

スカルン化作用の物理化学的条件の実験的研究*

— 2 —

D. V. KALININ

岸本文男**訳

§5 2, 3のスカルン鉱物の合成温度条件

出発物質として酸化物を加えた合成系での鉱物の合成結果は、温度—圧力座標中における当該鉱物の部分的な安定領域を明らかに示している。出発物質と合成系の変化にともなって、合成相の安定領域も変化することがある。したがって、ある鉱物の可能な生成温度領域を検討しながら、その合成領域について述べることは時宜に適しているだろう。

選定された出発物質あるいは使用される活性媒体は合成温度の下限の位置にとくに強く影響し、そのことは反応のエネルギー特性の差と反応の運動効率によると説明できる。

この章には、活性溶媒を加えた合成系中における2, 3のスカルン鉱物の合成温度下限を決める実験資料とP-T座標中における当該鉱物の安定領域上限についての情報が述べてある。この問題に関する文献資料や実験データはまだ不完全で、今後の完成が待たれる。

実験法は、基本的には第4章で述べたとおりである。高いパラメーターをもったこの実験は、スィロミャトニコフ(B. Ф. Сыромятников, 1962)のエクゾクレーブ(exoclave)中で行なった。そして、 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaCl , KCl , CaCl_2 , NH_4Cl , FeCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , MgCl_2 の各塩溶液が用いられた。すべての試薬は特級のものを使用した。圧力は、「塩補正」をしたspace factorと直接測定によって求めた。

アンドラダイトとグロッシュラーの合成温度下限

文献によると、アンドラダイトの最低合成温度(480°C)はJAGITSCH(1956)によって導き出されているが、彼はその値を化学量論的組成の出発物質と Na_2CO_3 溶液から得たのである。

第10表に掲げたのが、1,500気圧下における筆者らのアンドラダイト合成実験条件と合成温度下限値である(ミーリ, カリーニン, 1966)。JAGITSCHとMICHEL-LEVY(1956)のデータは確認できたが、しかし過剰の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含んだ出発物質に効果的な CaCl_2 および NaB_4O_7 の各溶液の場合には、アンドラダイトが著しく低い温度(255—280°C)で合成される。

出発物質中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を CaCO_3 に替えると、実験に用いたすべての溶液の場合にアンドラダイト合成温度の下限が上がり、 Na_2CO_3 溶液中では合成温度下限が460—475°Cとなることは、興味深い。天然のざくろ石が成長する場合には一般に過剰の CaCO_3 が存在することを考えると、低温で成長する可能性を全く否定し去ることはできないとはいえ、スカルン体中における生成温度の下限が実際には高めで、375—400°Cとしなくてはならない。

グロッシュラーは、アンドラダイトの場合よりも生成温度の下限が高い(第11表)。1,500気圧下におけるグロッシュラーの生成最低下限温度(500—525°C)は、出発物質中の CaCO_3 を過剰に使用し、かつ CaCl_2 溶液を用いた場合に得られる。

*Л. В. Калинин: Экспериментальные исследования Физико-химических условий скарнирования, Издательство "Наука" Сибирское отделение, 112р., 21.5cm×14.5cm, Новосибирск, 1969.

**鉱床部

第10表 1,500 気圧下におけるアンドラライト合成温度の下限

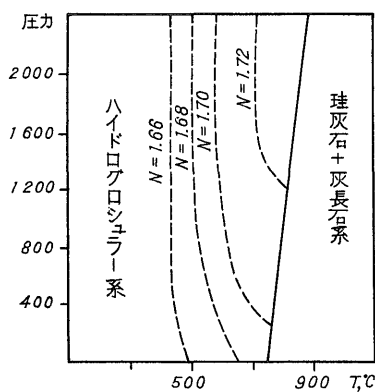
出 発 物 質	溶 媒	合成温度下限
$6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	CaCl_2	255—280*
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	255—280*
	Na_2CO_3	300—330
	NH_4Cl	350—375
$6\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	CaCl_2	400—425
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	375—400
	Na_2CO_3	460—475
	NH_4Cl	450—460
$3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	CaCl_2	270—280
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	350—400
	Na_2CO_3	375—400
	NH_4Cl	425—450
$3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	CaCl_2	400—425
	Na_2CO_3	525—500
	NH_4Cl	500—525

* この温度間隔の中に下限がある。

第11表 1,500 気圧下におけるグロッシュラーの合成温度下限

出 発 物 質	溶 媒	合成温度下限
$6\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	CaCl_2	500—525
	NH_4Cl	550—575
$3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	CaCl_2	550—600
	NH_4Cl	600
$3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $6\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	NH_4Cl	600 550—575

