

資 料

553.2 : 441.49 : 546.3

火成源鉍床生成に関するある種の問題について*

L. N. Ovchinnikof

小 西 善 治 訳

火成溶融液中で発生する諸現象

内成鉍床の構成物質(鉍石)の origin に関する問題については、現在さまざまな見解があるにもかかわらず、大多数の学者の間では、この源泉をマグマ溜とみる正しい考え方が抱き続けられている。このマグマ溜は、固有の火成鉍床ばかりでなく、さまざまな火山活動とさまざまな貫入生成物を伴ういわゆる後火山活動鉍床の広範なグループの生成に関連性をもっている。

ウラルの火成源鉍床群の地質学的観察、特殊の人工鉍床実験および冶金工程にみられる一定の物理・化学的規則性によれば、火成源鉍床生成問題と、鉍床の生成を制御するある種の要因に関して、ある種の考え方を述べる事が可能である。

母媒質の範囲外に局在化される鉍床生成の複雑な過程は、3階梯に分けられる。(1) 火成溶融液中で発生する現象、(2) 天盤岩石中で発生する現象、マグマから分離する造鉍石流体の運動を制約、条件付ける、(3) 鉍石の沈殿位置の諸現象である。

第1階梯の現象をとりあげる本論文では、火成源造鉍石過程に対して、僅かばかりかまたは全然考えに入れられていない要因の及ぼす影響を明らかにするとともに、現在主張されている諸仮設によつて、このような影響から誘導される現象の合法則性を明らかにしよう。

溶融液中における化学元素の存在形式

火成溶融液、すなわちマグマとは、物質の与えられた状態に固有なあらゆる性質をもつ流体で代表される。きわめて異なる諸性質の反映がみいだされる原子の結合特性によれば、あらゆる流体は、3種の極端な型に分類される。すなわち分子型・イオン型および電子型である。分子流体とは、単純な分子、例えばベンゾルかあるいは会合分子——水または珪酸溶融液——からなり、きわめて低い電気伝導率をもっている。イオン型流体とは、易動性イオンから形成され、大きなイオン伝導で特色付けられる。すなわちイオン流体とは、いわゆる電気伝導体で代表される。イオン流体の典型的なものは、アルカリ金属のハロゲン化合物のような塩溶融液である。電子流体は、溶融金属、ある種の硫化物等があげられる。このような流体は、特殊な構造——正のイオンと“電子ガス”と組合せられている——のために、大きな電気伝導率をもっている。

この流体の3型は、それ自体模式的な場合であつて、純粋な型ではほとんど出会しない。実在の流体は、常に異なる流体型の要素を含み、普通そのなかの1型が著しく卓越する流体である。

マグマは大体において、珪酸塩溶融液である。現在、溶融珪酸塩系の構造については、イオン型の考え方が一般に認められている。例えば O. K. Botvinkin は、“きわめて複雑な構造で識別される珪酸塩溶融液は、イオン電気伝導流体群に入れられる。……この溶融液ではイオン構造が卓越していることが確かに考えられる”。また溶融液は電解質とみなされている。流体はまた固体珪酸塩と同様なイオン構造をもっている。例えばイオン結合をもち化合物の組成中に入る元素は、イオン形態でこの種化合物の任意の状態を形成するからである。

最近では、マグマ溶融液のイオン構造についても疑いを挟む余地がないようである。すでに

* Л. Н. Овчинников : Некоторые вопросы магматогенного рудообразования, Известия академии наук СССР, Серия геологическая, No. 4, p. 22~39, 1959

1933年には、K. N. Fennerは“部分的にも疑問の余地のないマグマの構成要素は、イオン化されているから、マグマは電解質と考えることが可能である。という仮説を述べた。Bartは溶融液におけるイオンの解離度は、強電解質の水溶液におけるイオンの解離度と比較されると考え、この問題をさらに詳細に掘り下げている。V. V. Sherbinaは、マグマ溶融液中における化学的要素の存在形態に関する問題をとくに検討し、この種の表象に有益な多くの補足的結論を誘導している。

イオン構造をもつマグマ溶融液は、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} およびその他イオンのような典型的な陽イオンを含む。この種陽イオンはきわめて易動性であつて、一定の状態を取らない。陰イオンは、主として珪酸の四面体の形成に役立つ。この種四面体は晶質珪酸塩と類似構造形成をするが、不規則な一次元、二次元、三次元結合をなす。アルミニウム、チタニウムおよびその他の元素が存在する場合には、 $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ 、 $[\text{AlSi}_2\text{O}_7]^-$ 、 $[\text{TiSi}_2\text{O}_{12}]^{4-}$ またはその他の型の一層複雑な錯陰イオンを形成する。人工珪酸塩溶融液の領域では、とくに、Esin、Lepinskikhは起電力方法を利用して液状（冶金）スラグ中に珪酸陰イオン $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ 、 $[\text{SiO}_2\text{O}_5]_m^{2-}$ 、アルミノ酸素陰イオン $[\text{Al}_3\text{O}_7]^{5-}$ 、アルミノ珪酸陰イオン $[\text{Al}_2\text{SiO}_7]^{4-}$ 、チタン酸素陰イオン $[\text{TiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{TiO}_3]_n^{2-}$ が存在することを実験的に確認している。しかしこのような溶融液陽イオンと陰イオンとに分けることの単純な分類は、溶融液の複雑な内部構造を反映していない。したがつて現在では、この種の分類は、第一次の近似的方法としてのみとられている。

流体の内部構造には2、3の学説がある。例えば準晶質状態仮説、この仮説によれば、流体構造は、気体と晶質状態との中間状態であるが、一層晶質状態に近い（部分的に規則的な）イオン系で代表される。他の学説は分子仮説である。この仮説はほとんど完全に捨てられているが、この説によると流体中に存在するイオンは、電気解離現象が起こる場合のみ現われる。最後にFrenkelは、流体の孔状構造学説を提唱した。この学説によれば、流体は動連続的に発生し、崩壊する無数の粒子群からなり、連続性の無数の孔をもっている。

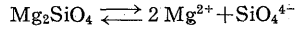
現在では、ますます多くの研究者は、一層複雑な細胞群仮説、Cybotactic説を支持している。このCybotactic説によれば、流体の多くの物理・化学的特性および組成と温度とによる特性変化の合目的性が解明される。この仮説を珪酸塩溶融液に適用し、発展させたEsinによれば、流体の規則的構造は、粒子に近い範囲に限らないで、さらに著しく広範囲に拡大する。流体中では、多かれ少なかれ複雑なCybotactic群が発生し、消滅する。Cybotactic群の内部構造は、結晶構造に近いが、外部構造では規則性の度合いが低い。このように流体一般、とくにさまざまな溶融液はCybotactic群に崩壊し、一定の微不均質体で特徴付けられる。この特性こそは、われわれの研究対象である地質現象のきわめて重要な要因となる。

