

橄欖石中に含まれる水分に就て

(ペー・ゴスナー)

余が已に發表した分析の結果や未發表の新しい分析やについて今日まで計算したところによると、その少量の含有水の處理がうまく行きさへすれば、非常に簡単な化學式で表すことの出來らしい硅化物が澤山ある。この種の化合物中、新に研究し始められてゐるものは、ブリズマチン、堇青石、十字石である。之等の礦物は主に礬土を含み、且つ苦土、二酸化物をも含有してゐる。例を十字石にとれば、確な分析ではその成分は $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ なる化學式の大變よく一致してゐる。又この結晶に於ては、分子比にして SiO_2/Fe の約十六パーセントが Al_2O_3 によつて置換されてゐる。堇青石の場合には、分子比では極僅の差はあるが化學分析は $\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{SiO}_2 \cdot \text{Mg} \cdot \text{AlO}_2)$ なる成分と非常によく一致し

てゐる。併し此の様に簡単に表しては不都合と思はれる事實が二三ある。それは以上二つの場合にその分析結果に約一乃至二パーセントの含有水があることが報告されてゐるからである。色々の状態で産出する硅化物の分析から導かれた從來の簡単な結果が、僅かの水の存在の爲に害はれるといふことは注意すべき事である。併し沸石類の性質をしらべると、硅化物の結晶ではどの物質の化合物も表さなかつた所の特異性を有してゐる。此の様な特種の硅化物の結晶に於ては、水の性質がたしかに特別の影響を與へてゐる。この點から新に上記の苦土硅化物の含有水に目をつけ、之と同一或は近似の成分を持つ簡単な硅化物の研究をした。その際橄欖石の様な簡単な成分を有する硅化物の分析に當つ

ては單に實驗上の突然の失敗とか用ひた試料の爲とかには當然歸せしめ能はない程多量の水分を含有してゐるらしいといふ疑問が生じて來た

この種の苦土硅化物の研究をしたトールキー氏は余の勧めによつて產出狀態の異なる四つの橄欖石について含水量の決定をした。それは即ちマロルドワイザツハ U-En (No.1) グロースシユラツテングルン O-Pe (No.2) アイフエルのドツクワイラー (No.3) 等から產する結晶の破片及びあの東洋產の貴橄欖石 (No.4) である。之等四つの試料は皆水を含み、その量は何れも約一パーセントに達した。この事實は橄欖石の化學成分として今日まで知られてゐるところの夫と調和しない。故に余は更に二個の産地の異つたものをムッスグニツク博士に依頼して試験してもらつた。それに依れば、シユタイエルマルクのカーフエンシユタイン產の橄欖石 (No.5) にも、寶石商から買つた特に純粹な線條ある貴橄欖石 (No.6) にも亦 (No.1) 乃至 (No.4) に於けると殆んど同量の水が含まれてゐた。

橄欖石中に含まれる水分に就て

この結果の確實であるか否かを判斷するには單に分析の過程を詳しく試すのみならず、用ひられた試料が純粹であつたかを檢することが必要である。

含水量は直接に秤量して決定されるのである即ち先づ硅化物の粉末を蓋のある白金ルツボに入れ、曹達を熔劑とし熔融する。それは更に白金管中に入れられ、更にその上を長さ約四十五厘の石英管が包んでゐる。

その石英管によく摺合されて吸収壘が附屬してゐる。その吸収壘は硫酸を滿し、その接合部分には全部摺合せてゴムは一つも使用してない。この様に細い注意を拂つて、外部の水分が侵入し得られない様にした。空氣が僅ばかり瓦斯計から出て來て、幾分發煙してゐる硫酸乾燥壘を通じて、更に二つの硫酸壘中へ進む。この様な乾燥作用は、正しく調節される。そして空氣を長時間通じて、僅か 〇・〇〇一瓦の重量の増加が認められるにすぎぬ。またこの實驗に用ひた乾燥炭酸曹達の無水の試験を同じ方法でやつた