グロッシュラーとアンドラライトの安定温度領域上限について



第10図 YODER によるグロッシュラーの安定領域の限界

YODER (1950) は、グロッシュラー— H_2O 系の P-T ダイアグラムを作った (第10図)。彼の実験で合成されたグロッシュラーは常に若干量の水を含み (等屈折率線図で決定)、得られた安定領域の上限は事実上ハイドログロッシュラーの場合に相当する。そしてある程度無水のグロッシュラーが、約850°C, 2,000気圧の場合に得られたにすぎない。

Roy, D.M. と Roy, R. (1962) は、グロッシュラー—カルシウム・アルミン酸六水塩系を研究し、YODER が行なった上記の実験では平衡に達せず、彼ら (Roy, D. M. と Roy, R.) の実験の使用時間を長くすることによって無水ざくろ石に転移するという準安定含水ざくろ石が得られていたのだ、ということを見出した。そのため、YODER の実験結果によってグロッシュラーの安定温度上限を判断することはできない。

コリャーゴ(C. C. Коляго, 1967) のデータによると, アンドラダイト分子を15%含有するグロッシュユラーは, 5% CaCl_2 溶液を用いた出発物質 $3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ から950°C, 400気圧, 12時間で合成できると思われる。

アンドラダイトの安定温度上限は, 研究されなかった。コリャーゴの実験では, アンドラダイトが, グロッシュユラーの場合と同じように, 950°C, 400気圧で得られた(出発物質 $3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, 5% Na_2CO_3 溶液)。彼が得た温度値は, おそらく, 限界値ではないだろう。なぜなら, 950°Cではアンドラダイトとグロッシュユラーの生成量の減少や成長速度の低下が認められないからである。さらに高温下での実験は, 使用機器の限界を越えるため, 行なわれなかったのである。

ハイドログロッシュユラーとハイドロアンドラダイトの合成温度

FLINT, McMURDIE ならびに WELLS (1941) が最初に, グロッシュユラー—アンドラダイト—ハイドログロッシュユラー—ハイドロアンドラダイト系を詳しく研究した。そして彼らは, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ との間に完全な固溶体—含水ざくろ石系が存在することを明らかにした。水を含有していないグロッシュユラーとアンドラダイトは得られなかった。そこで, 彼らは, 温度を上げて十分に反応時間をとれば無水のざくろ石の合成が可能で, 合成系中の水の量と無関係と考え, 自分たちの実験結果を反応が未完成だったためと解釈した。

YODER (1950) は, 無水のグロッシュユラーを熱水法によって合成することは不可能であり, 含水ざくろ石系のメンバーはグロッシュユラーの安定領域まできっちりと水が存在するときに生ずる(O気圧, 750°Cおよび2,000気圧, 850°C; $dT/dP = 50^\circ\text{C}/1,000$ 気圧; 第10図参照), という結論を導き出した。

D.M. ROY と R. ROY (1962) は, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ の間の固溶体を研究した。そして彼らは, 前記の研究者たちの実験ではグロッシュユラー成分からのハイドログロッシュユラー生成過程になぜか乱れが生じ, 平衡が得られないことを指摘した。

わかったことは, 温度が350°Cまでのときには触媒の役割をもった水を加えると, 無水のグロッシュユラーが合成できることである。このような合成過程の中で中間相となるのが準安定のハイドログロッシュユラーで, 実験時間を長くすれば, しだいに水を失ってゆく。

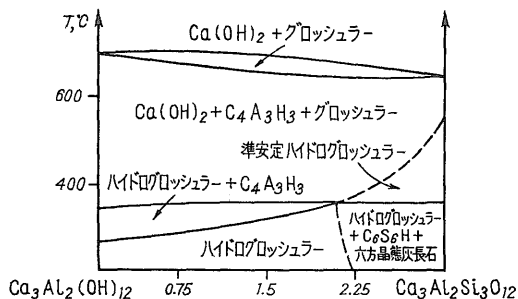
ハイドログロッシュユラーは, 大体600°Cまでの場合に $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{2.75}\text{O}_{11}(\text{OH})$ 組成の限られた領域内で準安定状態でもって結晶する。

D.M. ROY と R. ROY のデータによると, 安定なハイドログロッシュユラーは $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_{12}$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4$ 組成領域で350°C以下の温度条件の場合に得られるにすぎず, 完全なるハイドロざくろ石固溶体系というものは存在しない。彼らの研究の結果をあらわしたのが第11図である。

ミーリとカリニン(Милль Б. В., Калинин Д. В., 1966) が合成したグロッシュユラーとアンドラダイトは, 光学的な方法とX線回折法によって, また灼熱して直接に重量の減量を測定する方法によってその水の含有量が調べられた。500~600°Cの範囲では, 塩化物溶液中で合成されたグロッシュユラーは水を含有せず, 屈折率は1.734であった。

