

## 熱水性環境における鉄鉱物の生成に関する熱力学的研究

大津 秀夫\*

### Thermodynamical Study on the Formation of Some Iron Minerals under the Hydrothermal Environment

by  
Hideo Otsu

#### Abstract

Iron minerals, such as hematite, magnetite, pyrite, pyrrhotite, siderite and chlorite, constitute the important parts of hydrothermal ores, and the conditions of their formation are very interesting subject in the fields of both pure science and its application.

Basal condition of the formation of each mineral under the hydrothermal environment is calculated as the function of activities of solutes in the hydrothermal solution, fugacities of co-existing gases and temperature, from the equilibrium constant or oxidation potential of the fundamental reaction which indicates the chemical relation between the mineral and its surroundings at the time of formation.

From the result of such thermodynamical calculations, mean environment of formation of paragenetic assemblage of minerals is theoretically inferred, in approximation. As actual examples, the writer considers the environment of formation of magnetite-siderite-pyrite-pyrrhotite-chlorite, and hematite-magnetite-pyrite-siderite-chlorite-quartz paragenetic assemblages.

#### 要 旨

熱水溶液中で、赤鉄鉱・磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石等の鉄鉱物が生成する時の物理・化学的環境について、熱力学的な考察を行なった。

これらの鉄鉱物が水溶液中で生成する時には、溶解している鉄分・硫黄分および炭酸分の活量、水素イオンの活量、および酸化電位が重要な役割を演ずる。溶解している鉄分・硫黄分および炭酸分は、それぞれ数種類の溶解種から構成されているが、溶解種相互の活量比は、一般的にいて、温度、水素イオンの活量および酸化電位により決定される。したがって、水溶液中での環境は、温度、水素イオンの活量、酸化電位のほか、溶解している全鉄分、全硫黄分および全炭酸分の活量で表わすのが適当である。

水溶液にはそれと平衡を保つ気体物質が必ず共存す

る。気体物質中、熱水性環境で重要なものは、 $H_2O$ 、 $H_2$ 、 $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $CO_2$  および  $CH_4$  である。

種々な溶解物質の活量、共存気体のフュガシティー、酸化電位および温度で示される環境の下で、鉄鉱物が生成する時の条件は、平衡定数や酸化電位の計算から、理論的に求められる。そして、その結果から、種々の鉄鉱物により構成される共生集合体の生成環境を、近似的に推定することができる。天然にみられる共生集合体のうち、実例として、磁鉄鉱—黄鉄鉱—磁硫鉄鉱—菱鉄鉱—緑泥石、および赤鉄鉱—磁鉄鉱—黄鉄鉱—菱鉄鉱—緑泥石—石英の2種類の共生集合体について、生成環境を推定した。

#### 1. 序 論

熱水溶液中で種々の鉄鉱物が生成する時の物理・化学的環境について、理論的な考察を行なったので、その結果を報告する。

\* 鉱床部

最近、地質学・鉱物学の分野における熱化学的研究は急速に発展し、鉱物および鉱物共生集合体の生成環境が、高温高压の室内実験および熱力学に基づき、理論と実証の両面から、かなりの精度をもつて、定量的に判定しうろようになってきた。この方面の研究は、とくに岩石学の分野で盛んに行なわれていて、すでに大きな成果が挙げられてきているが、鉱床における鉱石生成に関しては、研究がまだその緒についたばかりの感が深い。鉱石、とくに熱水性鉱石の生成環境はきわめて複雑で、非常に多くの要素により支配されるため、室内実験に基づく研究には、環境の制御に技術上の重大な困難が伴い、この方面からの究明はとくに遅れている。

このような現状の下で、熱力学の理論を用いた熱水性鉱物生成に関する理論的研究は、実験に基づく実証的研究の前駆として、待望されるところである。

熱水性鉱物生成に関する熱力学的研究は、J. Verhoo-gen (1938) による硫化鉱物の溶解度の理論的算出に対する古典的研究にその端を発し、最近では鉱液の化学組成 (P. B. Barton, Jr. 1957), 硫化鉱物の溶解度の再検討 (G. K. Czamanske 1959), 気体物質の分圧と温度に関する各種鉱物間の安定関係 (H. D. Holland 1959), 鉱床生成の化学的環境・鉱石成分の移動 (P. B. Barton, Jr. 1959) 等、多方面にわたって研究が行なわれている。また、常温・常圧に限られた環境下で、水溶液によつて鉱物が生成する時の、化学的環境の影響・支配に関する理論的研究が、硫化鉱物の酸化・二次富化 (R. M. Garrels 1954) や、化学沈殿性鉄・マンガン鉱石の生成 (N. K. Huber and R. M. Garrels 1953, K. B. Krauskopf 1957, N. K. Huber 1958) 等に関して行なわれている。

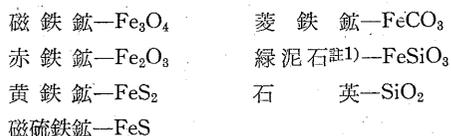
一方、熱水性鉱石、とくに東北日本内帯や西南北海道の、いわゆるグリーンタフ地域に産出する熱水性鉱石の産状や鉱物組成に関する観察結果は、こゝ数年の間に著しく蓄積され、かつて知られていなかった鉱物の共生関係が、続々発見されてきている (高島彰1950, 大町北一郎1953, 田代忠一・荳木浅彦1956, 荳木浅彦・田代忠一・林高朗1956, 荳木浅彦・田代忠一1956, 竹内常彦・荳木浅彦1957-a, 榊原忠政1957, 関根良弘・大津秀夫・郷原範造・吉田善亮1957, 竹内常彦・荳木浅彦1957-b, 石橋正夫1957, 三枝守維1958, 藤原哲夫・斎藤昌之1958, 高橋清・田母神司郎・大津秀夫・浜野一彦1958, Y. Sekine 1959, 竹内常彦・島敏史・荳木浅彦1960)。

この段階において、この種の熱水性鉱石の主要構成鉱物である各種の鉄鉱物およびその共生集合体の生成環境を理論的に追究することは、熱水性条件下での鉱物の生成、ひいては熱水性鉱床の生成の研究に対して、非常に

有意義であると考えられる。

一般に鉱物生成の熱力学的研究は、まず鉱物の生成を支配する要素を設定し、鉱物間の平衡条件をそれらの要素の組み合わせによつて表わし、それをを用いて鉱物および鉱物共生集合体の生成環境を判定するという順をふんで進められる。筆者もまたこの順に従つて述べることにする。

鉱物の生成を化学的に扱う場合には、鉱物の分子式を正確に示すのが好ましいが、取り扱いを単純化するため、次のような簡単な式で表現することにする。



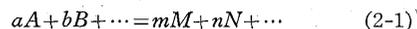
緑泥石以外は上記のような簡単な化学式で充分近似されうろが、緑泥石はきわめて複雑な化学組成を有するフィロ珪酸塩鉱物であるので、これを単純なメタ珪酸塩の形で表わすのは、非常にラフな近似といわねばならない。しかしこゝではK. B. Krauskopf (1957) や P. B. Barton, Jr. (1957) の例にならい、 $FeSiO_3$  で表わすことにする。

## 2. 化学反応の熱力学

化学反応の熱力学は、それを古典的に取り扱う限りでは、すでに確立していて、多くの教科書に詳述されているので、こゝでは熱水性環境下で鉄鉱物が生成する時の反応を考察するのに必要な基礎部分についてのみ、その大要を記すことにする。

### 2.1 平衡恒数

溶解物質や気体が関与する化学反応の推移を知るには、まずその反応の平衡恒数を求める必要がある。一般に次のような化学反応において、



平衡に達した時の各物質の活量 (気体の場合はフュガシティー) を、 $[A]$ ,  $[B]$ , ...,  $[M]$ ,  $[N]$ , ... 等で表わせば、平衡恒数  $K$  は、

$$K = [M]^m [N]^n \dots [A]^{-a} [B]^{-b} \dots \quad (2-2)$$

で示される。この場合、固体および液体は常に単位活量を有するものとみなされる。溶解物質の活量 (activity) は濃度に近い値をもち、稀薄溶液では濃度で近似してさしつかえない。気体物質のフュガシティー (fugacity) は分圧に近い値をもち、分圧が小さい時はそれで近似さ

註1) 東北日本の熱水性硫化鉱石に伴う緑泥石は、鉄に富むものが多いとされている (中村威 1960)。

れる。こゝでは溶解物質の活量を mole/l, 気体物質のフュガシティーを気圧の単位で示すことにする。

単位活量または単位フュガシティーの物質が有する 1 mole 当りの生成自由エネルギー (標準生成自由エネルギー) を  $F^0_A, F^0_B, \dots, F^0_M, F^0_N \dots$  とし, このような標準状態において反応系から生成系へ至る自由エネルギーの増加 (反応の自由エネルギー) を  $\Delta F^0$  とすれば,

$$\Delta F^0 = mF^0_M + nF^0_N + \dots - aF^0_A - bF^0_B - \dots \quad (2-3)$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K \quad (2-4)$$

こゝに  $T$  は絶対温度 (°K),  $R$  は気体常数で,

$$R = 1.987 \text{ cal/deg. mole}$$

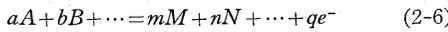
自然対数を常用対数に換算すれば, (2-4) は,

$$\Delta F^0 = -4.574T \log K \quad (2-5)$$

標準生成自由エネルギーは, 固体・液体および溶解物質では, 温度および外圧の函数であるが, 気体物質では温度のみの函数で, 圧力によらない。

## 2.2 酸化電位

反応に関与する物質間で, 電子の授受が行なわれる酸化還元反応では, 授受される電子の数および反応の自由エネルギーに応じて, 反応系と生成系の間に電位差が生ずる。これが酸化還元電位または酸化電位である。一般に次のような酸化還元の電極反応で,



酸化電位を  $E_h$  volt とすれば,

$$E_h = -\frac{\Delta F^0}{qF} + \frac{RT}{qF} \ln K \quad (2-7)$$

こゝに  $F$  は Faraday 常数で, 23.063 cal/volt,  $\Delta F^0$  および  $K$  は, この場合は, (2-6) の反応の自由エネルギーおよび平衡恒数のうち,  $e^-$  に関する項を除いたものである。自然対数を常用対数に換算すると, (2-7) は,

$$E_h = \frac{\Delta F^0}{q \times 23.063} + \frac{4.574 \times T}{q \times 23.063} \log K \quad (2-8)$$

(2-7) または (2-8) で与えられるよりも高い酸化電位を示す環境下では, (2-6) の右辺の, より酸化状態の側が, 逆の場合は, 左辺のより還元状態の側が安定となる。

$\frac{\Delta F^0}{qF}$  は各物質が単位活量を有する場合の酸化電位で, 標準酸化電位,  $E^0$ , と称される。

## 2.3 反応の自由エネルギーと温度の関係

平衡恒数および標準酸化電位は, いずれも標準状態における反応の自由エネルギーの項を含む。したがって, 種々の温度における平衡恒数や標準酸化電位を計算するためには, 反応の標準自由エネルギーを温度の函数として与える必要がある。

(2-1) や (2-6) のような化学反応において, 反応系

から生成系へ至る恒圧分子熱の標準増加および標準反応熱を, それぞれ  $\Delta Cp^0$  および  $\Delta H^0$  とすれば, Kirchhoff の法則から,

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_P = \Delta Cp^0 \quad (2-9)$$

$\Delta Cp^0$  がある温度範囲内で,

$$\Delta Cp^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} \quad (2-10)$$

のような温度の函数で与えられる時は, (2-9) を積分して,

$$\Delta H^0 = \Delta H^* + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} \quad (2-11)$$

こゝに  $\Delta H^*$  は積分常数である。

また, Gibbs-Helmholtz の式から,

$$\left(\frac{\partial(\Delta F^0/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (2-12)$$

(2-11) および (2-12) から,

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= \Delta H^* - \Delta a \cdot T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-1} + IT \\ &= \Delta H^* - 2.3026 \cdot \Delta a \cdot T \log T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^{-1} + IT \end{aligned} \quad (2-13)$$

こゝに  $I$  は積分常数である。したがって, 反応による恒圧分子熱の標準増加が, ある温度範囲内で, (2-10) のような温度の函数として与えられ, その温度範囲内のある温度での反応の標準自由エネルギーおよび標準生成熱が既知の場合には, (2-11) および (2-13) から, (2-10) の適用温度範囲内の任意の温度における反応の標準自由エネルギーを計算することができる。

しかし, 一般に, 溶解物質が関与する反応の  $\Delta Cp^0$  は知られていない。したがってこのような場合には, 近似計算に頼らざるを得ない。反応の前後におけるエントロピーの標準増加を  $\Delta S^0$  とすれば,

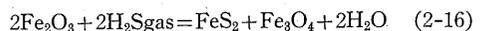
$$\Delta F^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2-14)$$

$\Delta H^0$  や  $\Delta S^0$  を温度に無関係とみなせば,  $\Delta F^0$  は上式により温度の一次式として近似的に表わすことができる。実際には  $\Delta H^0$  や  $\Delta S^0$  はいずれも温度に関係するので, この近似式は, 反応式が簡単で, しかも温度範囲の小さい時にも適用される。

$\Delta Cp^0$  が未知の複雑な反応については, (2-13) および (2-14) を組み合わせることにより,  $\Delta F^0$  を温度の函数として求めることができる。たとえば,



のような  $\Delta Cp^0$  が未知の複雑な反応は, これを次のように,  $\Delta Cp^0$  既知の複雑な反応と,  $\Delta Cp^0$  未知の簡単な反応に分解して取り扱うことができる。