主要Cybotactic群は、温度および溶融液の組成が変わると、さまざまな錯雑化と細分化とを伴うイオンおよび錯塩になる。Esinは、溶融液のイオンのグループ化の2つの極端な場合を明らかにしている。第一の場合は、イオンの相互作用に基づくエネルギー差がきわめて僅かであつて、他の符号粒子の周辺に符号粒子の分布状態が、純粋な統計的性質を帯びる場合である。この種の溶液——いわゆる完全溶液——理論はM. Temkinが、述べている。他の場合——反対——は、1イオン対の相互作用エネルギーが、他の残余のエネルギーを著しく超えている場合である。このような粒子は、しばしば相互に近接して存在するが、他の弱イオンは固有のグループを形成することを余儀なくさせる。このようにして、溶融液の均一性はさまざまな組成のグループ形成によつて乱される。溶融液は、微不均質体となり、そのうえ“1溶融液グループから他の溶融液グループへの連続的移行は、各溶融液中における粒子数が相当多数の場合にのみ可能となる”。Esinは、このような電解質型を特殊のクラスに分類することを提議した。多くの場合きわめて明らかな微不均質性は電解質の挙動と性質とを決定するからである。溶融化珪酸塩は正に、微不均質電解質クラスの標式的な代表者である。

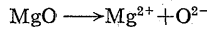
Esinは、珪酸塩溶融液のきわめて明白な微不均質性を明らかにし、とくに溶融液の積層

(凝離) 表面張力, 酸化物の活性度, 電気伝導度, 粘性度および温度相関関係に入れられる諸性質の合法則性を系統付けている。この種諸性質を特徴付けている実験データは, 溶融液の微不均質性の可能性を裏付け, Esin の提唱した (溶融液) 構造のきわめて信頼度の高いモデルとなっている。

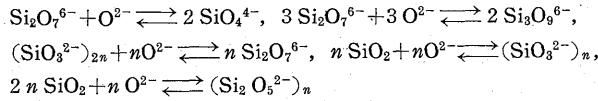
Cybotactic グループ学説によると, 例えばマグネシウムの溶融オルト珪酸塩は, 次の式により完全に解離されるものとみなすことができない。



イオン格子をもつ MgO は, 溶融液中ではすべて分解される。



しかし酸素陰イオンのみは, しばしば複雑な SiO₂ 錯塩と結合し, 完全に破壊されて, 単純な SiO₄⁴⁻ にならないが, 例えば, 次のような易動性平衡系列を形成する。



他の場合には, 著しく複雑な生成物を伴う。その結果として, Cybotactic グループの 1 型は, Si₂O₇⁶⁻ 型の珪酸陰イオンの集合が出現し, 残余の O²⁻ イオンは, Mg²⁺ を取り囲み, Cybotactic グループの溶融液中では MgO 組成に近い領域を形成する。陽イオンの易動性が大きくなれば, 当然, O²⁻ との相互作用も大きくなり, O²⁻ の僅かの部分が SiO₂ と結合する。Me²⁺ と O²⁻ との相互作用エネルギーが大きくなれば, 第一近似において, 陽イオン半径が小さくなる。このようにして複雑な組成の溶融液中では強陽イオンは, 主として O²⁻ 陰イオンに富む領域に配位されるが, 弱陽イオンは, Si₂O₇⁶⁻ イオンの周辺に, 主としてグループ化される。

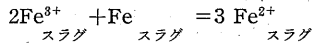
マグマ源溶融液の内部構造を, 微不均質体の立場から検討するならば, 第 1 次, 論理的結論として, マグマには, 積層 (凝離) 化およびとくに鉱石物質の Scale 化 (うろこ状に分離する) の傾向が存在することが推定される。鉱石物質が流状状態のマグマ源珪酸塩溶融液から分離されるというこの種の仮説は, 金属が単にイオン型態ばかりをとらないで溶融液に存在している可能性に留意するならば, 一層, 裏付けられる。

マグマ源溶融液は, きわめて複雑な組成の流体である。すなわち, もちろんイオンに卓越するとともに, 粒子および分子流体および電子流体で特徴付けられる他の型を含んでいる。第 2 型の実在は, 地質学的データおよび実験的データが示している。Olshanskii の研究によれば, 硫化第一鉄は例えば, 著しく多量に珪酸塩溶融液中および多くの流体——Fe, FeS, FeO, FeO+SiO₂——中に溶解し, 除々に溶解して純粋の溶融鉄から——酸化第一鉄の珪酸塩の純粋溶液に典型的な電子流体——典型的なイオン流体へ連続的に移行することが可能である。形成される流体混合物 FeS+FeO の連続系は, いわゆるイオン電子流体, すなわち鉄がイオン Fe²⁺ と O²⁻ とともに原子状態で存在する流体例で表わされる。この領域は, この種溶液に対して実験的に確かめられた電子電導性をもっている。珪酸塩溶融液中に溶解する硫化第一鉄粒子は, FeO に富む領域中に入る。このような現象が起こるのは, この種粒子が珪酸塩溶融液の残余の部分よりも, 溶融 FeS に近い化学的性質により, イオン・電子として出現するからである。換言すれば, 硫化第一鉄は溶融液の珪酸塩中に均等に分布しないで, 一定の領域にグループ化し, 溶融液の微不均質性を増し, 条件の対応変化により, 容易に (Scale) 分離する。

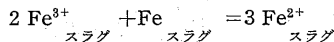
鉄および他の金属が——原子状態——珪酸塩溶融液における溶解状態で存在する可能性は, 流動スラグにおける鉄の溶解性に関する Shurgin および Esin の興味あるデータが裏付けている。彼等は, FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 溶融液における金滴が著しく鉄で富化されたことを確認した。溶融状態の Fe₂SiO₄ からの鉄の移行に類似の現象は, 流体状銅においても発生する。Fe₃O₄ と Fe とへの FeO のある分解は除かれる。実験用のスラグはさまざまな形態をとる。すなわち鉄および珪素を除けば, スラグは酸化カルシウム (30% 以下), 酸化マグネシウム (2.3