各種温度条件下で合成されたアンドラダイトの格子定数の測定結果は, 合成温度が低下するに従ってハイドロざくろ石成分含有量の増加に原因して格子定数 a が単調に増大することを示している。とはいえ, 合成温度280°Cの場合でさえ, 合成ざくろ石の格子定数は無水のアンドラダイトの格子定数と0.1 Å程度大きいだけで, このことはハイドロざくろ石分子を15%台含んでいることを意味する。

同時に, FLINT, McMURDIE, WELLS



第11図 D. M. ROY と R. ROY による $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 系の相ダイアグラム

(1941)の研究結果から、300°C以下の温度条件下では $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ という組成のざくろ石が安定である、としなくてはならない。合成アンドラダイトの灼熱減量は、900°C、2時間で

合成温度 (°C)	重量減 (%)	ハイドロざくろ石成分 (mol.%)
550	0.35	2
450	0.5	2.5
400	1.3	6

という関係を示している。

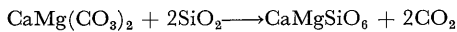
以上のように、かなりの低温条件であっても、活性の溶媒が加わった系では含水量の少ないざくろ石が生成した。この事実を説明するには、合成に鉱化剤として塩化物溶液やその他の溶液を用いることによって得られる安定相の成長により適した条件および急速な平衡の確定点を求めなくてはならない。

透輝石と透角閃石の合成温度下限

500°C以上での角閃石類と輝石類の合成については、すでに多くの論文が発表されている。透角閃石はそれより低温では熱水的にまだ合成されていない。透輝石は FRASER (1955) が透輝石玻璃を用いて 470°Cで合成した。MICHEL-LEVY (1957) は、普通輝石が 450°C以下だと合成されないことを述べている。CaCO₃、MgO および SiO₂ から、450°C、300気圧、65時間で透輝石を合成しようとした JAGITCH (1956) の実験も不首尾であった。その他の、500°C以下の熱水条件下で透輝石を合成したという情報はない。

透輝石中の包有物の熱分析データによれば、その生成は 326°Cから始まり得るのである (ポムイルリャヌー Помырляну, 1965)。マンガン・ヘデンベルグ輝石の場合には3相包有物の均質化温度が 280~350°Cの範囲に、透輝石の場合には 350~400°Cの範囲にあることを導き出したのは、レスニャーク (Лесняк, 1957) である。しかし、透角閃石と珪灰石中の包有物の検討は行なわれなかった。

WEEKS (1956) の計算によると、透輝石は約 300°Cから始まる。



という反応からその平衡条件を求めることが可能である。

実験の結果は、透輝石が 400~500°Cの範囲でかなり晶出しやすいことを示している (第12表)。出発物質の組成は、温度条件 400~500°Cでの透輝石の合成に大きな役割を果していない。その代り、塩化物を加えた系の中では、透輝石がより大型の結晶を作る。400°C以下では、透輝石は磨砕した酸化物の混合物から得られるだけである。

500気圧下での透輝石の合成温度下限は、390°Cで識別に十分な量の透輝石が2時間の間に得られることからみると、350~380°Cの間にあるものと思われる。

透角閃石 (第12表参照) は、500°C、500気圧の場合に数時間で合成できる。450°Cでもその合成に多くの時間は要しない。しかし400°C、500気圧となると、もはや透角閃石は合成できない。したがって、500気圧下での透角閃石の合成温度の下限は 400~450°Cの範囲にある。

450~500°Cの範囲では、透角閃石が出発物質として炭酸塩と塩化物を用いた場合にだけ合成し得たことは特記されなくてはならない。酸化物もしくは炭酸塩からなる系 (出発物質 CaCO₃ と MgCO₃ の 10 mol.% 量の塩化物が添加されていない系) の中では、透角閃石成分から透輝石と滑石が準安定相として共生的に晶出する。その際、実験時間を延長しても、透角閃石は生じない。

合成温度を 420~430°Cまで下げると、圧力範囲 200~600気圧で、透角閃石成分から透輝石と滑石の密雑した結晶が生成する。この場合の共生晶出は、出発物質として酸化物を用いた時の透角閃石の合成領域の中で、透角閃石成分から準安定相として生ずるものである。

P-T座標での



の反応の平衡曲線は、おそらく、緩やかなマイナスの傾斜であろう。透輝石成分から、温度がさらに低い 350~380°Cのときに、滑石とまだ正確には同定されていない含水カルシウム珪酸塩が晶出する。圧