(2-16) については,

$$\Delta F_{2-16, 298}^0 = -25,600 \text{ cal.}$$

$$\Delta H_{2-16, 298}^0 = -44,400 \text{ cal}$$

$$\Delta Cp_{2-16}^0 = 22.86 - 2.62 \times 10^{-3} T - 3.01 \times 10^{-5} T^{-2}$$

が知られているので, (2-11) および (2-13) から,

$$\Delta F_{2-16}^0 = -52,110 - 52.6T \log T + 1.31 \times 10^{-3} T^2 + 1.51 \times 10^5 T^{-1} + 217.3T$$

一方, (2-17) については,

$$\Delta H_{2-17, 298}^0 = -1,440 \text{ cal.}$$

$$\Delta S_{2-17, 298}^0 = 69.2 \text{ cal/deg.}$$

が知られているので, (2-14) から近似的に,

$$\Delta F_{2-17}^0 = -1,440 - 69.2T$$

(2-15) の反応式は (2-16) と (2-17) を加えることにより得られるが, その  $\Delta F^0$  もまた,  $\Delta F_{2-16}^0$  と  $\Delta F_{2-17}^0$  の和として与えられる。したがって,

$$\begin{aligned} \Delta F_{2-15}^0 &= \Delta F_{2-16}^0 + \Delta F_{2-17}^0 \\ &= -53,550 - 52.6T \log T + 1.31 \times 10^{-3} T^2 \\ &\quad + 1.51 \times 10^5 T^{-1} + 148.9T \end{aligned}$$

#### 2.4 反応の自由エネルギーと圧力の関係

温度が一定で圧力が変化する過程においては, 標準状態における反応の前後の体積の増加を  $\Delta V^0$  とすれば,

$$\left( \frac{\partial \Delta F^0}{\partial P} \right)_T = \Delta V^0 \quad (2-18)$$

電離のような溶液内での反応や, 固体および液体のみが関与する反応では,  $\Delta V^0$  が非常に小さいので, 圧力による反応の自由エネルギーの変化は, とくに高压でない限り, 無視しても大差は生じない。また,  $\Delta V^0$  が無視し得ない場合でも, 固体や液体の熱膨脹係数および圧縮率は, 一般に非常に小さいので, 広い圧力範囲にわたって,  $\Delta V^0$  を一定とみなすことができる。このような場合は, (2-18) より,

$$\Delta F^0 = \int_0^P \Delta V^0 dP = \Delta F^{00} + (P-1)\Delta V^0 \quad (2-19)$$

ここに  $\Delta F^{00}$  は 1 気圧における反応の標準自由エネルギーである。

前にも述べたように, 気体の標準生成自由エネルギーは, 全圧に関係しないので, 反応の標準自由エネルギーの圧力による変化は, 反応に関与する物質のうち, 気体物質を除いたものについて考慮すればよい。したがって, 気体以外のものについての体積の標準増加およびそれらにかゝる圧力を  $\Delta V^0'$  および  $P'$  とすれば, (2-4) および (2-19) より,

$$\Delta F^{00} = -RT \ln K - (P'-1)\Delta V^0' \quad (2-20)$$

エネルギー単位を atm·cc から cal に換算すれば,

$$\Delta F^{00} = -4.574T \log K - (P'-1)\Delta V^0'/41.27 \quad (2-21)$$

これから任意の温度・圧力における平衡恒数を計算することができる。しかし, 気体が関与するような,  $\Delta V^0$  がかなり大きい反応でも, 圧力が 1,000 気圧程度までは, 反応の標準自由エネルギーから計算した平衡恒数や標準酸化電位が, 圧力によつて, 桁数が変わるほど大きく変化することはあまりないようである。

種々の物質の 25°C, 1 気圧における標準生成熱・生成自由エネルギー・エントロピー・分子容および 1 気圧における恒圧分子熱と温度の関係を第 1 表に示す。HS<sup>-</sup> および S<sup>-2</sup> の生成熱とエントロピーは J. W. Kury, A. J. Zeilen and W. L. Latimer (1954) により, その他の生成熱, 生成自由エネルギーおよびエントロピーは, W. L. Latimer (1952) によつた。恒圧分子熱は CH<sub>4</sub> を化学便覧 (1952), FeS を International Critical Tables (1926), その他を K. K. Kelley (1949) によつた。FeS および H<sub>2</sub>O<sub>liq</sub> の分子熱については附記参照。

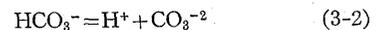
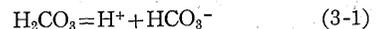
### 3. 物質の溶解種

炭酸ガスを水に溶解した場合, 水溶液 (炭酸水) 中の溶解炭酸分は, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> および CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> として存在する。炭酸分のほかにも, 硫黄分が H<sub>2</sub>S・HS<sup>-</sup>・SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 等, 鉄分が Fe<sup>2+</sup>・Fe<sup>3+</sup>・FeOH<sup>2+</sup> 等として溶解しているように, 溶解物質には数種類の溶解種 (dissolved species) を有するものが多い。

これらの溶解種相互の活量比は, 環境に応じて変化し, ある環境下ではある種の溶解種が, 他の溶解種に較べて量的に優勢で, 水溶液中の反応に関しても, このような主要溶解種が最も重要な役割を果す。環境に支配される溶解種相互の活量比に関する知識は, 水溶液中の反応を論ずるにあつて必要不可欠である。

#### 3.1 炭酸分

炭酸分は水溶液中で, 次のように解離している。



これらの解離恒数は, 25°C, 1 気圧でそれぞれ 10<sup>-6.4</sup> および 10<sup>-10.3</sup> である。すなわち,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.4} \quad (3-3)$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.3} \quad (3-4)$$

$$\text{したがって, } \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-16.7} \quad (3-5)$$

溶解している全炭酸分の活量を  $[\Sigma\text{CO}_{2aq}]$  とすれば,

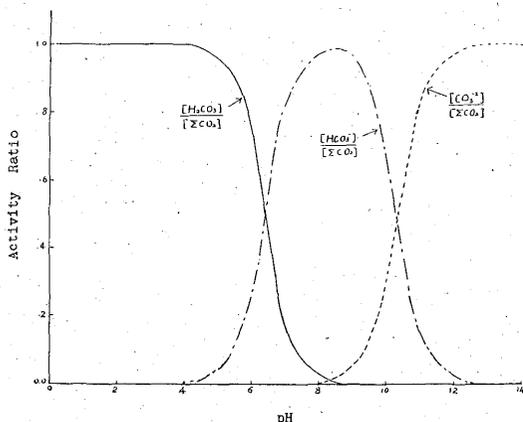
$$\begin{aligned} [\Sigma\text{CO}_{2aq}] &= [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{-2}] \\ &= [\text{H}_2\text{CO}_3] \left\{ 1 + \frac{10^{-6.4}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-16.7}}{[\text{H}^+]^2} \right\} \end{aligned}$$

第 1 表 25°C, 1 気圧における生成熱  $H^{\circ}$ , 生成自由エネルギー  $F^{\circ}$ , エントロピー  $S^{\circ}$  および分子容  $V^{\circ}$  および恒圧分子熱  $C_p$  と温度との関係

物 質	状 態	$H^{\circ}$ (Kcal)	$F^{\circ}$ (Kcal)	$S^{\circ}$ (cal/deg)	$V^{\circ}$ (cc)	$C_p = a + bT + cT^{-2}$ (cal/deg)		
						$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
Fe	結 ( $\alpha$ )	0.0	0.0	6.49	7.1	3.37	7.10	0.43
Fe <sup>2+</sup>	溶	-21.0	-20.30	-27.1				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	結 ( $\alpha$ )	-196.5	-177.1	21.5	30.5	23.36	17.24	-3.08
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	結	-267.9	-242.4	35.0	44.6	39.92	18.86	-10.01
FeS	結 ( $\alpha$ )	-22.72	-23.32	16.1	18.2	8.17	13.62	—
FeS <sub>2</sub>	結	-42.52	-39.84	12.7	24.0	10.70	13.36	—
FeCO <sub>3</sub>	結	-178.0	-161.06	22.2	29.3	11.63	26.80	—
FeSiO <sub>3</sub>	結	-276.0	-257.0	20.9	33.8			
CO <sub>2</sub>	気	-94.0518	-94.2598	51.061		10.55	2.16	-2.04
CH <sub>4</sub>	気	-17.889	-12.140	44.50		5.90	9.60	—
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	溶	-167.0	-149.00	45.7				
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	溶	-165.18	-140.31	22.7				
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	溶	-161.63	-126.22	-12.7				
H <sub>2</sub> S	気	-4.815	-7.892	49.15		7.02	3.68	—
SO <sub>2</sub>	気	-70.76	-71.79	59.40		10.38	2.54	-1.42
SO <sub>3</sub>	気	-94.45	-88.52	61.24		13.70	6.42	-3.12
S	気	53.25	43.57	40.085		5.43	-0.26	0.27
H <sub>2</sub> S	溶	-9.4	-6.54	29.2				
HS <sup>-</sup>	溶	-4.1	3.01	15.0				
S <sup>2-</sup>	溶	7.8	22.1	-4.0				
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	溶	-211.70	-179.94	30.32				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	溶	-216.90	-177.34	4.1				
SiO <sub>2</sub>	結 ( $\alpha$ -石英)	-205.4	-192.4	10.00	22.7	11.22	8.20	-2.70
H <sub>2</sub>	気	0.0	0.0	31.211		6.52	0.78	0.12
H <sup>+</sup>	溶	0.0	0.0	0.0				
H <sub>2</sub> O	液	-68.317	-56.690	16.716	18.0	16.50	3.50	0.42
H <sub>2</sub> O	気	-57.798	-54.635	45.106		7.17	2.56	0.08
e <sup>-</sup>	溶	0.0	0.0	15.6				

$$\begin{aligned}
 &= [\text{HCO}_3^-] \left\{ \frac{[\text{H}^+]}{10^{-6.4}} + 1 + \frac{10^{-10.3}}{[\text{H}^+]} \right\} \\
 &= [\text{CO}_3^{2-}] \left\{ \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-16.7}} + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}} + 1 \right\} \quad (3-6)
 \end{aligned}$$

(3-6) から明らかなように、各溶解種と溶解全炭酸分の活量比は水素イオンの活量 (普通は非常に小さいので、濃度で近似しうる)、すなわち pH により決定される。これを第1図に示す。(3-6) の関係または第1図より、



第1図 25°C, 1 atm. における炭酸分の各溶解種と溶解全炭酸分の活量比の pH に対する関係

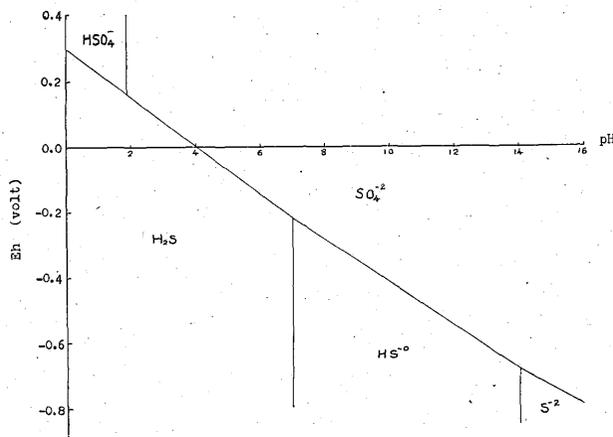
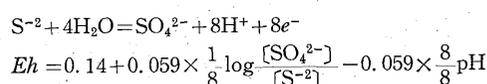
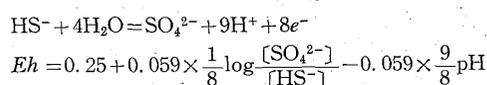
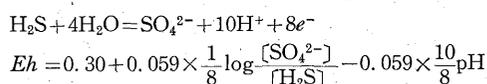
3種の溶解種のうち、pHが6.4以下の場合には $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、6.4と10.3の間では $[\text{HCO}_3^-]$ 、10.3以上では $[\text{CO}_3^{2-}]$ が相対的に最も大きい。 $\text{H}_2\text{CO}_3$ が他の2者より大きい活量を有し、炭酸分の主要溶解種となるような条件領域を $\text{H}_2\text{CO}_3$ 領域、 $\text{HCO}_3^-$ や $\text{CO}_3^{2-}$ のそれを、それぞれ $\text{HCO}_3^-$ 領域、 $\text{CO}_3^{2-}$ 領域と称することにすれば、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 領域は6.4以下、 $\text{HCO}_3^-$ 領域は6.4と10.3の間、 $\text{CO}_3^{2-}$ 領域は10.3以上のpH領域に相当する。(2-6) から明らかなように、各領域では他の領域との境界に近くない

限り、それぞれの主要溶解種の活量で全炭酸分の活量を近似することができる。境界線上では、それによつて領域を相接している2種の溶解種の活量が相等しく、したがつてその活量の2倍が全炭酸分の活量にきわめて近似する。

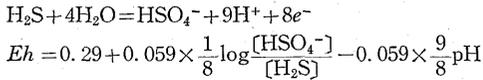
解離恒数が温度の函数であるので、各領域の境界 pH もまた温度により変化する。解離恒数と温度の関係は、(3-1) および (3-2) の式について、(2-14) を適用することにより、近似的に求めることができる。

### 3.2 硫黄分

水溶液中の溶解硫黄分の溶解種および主要溶解種の Eh-pH 領域については、すでに R. M. Garrels および C. R. Naeser (1958) により研究されている。それによれば、溶解硫黄分は主として $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$  および  $\text{SO}_4^{2-}$  として存在し、非常にアルカリ性で還元環境の場合に  $\text{S}^{2-}$  が、また非常に酸性で酸化環境の場合に  $\text{HSO}_4^-$  が主要溶解種となる。これらの溶解種の間には、25°C, 1気圧において、次の関係がある。



