交代作用の伝播機構

飯 山 敏 道*

Mechanism of Propagation of Metasomatic Reaction

Toshimich Iiyama

Abstract

After a brief retrospect on the development since middle 1950's of studies on metasomatic process, the paper deals with some recent results of experiments aimed to observe the mechanism of propagation of the metasomatic material transfer in silicates. It is shown that "relict" minerals often participate in the metasomatic reaction. The situation was demonstrated in natural pyroxene skarn transforming into garnet skarn, by alteration experiments of alkali feldspars and of rhyolitic rock. It is pointed out that the glass phase in rhyolite remained as glass at experimental temperatures as low as 200°~300°C and change its composition by Na-K exchange reaction with aqueous solution.

Another experiments showed that the metasomatic reaction propagate to the interior of the crystal through the infiltration of the fluid through cleavage and dislocation lines. The observed reaction rate is about 1000 times greater than that estimated according to a model in which the exotic element is fixed on the surface layer by ion exchange and then by solid state diffusion in the crystal.

I. 地殻における物質移動

岩圈で起っている地学現象はすべて物質の移動を伴っていると言っても過言ではない。堆積作用、大断層、大褶曲、プレート運動等は、その移動距離や物質量の規模において、想像を絶するものがある場合がある。また、マグマの貫入、噴出等は地殻下部又はマントルから地殻中～浅部ないし、地表への物質移動の代表的なものである。

これに反し、変成作用に伴う物質移動が、鉱物脈、鉱床の形成、あるいは、地熱水による岩石の変質に伴う移動は規模の点では、上記の諸過程よりはるかに小さい。しかし、この現象は、岩石又はマグマに含まれていた造岩元素がこれから分れて水その他の流体に溶けて運搬され、他の岩石に

再配分されると言う点が他の過程と異なる。また、有用金属の濃集もこの現象によって起ることが少なくない。研究者の注意をひいている理由の一つである。以下用語を簡単化するため、この移動形態を交代作用と言うことにする。

変成作用に伴って物質の移動が起ると言うことは古くから言われていた。このことがかなり本当らしいと思われるようになったのは、1914年にESKOLAがFinlandのOrijarvi地方の変成作用の研究で指摘した時からである。しかし当時は、その機構に関する見解は明らかでなく、“交代作用”と言えば、何か神秘的な臭いを感じる人も少なかった。現在でも、この傾向が若干残っている。後述するような理由で、変成作用に伴って、大規模な交代作用が起ることはむしろ少く、この

* 千葉大学理学部 Faculty of Science, Chiba University

ことが一層研究者をして半信半疑の状態にしているであろう。

交代作用についての理論は、1940年代に入って KORZHINSKII や THOMPSON によってその緒口が示され、その後、この過程に関する研究はかなり発展している。

筆者は1950年、坪井誠太郎先生から卒業論文のテーマとして“丹沢山塊の石英閃緑岩に関連する交代作用”を戴き、一年間五里霧中で、若干の観察と考察を行った後、この問題から離れていた。幸いにも、1962年以降この問題の実験的研究に従事することが出来今日に到っている。数年前までは、主として化学平衡の面からこの過程を観察して来た。最近漸く、鉱物と水溶液間の反応がどのような機構で進行し、最終的には化学平衡に達するのかについて、若い研究者の方々と若干の観察、考察を行うようになった。本稿では、このことについて記すこととする。

II. 交代作用の機構と構造地質学的条件

砂岩、頁岩をはじめとする種々の岩石が變成作用をうけて、その鉱物組合せを変える時に起る反応には、岩石を構成している鉱物粒の粒間隙に存在している水が大きく関与している。この水分の量は極めて少いが、鉱物の粒間隙を連結して、network を形成している。鉱物 (A) と接している水 (気体、液体を問わない) は鉱物の一部を溶かす。この時、鉱物の構成成分間の比と、溶出する成分間の比は一般に一致しない。溶出した造岩成分は間隙水の network 内を拡散によって移動し、他の鉱物 (B) と接する。この時鉱物 (B) でも (A) と同様の溶出現象が起っており、(B) の表面には溶出しなかった成分の層が残っている。この残存成分と溶液中を移動して来た (A) の成分が反応して、新しい鉱物を形成する。變成作用で、緑泥石と絹雲母が隣接しているとは限らないにも拘らず黒雲母を生ずるのもこの機構による。