%以下) アルミナ (18%以下) である。さまざまなスラグ内における溶解鉄の抽出率は、痕跡から 8.5% に及んでいる。

著者は次のような結論に達している。すなわち鉄は、流体状スラグとともに、熔融塩の金属霧“metalfog”として以前から知られている現象に類似する真溶液を形成する。この種溶解鉄の金属霧状態については、限外顕微鏡観察および起電力の測定によつて明らかにされている。鉄質スラグ中では、均質平衡が起こる。



この種平衡は、原子鉄と Fe^{3+} イオンとの間、ならびに Fe^{2+} 陽イオンとの間に電子の連続置換が起きるために出現する。しかしこの種平衡は、金属鉄が存在すると、広く知られている不均質平衡に移行するので、以前にはおそらく明らかにされなかつたのであろう。



上述の実験で金が原子状態でスラグ中に溶解しているのは、特異な現象である。Esin および Olshanskii の実験データおよびその他のデータを考慮に入れると、マグマ源熔融液中には、鉄およびその他の金属の一定量が原子状態または硫化物の形態——熔融塩中では“金属霧”の状態で溶解されている——で存在するとともに、イオン、電子、Cybotactic グループ組成にこの種粒子が存在するので、熔融液の微均質性が強化される。マグマ熔融液における金属源元素のこのような状態は、発生時に固有のものであり、外的条件の変化かあるいは熔融液組成の変化と関連して起こるものであろう。

すべての上述のことが裏付けられるならば、外的条件および熔融液の組成変化がまた次のような重要な現象を誘導する。すなわち珪酸塩中における金属とその硫化物の溶解度が著しく低下し、分離 (Scale) 現象が起こる。この問題についてはあとで若干詳しく取りあげる。ここではマグマ熔融液の微不均質性に関する表象の結論として、一方では、さまざまな組成の Cybotactic グループの分離結果として起こる 2 イオン流体へ、他方ではイオン流体 (珪酸熔融液) と電子流体 (鉱物物質) へ溶解、剝離する傾向が必然的に存在することを指摘しておこう。

したがつて珪酸塩熔融液の状態に関する現代の考えをとりあげると、マグマ中における化学的元素のある種の存在形態が区分される。(1) “自由”可動性陽イオン、(2) さまざまな複雑な度合の珪酸結合を主として形成する錫陰イオン、(3) 溶存金属元素、(4) 金属結合をもち、電子流体として出現する FeS 型硫化物または Fe_3O_4 型化合物^{註1)}、(5) 分子 (溶存ガス)。

熔融液からの鉱物物質の溶離

すでに指摘したように、マグマは、微不均質イオン、電子流体で代表され、溶離が条件の対応変化、とくに熔融液の組成または温度の変化によつて必然的に発生することが推定される。2 非混合流体の形成に伴う珪酸熔融液の溶離は、微不均質性の天然の臨界現象として現われる。剝離 (Scale) 機構は次のような型をとる。例えば $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ 系をとれば、 MeO が SiO_2 に溶存している場合には、金属酸化物の酸素イオンはしばしば珪素へ移行し、その結果として $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ 型の珪酸陰イオンの集まりが現われる。 Me^{2+} と O^{2-} との相互作用が大きくなると、 O^{2-} の僅かの部分が SiO_2 と結合し、残存 O^{2-} は Me_2^{+} を取り囲み、熔融液中では、 MeO 組成に近い Cybotactic 領域を形成する。不足量の O^{2-} を受ける珪素は、巨多重陰イオン、すなわち純粹の流体状 SiO_2 に近似する Cybotactic グループの貧陽イオンが形成される。熔融液は、微不均質性となり、 MeO の含有量 (%) の低下によつて溶離現象が起こる。

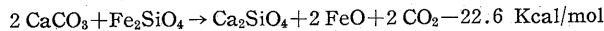
註1) 固体磁鉄鉱は電気伝導性をもつ。したがつて Fe_3O_4 熔融液は、著しい電気伝導度をもつはずであることは、疑問がないようである。

このような溶離現象は、イオン状態で溶融液中に存在する化学的元素に起こる。原子または硫化物状態で溶融液中に存在する元素は、溶解度の単純な低下により独立相に分離する。このような現象は、とくにマグマが地殻の一層上方部分に貫入した場合に起こる温度、圧力の低下によつて誘導される。しかしこのような単純な機構は普遍的でない。さもなければマグマ貫入ごとに鉄体を伴うはずである。鉄物質が珪酸塩溶融液から分離するのは、他の要因によるものである。

マグマ溶融液における鉄物質の遊離の重要な原因の1つは、側壁との相互作用、まず第一に石灰岩およびカルシウムに富む他の岩石との相互作用によつて生じるこの種溶融液の組成変化である。とくに花崗岩マグマによる石灰岩の同化作用と接触、交代鉄鉄床との結び付きは、多数の地質学的データによつて裏付けられるとともに、この種の結び付きに関する考え方は、多くの研究者が積極的に支持している。Zavaritskii は、石灰岩の溶融によつて誘導される溶離を鉄床の成因と考え、すでに1926年に、鉄床分類にあつて、シンテクシス、溶離鉄床型自体をも区分している。その後、閃長岩に関連性がある磁鉄鉄床について述べ、“鉄液”が珪酸塩溶融液から遊離する原因として、珪酸塩溶融液に溶存する揮発性鉄化合物と石灰岩との反応を指摘している。

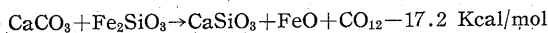
Fersman は、多量の鉄が花崗岩マグマの石灰岩の同化作用とマグマ中に溶存するこの種石灰岩のCaO影響とにより、石灰岩と花崗岩との接触部に集積することを明らかにした。その後Fersmanに次いで、Vlasof は、接触交代鉄鉄床を花崗岩マグマによる石灰岩の同化作用に結び付け、“一層弱塩基性としての鉄が酸化カルシウムを置換し、晶出作用のマグマ階梯の鉄物中に入らない”という、見解を述べている。

熱力学的計算が示すように、カルシウムによる鉄の置換反応の確率はきわめて大きい。この種反応過程の第一の可能性は、熱力学的ポテンシャル ΔZ の変化法則によつて決定される。与えられた条件下で $\Delta Z < 0$ である場合には、この種反応は可能である。しかし反応方向に関する ΔZ の精確な計算データを欠失するために、熱効果 ΔH の符号と値とにより普通推定される。