第2図 25°C, 1 atm. における溶解硫黄分の主要種の Eh-pH 領域 (R. M. Garrels and C. R. Naeser, 1958)

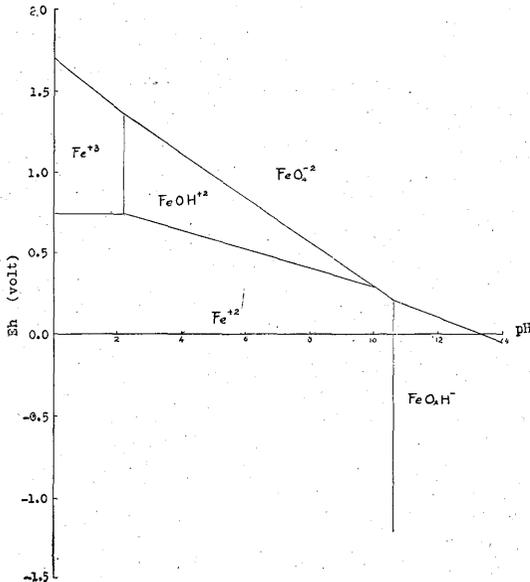


これらの諸関係のそれぞれに含まれる2つの溶解種の活量比が1になるような条件は、各溶解種が主要溶解種になる *Eh*-*pH* 領域の境界を表わす。これから求めた各溶解種の領域を第2図に示す註2)。

各溶解種と溶解全硫黄分の活量比は、炭酸分の場合と同じようにして、*Eh* と *pH* により決定される。

### 3.3 鉄分

水溶液中の溶解鉄分の挙動は M. J. N. Pourbaix (1949) により研究されている。それによれば、鉄分は水溶液中で  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{FeOH}^{2+}$ 、 $\text{FeO}_2\text{H}^-$  および  $\text{FeO}_4^{2-}$  として存在し、それぞれが主要溶解種となる *Eh*-*pH* 領域は、25°C、1気圧において第3図のとおりである。したがって、特に酸化環境およびアルカリ性環境でない限り、鉄分は主として  $\text{Fe}^{2+}$  の形で存在する。



第3図 25°C、1 atm. における溶解鉄分の主要種の *Eh*, *pH* 領域 (M. J. N. Pourbaix, 1949)

## 4. 水溶液と気相の関係

物質、とくに揮発性成分の水溶液には、必ずそれと平衡を保つて、あるフガシティーをもつ気体物質が共存する。したがってその挙動もまた、熱水性鉱物生成にとって重要である。

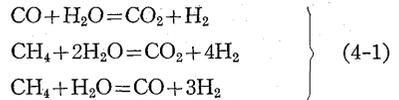
### 4.1 気相の組成

註2) R. M. Garrels と C. R. Naeser (1958) は、これらの溶解種の領域のほかに、固体硫黄が共存する領域を示しているが、ここでは煩雑をさけるため、溶解相についてのみ図示した。

岩漿性ガスの組成に関しては、すでに K. B. Krauskopf (1959) の一般的考察がある。ここでは水と共存するという特定の場合における、気相中の炭素分・硫黄分および水素について考察を進めることにする。

気相の炭素分は、普通  $\text{CO}_2$  および少量の  $\text{CO}$  として存在すると考えられているが、最近、K. B. Krauskopf (1959) は、 $\text{CH}_4$  (methane) としても存在しうるとを理論的に示した。事実、火山ガス中に  $\text{CH}_4$  が検出される例は少なくない (岩崎岩次 1948 等)。

水素および水蒸気と共存する場合におけるこれらの気体炭素分の平衡関係は次の式で示される。



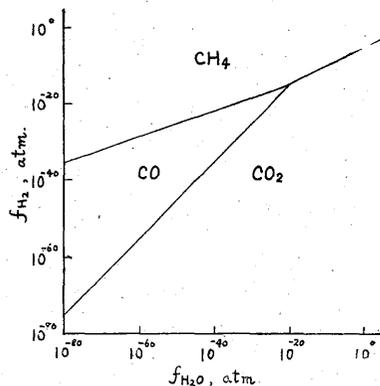
これらの反応の平衡恒数は、自由エネルギーの計算から求められる。これらのそれぞれの反応に含まれる2種類の気体炭素分のフガシティーが等しい場合の条件は、それぞれの平衡恒数と水素および水蒸気のフガシティーの関係として与えられる。例えば  $\text{CO}-\text{CO}_2$  平衡において、平衡恒数を *K*、気体物質のフガシティーを *f* に分子式を添えた記号で表わせば、

$$K = \frac{f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}}{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$f_{\text{CO}}$  と  $f_{\text{CO}_2}$  が等しい場合は、

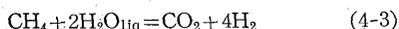
$$f_{\text{H}_2}/f_{\text{H}_2\text{O}} = K \quad (4-2)$$

したがって、 $f_{\text{H}_2}/f_{\text{H}_2\text{O}}$  がこれより大きい環境の下では、 $f_{\text{CO}}$  が  $f_{\text{CO}_2}$  より大きく、逆の場合は  $f_{\text{CO}_2}$  の方が  $f_{\text{CO}}$  より大きくなる。このような関係を用いて、前章で溶解種について求めた主要溶解種の領域と同様な、主要気相種の領域を、 $f_{\text{H}_2}$  と  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  に関して設定することができる。このようにして求めた  $\text{CH}_4 \cdot \text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  の主要気相種領域を第4図に示す。

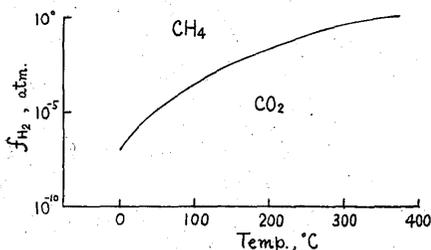


第4図 25°C における気体炭素分の主要種領域

水と共存する系においては、 $f_{H_2O}$  は常温および臨界温度における飽和水蒸気圧の間 ( $10^{-1.6} \sim 10^{2.1}$  気圧) にあるので、第4図から明らかなように、この場合の主要気相種は  $CH_4$  または  $CO_2$  で、 $CO$  は常にごく微量しか存在しない。水と共存する系における  $CH_4$  と  $CO_2$  の平衡関係は、



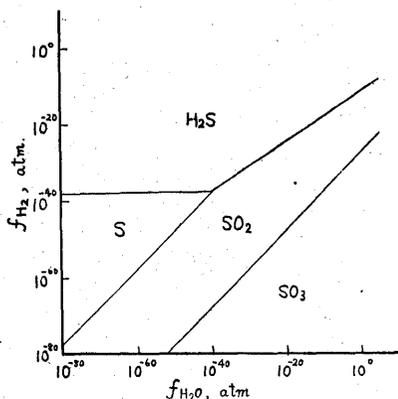
の平衡条件で与えられる。この反応の平衡恒数から、 $f_{CH_4}$  と  $f_{CO_2}$  が等しい場合の  $f_{H_2}$  を種々の温度について求めれば、第5図のようになる。各温度でこれより高



第5図 水と共存する系における気体炭素分の主要種領域

い  $f_{H_2}$  をもつ環境では  $CH_4$  が、低い  $f_{H_2}$  をもつ環境では  $CO_2$  が主要種となる。

気体硫黄分は  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $S$  等として存在する。炭素分に関する第4図と同様にして求めた、硫黄分の主要気相種の  $f_{H_2}-f_{H_2O}$  領域を第6図に示す。この図から

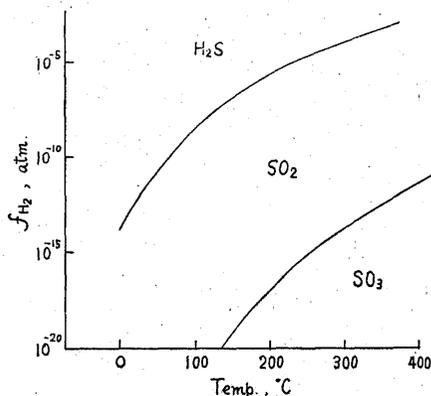


第6図 25°Cにおける気体硫黄分の主要種領域

明らかなように、水と共存する場合の気体硫黄分は、主として  $H_2S$  の形で存在し、非常に  $f_{H_2}$  の小さい酸化性環境においてのみ  $SO_2$  または  $SO_3$  が優勢となる。炭素分に対する第5図と同様にして求めた、水と共存する系における気体硫黄分の温度- $f_{H_2}$  に関する主要気相種領域を第7図に示す。

#### 4.2 気相と溶解相の関係

水素ガスはそれと共存する水溶液中の水素イオンと、



第7図 水と共存する系における気体硫黄分の主要種領域

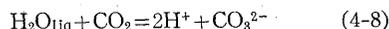
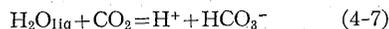


に従って平衡を保つ。この反応の標準酸化電位は温度に関係せず、常に 0 volt であるので、この電極反応の平衡条件は、

$$Eh = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{f_{H_2}} \quad (4-5)$$

で与えられる。ここに  $[H^+]$  は水溶液中の水素イオンの活量、 $f_{H_2}$  は共存する気相中の水素ガスのフュガシティーを表わす。(4-4) および (4-5) の関係を用いて、 $H_2$  を含む反応およびその平衡条件から、 $H_2$  の代りに  $H^+$  が関与する反応およびその平衡条件を容易に求めることができる。

炭酸ガスは水に溶解して炭酸水となるが、この場合の平衡は炭酸分の溶解種により異なる。すなわち、炭酸ガスは水溶液中の炭酸分と、次の式に従って平衡を保つ。



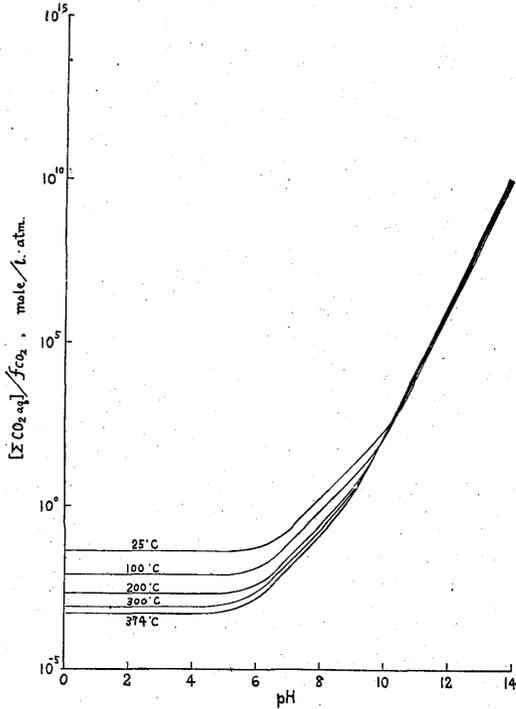
これらの反応の平衡条件は、それぞれ、

$$4.574 \cdot T \log \frac{[H_2CO_3]}{f_{CO_2}} = -\Delta F_1^0 \quad (4-9)$$

$$4.574 \cdot T \log \frac{[H^+][HCO_3^-]}{f_{CO_2}} = -\Delta F_2^0 \quad (4-10)$$

$$4.574 \cdot T \log \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{f_{CO_2}} = -\Delta F_3^0 \quad (4-11)$$

で与えられる。ここに  $f_{CO_2}$  は炭酸ガスのフュガシティー、 $\Delta F_1^0 \cdot \Delta F_2^0 \cdot \Delta F_3^0$  はそれぞれ (4-6), (4-7), (4-8) の反応の標準自由エネルギーを表わす。これらの平衡条件のいずれか1つと (3-6) の関係を用いれば、炭酸ガスのフュガシティーと、それと平衡を保つ水溶液中の溶解炭酸分の全活量との比の pH による変化を求めることができる。それを第8図に示す。この計算は (4-9), (4-10) および (4-11) のいずれを用いても同じ結果を与えるが、(3-6) の計算の煩雑さをさけるため、次のよ



第8図 炭酸ガスのフugaシティーと溶解全炭酸分の活量の比の pH に対する関係

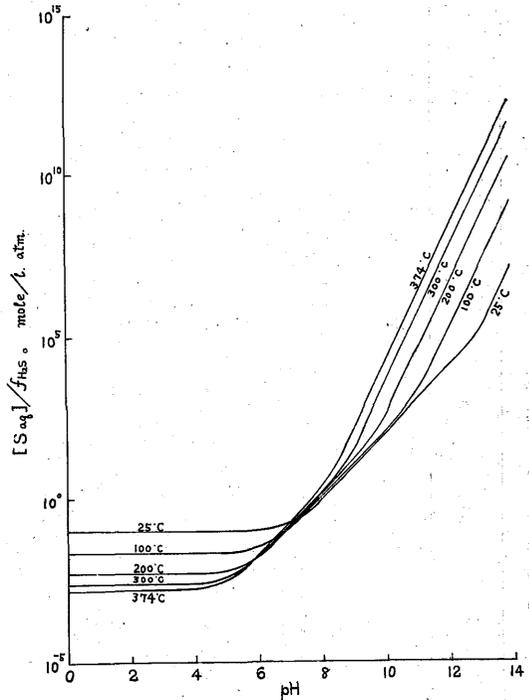
うにするのが便利である。

pH 条件が  $H_2CO_3$  領域内にあり、他の領域との境界に接近していない場合には、溶解炭酸分の全活量は、 $H_2CO_3$  の活量で近似される。したがって、(4-9) の  $[H_2CO_3]$  を  $[\Sigma CO_{2aq}]$  と書きなおすだけで、 $H_2CO_3$  領域における  $[\Sigma CO_{2aq}]/f_{CO_2}$  を知ることができる。 $HCO_3^-$  および  $CO_3^{2-}$  についても同様で、それぞれ pH が  $HCO_3^-$  領域および  $CO_3^{2-}$  領域にある場合の  $[\Sigma CO_{2aq}]/f_{CO_2}$  と pH の関係が求められる。最後にこれらを総合すれば、pH の全域にわたって、pH と  $[\Sigma CO_{2aq}]/f_{CO_2}$  の関係を知ることができる。ただし、領域の境界およびそのごく近傍では、一種類の溶解種の活量のみで、溶解炭酸分の全活量を近似することができないので、その部分についてのみ (3-6) を適用し、両領域間を連結する必要がある。