即ち電氣爐管中で無水曹達について幾度も豫備的實驗をしたが、吸収壘には重量の増加は認められなかつた(ZnO)の分析の場合には、同じ方法でその曹達を五百度まで熱して、それが直ちにまた硅化物を熔融する様にした。右の實驗によつて、氣流や曹達塊にはこゝに記載するほどの水分の生ずる所はないことが判つた。

分析の過程に大きな缺陷は先づなかつたといふ事の主な證明としては、熔融の際に更にいち／＼爲した觀察を以て之にあてたいと思ふ。前述の電氣爐管には抵抗を用ひて、溫度を徐々になし上させ、その溫度は熱電對及び電流計で測定した。六個の分析中何れに於ても約四五〇度乃至五〇〇度で水分が多量にあらはれるのが見られた。吸収壘の密着してゐる管の中には凝結した水分が常に露の形になつて明瞭にあらはれたそれはまた不思議にも六つの試料を通じて約九〇〇度に於てもあらはれたがこれは前のより幾分弱かつた。この範圍の溫度では熔劑は最も強く作用することが確である。これほど明瞭に多

量の水滴が生ずるのは、少くとも其の大部分が硅化物から出たものであることを物語つてゐる管中を通された空氣中に偶々含まれてゐた少量の濕氣がこの場所に於て各々短時間に凝結したといふ事は考へられないから、それは結晶中から出たものでなければならぬ。石英管及び吸収壘を通る弱い空氣流は瓦斯管の強さで調節されるから、その流を殆んど一時間半乃至二時間繼續する。かくて約千度の高溫に達したものはそれを冷却するのに約半時間を要する。この最後の報告は次の理由によつて必要である。即ち硅化物の熔融に當つては一瓦について二百立方糎の炭酸を恐らく生ずる。而してそれが吸収壘中に残ればその重量の増加をきたすから、それを避けるために炭酸の完全な排除を考へる必要が生ずるからである。この事實は秤量の反覆によつて判つたのである。特に千度に於ける CO_2 の空氣流中に於て、調節試驗を約二時間繼續したが空氣と一緒に炭酸を排除したあとで〇、〇〇一五乃至〇、〇〇二〇瓦の重量増加があつた。

分析の過程について疑問を懐く人があつたならば、それについては明に完全であつたと答へ得る。またその水分がその硅化物の粉末から出て來たものであるかといふ事は、直接確められたと同様の正しさである。豫備試験によれば、最も都合の悪い場合でさへも水分の百分率は僅か〇、二である。

硅化物の場合には、次に起る第二の疑問を本質的に批判することは更に困難である。それは即ち分析に用ひた試料の純粹の程度に關する問題で、硅化物に關するこの研究の場合には特別明瞭に眼前にあらはれる。分析用として絶対に完全な試料をつくる事は特別に困難である。本實驗に於てはその試料選定については幾分好都合であつた様に思はれる。水分の出て來る原因としては先づ蛇紋岩様の一見して混合物と判斷されるところの水分に富んだ硅化物が擧げられる。併し蛇紋岩は一二乃至一三パーセントの水分を含んでゐる。吾々が取扱つた橄欖石の様に約〇、九パーセントの含水量なる時は明に目に

橄欖石中に含まれる水分に就て

映じて不純物と確證される所の蛇紋岩が凡そ一〇パーセント存在すれば充分なことになる。この不純物が水分を含むことの少い滑石なる時はその量は尙多くなければならぬ。併し滑石が夾雜物として存在してゐる場合には、礦物の同期成生に關する一般法則を考ふる時、此の様なことは不可能である。

吾々が使用した試料は肉眼で見た所非常に純粹の様であつた。それを碎いて、擴大鏡を用ひて細粒を選び出し、最後にその一つ／＼を薄片につくつて、顯微鏡を用ひてよく檢した。

マロルズワイザツハ産の橄欖石は、玄武岩質の橄欖石彈にその源を有し、非常に大きな粒から出來てゐる。碎かれた成分を擴大鏡の下で見ると、等大の明青堇色であつて玻璃様の透明さを持つてゐる。その薄片にしたものは完全に等質であつた。そして、多分蛇紋岩であらうが、からうじて認められる位の微小な斑點があつた或處には、同じく不確かではあるが小さな短い脈があつた。併し此等を總て合しても數パーセ