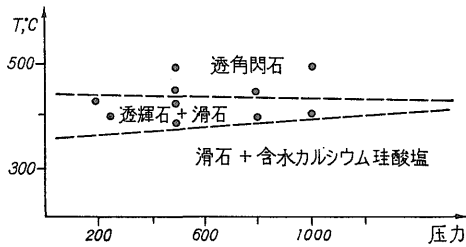
第12表 透角閃石, 透輝石, 珪灰石各成分の晶出結果

出 発 物 質	温 度 (°C)	圧 力 (気圧)	時 間 (h)	反 応 生 成 物
透 角 閃 石 成 分				
MgO, CaO, SiO ₂	500	500	48	透輝石, 滑石
CaCO ₃ , MgCO ₃ , SiO ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂	500	500	48	透角閃石, 透輝石
MgO, CaO, SiO ₂	450	500	72	透輝石, 滑石
MgCO ₃ , CaCO ₃ , SiO ₂	450	500	72	"
MgCO ₃ , CaCO ₃ , SiO ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂ , NaCl	450	500	72	透角閃石, 透輝石, 滑石
MgCO ₃ , CaCO ₃ , SiO ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂	450	500	72	透角閃石, 透輝石, 滑石
	400	240	144	滑石, 透輝石
	400	1,000	144	滑石, 透輝石, 出発物質
CaO, MgO, SiO ₂	390	1,000	144	珪灰石(?), 非晶質物質 繊維状珪酸塩 (N=1,580)
	350	1,700	240	滑石(?), 出発物質残渣
	350	1,700	240	出発物質
透 輝 石 成 分				
CaO, MgO, SiO ₂	450	500	72	透 輝 石
CaCO ₃ , MgCO ₃ , SiO ₂	450	500	72	"
CaCO ₃ , MgCO ₃ , SiO ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂ , NaCl	450	500	72	透輝石, 透角閃石
CaCO ₃ , MgCO ₃ , SiO ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂	450	500	72	透輝石, 透角閃石
	400	240	144	"
	400	1,000	144	透輝石, 滑石, 繊維状珪酸塩(?) (N=1,580)
CaO, MgO, SiO ₂	350	200	240	珪灰石, 非晶質物質
CaCO ₃ , MgCO ₃ , SiO ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂	350	200	240	出 発 物 質
	360	300	96	"
CaO, MgO, SiO ₂	390	500	2	透輝石, 非晶質物質
珪 灰 石 成 分				
CaO, SiO ₂	390	150	2	珪灰石, 非晶質物質
	350	200	240	"
	350	370	168	非晶質物質
CaCO ₃ , SiO ₂ , CaCl ₂	350	370	168	出 発 物 質

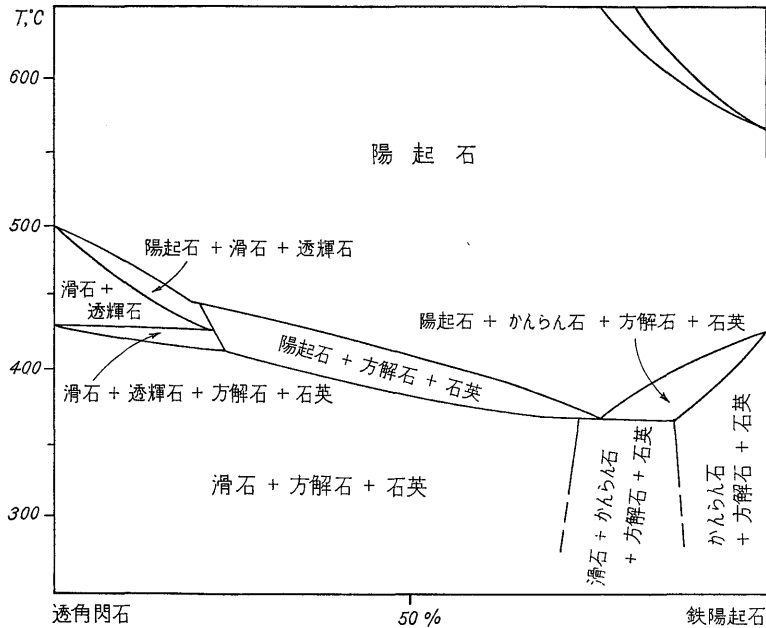
力が低いと(約 200気圧), 350°C前後で滑石と一諸に珪灰石その他の相が合成される。したがって,

透輝石 = 滑石 + カルシウム珪酸塩 (?)