上記のような扱いは、種々の溶解種を有する溶解物質が反応に関与する場合、ほとんど常に問題となるが、説明の煩雑をさけるため、主要溶解種の活量のみで全活量を近似しうる部分についてのみ記し、それらを連結するに必要な数値計算の記述は省略する。

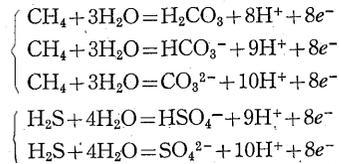
硫化水素ガスについては、それと平衡を保つ水溶液の Eh-pH 環境が  $HSO_4^-$  および  $SO_4^{2-}$  領域にない場合、すなわち溶解硫黄分が主として  $H_2S_{aq}$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$  の形

で存在する場合には、炭酸ガスの場合と同様にして、酸化電位に無関係に、 $[\Sigma S_{aq}]/f_{H_2S}$  と pH との関係を求めることができる。それを第9図に示す。



第9図 硫化水素ガスのフugaシティーと溶解硫黄分の活量の比の pH に対する関係  
 $[\Sigma S_{aq}] = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$

$CH_4$  と溶解炭酸分、 $H_2S_{gas}$  と  $HSO_4^-$  および  $SO_4^{2-}$  等の関係は、下記のような電極反応で示されるので、溶解種の全活量と気体物質のフugaシティーの比は、温度・pH のほか、Eh にも関係する。



### 5. 結晶質鉄化合物と水溶液の平衡

水溶液中における結晶質鉄化合物相互の平衡条件を求めるに先立つて、まず水溶液と各結晶質鉄化合物との平衡条件を考察してみよう。例えば、 $Fe_2O_3$  は水溶液中で、

$$2Fe^{2+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \quad (5-1)$$

に従つて、 $Fe^{2+}$ ,  $H^+$  および  $e^-$  と平衡を保ち、その平衡条件は次式で与えられる。

$$Eh = \frac{\Delta F^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln [H^+]^6 \cdot [Fe^{2+}]^{-2}$$

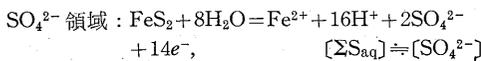
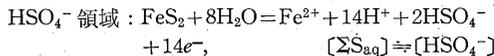
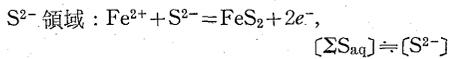
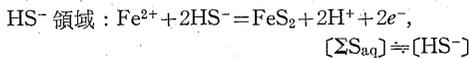
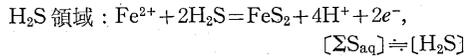
第 2 表 結晶質鉄化合物と水溶液との関係

結晶質鉄化合物	反 応	$\Delta F^0_{298^\circ\text{K}}$ (Kcal)	平 衡 條 件 (25°C, 1 atm.)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 3(\text{H}_2\text{O}) = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-(\text{aq})$	33.6	$Eh = 0.73 - 0.059 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \cdot 3\text{pH}$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4(\text{H}_2\text{O}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-(\text{aq})$	45.3	$Eh = 0.98 - 0.059 \cdot \frac{3}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \cdot 4\text{pH}$
Fe	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-(\text{aq})$	-20.3	$Eh = -0.44 + 0.059 \cdot \frac{1}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$
FeCO <sub>3</sub>	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+(\text{aq})$	8.24	$\log[\text{Fe}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{CO}_3] + 2\text{pH} = 6.04$
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) = \text{FeCO}_3 + \text{H}^+(\text{aq})$	-0.45	$\log[\text{Fe}^{2+}] + \log[\text{HCO}_3^-] + \text{pH} = -0.33$
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) = \text{FeCO}_3$	-14.54	$\log[\text{Fe}^{2+}] + \log[\text{CO}_3^{2-}] = -10.66$
FeS <sub>2</sub>	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{FeS}_2 + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-(\text{aq})$	-6.46	$Eh = -0.14 - 0.059 \cdot \frac{1}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \cdot \log[\text{H}_2\text{S}] - 0.059 \cdot 2\text{pH}$
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HS}^-(\text{aq}) = \text{FeS}_2 + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-(\text{aq})$	-25.56	$Eh = -0.55 - 0.059 \cdot \frac{1}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \cdot \log[\text{HS}^-] - 0.059 \cdot \text{pH}$
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{S}^{2-}(\text{aq}) = \text{FeS}_2 + 2e^-(\text{aq})$	-63.7	$Eh = -1.38 - 0.059 \cdot \frac{1}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \cdot \log[\text{S}^{2-}]$
	$\text{FeS}_2 + 8(\text{H}_2\text{O}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 14e^-(\text{aq})$	113.18	$Eh = 0.35 + 0.059 \cdot \frac{1}{14} \log[\text{Fe}^{2+}] + 0.059 \cdot \frac{1}{7} \log[\text{HSO}_4^-] - 0.059 \cdot \text{pH}$
	$\text{FeS}_2 + 8(\text{H}_2\text{O}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 16\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 14e^-(\text{aq})$	118.38	$Eh = 0.37 + 0.059 \cdot \frac{1}{14} \log[\text{Fe}^{2+}] + 0.059 \cdot \frac{1}{7} \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0.059 \cdot \frac{8}{7} \text{pH}$
FeS	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{FeS} + 2\text{H}^+(\text{aq})$	3.52	$\log[\text{Fe}^{2+}] + \log[\text{H}_2\text{S}] + 2\text{pH} = 2.58$
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq}) = \text{FeS} + \text{H}^+(\text{aq})$	-6.03	$\log[\text{Fe}^{2+}] + \log[\text{HS}^-] + \text{pH} = -4.42$
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) = \text{FeS}$	-25.1	$\log[\text{Fe}^{2+}] + \log[\text{S}^{2-}] = -18.41$
	$\text{FeS} + 4(\text{H}_2\text{O}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 7\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + 8e^-(\text{aq})$	49.84	$Eh = 0.27 + 0.059 \cdot \frac{1}{8} \log[\text{Fe}^{2+}] + 0.059 \cdot \frac{1}{8} \log[\text{HSO}_4^-] - 0.059 \cdot \frac{7}{8} \text{pH}$
	$\text{FeS} + 4(\text{H}_2\text{O}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 8e^-(\text{aq})$	52.44	$Eh = 0.28 + 0.059 \cdot \frac{1}{8} \log[\text{Fe}^{2+}] + 0.059 \cdot \frac{1}{8} \log[\text{SO}_4^{2-}] - 0.059 \cdot \text{pH}$
FeSiO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	$\text{SiO}_2 + (\text{H}_2\text{O}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{FeSiO}_3 + 2\text{H}^+(\text{aq})$	12	$\log[\text{Fe}^{2+}] + 2\text{pH} = 8.8$

( ) は液体, (aq) は水溶液, 括弧のないものは固体を示す。

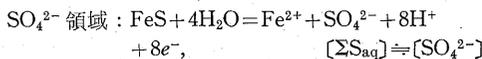
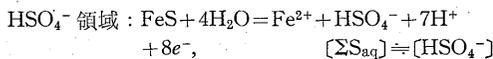
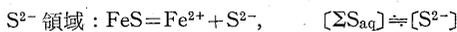
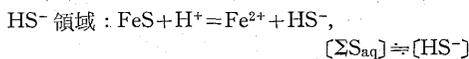
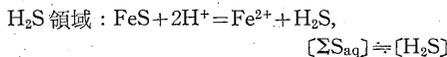
すなわち、ある温度、 $[H^+]$ 、 $[Fe^{2+}]$  の下で、上式で示される  $Eh$  より高い酸化電位を与えるような環境では、右辺の  $Fe_2O_3$  の側が安定であるが、それより低い場合は左辺が安定となり、 $Fe_2O_3$  は溶解して  $[Fe^{2+}]$  が増加する。

硫化物と溶液との平衡には、水溶液中の溶解硫黄分が重要な役割を演ずる。すでに述べたように、溶解硫黄分が反応に関与する場合は、平衡条件を  $H_2S$ 、 $HS^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $HSO_4^-$  および  $SO_4^{2-}$  の各領域ごとに分けて考察するのが便利である。例えば  $FeS_2$  については、



これらのそれぞれの平衡条件を総合して、 $Eh$ - $pH$  全域にわたる  $FeS_2$  と水溶液との平衡条件を、 $Eh$ 、 $pH$ 、 $[Fe^{2+}]$ 、 $[\Sigma S_{aq}]$  (溶解硫黄分の全活量)、および温度について求めることができる。

同様に  $FeS$  と水溶液との平衡条件は



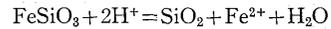
から求められる。ただしこの場合は、 $HSO_4^-$  および  $SO_4^{2-}$  領域以外では、 $e^-$  が関与していないので、平衡条件は  $Eh$  に無関係である。

$FeCO_3$  と水溶液の平衡条件もまた、 $Eh$  に無関係に、 $pH$ 、 $[Fe^{2+}]$ 、 $[\Sigma CO_{2aq}]$  および温度の関係として求めることができる。

$FeSiO_3$  と水溶液の平衡条件は、水溶液中での溶解珪酸分の挙動がきわめて複雑で、まだ充分には明らかでないので、炭酸分や硫黄分と同等の精度で考察を進めることはできない。

無水珪酸の溶解度は、R. K. Iler (1955) や G. Okamoto (1957) らにより、種々の  $pH$  において求められ

ている。無水珪酸と共存する水溶液の溶解珪酸分の活量は、各  $pH$  での溶解度で決定される。この場合、 $FeSiO_3$  が存在する時の平衡条件は、



によつて与えられ、溶解珪酸分の活量には無関係に求めることができる。

以上のようにして求めた結晶質鉄化合物と水溶液との相互関係を示す反応式と、それらの  $25^\circ C$  における平衡条件を総括して、第 2 表に示す。

## 6. 水溶液中における結晶質鉄化合物相互の平衡および安定関係

一般に、水溶液中における 2 種あるいはそれ以上の物質相互の平衡条件は、前章で述べたような、それぞれの物質と水溶液との平衡条件を連立させることにより得られる。

水溶液中における結晶質鉄化合物相互の安定関係の一部は、すでに M. J. N. Pourbaix (1949), N. K. Huber and R. M. Garrels (1953), K. B. Krauskopf (1957), N. K. Huber (1958), R. M. Garrels (1960) らにより研究されている。M. J. N. Pourbaix は  $25^\circ C$ 、1 気圧の下で、鉄および種々の酸化鉄・水酸化鉄相互の  $Eh$ - $pH$  安定領域を理論的に設定した。同様に、N. K. Huber, R. M. Garrels, K. B. Krauskopf らの研究者もまた、化学沈殿性鉱物の生成環境の研究のため、普通の海水およびある種の河水と同等な炭酸分・硫黄分濃度を有する水溶液中における  $Fe_2O_3 \cdot Fe_3O_4 \cdot FeCO_3 \cdot FeS_2$  および  $FeS$  の、 $25^\circ C$ 、1 気圧での  $Eh$ - $pH$  安定領域を求めている。

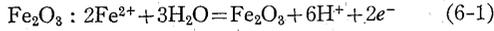
このような諸物質の水溶液中での安定領域は、どの場合も、2 つの物質間の平衡条件を計算し、その条件からはずれた場合に、いずれがより安定であるかを判定することにより求められる。この種の考察は、熱水性鉱物生成の環境・条件に関する研究にも非常に有効である。ただし、熱水作用に関しては、もちろん  $25^\circ C$ 、1 気圧より高い温度・圧力の下で、種々の組成 (溶質の活量または濃度) を有する水溶液中での安定関係が問題となる。

すでに述べたように、水溶液中での反応の平衡条件の圧力変化は、一般に非常に小さく、1,000 気圧程度までは無視しても大きな誤りをおかす危険は少ないが、温度による変化の方は無視することができない。しかし、種類の物質の安定領域相互の相対的關係は、“定性的”には温度によつて変化しない場合が多いので、まず  $25^\circ C$  における諸物質間の安定領域を、水溶液の組成を一般化した場合について求め、その結果とくに重要と考えられ

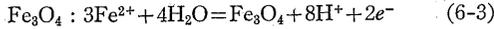
る反応の平衡条件について、その温度変化を考察することにする。

6.1 鉄および酸化鉄相互の安定関係

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> または Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と水溶液との間には、前章で述べたように、次の平衡関係がある。

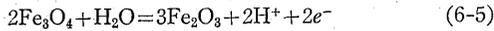


$$25^\circ\text{C} \text{ で } Eh = 0.73 - 0.059 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \times 3\text{pH} \quad (6-2)$$



$$25^\circ\text{C} \text{ で } Eh = 0.98 - 0.059 \times \frac{3}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.059 \times 4\text{pH} \quad (6-4)$$

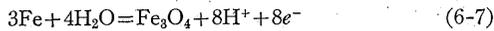
これらの反応および平衡条件から、Fe<sup>2+</sup> および [Fe<sup>2+</sup>] の項を消去すると、



$$25^\circ\text{C} \text{ で } Eh = 0.22 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (6-6)$$