標準湿度下の熱効果は、22.6 Kcal/mol に等しい。

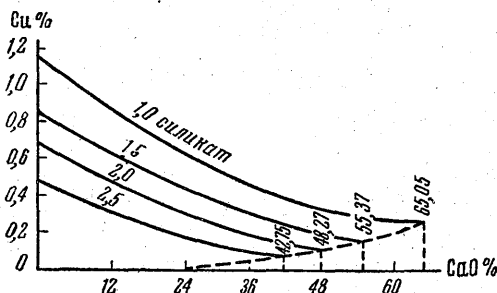
次の反応に対しては、その値は、17.2 Kcal/mol である。



カルシウムによる珪酸塩の鉄置換反応は、實際上熱力学的にきわめて起こり易い。この種反応は、工業生産に利用されている。例えば、黄鉄鉄を溶融する場合にフラックスとして、石灰が添加される。これは、“CaO が FeO よりも一層強塩基性であり、まず第一に SiO₂ と結合する。

自由 FeO は空気中の酸素の働きによつて Fe₂O₃ へ一層盛んに移行する。このようにして SiO と空気量が一定の場合には、石灰の添加は、磁鉄鉄の盛んな生成に関連性がある”。

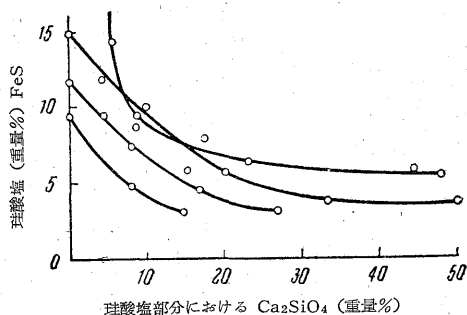
銅の分離に対しても、カルシウムは積極的な役割をなす。例えば、銅製錬ではカラミのなかに



第1図 酸化カルシウム含量によつて異なるスラグ溶融液中における銅の濃集状態を示す

おける銅の含有量を低下させるために、 CaCO_3 が添加される。石灰はカラミの CaO の含量増加により銅の硫化物の溶解度を引き下げる。30% Cu_2S の銅のかわの溶解度に及ぼすこのような CaO の影響は、すでに 1916 年に Vanyukof が観察した (第1図)。

特殊の実験研究によつても、鉱物物質が珪酸溶融液から遊離する場合におけるカルシウムの大きな役割が立証されている。例えば、Olshanskii は実験的に次の現象を確認している。すなわち、さまざまな珪酸塩溶融液中における CaO の FeO の部分の置換は、そのなかの FeS の溶解度を著しく減少させるとともに、 FeO ときには5%以下の金属が硫化物相に出現し、鉱物物質の分離、溶離が誘導される (第2図)。



第2図 Ca_2SiO_4 含量によって左右される珪酸塩溶融液中の FeS 濃集状態を示す

Olshanskii によると CaO が珪酸塩溶融液に添加されると、イオン電子領域—— FeS が濃集している——の占める容積の減少を促進する。

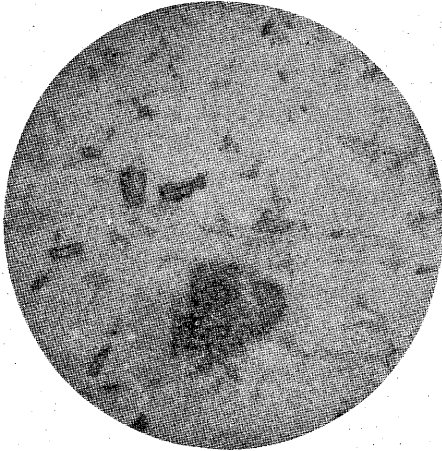
すなわち Ca^{2+} が存在するところの領域を離れる Fe の量が増加するからである。このような現象が起こると、 FeS の溶解度の低下が誘導される。換言すれば、溶融液中では、液の微不均質性によつて、剥離現象の傾向がみられ、カルシウムの添加は、剥離を誘導する。酸化化合物形態で鉱物物質が遊離する場合には、同一現象が起こる。この場合には強陽イオン Fe^{2+} は O^{2-} に富む Cybotactic 領域を形成するが、弱陽イオンの周辺には主として SiO_4^{4-} がグループ化するからである。

われわれの実験的研究は、早期の Stansfield の実験と同様に、花崗岩およびその他の岩石溶融液——石灰岩を溶融する場合——から鉄および他の金属が驚くほど規則的に分離することを示している。

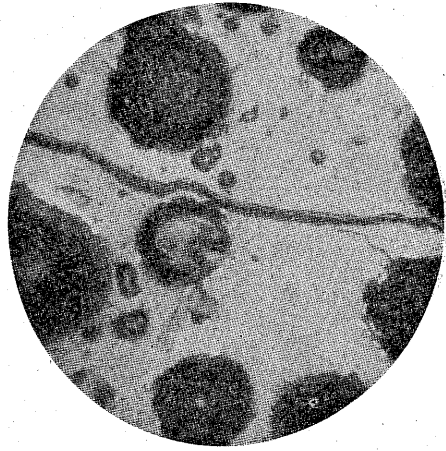
マグマからの金属の搬出

マグマ源珪酸塩溶融液から溶離する鉱物様物質は二重の運命を課せられるようである。すなわち溶融液の結晶作用の場合には、溶融液の内部かあるいは溶融液の範囲外に運ばれて、鉱物の生成——すでに母環境(媒質)外に——を伴う独立の鉱物集積を形成する。上述の原因による鉱物相の溶離は、当初、鉱物質流体の微分散滴の発生を誘導する Cybotactic の巨単位化の形をとつて現われる。この種滴状鉱物は、直ちに巨単位化し(主として気泡によつて)ゆ合するが、分離は、圧低下によるか、石灰岩の解離と関連するか、いずれかによつて、鉱物質流体の溶離と同時的に起こる。さらに滴状鉱物は、この種気泡で、溶融液の上方に運ばれ、次で溶融液外にでる。この場合には、さらにゆ合が同時的に起こる。

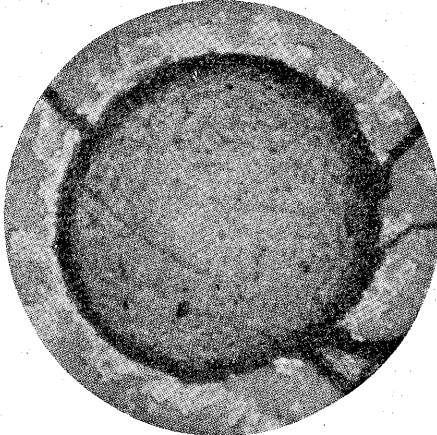
全階梯にわたるこの種過程は、珪酸塩岩石と石灰岩との混合物の融解、晶出実験で明らかに認めることができた。この機構に関するある種の考え方は、第3~9図の顕微鏡写真で得られるであろう。第3図は微分散滴状鉱物が形成され始めた分離の初期階梯を示したものである。第4図では、気泡の周辺に解離微沈殿物の型で鉱物物質の小集積ができかかっている。第5図