という反応の平衡曲線の状態は, ある程度の正確さをもって決定することが可能である。現在までの研究結果によると, この平衡曲線は緩やかなプラスの傾斜でなくてはならない(第12図)。このような平衡曲線が存在することは, 最近, HELLNER と SCHÜRMANN (1966) によって明らかにされたデータが証明しているところである。彼らは出発物質として CaCO₃, MgC₂O₄·2H₂O, Fe C₂O₄·2H₂O, 無水 SO₂ を用いながら, H₂O 分圧 1,000 バール, CO₂ 分圧 50バールで比較的低温の領域における透角閃石-鉄陽起石の同質類像系を研究して, 第13図に掲げた相ダイアグラムを得ている。この図からすれば, 透角閃石は 500°C以下では不安定であり, それに代わって透輝石+滑石が合成される, としなくてはならな



第12図 透輝石と透角閃石の合成下限温度領域における推定準安定平衡曲線



第13図 HELLNER と SCHÜRMANN による透角閃石-鉄陽起石系の相ダイアグラム (P_{H₂O} = 1,000 バール, P_{CO₂} = 50 バール)

い。それと同時に、透輝石+滑石の共生も 430°C以下で不安定となる。

上記の低温領域における平衡曲線（おそらく準安定平衡曲線）は、透角閃石と透輝石の合成結果から確かめ得られるだけである。低温時における透角閃石と透輝石の分解速度が問題にならぬほど小さいので、この平衡曲線は分解反応によって確かめることができないのである。

運動力学的に都合のよい相の準安定（出発物質の成分に応じた）結晶作用に起因するある程度の誤差は、生ずるかも知れない。しかし、この種の障害は、合成に用いる出発物質をいろいろと変えてみれば、のりこえることが可能である。鉱化剤として塩化物の溶液を用いた筆者の実験では、透角閃石の合成温度の下限が70°Cほど下り、透輝石の成長の運動力学的性質を考えると、その生成温度の下限は約 380°Cとすることができよう。

これらのデータは、透輝石を伴うスカルの共生関係が間違いなく高温であるという広く流布されている見解を否定しなくてはならない根拠となるものである。スカル生成帯に特有な比較的低い H₂O 分圧の領域における透輝石の合成温度の下限が、筆者のデータによる透角閃石の生成温度の下限よりも 50~70°C低く、また HELLNER と SCHÜRMANN の P_{全体} = 1,050バール (P_{H₂O} = 1,000バール) の場合のデータとも70°C低い、ということは興味深い。

ヘデンベルグ輝石と鉄陽起石の合成温度下限

ヘデンベルグ輝石は、実験条件 500°C と 460°C のときにそれぞれうまく生成した。400°C の場合には、出発物質がどのような成分のものであっても、ヘデンベルグ輝石は合成できなかった (第 7 表参照)。ヘデンベルグ輝石の代りに、鉄かんらん石、鉄陽起石、磁鉄鉱が生成したのである。このように、鉱化剤として塩を加えた系中では、ヘデンベルグ輝石の合成温度下限ぎりぎりの温度はほぼ 430°C とすることができる。

鉄陽起石は 400°C で簡単に合成できる。とくに、 FeCl_2 溶液と CaO を用いた場合にそうである。 CaCO_3 を用いて合成すると、生成する鉄陽起石の量が CaO を用いた場合よりも幾らか少ない。さらに 350°C の場合には、 CaO を用いても CaCO_3 を用いても、鉄陽起石は得られない。350°C およびそれ以下という温度条件下での鉄陽起石の合成については、キセレーバ (И. А. Киселева, 1966) が報告している。筆者のデータによると、350°C およびそれ以下の温度では、透角閃石₄₀・鉄陽起石₆₀—透角閃石₁₅・鉄陽起石₈₅ という成分範囲内で陽起石だけが合成され得るにすぎない。鉄陽起石の分子を約 70% 含んだ陽起石は、約 320°C という温度で合成できるかも知れない。

HELLNER と SCHÜRMANN (1966) のデータに較べて、 FeCl_2 溶液と CaO , MgO , Fe との系中では、透角閃石の場合でも、各種含鉄量の陽起石の場合でも、合成温度の下限がいちじるしく低くなっている。

珪灰石その他のスカルン鉱物の合成温度下限

珪灰石は、500 気圧、390~400°C で簡単に合成できる。この 390~400°C ないしそれ以下の温度で珪灰石を合成するには、酸化物からなる出発物質の方が適しているが、得られる珪灰石は細かに分散した生成物となる。珪灰石の最低生成温度 (350°C) は、200 気圧下で行なった実験の場合である。500 気圧、350°C で行なった実験では、珪灰石が生じなかった。

塩化物溶液を用いた 350°C、500 気圧での実験では鉄かんらん石がうまく合成でき、また、400°C 以下では苦土かんらん石は生じない。

苦土尖晶石も、350°C および 400°C での実験では生成しなかった。おそらく、かんらん石類や尖晶石類の鉄に富んだものは合成に適した温度がもっと低いのであろう。これらの鉱物の合成に関するデータはまだ十分でなく、さらに実験を繰り返す必要がある。