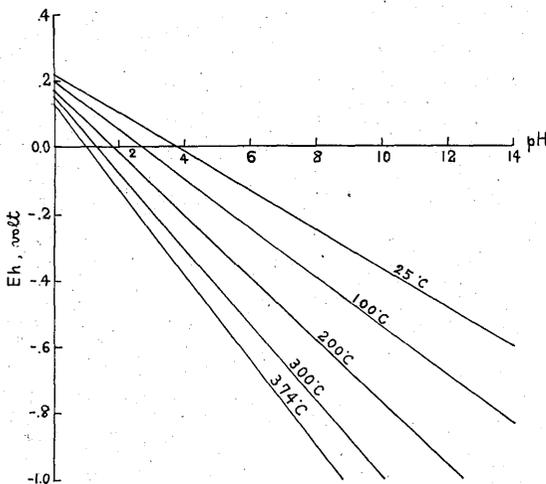
これが水溶液中での Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の平衡 Eh-pH 条件である。

FeO および Fe(OH)<sub>2</sub> は熱水性温度領域で熱力学的に不安定で、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> より還元状態の安定相は Fe である。Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> との平衡 Eh-pH 条件は前と同様にして、

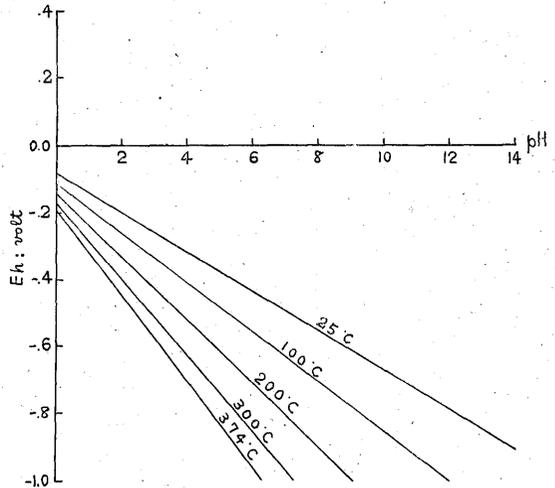


$$25^\circ\text{C} \text{ で } Eh = -0.08 - 0.059 \cdot \text{pH} \quad (6-8)$$

(6-5) および (6-7) の反応の高温における平衡 Eh-pH 条件は、2.3 で述べたようにして求められる。その結果を第10および11図に示す。各温度において、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe の Eh-pH 平衡条件に挟まれた Eh-pH 領域では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe に対して安定で、この部分が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の Eh-pH 安定領域である。それより高酸化電位部は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の安定領域、低酸化電位部は Fe の安定領域である。

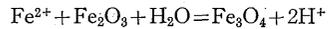


第10図 水溶液中における Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の Eh-pH 平衡条件

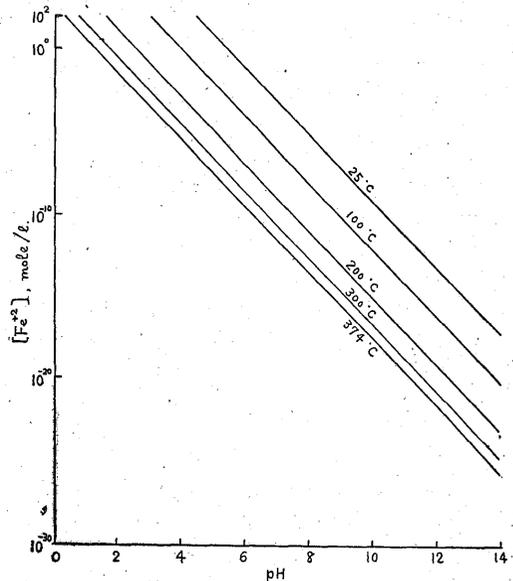


第11図 水溶液中における Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Fe の Eh-pH 平衡条件

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> とが水溶液中で平衡を保つ場合の水溶液の [Fe<sup>2+</sup>] は、(6-1) および (6-3) から e<sup>-</sup> 消去して、



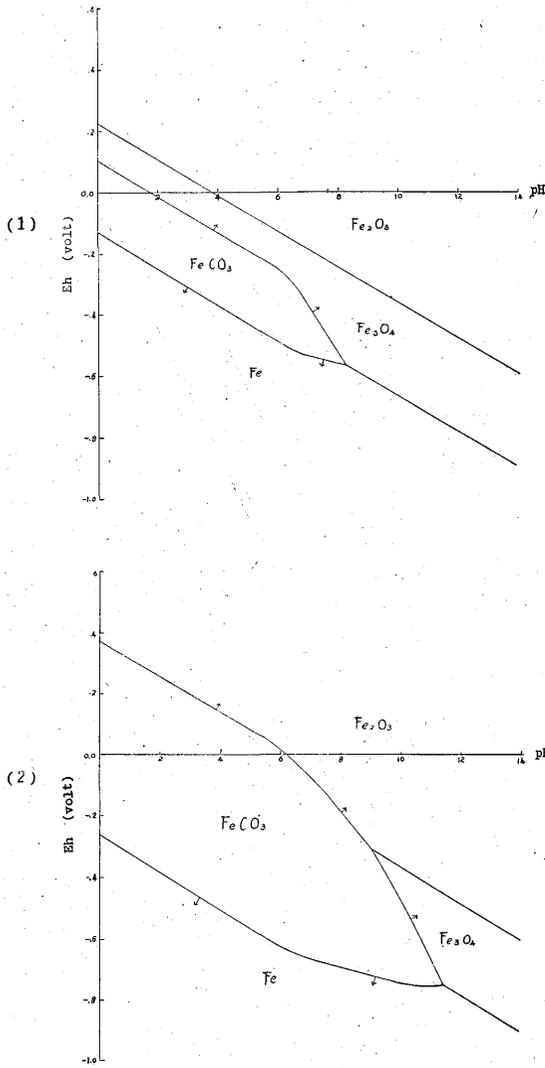
の反応の平衡恒数から、種々の温度において、pH の函数として求められる。これを第12図に示す。



第12図 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と平衡を保つ水溶液中の Fe<sup>2+</sup> の活量と温度および pH の関係

6.2 溶解炭酸分の影響

水溶液中に炭酸分が含まれ、FeCO<sub>3</sub> が生成される場合の、諸物質の Eh-pH 安定領域もまた、前と同様に求めることができる。すなわち FeCO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeCO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および FeCO<sub>3</sub>-Fe のそれぞれについて、各固体物質と水

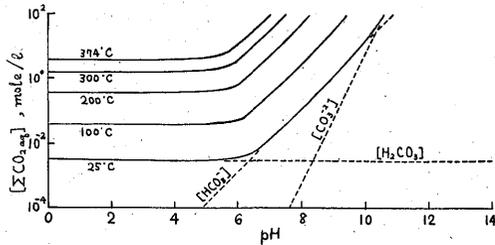


第13図 25°Cにおける $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe$ および $FeCO_3$ の $Eh$ - $pH$ 安定領域

(矢印は $[\Sigma CO_2 aq]$ の増加に伴う境界線の移動方向を示す。)

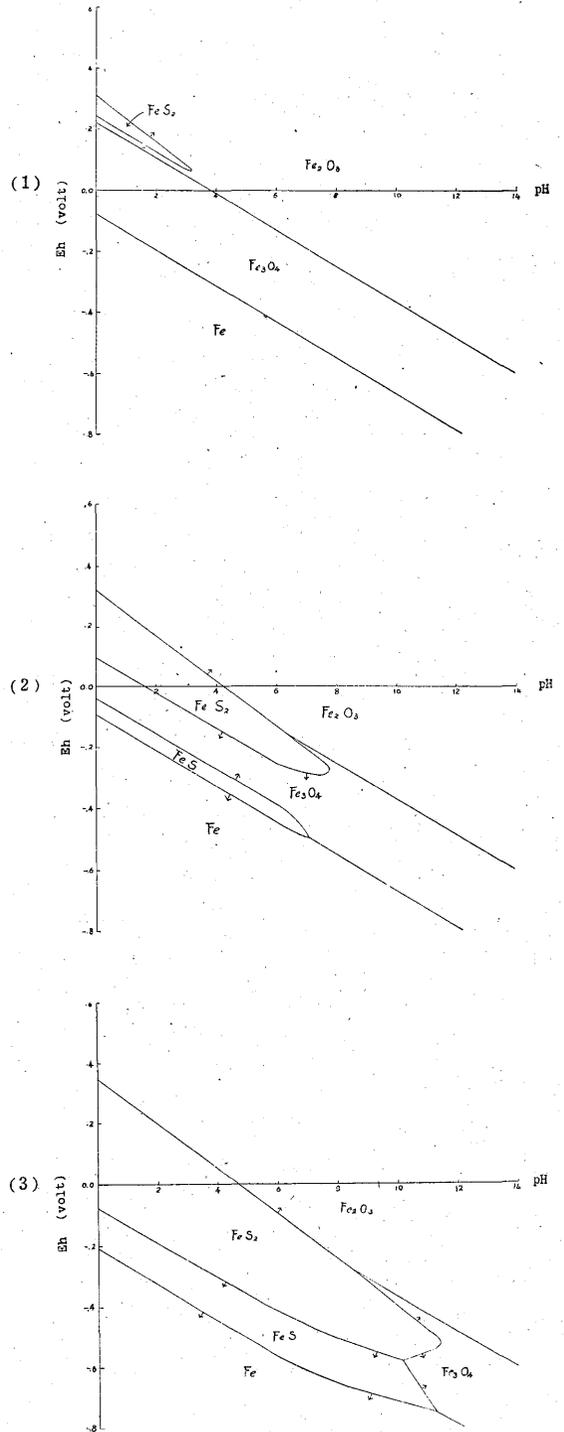
(1)  $[\Sigma CO_2 aq] = 10^{-4.0} \text{ mole/l}$

(2)  $[\Sigma CO_2 aq] = 10^0 \text{ mole/l}$



第14図  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $FeCO_3$ と平衡を保つ水溶液中の溶解全炭酸分の活量と温度、 $pH$ の関係

(点線は25°Cにおける溶解炭酸分の各溶解種の活量と $pH$ との関係を示す。)



第15図 25°Cにおける $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe$ 、 $FeS_2$ および $FeS$ の $Eh$ - $pH$ 安定領域

(矢印は $[\Sigma S aq]$ の増加に伴う境界線の移動方向を示す。)

(1)  $[\Sigma S aq] = 10^{-10.7} \text{ mole/l}$

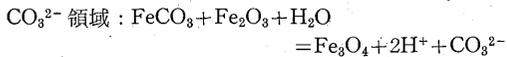
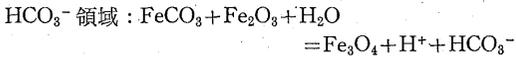
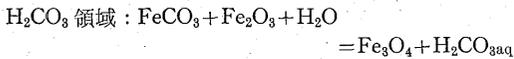
(2)  $[\Sigma S aq] = 10^{-9.0} \text{ mole/l}$

(3)  $[\Sigma S aq] = 10^{-5.0} \text{ mole/l}$

溶液との平衡条件から、溶解炭酸分の各主要種領域ごとに  $[Fe^{2+}]$  を消去することにより、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe$  および  $FeCO_3$  の  $Eh$ - $pH$  安定領域を、種々の温度および  $[ΣCO_{2aq}]$  について設定することができる。25°C におけるそれを第13図に示す。各物質の安定領域の  $[ΣCO_{2aq}]$  による変化を考察することにより、次の諸点が明らかになる。

- (i)  $[ΣCO_{2aq}]$  がある限度 (25°C で  $10^{-6.0}$  mole/l) 以下の時は、 $pH$  が 0 から 14 の範囲内で、 $FeCO_3$  の安定領域は存在しない。
- (ii)  $[ΣCO_{2aq}]$  がある限度 (25°C で  $10^{-2.5}$  mole/l) 以下では、 $FeCO_3$  と  $Fe_2O_3$  の安定領域は相接せず、両者が安定に共存することはない。

$Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  および  $FeCO_3$  が水溶液中で平衡を保つ場合の水溶液の  $[ΣCO_{2aq}]$  は、これらの3物質のそれぞれと水溶液との平衡条件から、 $Eh$  と  $[Fe^{2+}]$  を消去することにより、温度と  $pH$  の函数として求められる。これは次の反応の平衡条件に相当する。



$H_2O$  は液体 (水) を表わす。種々の温度における  $[ΣCO_{2aq}]$  と  $pH$  の関係を第14図に示す。この  $[ΣCO_{2aq}]$  は、各温度において、 $pH$  の減少に伴って減少し、 $H_2CO_3$  領域において最小値に達する。これが (ii) で述べた  $[ΣCO_{2aq}]$  の下限である。

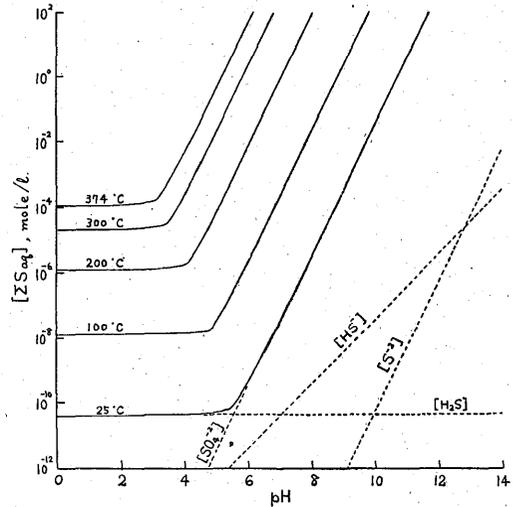
### 6.3 溶解硫黄分の影響

同様に、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe$ 、 $FeS_2$ 、 $FeS$  の  $Eh$ - $pH$  安定領域を、種々の  $[ΣS_{aq}]$  について求めることができる。25°C におけるそれを第15図に示す。諸物質の安定領域と  $[ΣS_{aq}]$  の関係から、

