられないか。

菊地: 検討していない。

武田: この実験では酸素分圧をコントロールしているかどうかかわからないが, 全部 Fe^{2+} なら天然雲母 Ferriphlogopite や合成雲母 Ferriannite で Fe^{2+} が四配位層に入っているものが結晶構造決定で確かめられているので問題はないと思うが, Fe^{2+} が少し出ているようだと, Mg をおきかえ六配位層に入っていることは十分考えられるのではないか。

菊地: 酸素分圧は Fe^{2+} を還元する圧力よりも充分高いと思う。 Fe^{2+} が四配位に入っている場合, だいたい相手のアルカリイオンはカリウムが多いようだ。 Fe^{2+} が存在すれば六配位に入るであろう。高温でマグネシオリーベカイトが生成することをみても Fe^{2+} が存在するのはまちがいないと思う。

小泉: 我々の所の実験では水熱条件下では還元雰囲気になり, 鉄はかなり還元された。

このことについて説明してほしい。

松岡: Fe_2O_3 と TiO_2 を水熱処理するとき金チューブに封入してもたとえば 700°C で鉄は相当還元された。

菊地: 熱水下ではステライトボンベが酸化されるので P_{O_2} は低くなる。ところが P_{O_2} はまた $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ と平衡関係にあるので, 水素濃度が増す。するとカプセルの内部と外部では P_{H_2} の差ができるので金チューブの場合だと, カプセルの内部に H_2 が拡散する。したがってカプセルの内部も還元雰囲気になる。しかし私の場合は銀チューブ (厚さ 0.5 mm) を使っているので H_2 はカプセルの内部に侵入できないと考えられる。従って $P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{air}}$ であり, 封入時の $P_{\text{H}_2}/P_{\text{O}_2}$ が保たれ, Fe_2O_3 が還元される雰囲気よりも P_{O_2} は十分に高いと考える。

宇田川: Fe の含有されている天然のモンモリロナイトの場合六配位位置にも Fe が入るのが普通である。本研究の場合のように Fe を四配位位置だけに入ると考えるのはおかしい。(060) 面の格子面間距離を測定して六配位位置に Fe が入っているかいないかを検討することが必要であると考え。

高 圧 下 で 合 成 さ れ た 鉱 物 の 形 態 と 組 織

Morphology and Texture of Minerals Synthesized
under High Pressure

田 窪 宏* (Hiroshi Taketa)

高温高压下でエメラルドの単結晶を迅速に育成するための基礎実験を続けてきた。エメラルドの産状からみれば、適当な揮発性成分と温度圧力を与えると人工的に合成できる筈であり、実際に常圧下のフラックス法や水熱法で結晶育成に成功している。我々がこれらの在来の方法によらず、5～20 Kbarの高圧を加える方法をとる理由は、鉱化剤の有無や加圧方式に関係なく、常圧下や水熱条件下よりも1桁も2桁も成長速度が大きいためである。低压条件下では数百年以上かかってできた緑柱石の大結晶も、高压下では数年位いで済むことが実験事実から推定される。今回は高压合成で得られるエメラルド、石英、長石などの主として結晶組織について触れ、天然鉱物の場合と比較しながら高压実験の地質学的効用の一面を強調したい。

天然鉱物の形態、大きさ、岩石や鉱物の組織は鉱物や岩石の生成条件、とくに温度、冷却速度、揮発性成分、過飽和度、不純物などに密接に關係していることは岩石学や鉱床学の方野で周知のことである。ところが、圧力が静水圧であれ偏圧であれ、鉱物の成長、形態、組織にどのように影響するかの問題については、水熱実験や若干の材料力学的見地からの研究を除いて、明確な説明も実験も殆んどなされていない。変成岩にみられる各種の組織は「再結晶作用」なる便利な言葉で片付けられ、また実験的に天然に近い高温高压条件下で天然の組織や形態をつくり出して生成環境を推定しようとする試みも少ない。

そこで実際にピストンシリンダー型装置（試料部分最大10φ×20mm）を使って、圧力5～20 Kbar、温度500～1800℃、最高24時間程度で緑柱石、石英、長石、ざくろ石などを合成した場合、合成鉱物の成長過程や組織、形態にみられる一般的特徴を要約すると次のようになる。