粒間隙のネットワークの拉力は岩石の状態によって異なるが、一般にはあまり大きくない。變成作用をうけた凝灰岩中の石灰岩岩片が、その周縁数 mm 時には数 μm だけ、凝灰岩と反応して

いるにすぎないことがしばしばあるのはこのためである。また 變成作用に伴う岩石の総化学成分は、多くの場合水分 H_2O %を除いては、あまり変化しないのも、間隙水の network が大きな拉力を持たないためである。

若しこの岩石が断層その他による破砕面を持っていると様子は全く異って来る。これらの破砕面に間隙水 network の一端が開き、又破砕面を通じて、天水、海水 (多くの場合、火成岩体の熱その他により加熱されている) 時には、マグマから分相した水溶液などが侵入して来る。この通路を通して、物質の移動が容易に、かなり大規模に進む。近年、注目の的となっている大洋の中央海嶺付近で発見された深海底熱水鉱床の形成はまさにその好例の一つである。

岩石中に破砕面が生ずると、物質移動が起り易くなるもう一つの理由がある。岩石が、水溶液と接し、水溶液が移動しなければ、溶液の組成はやがて、岩石の鉱物組合せに対応した平衡値に達して、反応はそれ以上進行しなくなる。反応によって気体が生ずる場合には、気体の分圧が平衡値に達すれば、それ以上反応は進行しなくなる。若し、この溶液や気体が移動し得て、岩石が常に新しい溶液と接するような環境に置かれると反応の平衡は実現されず、岩石の溶液による改変は深く進行して行く。石灰岩と溶液が接して反応が進行し、かなり大規模なスカルンが形成されることがある反面、石灰岩中に岩脈が貫入しても、その接触面に数 mm~数 cm の反応縁が形成されるにすぎない場合も少くないのは、溶液や気体の逸散路が開いていたか否かにかかっている。

このように考えると、交代作用が起り物質の移動が起らないか、又その規模の大小は、化学的側面の問題もさること乍ら、構造地質学的条件に支配されているところが極めて大きいのである。

では、反応の進行につれて、既存鉱物はどのように進行して行くのであろうか。

III. Relict 鉱物についての考察

岩石中の鉱物がある反応によって別の鉱物に変化しつつあるが完全に改変されていない状態を示している時、改変されていない既存の鉱物をレリ

クト (relict) 鉱物と呼んでいる。

この言葉の中には, relict 鉱物はまだ反応に参加していないで残っている鉱物であるという錯覚を与える。果してそうであろうか。

加藤泰浩は修士課程において行った, 岐阜県神岡鉱物, 茂住鉱床の研究中に, 単斜輝石が灰鉄ザクロ石によって置換されて行く過程を示す一連の標本を採取した (KATO 1987)。これについて彼は反応の進行と, レリクト鉱物である単斜輝石の組成との関連をしらべた。反応の進行につれて, 単斜輝石は細粒化して行くが, 幸い同一粒から派生した小粒は同時消光をするので, 源鉱物の輪郭を推定することができ, 何%の源輝石が灰鉄ザクロ石に変わったかについての概測が可能であった (第1図)。この反応に伴って, 残留している単斜輝石はもと $\text{Di}_{20} \text{Hd}_{75}$ のものであったのが次第に鉄の含有量の少ないものに変化し, 最終的には, $\text{Di}_{70} \text{Hd}_{30}$ 前後のものになっている。(第2図)。このことは, 最初, 酸素フュガシティーが低い環境下で形成された単斜輝石が, その後流入した酸素フュガシティーの高い溶液が, その Fe^{2+} の一部を酸化し, 灰鉄ザクロ石となり, 溶液の酸素フュガシティーを下げ, 灰鉄ザクロ石, 単斜輝石固溶体, 溶液の間の平衡を実現するようにその組成を変化させて行ったことを示しているものと解釈される。Relict である単斜輝石も, 終始この反応に参加していたと考えられる。