スカルン鉱物の合成温度下限に対する圧力の影響

スカルン鉱物の圧倒的大部分のものは成長するに当たって、高圧を必要としない。高圧が生成に適しているグロッシュラー、バスピアナイト、スカルン型緑簾石といった組成中のアルミニウムが配位数 6 を示す鉱物は例外である (ソボレフ Соколов, 1944, 1947)。

実験の結果は、アンドラダイトおよび陽起石系列の角閃石の場合に 250~1,500 気圧という範囲の H_2O 分圧の変化が合成による生成量、したがって生成速度に基本的な影響を与えないことを示している。透輝石—ヘデンベルグ輝石系の輝石に特徴的な点は、圧力の増大につれて生成量が減ることであり、成長している結晶の晶相が変化する (針状および繊維状の形が現われる) ことである。

圧力の増大は、鉱物の合成温度下限の位置にはっきりとした影響を与える。なかでも、透角閃石=透輝石+滑石の平衡 (おそらく準安定) 曲線は、圧力の上昇によって、緩やかなマイナス傾斜となる (第 12 図参照)。

最近の WINKLER と NITSCH (1962) の実験研究の結果は、配位数 6 のアルミニウムを有する珪酸塩がスカルン化作用の条件に特徴的な比較的低い圧力 (400~600 気圧前後) で合成できることを教えている。しかし、そのような条件下での上記珪酸塩の成長速度は極端に小さく、その合成に関するデータはソボレフ (В. С. Соколов) の得た結論と変わらない。

§6 アルモ珪酸塩岩のスカルン化反応

アルモ珪酸塩岩の化学的スカルン化条件は、出発岩石そのものが通常必要なすべての成分を含有し、したがってスカルン共生関係の発達に本質的な物質の添加も溶脱も必要でないので、まことに興味深いものがある。問題は、どのような溶液の影響の下で、いかなる温度のときに、アルモ珪酸塩岩中においてその主要成分を再配列するスカルン化反応が進み得たのか、という点にある。

まず、この問題を解くために、CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, NaCl, KCl の諸塩溶液と Ab 45% および 50% の斜長石との熱水反応を実験した。アルモ珪酸塩岩の主要構成鉱物である斜長石は、この反応をある程度モデルとすることができよう。

アルカリ、ハロゲン塩溶液と長石との熱水反応は、すでに多くの研究者の手で研究済みである。熱水カルシウム溶液とアルカリ長石との相互反応は、J. WYART と G. SABATIER (1965) が追究した。塩化カルシウムおよび塩化マグネシウムの溶液と中性斜長石との反応は、著者が研究するまで誰も研究していなかった。

このテーマによる実験を行なうに当たっては、先に述べた方法とは幾らか異なった方法が用いられた。すなわち、実験は耐火性内張のない不銹鋼製オートクレーブを用いて行なわれた。このオートクレーブの容積は同一でなく、実験の目的に従って 50 ml から 250 ml のものが用いられた。磨砕した斜長石は白金のつぼに入れてオートクレーブにセットし、塩化物溶液で満たした。圧力は間接測定法で行なった。

この実験で、一連の実験の偽力学的条件 (pseudodynamic condition) を組み立てる目的から、出発試料の斜長石の重量に対して用いる溶液量が常にいちじるしく多くなるようにした。斜長石からのスカルン鉱物成長の主な法則性を明らかにした後、全く同じ方式で、出発物質として中性珩岩を用いた幾つかの実験を補足的に行なってみた。

ざくろ石を生じた斜長石の反応

斜長石からざくろ石を得る目的で行なった実験の結果は、第13表に示すとおりであった。この実験結果は、出発物質として斜長石を用いた場合の新たな相の生成が J. WYART と G. SABATIER (1965) が記