ントにも足りないのに十パーセントの夾雜物は到底有り得ない。吾々は之等の橄欖石を非常に純粹なものとして見る事が出来る。東洋産の橄欖石からは有名な角のどれた小片が出る。之も前の様な手續をとつて特別に純粹なものを選び出した。そして之も亦、薄片にして混合物が認められない程優良品であつた。それ故に完全に満足なものとして取扱ふことが出来た。

カーフェンスタイン産の橄欖石についても同様である。別々な四つの細粒を擴大鏡で檢し、また薄片にもしてみたが、完全に明るく且つ透明であるばかりでなく多分蛇紋岩であらうと思はれる微小な斑點さへも殆んど認めることは出来なかつた。

實驗の材料が純粹であることを充分確めるために更に寶石商からよく磨かれた貴橄欖石を手に入れて、含水量を決定するのに用ひた。その八個の礦石を顯微鏡で檢したが、その中の一つは全然信用出来ないものであつた。肉眼で見ても完全に透明であつた礦石中に非常に微小な小點

が澤山集つてゐた。その他の礦物片は飛切よい品であつて、何人も疑なく分析の試料として用ふるに躊躇しない品である。

上述の初めの四つの試料がその純粹度の點からその含水量の証明に最も適してゐると考へらるべきである。若しそれ等の中に幾分の橄欖石以外の含水硅化物が不純物として混入してゐるとしても、約〇・九パーセントに達する水分を含むだけの量は存在しない。それ故に申分ない程な試料が使はれたかどうかといふ上述の第二問には明に『勿論』と答へ得る。

更に二つの橄欖石一つはグロースシュラツテングルン産のもので玄武岩の橄欖石彈から出来たもの、他の一つはドツクワイラー産のものを擴大鏡を用ひて察觀したが、決して前の四つの橄欖石に劣つたものではなかつた。薄片も亦主合分は完全に透明であつた。しかし蛇紋岩の性質をもつた異物様の小片が屢々見出された。此場合にも亦異物合分の量は實驗で得た水分の量を決めるには尙遠く足らない。併し吾々

はこの二つの分析を以て橄欖石の含水量に關する疑問を解決するよき材料として役立てることは欲しない。

次に分析の結果を大觀するために表を掲げる用ひた礦物の重量は、一二〇度乃至一四〇度に

No.	Olivinmengeing	Wassermengeing	% H ₂ O
1	1.4587	0.0133	0.91
2	1.0520	0.0111	1.05
3	1.0628	0.0114	1.07
4	1.0088	0.0100	0.99
5	1.2502	0.0097	0.78
6	0.9440	0.0085	0.90

橄欖石中に含まれる水分に就て

熱して重量の變化が無くなるまで乾燥した橄欖石を量つたものである。乾燥の際の重量の減少は、多くとも〇・一パーセントであつて、之は次の表中の量には算入されてゐない。この際不利な條件のために起る誤差によつてあらはれる約〇・〇〇二瓦のものを、調節

試験に従つて常に差引く時は、平均含水量は、吾々の爲した分析の場合に〇・七パーセントに達する。橄欖石 (SiO₄Mg₂) と水 (H₂O) が結晶中で混合して簡單に表示されてゐる場合には、水は常に五或はそれ以上の分子比を有して居るべきである。過去の分析に於て、例外的場合に偶然一度だけ (H₂O) を含有することが報告されてゐる。併しこの状態が如何なる意味を有するかについては疑問が起されてゐない様である。吾々が決定した所に依ると、橄欖石の結晶中には水があらはれるのである。そして『そのためにこの結晶の等質性や單一性を亂されることは認められないだらう。』と結論し得る。この様に含まれてゐる水分はまた非常に固く結合されてゐる。

試みにカーフェンシュタイン産の橄欖石だけを石英管中に入れて、曹達を用ひずに徐々に一〇〇〇度まで熱しをして約一時間灼いた。吸収壘中には熔融した場合に出た水量の約三分の二程の水があつた。(〇・七八パーセントの代りに〇・