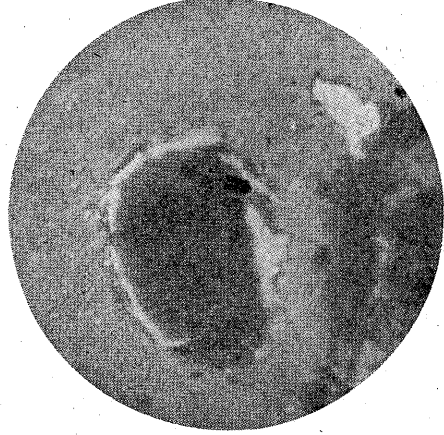
第 3 図 微滴状金属鉄 (白色) が分散する状態を示す
× 290



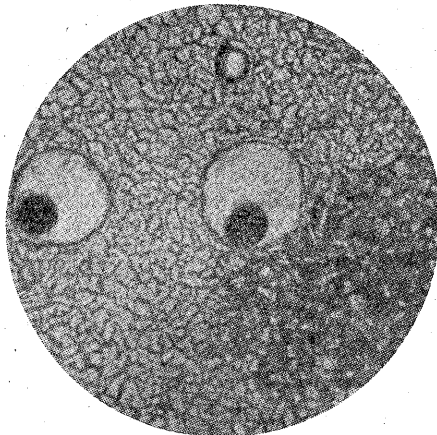
第 4 図 金属鉄がガス泡の周辺に沈殿している ×63



第 5 図 金属鉄が気泡の周辺に集積している ×86



第 6 図 金属鉄線が気泡の中部に侵入している ×125

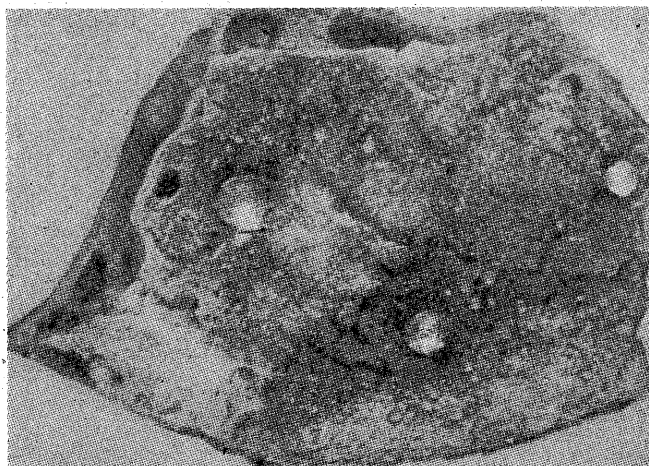


第 7 図 気泡内 (白色) における滴 (黒色) 状金属鉄
柱状粒は假珪灰石 ×60



第 8 図 金属鉄の小球体の断面を示す ×60

では、この種の(解離)洗脱物からなるフリンジ (fringe) が、ほとんど連続的に形成されている。第 6 図では、この種のフリンジはすでに泡の内部に侵入している。第 7 図では鉱物物質が泡の内部で、巨単位化滴状粒子の形態をすでに帯びているのがみられる。第 8 図では、この種が上方に運ばれ、そこで、(globule-pellet) 小球体の形態で凝固するのが観察される。この種金属鉄の小球体は、本実験では径 2 mm に達し、多くの場合、析出溶融液の表面に位置している。すなわち鉄の小球体は、外方へ運び出され、ときには、自重により、溶融液の固化塊中にめり込む(第 9 図)。さらにまた小球体はるつぽ壁に沿って溶融液の表面より上方に持ち上げられることがある。



第 9 図 石灰岩と花崗岩との混合溶融液の完全析出面上にみられる金属鉄の小球体 ×45

実験は、他金属が金属と同様に誘導されることを立証している。とくに、溶融液の表面に運ばれた混合物としての金属鉄小球体は、花崗岩または閃長岩から抽出された銅、ニッケル、コバルト、マンガンおよび若干の他金属を相対的に相当多量に含んでいる。例えば銅の濃集度は、10 倍から 100 倍に増大する。ゆ着過程の法則的性質および溶融液からの金属の搬出は、驚くべきものである。この種現象の普遍性は、これらの元素の大多数が原岩石中に、きわめて感度の高いスペクトル解析によつても捕捉されない程度に少量含まれているが、小球体中ではきわめて多量に濃縮していることで指唆される。

このような微粒抽出は、被抽出金属が溶融液中に真溶液状の原子形態で存在するとともに、一方ではこのような溶融液が上述の剝離性質を示すから可能であるようである。気(ガス)泡で物質が上方に持ち上げられる現象は、ある種の冶金工程で観察されている。例えば、非鉄金属製錬所の、カワ滴がスラグ、パスには、浮遊している。この種のカワ滴は、その表面に吸着した硫化ガスで持ち上げられたものである。Voiskii は、この種の浮遊現象を指摘し、製錬における液相の工業的分離の可能な方法の一つと考えた。實際上、固態状態の金属が気泡で運ばれる現象は、現在鉱業で利用されている。例えば鉛から銅を分離するさいには、固体粒子の(液面上)浮遊を促進させるために、鉛パスに圧縮空気または水蒸気が吹き込まれる。空気泡または水蒸気は上昇し、固体粒子はそれに伴つて懸吊状態で運ばれる。

微粒鉱石を硫酸と混合させ、その混合物を水蒸気で 70° まで加熱する。浮選工程は 1901 年から知られている。硫化鉱物に対する酸素の作用で形成される硫化水素泡は、水の表面に鉱化鉱物類を持ち上げる。鉱石が炭酸塩を充分量含んでいるならば、炭酸ガス泡も形成され、浮揚力が著しく促進される。現代の浮選法によれば、圧縮空気を吹き込むか、または攪拌によつて、無限に細い空気泡が形成される。上方に上昇するこの種気泡は、大きな泡に除々に結合し、鉱物粒子がそれに付着し、それを上方に持ち上げる。

鉱物物質のマグマ溶融液からの全析出過程は、フロー浮選工程に類似し、数階梯に分けられる。(1) 溶離に基づく鉱物相の微滴の発生、(2) この種滴状鉱物のゆ着、(3) 微滴状粒子の上昇運動とその捕集の進行。