- (i)  $[ΣS_{aq}]$  がある限度 (25°C で  $10^{-11.2}$  mole/l) 以下では、 $pH$  が 0 から 14 までの範囲内で、 $FeS_2$  の安定領域は存在しない。
- (ii)  $[ΣS_{aq}]$  がある限度 (25°C で  $10^{-9.4}$  mole/l) 以下では、 $pH$  が 0 から 14 までの範囲内で、 $FeS$  の安定領域は存在しない。
- (iii)  $[ΣS_{aq}]$  がある限度 (25°C で  $10^{-10.5}$  mole/l) 以下では、 $Fe_3O_4$  と  $FeS_2$  の安定領域は相接せず、両者が安定に共存することはない。
- (iv)  $[ΣS_{aq}]$  がある限度 (25°C で  $10^{-8.2}$  mole/l) 以下では、 $FeS_2$  と  $FeS$  の安定領域は相接せず、両者が安定に共存することはない。

(v)  $Fe_2O_3$  と  $FeS$  はいかなる  $[ΣS_{aq}]$  の下でも、平衡を保つて安定に共存することはない。

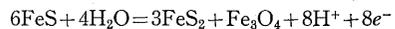
炭酸分の場合と同様に、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$  および  $FeS_2$  が平衡を保つ場合の水溶液の  $[ΣS_{aq}]$  は、これらのそれぞれと水溶液との平衡条件から、温度および  $pH$  の函数として求められる (第16図)。この場合、 $Fe_2O_3$  と  $Fe_3O_4$



第16図  $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $FeS_2$  と平衡を保つ水溶液中の溶解全硫黄分の活量と温度  $pH$  の関係 (点線は 25°C における溶解硫黄分の各溶解種の活量と  $pH$  との関係を示す。)

の平衡  $Eh$ - $pH$  条件が第2および10図から明らかのように、酸性では  $H_2S$  領域、中性およびアルカリ性では  $SO_4^{2-}$  領域にあるので、 $FeS_2$  と水溶液の平衡条件は、 $H_2S$  および  $SO_4^{2-}$  領域のものを用いる必要がある。第16図の  $[ΣS_{aq}]$  は  $pH$  の減少に伴って減少し、 $H_2S$  領域で最小値に達する。これが (iii) で述べた  $[ΣS_{aq}]$  の下限である。

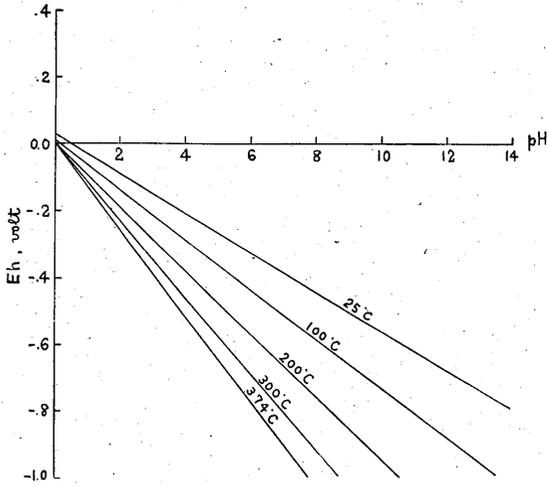
$Fe_3O_4$ 、 $FeS_2$  および  $FeS$  の平衡  $Eh$ - $pH$  条件もまた、それぞれと水溶液との平衡条件から得られるが、この場合は、



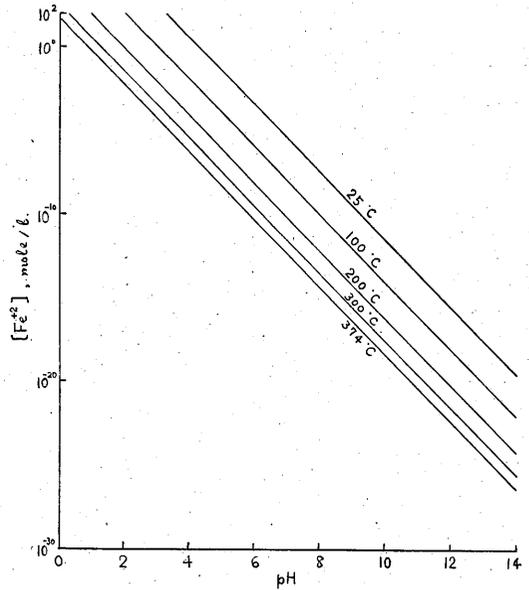
の反応に基づくため、平衡  $Eh$ - $pH$  条件は  $[ΣS_{aq}]$  に無関係に求められる。これを第17図に示す。

$Fe_3O_4$ 、 $FeS_2$  および  $FeS$  が平衡を保つ時の水溶液の  $[ΣS_{aq}]$  や  $[Fe^{2+}]$  もまた、温度および  $pH$  の函数として求められる。これらを第18および19図に示す。第18図の  $[ΣS_{aq}]$  は  $pH$  の減少に伴って減少し、 $H_2S$  領域での最小値に達する。これが (iv) で述べた  $[ΣS_{aq}]$  の下限である。

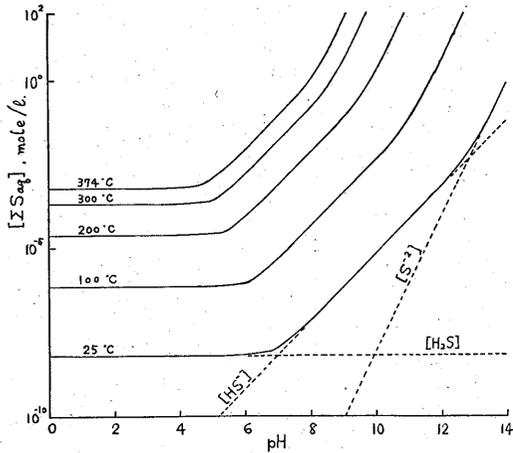
$Fe_3O_4$ 、 $FeS_2$ 、 $FeS$  および  $FeCO_3$  が平衡を保つ時の水溶液の  $[ΣCO_{2aq}]$  もまた同様に、温度および  $pH$  の



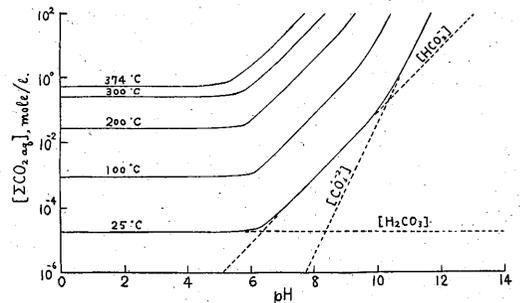
第17図 水溶液中における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  の  $Eh$ - $pH$  平衡条件



第19図  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  と平衡を保つ水溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の活量と温度、 $pH$  の関係



第18図  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  と平衡を保つ水溶液中の溶解全硫黄分の活量と温度、 $pH$  の関係  
(点線は  $25^\circ\text{C}$  における溶解硫黄分の各溶解種の活量と  $pH$  の関係を示す。)

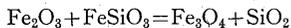


第20図  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeCO}_3$  と平衡を保つ水溶液中の溶解全炭酸分の活量と温度、 $pH$  の関係  
(点線は  $25^\circ\text{C}$  における溶解炭酸分の各溶解種の活量と  $pH$  の関係を示す。)

函数として求められる。これを第20図に示す。

#### 6.4 珪酸分の影響

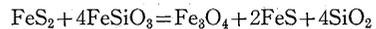
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeSiO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  が平衡を保つための条件は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{FeSiO}_3$ - $\text{SiO}_2$  のそれぞれと、水溶液との平衡条件から求められる。それは、



の反応の平衡条件に相当するが、これには固体物質のみが関与しているため、平衡条件は温度にのみ関係し、反応の自由エネルギーが0になる温度でのみ平衡が保たれる。しかし、 $\text{FeSiO}_3$  の熱力学的データがあまり正確でなく、また恒圧分子熱と温度との関係が未知であるため、上記の反応の平衡温度を正確に算出することができない。ただし、 $25^\circ\text{C}$  における反応の自由エネルギーが非常

に0に近い値をもつところから、この反応は  $25^\circ\text{C}$  付近の低温度で平衡を保つことが推定される。

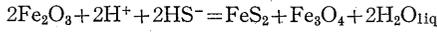
同様に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeSiO}_3$ , および  $\text{SiO}_2$  が平衡を保つ条件は、



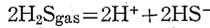
の平衡条件で与えられ、温度にのみ関係する。この反応の自由エネルギーと温度との関係もまた定量的には明らかでないが、 $25^\circ\text{C}$  での反応の自由エネルギーがかなり大きいこと、および(2-14)の関係から、この反応は水の臨界温度以上の高温度でのみ平衡を保ち、熱水性温度領域では左辺が安定で、 $\text{SiO}_2$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  および  $\text{FeSiO}_3$  と平衡を保つて共存することはできないと推定される。

6.5 気相の影響

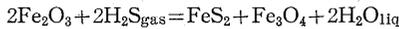
これまでに述べてきた結晶質物質と水溶液との反応およびその平衡条件と、第4章で述べた気相—溶解相の関係から、水溶液中で結晶質物質が平衡を保つて存在する時に、それらの系と、共存気相との間の平衡条件を求めることができる。例えば、 $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$  と水溶液中の  $HS^-$  イオンとの間の関係



と、水溶液中の  $HS^-$  イオンと気相の  $H_2S$  ガスとの関係

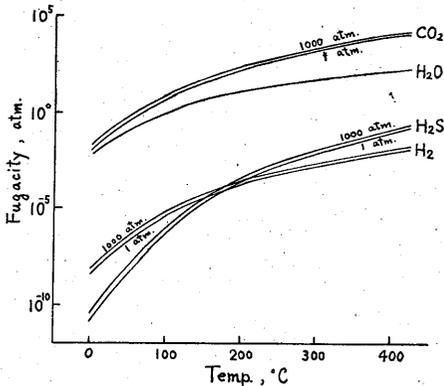


から、水溶液中の  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$  と平衡を保つ気相中の  $H_2S$  のフュガシティーは、上記の両式を加えた

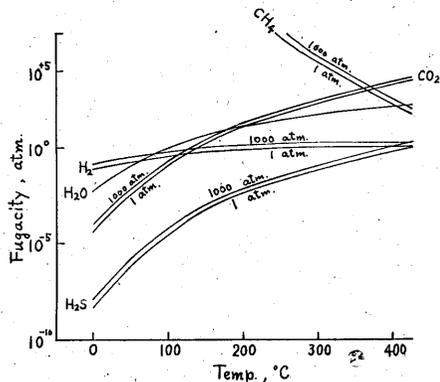


の反応の平衡恒数から求めることができる註3)。

水溶液中で  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$ ,  $FeCO_3$  が平衡を保つ時に、共存する気相中の  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$  が示すフュガシティーと温度との関係を第21図に示す。この図に



第21図  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$ ,  $FeCO_3$  水溶液系における共存ガスのフュガシティーと温度の関係



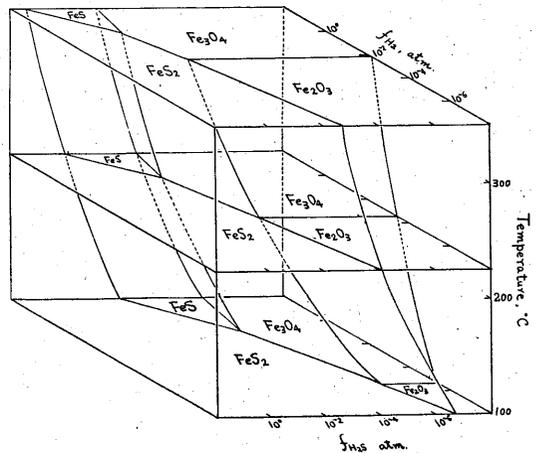
第22図  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$ ,  $FeS$ ,  $FeCO_3$  水溶液系における共存ガスのフュガシティーと温度の関係

註3) ただし、反応の自由エネルギーの計算は、2.3 で述べたように、この順とは逆に行なう。

は水蒸気の蒸気圧と温度との関係も併記した。これらの温度—フュガシティー (圧力) 曲線は、固体および液体物質にかゝる圧力が1気圧と1,000気圧の場合について示してあるが、この程度の圧力変化ではほとんど影響がない。 $H_2$  ガスの温度—フュガシティー曲線および第5, 7図の関係から、この系においては、気体炭素分は  $CO_2$ 、気体硫黄分は  $H_2S$  が主要種で、 $CH_4$  や  $SO_2$ ,  $SO_3$  はきわめて少ない。第21図に示した4種の気体物質のうち、 $CO_2$  のフュガシティーが最も大きく、水蒸気のそれがこれに次ぐ。 $CO_2$  のフュガシティーは高温度において著しく大きくなり、例えば  $300^\circ C$  では、2,000気圧を超える。