(1) 高压下で出発物質（ゲル、酸化物混合物）から結晶ができて行く過程として、融点以下の固相反応に近い条件下では、前駆的に魚卵状微晶からなるマトリックスを生じ、この中に次第に大きい不規則な外形の結晶が成長して行くのがみられる。少量の揮発性成分があれば、自形～半自形の結晶が急速に成長する。このような結晶過程は、金属の再結晶における異常粒成長や変成岩の斑状変晶の形成過程を連想させる。

(2) 融点附近の高温で成長させると核発生は少なく、大きな自形結晶がガラス中に成長し、最終的に深成岩や半深成岩の組織をもつ結晶集合が得られる。この場合、冷却速度は無視できる位に高压下では成長が速く起る。

(3)以上は普通の加圧法で、大体に静水圧的な加圧を行なった場合である。しかし試料部に偏圧や剪断応力が発生するようにして成長させた場合、様子は上記の場合と異なってくる。低温で固相状態の試料(ゲル, カラス)中に片状構造, パーサイト状構造などを示す鉱物が数分以内の短時間に成長する。また、試料全体が単結晶化する傾向が強くなり、成長速度は異常に速い。この場合は外部から与えられる機械的歪みエネルギーが成長促進に最も貢献していると考えられ、単なる再結晶作用とは異なるであろう。これと類似した現象が片麻岩などの天然の岩石の形成過程にあってもよい筈である。

(4)以上のような一般的現象の他に、融剤や揮発性成分の多い試料や多成分系試料では、合成条件によって、同一または異なった鉱物の帯状配列、櫛状構造、晶洞、分結脈、Pressure shadow、微文象構造などの天然にみられる現象も作り出すことができる。

(5)高圧下で得られる鉱物は一般的に光学異常を示すものが多く、X線的にも多少歪んだ構造を示すものが多い。しかし、融体から成長させたものではこれらの傾向は弱い。

要するに高圧下で鉱物を合成する場合、常圧下や水熱条件や気成条件下ではみられない特徴的な鉱物の形成過程や組織がみられ、特に固相状態の反応の場合に著しい。鉱物や岩石の生成過程で偏圧や剪断応力が働くことが多いであろう。上述の実験結果は高圧実験が単に鉱物の安定領域を求めるだけでなく、少くとも時間の因子は別として、鉱物や岩石のできるとき複雑な条件を少しでも再現できる可能性をもつことを示唆するであろう。

〔 討 論 〕

砂川：結晶成長では、輸送距離が重要な要素になっている。それが液相、溶液相、融液相の成長機構の差異をつくっている要素の一つである。したがって、過飽和度が成長速度をきめる主要な要素であろう。とすると合成実験と天然現象の間には大きな違いがあり、合成実験の結果から、天然の結晶が数年のオーダーで形成されたと考えるのはいささか危険ではあるまいか？

田窪：5～20Kbの圧力下で固相状態に近い形で成長させる場合には、低圧フラックス法や水熱法、熔融法と違って、過飽和度は問題にならない。目的鉱物の原料濃度が5%であれ、100%であれ、生ずる結晶個体数は違っていても、成長速度に差は殆んどない。また冷却速度や温度勾配もそれ程影響しない。数mの緑柱石が数年ででき得るといったのは、高圧下で成長速度がいかに大きくなるかを強調したいためで、決してこれまでの実験結果がそのまま天然現象に適用できるとは考えていない。

湊：円筒形の合成物の断面を観察する場合、加圧方向(ピストンの方向)に垂直な方向と平行な方向ではどうなるか。すなわち、立体的な集合状態(構造)はどうなるか。

田窪：生成物が加圧方向に垂直に剥離し易いため、平行方向の断面をつくれないう。少くとも厚さ1～2mmまで同じ集合状態である場合が多い。それ以上は判らない。

森本：ピストンシリンダー型装置で偏圧を出す方法について知りたい。

田窪：試料部の assembly の直径に対して高さを低くしたり、試料の詰め方や位置を変えたり、ピストン、シリンダー、圧力媒体の材質を相対的に変えたり、衝撃的に加圧したりしている。