これと同様な現象は, 低温においてカリ長石を熱水溶液と反応させる時 (LAGACHE 1965) にも見られた。又白木亮司が行った。石英粗面岩と海水との反応においても見られている。(白木 1987)。何れの場合にも, 溶液の組成は反応開始後急速にその組成を変え, 固相中には大量に残存する源固相と極微量の新生鉱物と反応によって組成が変わった溶液との間で準平衡状態が成立し, 反応はそれ以上進行し難くなる。溶液を更新すると同様な変化が急速にくり返されて行く。カリ長石又は石英粗面岩のような比較的高温で安定な鉱物, 又は鉱物組合せを, $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ のような低温で安定な鉱物組合せに変化させるのは, 低温であるため反応速度が小さいので困難で

第1図 神岡鉱山, 茂住鉱床中の輝石スカルのざくろ石化を示す薄片のスケッチ (加藤泰浩原図)

上段は同時消光をする単斜輝石小粒の集合状態を示す。下段は上段の図から推定した源輝石の形状 s/s は, 上段の輝石粒と下段の推定源輝石の面積比を示す。

スケールは 2 mm の長さを示す。

第2図 第1図で求めた s/s 比と残留単斜輝石の組成の関係。

あるということも一つの理由である。しかし, 殆んどの実験では溶液が更新されないと言うことも大きな原因になっている。

ここで, 更に指摘したいことは, 石英粗面岩中のガラス相も立派に1相としてこの準平衡に参加しており, 実験中ガラス相の失透現象すら容易に見られないことが多いことである。更に, このガ

ラス相は溶液と、次節で述べるイオン交換反応を起して組成を変えている。もっとも、このことは、ガラスの組成にも左右されており、一般に Al_2O_3 の量が多い程失透し難くなる。このことは、工業ガラスの化学耐性について言われていることとも一致する。

IV. 珪酸塩鉱物—熱水溶液間のイオン交換の伝播機構

造岩鉱物は、熱水溶液と接した時、これと反応して、別種の鉱物を形成することが多い。しかし、しばしば、鉱物中の一成分を溶液中に放出するかわりに、溶液から他の元素イオンをとりこみ同型置換を実現する。アルカリ長石 (WYART & SABATIER 1956; ORVILLE 1963; IIYAMA 1964; LAGACHE 1980), 斜長石 (WYART & SABATIER 1961; IIYAMA 1966; ORVILLE 1972), 単斜輝石 (飯山ほか 1980), 雲母 (IIYAMA 1964; JSCHLIEN 1980) かんらん石 (SCHLIEN *et al.* 1970) 等、その例はかなり多く、またこの時の溶液と固溶体の組成の平衡関係も求められている。

これらの研究は、イオン交換反応が起ると言う事実の確証と、平衡関係の決定を目的としているため、この交換平衡がどの位の速さで、どのような機構で伝播するかについては解っていなかった。しばしば考えられるのは、結晶の表面でイオン交換が起り、表面に固定されたイオンは、その後固体拡散によって、結晶内部に進行すると言う機構であった。

若しこのような機構で、イオン交換反応が進行するとすれば、実験温度である 600°C 前後の低温ではその進行は極めておそいと考えられる。高温で、珪酸塩鉱物について測定された拡散係数を、その活性化エネルギーに基づいて 600°C 前後に外挿すると $10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーとなる。すなわち $\mu\text{m}/\text{年}$ の進行速度を示すはずである。

単斜輝石およびかんらん石について行った実験 (加藤ほか 1987) は、輝石、かんらん石何れの場合にも、7日間程度の熱水溶液による処理で、この反応は表層から $20\mu\text{m}$ に及ぶ深さまで進行

し、これから得られる見掛けの拡散係数は 10^{-12} のオーダーすなわち、固体拡散による場合の1000倍位速いことが解った。更に、このイオン交換反応実験を行った後の結晶断面の組成分布を見ると、交換反応を起した部分と、まだ起していない部分の境界が非常に sharp である。(第3図) また、鉄分を多く含む鉱物を Mg を含む溶液と反応させた時の方が反応の伝播が逆の場合よりも大きいことも判明した。

単斜輝石の場合 (第3図 a) には、写真で見ても解るように、その劈開面を通路として熱水溶液が浸透して、イオン交換を起し、溶液に出た輝石起源の元素は溶液中に拡散によって移動して行く機構を思わせる。又このような機構と、単斜輝石の固液両相の平衡組成関係は、輝石の組成 profile が示す sharp な境界をよく説明している。