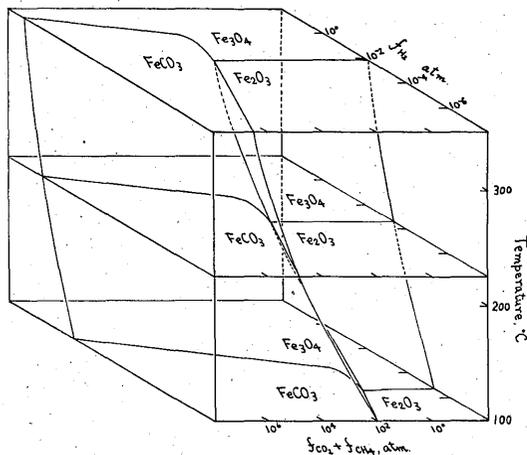
同様に、 $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$ ,  $FeS$ ,  $FeCO_3$  が水溶液中で平衡を保つ時に、共存する気相中の  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  および  $H_2O$  が示すフュガシティーと温度との関係を第22図に示す。 $H_2$  ガスの温度—フュガシティー曲線と第5図の関係から、主要気体炭素分に主として  $CH_4$  で、水の臨界温度付近の高温度においてのみ、 $CO_2$  が優勢となる。一方、第7図から、気体硫黄分は常に  $H_2S$  が主要種である。第22図に示した5種の気体物質のうち、約  $3.5 \times 100^\circ C$  以下では  $CH_4$ 、それ以上の温度では  $CO_2$  のフュガシティーが最も大きい。 $CH_4$  と  $CO_2$  のフュガシティーの和は、 $3.5 \times 100^\circ C$  付近で最小値の約2,000気圧に達し、この温度以外では常にそれより大きい。とくに  $3.5 \times 100^\circ C$  以下では、 $CH_4$  のフュガシティーは極端に大きくなり、例えば  $3 \times 100^\circ C$  においてすら、約30,000気圧の  $CH_4$  が平衡のために必要となる。したがって、この系の平衡は、事実上、 $3.2 \times 100 \sim 3.74 \times 100^\circ C$  でのみ達せられると考えざるを得ない。

温度、 $H_2$  のフュガシティーおよび  $H_2S$  のフュガシテ



第23図 熱水性環境における温度  $f_{H_2}$ ,  $f_{H_2S}$  に関する  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$ ,  $FeS$  の安定領域

イ-に関する,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeS_2$  および  $FeS$  の安定領域を第23図に示す。また, 温度,  $H_2$  のフュガシティーおよび全気体炭素分のフュガシティー ( $f_{CH_4} + f_{CO_2}$ ) に関する,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  および  $FeCO_3$  の安定領域を第24図に示す。



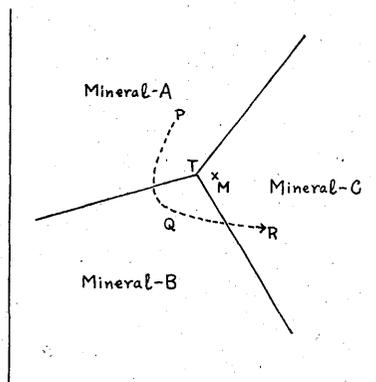
第24図 熱水性環境における温度  $f_{H_2}$ ,  $f_{CO_2} + f_{CH_4}$  に関する  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeCO_3$  の安定領域

## 7. 鉱物の共生関係への適用

### 7.1 共生関係と平衡条件

一般に, 一連の鉱化作用の過程は, 生成産物である鉱物の組み合わせとその産状を基にして, 幾つかの時期 (stage) に細分することができる。ある時期に生成された鉱物は, 同時期の他の鉱物に対して, 他の時期の鉱物に対するよりも, 時間的・空間的にはもちろん, 生成過程・生成環境の点でも, より密接な関係をもっているのは当然である。たゞし, いかに密接な関係をもっているとはいっても, ある時期の鉱物の共生集合体において, それを構成する各鉱物が, すべて互いに平衡を保ちながら, 全く同時に生成したものは考え難い。このような共生集合体は, その時期内に起こった物理および化学的な環境変化に応じて, 平衡条件からの偏倚を補う過程で形成されると考える方が妥当なようである。

しかし, 時期の時間範囲が短かく, 鉱物間の共生関係が非常に密接であれば, その時期内で起こった条件変化は小さいものと見込まれ, かつ時期内の環境の平均値は, 共生している鉱物の全種またはその主要部が平衡を保つて共存する条件で近似されるであろう。例えば第25図のような鉱物 A・B・C の平衡図において, 実際の生成環境が P-Q-R に沿って変化したとしよう。出発点 P は鉱物 A の安定領域にあるので, もちろん始めのうちは A が生成される。次いで環境が鉱物 B の安定領域に入る



第25図 鉱物の模式平衡図

と, A は不安定になつて B への変化が起こるはずである。しかし, 環境変化の速度が, A から B への反応速度より大きい時は, A から B への変化は必ずしも完全には行なわれず, A は不安定相として B とともに残留することができる。さらに環境が鉱物 C の安定領域に入つて, C が安定に生成され始めても, A および B が不安定ながら残つていて, 最終的には A・B および C からなる共生集合体が形成される。鉱物間の化学変化や, 鉱物の溶解は, 一般に反応速度が遅い場合が多く, とくに低温・低圧の場合は著しいので, このような考察が可能である。しかし, 溶液からの固体鉱物の沈殿は, 一般に環境変化に比較的鋭敏で, 溶液の大きな過飽和度を必要とせず, したがつて, 事実上平衡を保ちながら行なわれるものと考えられる。この場合は, P-Q-R に沿つて環境が変化すると, まず A が沈殿し, 次いでほとんど A が変化することなく B が沈殿し始め, 最後に A・B がほとんどそのまま C が沈殿するようになる。このように, 環境変化に伴つて逐次的沈殿が行なわれて, 共生集合体が形成される。いずれにしても, 一つの時期内で, 鉱物 A・B および C が繰り返し生成されて, 密接な共生関係が生ずるためには, 環境変化 (PQR) は, 鉱物 A・B および C の三重点 T の付近で行なわれ, 環境条件の平均値 M は T の近傍にあることが推察される。

以上のように, 共生集合体の生成環境は, 一般的にいって時間とともに変化するので, 時間を考慮することなく環境を云々することは, あまり意味がなく, ある時間範囲 (時期) 内での平均値が実質的な意味をもつ。そしてこの場合, 熱力学的に求めた鉱物間の平衡条件が, それを近似的に示すことになる。

熱水性鉱物の生成環境には, おのづから限度がある。例えば, 熱水性の環境は溶液相の共存が重要な意義を有するため, 温度は常温以上で, 水の臨界温度 (374°C) までの範囲内にある。また, 東北日本内帯の熱水性鉱床

は、生成時において地表から数 km の深さの範囲内にあり、したがって気相の分圧は  $10^3$  気圧前後以下にあるものと考えられる。

7.2 膠状沈殿

いままでに取り扱った水溶液は真溶液であつて、コロイド溶液の場合は別の考慮が必要である。多くの研究者が指摘しているように、天然に膠状沈殿が起こる可能性はかなり大きい。日本の熱水性鉱石にも、膠状沈殿を暗示するコロホルム組織を示す場合が少なくない。膠状沈殿物は老化により結晶質となるが、老化の過程は共生集合体生成の全過程に比較して、短時間の間に起こつた可能性が強く、また熱力学的にいつて、膠質の場合と結晶質の場合の生成自由エネルギーの差は、一般に、あまり大きくないので、膠状沈殿の生成環境も真溶液から結晶質物質が沈殿する時の環境も、一般に、大差はないものと考えられる。

7.3 共生集合体の生成環境

これまで述べてきたような、熱水性環境における鉱物生成の熱力学の基礎の上に立つて、実際にみられる熱水性鉱物共生集合体の 2, 3 の例について、その生成環境を考察してみよう。

磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石共生集合体

産状： 秋田県立又および明又鉱山には、磁鉄鉱・菱鉄鉱を主とし、黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・緑泥石を伴う黒色、緻密な鉱石を産出する。この種の鉱石は黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱を主とする卑金属の硫化鉱石と密接に伴い、鉱石の主要部を構成している。硫化鉱石中の黄銅鉱は、閃亜鉛鉱の星状溶離体やキューバ鉱・バレリー鉱の葉片状溶離体を含み、非常に高温度の生成物と考えられている (竹内常彦・荻木浅彦1957-a, 竹内常彦・荻木浅彦1957-b, 竹内常彦・島敏史・荻木浅彦1960)。

この共生集合体を構成する黄鉄鉱や緑泥石には明瞭な膠状組織をもつものがあり、したがって、高温生成とはいつても、熱水性温度領域内で生成されたものと考えられる。また、非常に緻密であるので、著しく高圧の環境で形成されたことが推測される場合もある (竹内常彦・島敏史・荻木浅彦 1960)。

この共生集合体には、赤鉄鉱と石英が全く含まれていないのも、1つの特徴である。

生成温度：  $Fe_3O_4 \cdot FeS_2 \cdot FeS$  および  $FeCO_3$  の平衡条件の1つとして、共存する気相中の全炭素分のフュガシティー ( $f_{CO_2} + f_{CH_4}$ ) と温度の関係 (第22図) からこの平衡は事実上  $3.5 \times 100^\circ C$  付近 ( $3.2 \times 100 \sim 3.74 \times$

$100^\circ C$ ) でのみ達しられることは、前にも述べたとおりである。したがって、この共生集合体の生成温度の平均値は、 $3.5 \times 100^\circ C$  付近にあると考えられる。このような温度は熱水性領域の中では非常に高い部類に属し、いわゆる“高熱水性”の温度領域に入るが、このことは鉱石の組織から推定されたことと良く一致する。

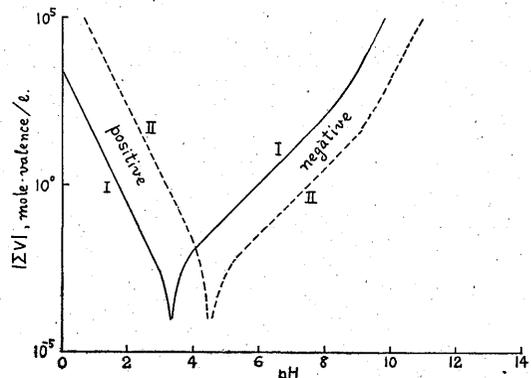
$3.5 \times 100^\circ C$  付近以外の温度では、極端に高い気体炭素分のフュガシティーを必要とするが、最低圧力を与える  $3.5 \times 100^\circ C$  付近においてすら、それは  $10^{3.0}$  気圧を超える。このような高圧力は鉱石の緻密さから想像されるところと良く一致する。

共存気相： 磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱の共生集合体の生成時における共存気相中の  $H_2$  および  $H_2S$  のフュガシティーは、第23図から  $3.5 \times 100^\circ C$  において、それぞれ  $10^{0.1}$  および  $10^{-0.5}$  気圧で近似される。これらの鉱物のほかに、菱鉄鉱がさらに共存するためには、前にも述べたように、 $3.5 \times 100^\circ C$  において、全炭素分のフュガシティーが、2,000 気圧に達することを要する。

共存水溶液： この種の共生集合体が生成する時の水溶液中の各種溶質の活量の近似的平均値は、第18, 19および20図から、種々の温度およびpHについて知ることができる。一般に、各種イオンの電荷と濃度 (活量で近似しう) の積の総計は、水溶液全体として無電荷の状態にあるべきであるので、0にならねばならない。ここに、

$$\Sigma V = [H^+] + 2[Fe^{2+}] - [OH^-] - [HS^-] - 2[S^{2-}] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}]$$

とし、 $Fe_3O_4 \cdot FeS_2 \cdot FeS$  および  $FeCO_3$  が  $3.5 \times 100^\circ C$  で平衡を保つ時の  $\Sigma V$  の絶対値と pH の関係を第26図に示す。 $\Sigma V$  の絶対値は存在するイオンの全種類にわたる総計ではないので、必ずしも0にはならない。0からの偏倚は、 $\Sigma V$  の計算に関与していないハロゲンイオン



第26図  $\Sigma V$  の絶対値と pH の関係  
 I :  $Fe_3O_4 - FeS_2 - FeS - FeCO_3$  系 ( $3.5 \times 100^\circ C$ )  
 II :  $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeS_2 - FeCO_3$  系 ( $1 \times 100^\circ C$ )

や金属イオン等で補われる。すなわち、これらのイオンの電荷と濃度の積の合計は  $-\Sigma V$  となる。しかし温泉水や液体包有物に関する知識から、鉱石成分はともかく、ハロゲンやアルカリ金属のイオンの濃度も、一般に小さく (P. B. Barton, Jr. 1959), したがって  $\Sigma V$  の絶対値は  $10^{-2}$  mole valence/l 以下の小さい値をとると考えるのが妥当である。 $\Sigma V$  の絶対値が  $10^{-2}$  mole valence/l 以下の場合、 $3.5 \times 100^\circ\text{C}$  における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  および  $\text{FeCO}_3$  の平衡は、したがって、pH が 2.5~4.0 の範囲内で達し得られる。また、 $\Sigma V$  の絶対値が非常に小さい場合は、3.5 付近の限られた pH でのみ、平衡が可能である。したがってこの共生集合体の生成 pH 環境は、3.5 を中心とする狭い範囲内にあると考えられる。

この共生集合体が生成する時の酸化電位は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeS}_2 \cdot \text{FeS}$  の平衡  $Eh$ -pH 条件から求められる (第 17 図)。 $3.5 \times 100^\circ\text{C}$  において前記の pH 範囲に対応する酸化電位は、-0.45 volt を中心として、-0.3~-0.5 volt の範囲内にある。

その他：熱水性の環境下では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{FeS}$  とが平衡を保つて共生し得ないことは、前にも述べたとおりであるが、これは、この共生集合体に赤鉄鉱が見られない事実と良く一致する。また、6.4 で述べたように、熱水性温度領域内で、 $\text{SiO}_2$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  および  $\text{FeSiO}_3$  と平衡を保ち得ないことは、石英が認められない事実と良く一致する。

石英・赤鉄鉱・磁鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石共生集合体

産状：卑金属硫化物の主要鉱化期のあとで、多量の石英とともに、赤鉄鉱・磁鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石が産出する例は、必ずしも少なくない (秋田県立又鉱山・山形県大泉鉱山等)。黄銅鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱等の有用金