床次：偏圧の実験と説明したが、実は不均一圧力場の実験ではないか。天然の条件と比較され度い。

田窪：放射状に成長した石英のスライドについては確かに不均一圧力場の存在を考えねばならない。しかし、加圧方向に垂直な面全体を単結晶化できるので偏圧の存在も考えられる。また天然に個々の単結晶ができるとき、不均一圧力場を考えて良い場合も沢山ある。例えば変成岩中の結晶など。

片山：不均一圧力場で鉱物ができたと思われる場合は自然界に数多くある。

岩井：最後のパーサイト構造のスライドについて、もう一度説明されたい。

田窪：カリ長石粉末と曹長石組成の酸化物を混合、ガラス化し、柱状に整形、10 Kb、700°Cで、できるだけ軸圧が発生するようにして、数秒間反応させた。

片山：長石質ガラスの実験で得られたパターンはいろいろと暗示に富むと思う。単結晶の育成の他に、是非そのような実験を進めて欲しい。特に最初から粗粒の単結晶を混入した実験も希望する。

田窪：許される限り、希望に沿える実験も進めてみたい。

小泉：高圧実験は経費がかかるので、その方からの制約もある。余裕ができたならやりたい。

第 2 セ ッ シ ョ ン を 司 会 し て

小 泉 光 恵* (Mitsue Koizumi)

このセッションの司会は八木健三教授にお願いしていたのであるが、あとに掲載した同教授の感想記にもあるように、止むを得ない所用で遅参されたので、司会の大半を私が仰せつかる破目となった。実はもう今にお見えになるであろうとの期待からはんのその場しのぎの司会に終始したため、充分な心構えができておらず、このような記事を記すにはいささかその資格に欠けると思うが、二・三感想を記してみたい。

最初の話題提供者である小坂丈予氏の研究は、現在生成しつつあってその生成環境をつぶさに観察できる鉱物について、合成実験を試み、その結果を再び天然の状況にあてはめようとするもので、こういった方法はこの総合研究の課題にきわめてふさわしいものであるといふべきであろう。とくにふつうの鉱物同定法を適用しがたい低結晶度鉱物に熱処理

や水熱処理を加えて、常態では検出できない潜在的性質を見出すことができるようにするという狙いは極めて巧妙である。加熱による分解生成物については今少し検討の余地が残されているように思えたが、鉱物の自然界での生成と実験室での合成を何とか結びつけようとする意欲は産状を示す美しいカラースライドとともに参会者に感銘を与えた。

菊地氏の発表については、合成されたモンモリロナイト中の鉄イオンの酸化還元について討論が集中した。水熱条件にある反応容器内部が還元雰囲気になることをわれわれは体験しているが、実は鉱物合成の方法として水熱反応がかなりとりいれられているのに拘らず、案外この種の基礎的研究がなされていない。天然の鉱物生成環境の推定手段として、水熱合成法は今後ますます巾広くなり入れられるに違いないが、それだけにこのような問題を解明しておく必要が痛感された。また鉱物とくに鉱床の成因を論ずる際、酸化還元反応が重要な部分を占めているにも拘らず、この反応の研究は今までほとんどなされていない。菊地氏の研究はこういった盲点の存在を認めさせたという意味でも意義が大きい。

最後に田窪氏によって提供された話題は前記の2つとは大分趣きを異にしたものである。従来の岩石学における高圧合成の利用といえば、ほとんど鉱物の安定度の吟味から相図に及ぶものが大半であった。これに反してこの発表は圧力のかかり方と合成された鉱物の組織との関係を検討しようとする新しい試みである。研究の動機は単結晶の育成に始まっており、今後その努力が続けられるのではあるが、その過程において得られるこの種の副産物的結果にも時にきわめて有意義なものがあることに注目したい。

合成という手段は見様によっては生成環境を探る方法として最も直接的なものの一つである。このことは岩石学者たちが、相図のための化学平衡における相の安定関係の吟味を合成によって行なうことに異常な関心をもつことから明らかなである。しかし、鉱物学の立場からいえば、合成という手法は必ずしも相図にのみ結びつける必要はなく、もっと広い範囲での利用が考えられる。合成された鉱物相の構造解析・物性測定による検討、あるいは表面構造や結晶組織の観察などが生成環境の吟味に有益である事例はたくさんある。従来どちらかといえば分離して進んできた合成屋と広い意味での解析屋が本格的に手を握る日がくるのももう目の前のことのように思われる。