かんらん石のように明瞭な劈開を示さない鉱物の実験で見られた組成 profile (第3図 b) では、イオン交換を起した部分と、まだ起していない部分の境界は比較的 sharp であるが、未交換部の中にも斑点状にイオン交換が起った部分が点在しているのがみられる。反応部分の中にも、同様に鉄に富んだ斑紋がみられる。これらの斑紋の分布とその形態はこれが、かんらん石の内部に存在する dislocation の線を通路として溶液が浸透してイオン交換を結晶内部に伝播させていることを思わせる。第3図 (b) には、イオン交換を起した部分の斑点分布密度は、未交換部分のそれよりはるかに高く、交換に伴って、新に dislocation が誘起されていることを示唆している。

劈開はまだしも、dislocation の線を通して、溶液が果して浸透し得るものなのか、興味のあるところであり、現在このことを追及する実験を行っている。

珪酸塩鉱物中に存在する Si-O 四面体の骨組構造の中にほんのわずかな量の OH 基が入ることによって、結晶中の Si-O 四面体間を結ぶ結合が弱まり、結晶の塑性変形の挙動を大きく変えることは近年明らかにされていることである (KRONENBERG and TOLLIS 1984; MACWELL *et al.* 1985)。この事は、単に鉱物の機械的性質に現われ

第3図 (a)

鉄に富む単斜輝石結晶 (Hd₉₀) を MgCl_2 1M の水溶液と共に 600°C 1Kb で3日間処理したものの Fe X 線像。源輝石部 A と、イオン交換が進み Mg に富む輝石となった部分 (B) の境界の解明さに注意

第3図 (b)

Mg に富むかんらん石 (Fo 98) を FeCl_2 1M 水溶液および金属鉄と共に 800°C 1Kb で3日間処理したものの Fe X 線像。

- ・写真上部の白色部 (C) は金属鉄。
- ・鉄の分布の線状配列に注意。
- ・イオン交換がまだ進行していない (A) 部にも、若干の Fe に富む線状配列が認められる。
- ・交換の進んだ (B) 部の線状構造の分布密度は (A) 部より高い。
- ・金属鉄を溶液と共に処理したのは、溶液の Fe 濃度を常に高く保つためである。鉄は、珪酸塩よりも溶液に濃集する傾向があるためである。

るのみでなく、化学耐性、ひいては、鉱物と水溶液との反応速度にも影響を及ぼすことは当然考え

られる。OH 基が結晶構造中の正規の位置でない所にどのようにして侵入して来るのか、この機構の解明は、交代作用を化学反応速度論的な見地から考究するための基本的な問題とつながってがっている。

V. 結 言

坪井先生は、御自身で交代作用についての見解を公にされなかったように記憶する。しかし、この現象に対し、常に興味を持たれ、さきに述べたように、卒業論文のテーマとして交代作用に関連した問題を出されていた。当時は、交代作用の機構についてはあまり解っておらず、わずかに、RAMBERG (1952) の著書の中に極く定性的な解説がのせられているにすぎなかった。坪井先生は花崗岩質岩石に見られる混成作用についても、マグマと外来岩片又は同源捕獲岩との間の反応を交代作用の面から見るようにしばしば言われていた。

それも当時多くの研究者が一連の岩石の分析値から、Addition-subtraction 図を作って、何が岩石に加わり、何が減少したと記述する事をもって事足りれりすることに満足されず、常に何故この元素は他へ移動せざるを得ないのかと言うことを追究するよう励ましておられた。その頃から40年近い歳月がたち当時をふり返って見ると、この現象の解明は、他の現象の解明に比し、おくれてはいるものの、かなり科学らしいものとなって来ている。“現象の機構は、これを最も簡単な表現で明快に言えるようになった時、本当に理解したと言える”とよく言われる。交代作用が水、マグマ、気体等の流体を媒体とする輸送過程であることが解ったことだけでも大分明快になったが、まだその細部の説明は明快ではない。途は遠いが見通しは明るい。