一般的状態の流体媒質内における固体、流体、気体状粒子の運動は、周知のようにストークスの法則によつて規定される。流体媒質内における流動滴状粒子の移動は、Rybchinskii-Adamar の方程式で一層精確に特色付けるであろう。流体媒質中に懸吊される流動滴状粒子は、重力と静水圧との差に等しい力の作用下で、上昇または沈降——媒質の対応抵抗に出会して——するであろう。Rybchinskii-Adamar 方程式によれば、

$$v = -\frac{2r^2g(d_1-d)}{3\eta} \cdot \frac{\eta+\eta'}{2\eta+3\eta'}$$

滴状粒子の沈降また浮揚速度は滴状粒子の半径の二乗に正比例し、滴状粒子と、媒質との密度差は、媒質の粘度に逆比例する。方程式の v は、cm/sec における滴状粒子の定運動速度、 r は cm における滴状粒子の半径、 d_1 は g/cm^3 における滴状粒子の密度、 d は g/cm^3 の媒質密度、 η は泡中における滴状粒子の密度、 η' は泡中における滴状粒子の粘性係数、 g' は 981 cm/sec^2 に等しい重力加速度。 $d_1=d$ の等式の場合には、明らかに $v=0$ であるから、分離は起こらないであろう。 $d_1>d$ の場合には、滴状粒子は沈降し、 $d_1<d$ の場合には、それは浮揚する。

この方程式は、既知の範囲内において、とくに一層粘性流体において、気泡の運動に適用される。しかし粒径 0.01 m 以上の気泡の運動様式は、いわゆるレイノルズ数によつて変わってくる。

$$Re = \frac{vr}{\nu}$$

v —泡の運動速度、 r —その半径、 ν —泡の運動が発生する流体の運動粘性率

滴状鉱物物質および気泡の発生が始まると、その凝固とゆ着が起こる。とくに滴状粒子および泡が運動状態にある場合には、巨単位化が強烈に進行する。ゆ合——滴状粒子または泡がゆ合し、一統一体に合体する——現象は、全比表面積の減少に基づく自由表面エネルギーの減少と関連性のある自動現象 (spontaneous) である。その機構についてみれば、ゆ合現象は、捕集状再晶出作用 (collective recrystallization) を想起さす。

ゆ合は2原因によつて規定される。すなわち衝突確率と凝集 (凝固) 確率である。衝突確率はまず第一に、粒子のランダム運動 (random) 速度で規定される温度と粒子の濃集度とによつて左右される。凝集確率は、作用因子の作用オーダに依存する。Smolukhofskii によれば、各粒子は引力球 (attraction sphere) 体で取り囲まれ、他の粒子はこの種の球体に出会い、ゆ合、合体が始まる。粒子の引力半径の平均値は、粒子自体の半径より2~3倍大きい。

周知のように、流体面は、顕著な収着力、滴状鉱物質を上方に運びあげ、滴状粒子の上昇過程に先行する捕集——固有の凝固以外に——をもっている。このような現象は、気泡滴の収着によつて起こるが、他の場合には、巨気泡に対する滴状鉱物粒の凝集によつて発生する。後者の直接原因としては、滴状鉱物粒子間の引力の増大があげられる。収着、濡れ、凝集および浮揚の各現象は密接な関連性をもっている。気泡に対する滴状鉱物粒子の凝集は、滴状鉱物粒の液滴または気泡へのゆ合同様に、自由表面エネルギーが極小値をとる傾向の産物である。

Frumkin その他によれば、気泡と液滴間に働く凝集力は、次式に等しい。

$$L = 2Pa\delta_{12} \sin \theta - (Pa^2p - Pa^2P),$$

a —接触セクションの半径、 σ_{12} —溶融液—ガスの分離に働く表面張力、 θ —濡れ端角、 p —泡壁に働くガス (気圧)、 Pa^2p —凝集セクションの気泡内のガス圧力を表わす。 $P - Pa^2P$ —接触アクションに働く静水圧力

他方では、流体表面の気泡の収着値は、次式で決定される。

$$T = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma_{\text{流体}}}{\partial C}$$

R —ガス定数, T —絶対温度, C —可溶性ガスの濃度 (精確には活性度), σ —(気体と流体の界面の) 表面張力。ガス状態では (流体) 表面の吸着膜の占める面積は, ガスが占める範囲セクションが温度と圧力の函数であると正に同じように, 温度および“表面圧”と函数関係にある。吸着膜の占有面積と表面圧および温度とを結び付ける法則は, 付加圧および温度とガス容積とに関連性のある法則と同一のものとみなされるときにも定数さえも同じである。圧の増大に伴つて, 滴状粒子面のガス被膜は凝縮し, 温度が充分低ければ凝固する。

気 (ガス) 泡は, 滴状鉱物物質と同様に自然ゆ合 (spontaneous coalesce) する。Klassen は, とくに実験的に次の現象を確認した。すなわち接触する泡の径の大きさの差異が大きくなれば, 泡のゆ合に必要な泡の近接度が短縮してくる。微泡 (0.1 mm 以下) は, 径が 5 mm 以上の泡と瞬間的にゆ合する。

マグマ源鉱液中における気泡の干渉の問題は新しい問題でない。鉱物物質の移動におけるガス泡の大きな役割については, Fenner が指摘している。しかし Fenner の考え方は, 金属がガス状, 凝集, 化合物の型で運ばれるというわれわれの仮設とは異なっている。すなわち Fenner によれば“揮発成分中のあるものは, 高度にマグマの金属成分の選択集積移動, 繰り返り, 洗殿の作因に役立つ能力をもっている。好ましい状態にある場合には, 全マグマ塊中に分布する少量の金属は, このようにして捕集され, 大規模な鉱物集合体を形成することが可能である”。

“マグマ中を上昇するガスは, 晩期の熱水溶液よりも, むしろ上方の岩石中における金属化合物の移動の第一作因 (agent) となる”。

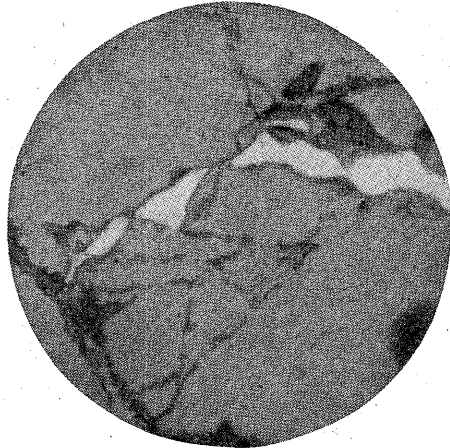
さらに Fenner は, 泡の“働き”の性質を記載している。すなわちよく知られた法則によれば, 上述のガス (H_2O , HCl , CO_2 , H_2S 等) から構成され, マグマ中を上昇するガス泡は, きわめて低い蒸気圧をもつ他のガスを捕集するセル (cell) となる。この場合には, 他のガスは, 周辺の外圧状態と無関係に, あたかも真空状態のように, 気泡群に昇華される。このような“動”作用はしばしば技術工程で利用される。ここで問題となるような条件下では, “動”作用はきわめて有効に働き, 低, 中位蒸気圧をもつ物質の捕集と析出 (マグマ) とを誘導する。Batenan もまた“ガス状移動 (gas transfer) は, マグマ溜の上方部分か, あるいは上方岩石中における金属の濃集と搬出との有効な手段であり, 鉱床生成において重要な役割をなす”と考えている。