第13表 Ab 45% 斜長石の熱水反応の結果

実験番号	反応物質	温度 (°C)	圧力 (気圧)	時間 (h)	反応生成物	ざくろ石生成量
1	斜長石 1g + 4gNaCl + 10 ml H ₂ O	600	500	50	珪灰石, 方ソーダ石, ヘデンベルグ輝石, パラゴナイト	なし
2	斜長石 1g + 4gNaCl + 4gKCl + 10 ml H ₂ O	630	480	48	珪灰石, 方ソーダ石, アノソクレーズ, 黒雲母, ざくろ石	ごく少量
3	斜長石 0.5g + 4gNaCl + 0.1 g AlCl ₃ + 10 ml H ₂ O	630	520	60	ヘデンベルグ輝石, 方ソーダ石, ざくろ石	少量
4	斜長石 1g + 4gNaCl + 4gKCl + 1gAlCl ₃ + 10 ml H ₂ O	630	400	48	黒雲母, 方ソーダ石, ざくろ石	ごく少量
5	斜長石 1g + 2.6gNaCl + 4.2g CaCl ₂ · 6H ₂ O + 10ml H ₂ O	600	500	48	ざくろ石, 灰長石	きわめて多量
6	斜長石 0.52g + 2gKCl + 4gCaCl ₂ · 6H ₂ O + 10 ml H ₂ O	620	520	48	ざくろ石, 灰長石	きわめて多量
7	斜長石 1g + 4gNaCl + 1gCa(OH) ₂ + 12 ml H ₂ O	620	590	48	珪灰石, ゲーレナイト, Ca ₆ Si ₃ O ₁₂ · H ₂ O, ざくろ石	少量
8	斜長石 1g + 4gCaCl ₂ · 6H ₂ O + 10 ml H ₂ O	620	640	72	ヘデンベルグ輝石, 方ソーダ石, ざくろ石	多量
9	斜長石 1g + 5gNaCl + 1gCaCl ₂ · 6H ₂ O + 12.5 ml H ₂ O	620	640	72	ヘデンベルグ輝石, 方ソーダ石, ざくろ石	多量
10	斜長石 1g + 10 ml H ₂ O	640	630	72	新生成物なし	—

載したようなイオン交換反応でなく、斜長石の分解が先行することを教えている。

塩化ナトリウム溶液中では、斜長石が 600°C で分解し、珪灰石、方ソーダ石、パラゴナイト、ヘデンベルグ輝石を生ずるのである。その際、ヘデンベルグ輝石の生成に必要な鉄はオートクレーブの壁面から供給される。

灰長石と共生して生成量の多い中間組成のざくろ石（その特徴は第9章で述べる）が得られたのは、NaCl とともに塩化カルシウムを含んだ系の場合であった。このざくろ石は、曹長石分子から成長する。NaCl の代わりに KCl を用いた実験の場合にも、これと同じような結果が得られる。しかし、斜長石と CaCl₂ との反応は結果を悪くし、ざくろ石は実験生成物中に単粒として存在するにすぎない。

以上のように、アルモ珪酸塩物質からざくろ石が成長するために必要な条件となるのは、系中に過剰にカルシウムが存在することのほか、溶液中に NaCl と KCl が存在することであり、その存在は独立四面体からなる珪酸塩構造の合成を助ける。

塩化カルシウムを Ca(OH)₂ に代えると、ゲーレンナイト、Ca₆Si₃O₁₂・H₂O、珪灰石、ざくろ石の成長を招く。前三者の相は、CaO を含む系でざくろ石の合成実験結果との類似性からみると、おそらく準安定共生状態にあるのであろう。しかし、この場合についてのそのような結論はまだ証明できていない。

AlCl₃ を加えた溶液による斜長石の処理（実験3）によって生成するざくろ石は少量であり、AlCl₃ + KCl 溶液と中性斜長石との反応（実験4）によって生ずるざくろ石はごく少量である。

輝石と角閃石が生成する斜長石の反応

第14表に掲げたのは、CaCl₂ および MgCl₂ の溶液と斜長石との反応による透輝石—ヘデンベルグ輝石系輝石の合成条件と合成結果である。塩化マグネシウムを用いることはざくろ石の生成の妨害となり、まず輝石の晶出から始まる。しかし、ヘデンベルグ輝石に近い輝石の成長には、MgCl₂ の活性が高いので、MgCl₂ よりもはるかに多量の CaCl₂ を溶液に用いなくてはならない（第3章参照）。このような条件が守られないと、苦土かんらん石ができてしまう。

輝石の生成に適しないのは溶液中に塩化カリウムが存在する場合で、その存在によってかなりの量の黒雲母族の雲母が晶出し始める。

以上のように、斜長石からカルシウムとマグネシウムを含んだ輝石が成長するには、ざくろ石の生成の場合のように、塩化カルシウムの熱水溶液が必要である。組成それ自体が透輝石に近い輝石は、斜長石と MgCO₃ を含む出発物質と CaCl₂ 溶液との反応でうまく合成できる。