坪井先生の追悼講演会に当って、交代作用の最近の研究の一部と問題点を記して、先生から受けた御薫陶をしのぶ次第である。

引用文献

- ASKOLA, P. (1914) : On the petrology of the Orijärvi region southwestern Finland. *Bull. Comm. geol. Finlande*, No : 40.
- FONOEILLES, M. (1978) : Les mecanisme de la metasomatose. *Bull. Miner.*, **101**, 166-194.
- HOFMANN, A. (1972) : Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars. *Amer. Jour. Sci.*, **272**, 69-90.
- IYAMA, J. T. (1964) : Etude de al réaction d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite-paragonite. *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, **87**, 532-541.
- , (1966) : Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose-albite-anorthite à l'aide des réaction d'échange d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermale. *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, **89**, 442-454.
- 飯山敏道・河村雄行・内田悦生(1980) : 輝石族, 準輝石族—熱水溶液系のイオン交換平衡の諸問題. 日本鉱物学会, 1980年年会講演集.
- (1982) : 地殻内部の物質移動と鉱物の性質. 岩鉱, 特別号3号, 291-304.
- IYAMA, J. T. (1984) : Hydrothermal solution-mineral equilibria as a clue for studies of geochemical transport phenomena in the earth's crust, Materials Science of the earth's interior (I. SUNAGAWA editor), Terra Scientific Publishing Co, Tokyo, 493-513.
- KATO, Y. (1987) : Skarn formation and mineralization of the Mozumi deposit, Kamioka mine. Master thesis, University of Tokyo
- 加藤泰浩・藤本光一郎・飯山敏道(1987) : 珪酸塩におけるイオン交換反応の伝播機構, 三鉱学会, 1987年年会講演集.
- KORZHINSKII, D. S. (1937) : Mobility and inertness of componenst in metasomatosi. *Bull. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Geol.*, No. 1, 35-60.
- (1950) : Phase rule and geochemical mobility of elements. Rep. 18th Sess. IGC., G. B. 1948, Pprt. 2, 50-65.
- and TULLIS (1984) : Flow strengths of quartz aggregates: Grain size and pressure effect due to hydrolytic weakening. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4281-4297.
- LAGACHE, M. (1965) : Contribution à l'étude de l'alteration des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200°C, sous divers pression de CO₂ et application a la synthèse des minéraux argileux. *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, **88**, 223-253.
- KRONENBERG, A. K. (1980) : Etude experimentale des systèmes albite-orthose-NaCl-KCl-H₂O, albiteorthoseanorthite-NaCl-KCl-H₂O à 500°C et pression variables (0, 5 a 2 kbars) Mineralisations liées aux granitoides (Z. JOHANN editor) D. G. R. S. T. and B. R. G. M. 1980, 123-127.
- MACKWELL, S. J., KOHLSTEDT, D. L. and PATERSON, M. S. (1985) : The role of water in the deformation od olivine single crystals. *Jour. Geophys. Res.*, 11319-11333.
- ORVILLE, P. M. (1963) : Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. *Amer. Jour. Sci.*, **261**, 201-237.
- (1972) : Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride soltion: results at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz. *Amer. Jour. Sci.*, **272**, 234-272.
- RAMBERG, H. (1952) : The origin of metamorphic and metasomatic rocks. The Univesity of Chicago Press, Chicago
- SCHLIEN, S., FRIEDRICHSSEN, H. und HELLNER, E. (1970) : Das Mischkristallverhalten des Olivines 450°C und 650°C bei IKb Druck. *N. Jb. Miner. Mh., Jg.* 1970, **4**, 141-147.
- (1980) : Mg-Fe partitioniing between biotite and a supercritical chloride solution. *Contrib. Mineral. Petrology* **74**, 85-93.
- (1987) : Experimental study on ion exchanges reaction between rhyolitic glass and hydrothermal solution. Ph. D. Thesis. Univ. Tokyo.
- THOMPSON, J. B. Jr. (1955) : The thermodynamic basis for the mineral facies. *Amer. Jour. Sci.*, **253**, 65-103.
- (1959) : Local equilibrium in metasomatic processes. *Researches in geochemistry* (ABER-

- SON, Ph. Editor) John Wiley & Sons N. Y. 452-457.
- WYART, J. and SABATIER, G. (1956) : Mobilite des ions alcalins et alcalinotérreux dans les feldspaths. *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.* **98**, 49-52.
- and——(1962) : L' equilibre des feldspaths et des feldspahoides en presence de solutions sodipotassiques. *Norsk. Geol. Tidsskr.*, **42**, 317-329.
- (1965) Réactions des feldspaths alcalins avec des solutions hydrothermales de CaCl_2 C. R. *Acad. Sci. Paris*, **260**, 1681-1685.

(昭和63年3月9日受理)