ここで Smirnof が, Fenner の鉱床生成図式を“現存の仮説中で最も完全なもの”と考え, “Fenner が描く含鉱物流体 (ore-bearing fluid) の析出機構は, Graton-Ross の含鉱物流体の進化生成図式と比較して多くの長所を確かにもっている”と指摘していることを想起するのは, 無駄でないであろう。

ガス泡は (有用) 金属泡とともに, 共通の垂直——厳密に言えば——フロント (vertical front) を形成して同一流体媒質中のみを上昇する。固化天盤または貫入体自体の凝固化する表面部分では, このような上昇運動は, 困難となる。したがってガスは, 上方に自由通路を求めるはめに落ち入り, 構造関係で好ましい地帯をめざして濃集し, 一定のガス流を形成するに至る。ガス排出は, 溶融液の全表面にわたって発生しないで, 狭い局限された地帯で起こるので, 鉱物物質の大量捕集がさらに促進され, 大規模の鉱床が誘導される。

鉱体は, 天盤の乱された地帯に必然的に形成される。この地域では, ガスは排出口に, 多様な割れ目, 破砕帯等を利用する。溶融液の凝固が鉱物物質の搬出に先行する場合に起こる類似現象を実験室で再現するのに成功した。この実験では珪酸塩岩石類と石灰岩との混合物を溶融して晶出させたが, 鉱物物質は, 溶融液の表面に達しないで, 凝固溶融液の割れ目に沿つて洗殿したのが認められた (第 10 図)。

ときにはガスは, 造構要因をなし, 天盤岩石を機械的に擾乱, 破壊して排出通路を開き, か



第 10 図 花崗岩と石灰岩との凝固溶融液中に形成された割れ目に沿って金属鉄白色が析出しているのがみられる ×86

つ拡大する。いわゆるガス角礫岩 (gas breccia) の形成を伴うこのような“働き”の地質学的例は Reynolds が集めている。Reynolds の記載中で 2 例 (Sadbery, Bum-Doming) の角礫には、鉄体を伴っている。Offman は、“火道”を伴う Angaro-Ilimsk 鉄鉄床について興味あるデータを報告している。この観点からみると、中部ウラルの Fechen の接触交代鉄鉄床の第 2 鉄体も興味がある。この鉄体は、内部に角礫化された岩石を伴う垂直のパイプ状形態をなしている。

石灰岩が同化作用を蒙っている場合に、構造的にみてガス排出に好都合な通路が存在することは、同化作用が実際上起こったことを裏付ける多数の地質学的事実で確かめられる。

石灰岩の同化作用——炭酸ガスの放出と化学的相互作用——が実現するためには、この種ガスが (反応) 系から常に追い出されることが必要である。反対の場合には、質量作用の法則に従って、 CO_2 は、たちまち平衡弾性度に達し、反応はさらに進行しない。($t=903^\circ$ の場合の CO_2 の平衡弾性値は、1 気圧に相当する。)

石灰岩が同化作用を蒙る場合の CO_2 の活性化の好例としては、ベエスピヤスの火山活動があげられる。Rittman によれば、この火山では、同化作用は、熔岩の岩石学的組成を決定するばかりでなく、有史時代におけるベエスピヤス全火山活動は、この作用で条件付けられている。

石灰岩の同化作用は、マグマ内のガスの弾性度を凌駕し、火山の生命は、このようにして支えられている。

もちろん金属の搬出移動は鉄物質が、珪酸塩溶融液から遊離する唯一の方法ではない。母溶融液の組成は多様であり、ガスを含む場合もあり、含まない場合もあるから、鉄床の生成過程は、さまざまな条件の下で、母岩中に鉄体または鉄染帯が形成し、多様な生成階梯を完了する。流動状滴状鉄物粒子は、常に、ガスによつて上方に運ばれ、集合、濃集されるものとは限られていない。反対に、重力によつて、溶融液の下方へ洗降することも起こる。しかしあらゆる場合を通じて、固有のマグマ源鉄床の任意の型にあつては、鉄物質の分離・ゆ着機構は、同一状態を示すものである。

結論とある種の地質学的考え方について

結論として次のように要約される。マグマは、イオン、電子状、微不均質流体であつて、そのなかには、鉄・クロム・ニッケル・銅・コバルトおよびその他の金属が、イオン状態とともに、溶解状態、原子状態または硫化物状態で含まれている。マグマ溶融液の剝離傾向は、溶融液の内部構造および微不均質性によるものである。すなわちこれらの元素類は、溶融液の組成変化かまたは貫入・定着時の温度低下によつて起こる溶離過程を媒介として遊離される。鉄お

よびその他の金属類が流動状態の珪酸塩溶融液から析出する重要な原因の 1 つは、石灰岩またはカルシウムに富む岩石類と溶融液との相互作用である。相互作用が働くと、溶融液に溶解している金属および硫化物の溶解度が低下し、鉱石造成元素類、まず第一にイオン状態で含まれている鉄のような部分が溶融液から追い出される。

微滴状態で遊離される鉱物物質はゆかし、花崗岩状岩石中では、溶融液の上方凝固部分または天盤岩石中にガス(気)泡で運ばれる。このような transfer 状態は、フロス浮選工程に類似している。搬出過程では、さらに滴状鉱物物質の捕集が進行するが、流動状態のガス泡の運動が対応条件下の一定の好ましい造構通路に沿って方向付けられている場合には、滴状鉱物物質の沈殿が造構通路に起こり、大規模の鉱体、まず第一に接触交代型の鉱体が形成される。しかし天盤岩石中に著しく多量に析出する場合には、ある種の熱水鉱床型が形成される。

ガス状物質が乏しく、かつ粘性度の低い超塩基性、塩基性岩石類にあつては、鉱物物質の搬出は起こらない。この場合には、鉱物物質は母岩自体中に沈殿し、マグマ交代作用によつて条件付けられる鉱床または固有のマグマ源鉱床の異なる階梯を形成する。