属鉱物は、一般にごく少なく、また磁硫鉄鉱が発見された例もない。この共生集合体を構成する鉄鉱物は一般に細粒で、とくに黄鉄鉱や赤鉄鉱は非常に微細な結晶の集合となつて、コロフォーム組織を示し、かなり低温で生成したことが推定される場合がある。赤鉄鉱や磁鉄鉱は針状の針鉄鉱初生結晶から変化して生じたと推定される場合が多く、まれには未変化の針鉄鉱針状結晶が残留している。

生成温度： $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeSiO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の平衡は、6.4 で記したように、常温付近の比較的低温度で達し得ると推定される。また、第 21 図から、水溶液中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCO}_3$  と平衡を保つ気相中の  $\text{CO}_2$  のフュガシティーが、高温では非常に高くなり、天然における熱水性鉱物生成の深さに対応する圧力 (岩石圧) を考慮すれば、約  $2.5 \times 100^\circ\text{C}$  以下でのみ平衡に達するものと考えられる。

$\text{FeSiO}_3$  の熱力学的測定値の不正確さや、 $\text{FeSiO}_3$  による緑泥石のラフな近似にもかかわらず、この共生集合体の生成温度が、常温以上で  $2.5 \times 100^\circ\text{C}$  以下の範囲内にあると推定することは、産状が示すところと決して矛盾するものではない。したがってここでは、この温度範囲のほぼ中央にある  $1 \times 100^\circ\text{C}$  を、この共生集合体の平均生成温度とみなすことにする。

共存気相：この共生集合体が生成する時に共存する気相中の硫黄分および炭素分は、 $\text{H}_2\text{S}$  および  $\text{CO}_2$  を主要種とし、これらのフュガシティーが  $1 \times 100^\circ\text{C}$  において、それぞれ  $10^{-5.5}$  および  $10^1$  気圧で近似されることは、第 21 図から推定されることである。この場合、 $\text{H}_2$  のフュガシティーは  $10^{-5.5}$  気圧になる。

共存水溶液：前の場合と同様に、 $|\Sigma V|$  による判定

第 3 表 生成環境の近似的平均値

	I	II
温 度	$1 \times 100^\circ\text{C}$	$3.5 \times 100^\circ\text{C}$
$f_{\text{H}_2}$	$10^{-5.5}$ atm	$10^0$ atm
$f_{\Sigma\text{C}}$ (主要種)	$10^1$ atm ( $\text{CO}_2$ )	$10^{8.2}$ atm ( $\text{CO}_2, \text{CH}_4$ )
$f_{\Sigma\text{S}}$ (主要種)	$10^{-6}$ atm ( $\text{H}_2\text{S}$ )	$10^{-0.3}$ atm ( $\text{H}_2\text{S}$ )
pH	4.5	3.5
$Eh$	-0.15 volt	-0.45 volt
$[\Sigma\text{CO}_{2\text{aq}}]$ (主要種)	$10^{-1.5}$ mole/l ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )	$10^{-0.3}$ mole/l ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )
$[\Sigma\text{S}_{\text{aq}}]$ (主要種)	$10^{-8}$ mole/l ( $\text{H}_2\text{S}$ )	$10^{-3.5}$ mole/l ( $\text{H}_2\text{S}$ )
$[\text{Fe}^{+2}]$	$10^{-3}$ mole/l	$10^{-3}$ mole/l

I：赤鉄鉱・磁鉄鉱・黄鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石・石英-共生集合体

II：磁鉄鉱・黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・菱鉄鉱・緑泥石-共生集合体

(第26図)に基づき、この共生集合体は、 $1 \times 100^\circ\text{C}$ において、4.5を中心とする4.0~5.5のpH範囲内で生成されたものと推定される。このpH環境における水溶液中の各種溶質の活量および酸化電位は、第12, 14, 16および10図で与えられる。

その他：熱水性環境下では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{FeS}$ とが平衡を保つて共存し得ないことは、すでに述べたとおりであるが、これはこの共生集合体に磁鉄鉱が存在しない事実と良く一致している。

最後に、上記の2種類の共生集合体の生成環境に対する推定値を括めて、第3表に示す。これらの推定値の大部分は、いままで熱水性環境全般に対して漠然と考えられてきた値と比較して、大きく矛盾するものではない。

これらの共生集合体の生成環境相互の比較考察は、熱水性鉱化作用の主要部を構成する硫化鉱物主要鉱化作用の環境の推定とともに、別の機会に報告する予定で、ここでは、熱力学を用いた生成環境の推定の実例として記すに止める。しかし、熱水性の磁鉄鉱の生成温度に、非常に高温の場合と低温の場合があること、高温の場合は、共存気相中に $\text{CH}_4$ が含まれること、取り扱った2種類の共生集合体のいずれにおいても、気体炭素分のフュガシティーが、水蒸気を含む他の気体物質のそれに較べてはるかに大きく、生成圧力の主因となることは、興味ある問題である。  
(昭和35年7月稿)

### 文 献

- 1) Barton, P. B. Jr. : Some limitations on the possible composition of the ore-forming fluid, *Econ. Geol.*, Vol. 52, p. 333~353, 1957
- 2) Barton, P. B. Jr. : The chemical environment of ore deposition and the problems of low temperature ore transport, *Researches in Geochemistry*, John Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1959
- 3) Czamanske, G. K. : Sulfide solubility in aqueous solutions, *Econ. Geol.*, Vol. 54, p. 57~63, 1959
- 4) 藤原哲夫・斎藤昌之 : 豊羽鉱山における赤鉄鉱・磁鉄鉱の産状について, *岩石鉱物鉱床学会誌*, Vol. 42, p. 15~22, 1958
- 5) Holland, H. D. : Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits, I. Stability relations among the oxides, sulfides, sulfates and carbonates of ore and gangue minerals, *Econ. Geol.*, Vol. 57, p. 184~233, 1959
- 6) Huber, N. K. : The environmental control of sedimentary iron minerals, *Econ. Geol.*, Vol. 53, p. 123~140, 1958
- 7) Huber, N. K. & Garrels, R. M. : Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation, *Econ. Geol.*, Vol. 48, p. 337~357, 1953
- 8) Iler, R. K. : The colloid chemistry of silica and silicates, *Cornell Univ. Press*, Ithaca, N. Y., 1955
- 9) 石橋正夫 : 豊羽鉱山産の磁鉄鉱について (講演要旨), *鉱山地質*, Vol. 7, p. 290, 1957
- 10) 岩崎岩次 : 火山の化学, *化学集書* 7, 河出書房, 1948
- 11) Garrels, R. M. : Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits, *Geoch. Cosmoch. Acta*, Vol. 5, p. 153~168, 1954
- 12) Garrels, R. M. : Mineral equilibria at low temperature and pressure, *Harper's Geoscience Series*, N. Y., 1960
- 13) Garrels, R. M. & Naers, C. R. : Equilibrium distribution of dissolved sulphur species in water at  $25^\circ\text{C}$  and 1 atm total pressure, *Geoch. Cosmoch. Acta*, Vol. 15, p. 113~130, 1958
- 14) Kelley, K. K. : Contributions to the data on theoretical metallurgy, X. High temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for inorganic compounds, *Bulletin No. 476*, Bureau of Mines, U. S. A., 1949
- 15) Krauskopf, K. B. : Separation of manganese from iron in sedimentary processes, *Geoch. Cosmoch. Acta*, Vol. 12, p. 61~84, 1957
- 16) Krauskopf, K. B. : The use of equilibrium calculations in finding the composition of a magmatic gas phase, *Researches in Geochemistry*, John Wiley and Sons, Inc., p. 260~278, 1959
- 17) Kury, J. W., Zeilen, A. J. & Latimer, W. L. : Heats of formation and entropies of  $\text{HS}^-$  and  $\text{S}^{2-}$  potential of sulfide-sulfur couple, U. S. Atomic Energy Comm., Tech. Inform. Service, Oak Ridge, Tenn., UC RL-2108, *Chem. Abstracts*, Vol. 48, No. 1, p. 35, 1954
- 18) Latimer, W. M. : The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, *Prentice-Hall, Inc.*, N. J., 2nd ed., 1952
- 19) 中村 威 : 足尾鉱山産緑泥石について, *鉱物学雑誌*, Vol. 4, p. 383~397, 1960
- 20) National Research Council : International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, 1st ed., Mc-

- Graw Hill Book Co., Inc., N. Y., 1929
- 21) 日本化学会編：化学便覧，丸善，1952
  - 22) Okamoto, G., Okura, T. & Goto, K.: Properties of silica in water, Geoch. Cosmoch. Acta, Vol. 12, p. 123~132, 1957
  - 23) 大町北一郎：秋田県宮田又鉾山，小真木鉾山および北海道相泊鉾山の地質鉾床と輝蒼鉛鉾の産状について，鉾山地質，Vol. 3, p. 181~186, 1953
  - 24) Pourbaix, M. J. N.: Thermodynamics of dilute aqueous solutions, Edward Arnold and Co., London, 1949
  - 25) 三枝守維：明延鉾山の地質および鉾床，鉾山地質，Vol. 8, p. 218~238, 1958
  - 26) 榑原忠政：秋田県山館鉾山の鉾物共生について（講演要旨），鉾山地質，Vol. 7, p. 288, 1957
  - 27) Sekine, Y.: Über das Vorkommen von Magnetiten in den subvulkanisch-hydrothermalen Cu-Pb-Zn-Sn-W-Erz-gängen der Grube Akenobe, Japan, Neues Jb. Miner., Abh., Vol. 93, p. 220~239, 1959
  - 28) 関根良弘・大津秀夫・郷原範造・吉田善亮：秋田県立又鉾山における錫鉾物の産出について（講演要旨），鉾山地質，Vol. 7, p. 288, 1957
  - 29) 荻木浅彦・田代忠一：秋田県太良鉾山産鉾石の離溶共生について，岩石鉾物鉾床学会誌，Vol. 40, p. 223~230, 1956
  - 30) 荻木浅彦・田代忠一・林高朗：黄銅鉾中の閃亜鉛鉾骸晶について，岩石鉾物鉾床学会誌，Vol. 40, p. 12~21, 1956
  - 31) 高島 彰：北海道後志国今金鉾山銅・鉛・亜鉛鉾床調査報告，地質調査所月報，Vol. 1, No. 4, p. 199~204, 1950
  - 32) 高橋清・田母神司郎・大津秀夫・浜野一彦：東北日本内帯鉾床区における硫化鉾物中の微量元素に関する地球化学的研究（講演要旨），鉾山地質，Vol. 9, p. 32, 1959
  - 33) 竹内常彦・荻木浅彦：秋田県立又鉾山産鉾石の共生関係（講演要旨），鉾山地質，Vol. 7, p. 76, 1957
  - 34) 竹内常彦・荻木浅彦：秋田県明又鉾山産鉾石の鉾物共生について（講演要旨），鉾山地質，Vol. 7, p. 288, 1957
  - 35) 竹内常彦・島敏史・荻木浅彦：秋田県明又鉾山産鉾石の鉾物共生，とくにキューバ鉾およびヴァレリー鉾の現出について（講演要旨），鉾山地質，Vol. 10, p. 37, 1960
  - 36) 田代忠一・荻木浅彦：秋田県太良鉾山産鉾石の共生関係（講演要旨），鉾山地質，Vol. 6, p. 50, 1956

- 37) Verhoogen, J.: Thermodynamical calculation of the solubility of some important sulphides, up to 400°C, Econ. Geol., Vol. 28, p. 34~51, 1938

付 記

1) FeS の分子熱と温度との関係

FeS には  $\alpha$  (六方晶系) と  $\beta$  (単斜晶系) の同質異像があり，412°K (139°C) で低温型の  $\alpha$  から高温型の  $\beta$  へ転移するといわれている。これらに対して，K. K. Kelley (1949) は次のような値を与えている。

$$\text{FeS-}\alpha: Cp=15.20, \text{ cal/deg. mole (298-412}^\circ\text{K)}$$

$$\text{FeS-}\beta: Cp=10.95+3.80\times 10^{-3}T, \text{ cal/deg. mole, (412-1,468}^\circ\text{K)}$$

$$\text{転移熱, } \Delta H_{412^\circ\text{K}}=1,250 \text{ cal/mole}$$

転移点で両者の生成自由エネルギーが相等しいことを用いて，上記の値から，FeS の生成自由エネルギーと温度との関係を計算すれば次のとおりである。

$$298-412^\circ\text{K}: F^\circ=-27,250-35.1T \log T +100.0T, \text{ cal/mole}$$

$$412-1,468^\circ\text{K}: F^\circ=-24,570-25.25T \log T -1.90\times 10^{-3}T^2+68.4T, \text{ cal/mole}$$

一方，International Critical Tables には，FeS に対して，0-700°C の範囲内で，第 1 表に示したような分子熱と温度の関係が与えられている。これから求めた各温度での生成自由エネルギーは，前記の転移を考慮した式から計算した値と良く一致し，298-700°K の範囲内で，最高 4% 程度の差しかない。したがってここでは，計算の便のため，International Critical Tables の分子熱を採用した。

2) 水の分子熱と温度との関係

100°C 以上の高温で液体の水が存在するためには，1 気圧以上の蒸気圧を持つ水蒸気の共存が必要である。したがって，100°C 以上での水の分子熱は，固体物質のように，外圧 1 気圧という標準状態での値を測定することができない。しかし，

$$\left(\frac{\partial Cp}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

の関係から，水の膨脹係数の温度係数が非常に小さいので，分子熱の圧力による変化は，非常に小さいものと考えられる。第 1 表の値は，圧力による影響を無視して，各温度での蒸気圧下における分子熱の値 (International Critical Tables) から，最小二乗法により求めた。