五バーセント)されば、橄欖石の重量減少と一四〇度にて乾燥することゝが殆んど關係ないといふ事がたとへ是認されても、流體が單に機械的に結晶中に包裹されてゐるとは豫め考へられない。

結論としては、吾人は次の事を確定するに止めたい。即ち、硅化物の結晶は水に對して特種のはたらきをなすことが認められるのである。

その水は寧ろ非常に堅く結合して、多分餘り大きすぎる事のない或る群をなして結晶構造中にあらはれる。そしてその際に結晶の單一性は完全に保たれてゐる。石膏、岩鹽の如き普通にある鹽の結晶の場合には同様のことは云へない。

今日までの經驗の示すところでは鹽といふ概念が正確にあてはまる物質は結晶狀をなして熔劑から完全に分離する。且つ今取扱つてゐる様な硅化物では特種の酸化物($\text{SO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)や(MgO)とが結合してゐる。このものは完全な意味では鹽なる概念にはあてはまらぬ。硅化物は鹽といふ概念に正確にあてはまるものではない。橄欖

石の場合に既に示された様に、この特種の硅化物ではその性質が水に對して平行してゐるといふ假定を吾人は述べる事が出来る。

之等の水が結晶中で如何なる状態で存在するかといふ事はまだ詳しく説明されてないかもしれない。只考へ得る二つのことを是に簡單に指示する。この場合、水は恐らく現今知られてゐるやうな固體的結合はしてゐないだらうから、これは機械的混合の一種であるが、普通の意味での溶體包裹物ではない。寧ろ非常に細かい分布をなし、且つ非常によく散布してゐて、分子配合と近似したものであらう。随つて、水と硅素の酸化物との間に分子的な強い結合力が働くのであらう。吾人は固溶體なる概念を用ひようとは欲しない。併しもう一つの極端な場合が實現される事はより有り得べき事である。即ち硅化物結晶の酸化物に水が化學的に結合してゐてその水は水酸化物の形で存在してゐる如き場合である。

硅化物の結晶では、熔融流中で酸化物が比較的

容易に分離するので、多くの硅化物の inkong-nuent 溶體の中にそれが明に際立つてゐる。 SiO_2 及び MgO の様な異つた酸化物間の純化學的結合は、たしかに SO_4 分子中 SO_3 と K_2O との間の結合と同様の強さのものではない。故に、この様な硅化物結晶中の酸化物に H_2O の僅かの量が結合し得るといふ事は早くから知られてゐる。實驗上得た百分比に示される様に、事實上僅かの範圍に此の様な配置があらはれるといふ事は次の問題を惹き起す。即ち結晶の原子間の空間は充分大であつて水の分子は非常に小であるので光學的に等質性を害はずに水の或る量を詰込むことが出来るかどうかといふ内容物の

空間に關する問題である。この様な含有水の役目に關する問題を更に説明せんとすれば、先づ研究試料を廣範圍に取り多種多様な同様な、性質の硅化物を處理せねばならぬことになる。橄欖石の (No. 6) にはまた全體の分析も報告されてゐる。その重量百分比は $\text{SiO}_2 = 40.81$, $\text{FeO} = 9.96$, $\text{MgO} = 48.80$, $\text{H}_2\text{O} = 0.90$ である。この總和は 100 である。チタンは硅化物分析の際の誤差範圍に相當してゐる。吾々が研究に使用した裝置は獨逸科學互助會からのものを用ひた。こゝに感謝の意を表する次第である。

(東北帝國大學岩礦教室 高根勝利譯)

第十二回萬國地理學會議彙報

萬國地理學會議は萬國地理學協會主催の下に一九二五年四月の埃及カイロ府に於ける大會の後を承けて本年七月十四日より十六日まで英國倫敦にて同十七日より二十五日まで劍橋にて開

催せられた。參加國は約三十箇國及び屬領約十地方で其等の代表者約五百名に上り、就中知名の地理學者としては英國のマッキンダー、ヤング、ハズバンド、グレゴリー、フリューア、コルニッ