マグマ溶融液の進化過程では化学的元素の存在形態は、その運命があらかじめ決定されている。溶融液の進化過程では、マグマ型鉱床生成過程と後火成作用型鉱床生成過程との 2 過程間で分離される著しく異なる 2 金属(鉱床生成)元素グループが存在するようである。第一金属元素グループには、原子状態または金属電子結合をなす MeS 型の化合物状態で存在するすべての元素が含まれ、電子流体(electron fluid)を形成し、珪酸塩溶融液から独立相を(それぞれの原因によつて)形成して分離する。このような分離は、上昇、定着マグマ溜の最初の存在期間に溶融現象を媒介として起こるのであろう。この種の金属グループには、固有のマグマ源鉱床および接触交代鉱床中で鉱業価値のある鉱石を形成する元素類、すなわち鉄・チタン・クロム白金類・ニッケル・コバルト・銅およびその他の金属が入れられる。析出したこの種金属類は、母岩中に濃集し、あるいは気(ガス)泡に捕集されて溶融液の定着、貫入範囲外に搬出される。

鉱床成因からみて興味がある化学元素の第 2 グループは、イオン状態に留まつて同一溶融液中に含まれている。この種溶融液の進化過程では、この種の化学元素類は、温度低下に対応して、その残渣または分化産物——一般に認められている後火山作用期の鉱床生成様式に対応して——中に集積する。とくにこの種の進化過程で特徴的な現象は、第 2 グループの典型的代表元素であるベリリウムおよび錫の挙動である。すなわち鉄・亜鉛および他の金属と異なつて、BeO, SnO₂ は溶融状態では SiO₂ と完全に混合することが実験的に確認されている。この種の元素類と酸素との相互作用エネルギーは、珪素に対する相互作用エネルギーと比べて近いので、この種元素類は、相互に置換され、共通のグループが酸素によつて形成される。このような流体内における Cybotactic 領域と対応して、組成には著しく差異がみられないとともに、剝離(分離)が起こらない。このような現象は、まず第一に、ベリリウムおよび錫がペグマタイトおよびグライゼン中に主として集積することを条件付けている。この種元素類が第一グループの鉱床中に濃集されるのには、追加要因の影響が必要である。

例えばベリリウムがスカルン鉱床に集積しているのは、所要のマグマにおけるフッ素の高度濃集と関連性をもっている。フッ素は、ベリリウムの抽出にはきわめて大きな役割を占めている。

溶融液における化学元素の多様な存在様式および分離(個別化)過程の多様な機構——ペグマタイトおよび鉱床の空間、時間内における解離、生成を誘導する——は、ある程度まで、その相関関係をときほどくことが可能であろう。この問題——相関関係をみだすこと——は、Smirnof が指摘しているように、鉱床生成問題中でも、最も解決を迫られている問題の一つである。

鉄のようにとくに分布する化学元素系列は、溶融液中に同時にイオンおよび原子形態で存在し、造岩鉱物類中にそれぞれ含まれ、遊離して鉱床を形成する。例えば原子状態または

FeS および Fe_3O_4 型の金属結合をもつ化合物の状態で溶融液中に存在する鉄は、溶離して、鉄体中に入り、そのなかの少量のみが共生磁鉄鉱の型をとつて岩石中に定着する。 Fe^{2+} および Fe^{3+} のイオン状態で存在する鉄は、造岩珪酸塩中に入る。ここで次のことを強調しておくことが必要である。すなわち鉄物相は、鉄の少量部分を形成し、その主要部分は珪酸塩溶融液中に残存していることである。したがって母貫入岩体の賦存範囲外でマグマ源鉄床の鉄を探鉄することは、まったく無駄である。単純な計算によれば、鉄体を形成する鉄は、一般に花崗岩溶融液かまたは閃長岩溶融液中の総鉄分含有量——貧鉄鉄であつても——の(相対的)僅かの部分を占めることを示している。例えば、母閃長岩——この種鉄鉄床の生成に関連性をもつている——中に賦存する Vysok 山およびその周辺の鉄床の鉄分を還元してみると、この種閃長岩中の鉄の容積含有量——Evstinniski → Lebyazhinsk—Vysok山の三角地帯とその地帯の深度 500 m までの箇所とに賦存する鉄分——だけでは、合計で 0.3% に増大する。したがって Magnit 山および Bragodat の巨大鉄床の生成に関連性がある貫入岩体では、このような僅かな鉄含有量に出会える。

チタンも、また溶融液中では二重の役割を演じる。イオン状態で溶融液中に存在するチタンは、錯イオンを形成し、珪酸の四面体構造に入る。他方では、チタンは、火成源のチタン、磁鉄鉄床中に集積している。

周知のように、輝石および斑輝岩中に賦存するチタン磁鉄鉄床は、成因型に分類され、その成因については、さまざまな見解が存在する。超塩基性岩石に関連性のあるクロム鉄床も、その生成条件によつて数型に分類されている。しかし、これらの火成源鉄床に共通な現象は、他の固有な火成源鉄床——このうち硫化物鉄床を含む——のように、流体状態の一定の剝離階梯を経る珪酸塩溶融液の上述の遊離機構である。この種の遊離現象——溶融液の多様な組成を含む——が起こる条件の多様性、wall rock との相互作用、異なる熱力学的条件と関連性のある遊離時間差は、鉄体と母岩との相関関係の多様性ならびに自然にみられる鉄床型の多様性を誘導する。とくに早期に遊離する鉄物物質が晩期に析出することがある。

流体状態での鉄物物質の遊離、すなわちマグマ溶融液の珪酸塩部分と鉄物物質部分への溶離は、とくに珪酸塩、硫化物系領域については多数の実験によつて確認される。Fesher の実験では、鉄物相が流体状態の珪酸塩溶融液から単離する可能性を裏付けている。火成源鉄床の生成下における溶離階梯の発生の直接的な地質学的裏付けは、次の原因によつて多くない。すなわち、Zavaritskii が正しく指摘しているように、含鉄石成分流体が晶出する場合には、初期に発生する流体状態の分解過程を指示するいかなる痕跡も残らないからである。明確な溶離徴を期待するのは難しいが、この種の明白な徴候の欠失をもつて、溶離現象の発生可能性を否定する根拠とすることはできないであろう。Zavaritskii 自身は、この種徴候の一つとして、周辺から中心部に向かつて結晶が成長していつたことを示すズン橄欖岩中のクロム鉄鉄(円核)の球状構造を考えている。