第14表 含マグネシウム溶液と Ab 50% 斜長石との熱水反応（反応時間：48 h）

実験番号	反 応 物 質	温 度 (°C)	圧 力 (気圧)	反 応 生 成 物
33	斜長石 0.25g + 2g MgCl ₂ · 6H ₂ O + 4.5ml H ₂ O	600	650	苦土かんらん石, 尖晶石
35	斜長石 0.25g + 1.5g MgCl ₂ · 6H ₂ O + 1g NaCl + 4.5 ml H ₂ O	620	680	" , "
40	斜長石 0.25g + 0.2g MgCl ₂ · 6H ₂ O + 1g NaCl + 0.1 g CaCO ₃ + 3ml H ₂ O	620	520	普通角閃石, 雲母質生成物
48	斜長石 0.5g + 0.1g MgCO ₃ + 0.5g CaCl ₂ · 6H ₂ O + 8ml H ₂ O	650	550	サーラ輝石, 灰長石
50	斜長石 0.5g + 1g CaCl ₂ · 6H ₂ O + 0.05 g MgCl ₂ · 6H ₂ O + 10ml H ₂ O	620	600	透輝石分子10%を有するヘデンベルグ輝石, 灰長石
52	斜長石 0.25g + 1g CaCl ₂ · 6H ₂ O + 0.5g NaCl + 0.2g MgCl ₂ · 6H ₂ O + 10 ml H ₂ O	620	600	サーラ輝石, 灰長石, ハイアロシデライト (少量)
53	斜長石 0.25g + 1g CaCl ₂ · 6H ₂ O + 0.1g MgCl ₂ · 6H ₂ O + 10 ml H ₂ O	600	580	鉄サーラ輝石, 灰長石
54	斜長石 0.5g + 1g CaCl ₂ · 6H ₂ O + 0.4g MgCl ₂ · 6H ₂ O + 5.5g NaCl + 10 ml H ₂ O	610	590	サーラ輝石, 普通角閃石, 亜灰長石, クリソライト (少量)

溶液中の NaCl 含有量が多く、かつ MgCl₂ が少量であるという条件下での実験では、サーラ輝石組成の輝石とともに (あるいはそれを欠いて) 組成が普通角閃石に近い角閃石が合成できる。

塩化物溶液と珩岩との反応

アルモ珪酸塩岩のスカルン化をもたらす溶液の化学組成の一般的な特徴は、アルモ珪酸塩岩のモデルとして斜長石を用いた実験から知ることができるはずである。そうではあるが、天然の条件下ではスカルン化作用を受けていることが多い中性組成の珩岩を実験に用いて、得られたデータを目的に沿って検討することも合せ試みた。この実験に供した珩岩は次のような化学組成 (%) のものであった。

SiO ₂	53.96	Fe ₂ O ₃	2.05	MgO	6.20	K ₂ O	1.60
TiO ₂	1.22	FeO	7.88	MnO	0.18	灼熱減量	1.43
Al ₂ O ₃	15.88	CaO	6.46	Na ₂ O	3.10	計	99.94

この珩岩の鉱物組成は、Ab 35% 斜長石、緑色角閃石 (二次性)、鉄に富む黒雲母 (Nm = 1.655)、磁鉄鉱であった。

磨砕した珩岩に対する塩化物溶液の熱水作用の結果は、第15表に示すとおりである。斜長石を用いた実験の場合と同じように、ざくろ石が CaCl₂ + NaCl (KCl) 溶液を用いた実験のときだけ多量に生成することは注目値する。CaCl₂ 溶液だけで珩岩を処理すると、サーラ輝石+灰長石共生が生ずる。

珩岩の輝石と2次性普通角閃石は、初成の不規則粒片からヘデンベルグ輝石分子約50%を含有する輝石の結晶面がはっきりとした短柱状の結晶まで完全に交代されている。だが、それとともに、微小な長柱状の輝石の結晶も生ずる。輝石+ざくろ石+灰長石共生 (CaCl₂ + NaCl を用いた実験) の中の輝石の組成は、輝石+灰長石共生 (CaCl₂ を用いた実験) の場合と同じである。合成されたざくろ石はアンドラダイト粒子約40%を含んでいる。

塩化アルミニウム溶液中では、珩岩が石灰スカルンに特有でない鉱物コンプレックスを生成するように反応する。その際、鉄に富む尖晶石、黒雲母、鉄かんらん石、陽起石型緑色角閃石が多量に生ずる。輝石とざくろ石は生じない。他の塩を加えない塩化ナトリウムだけの溶液では、珩岩の変質が弱く、かつ高温の場合に現われるにすぎない。その場合、当初の暗色は失なわれる。新生鉱物のうち確認できるのは、斜長石の分解によって生じた珪灰石だけである。

500~650℃の範囲での斜長石もしくは珩岩と塩化物溶液との反応によるマリアライト-ディパイア (dipyre) 組成のスカポライト合成実験はうまく進まず、ざくろ石と共生して方ソーダ石が得られたにすぎない。

かつて (カリーニン, 1962), 斜長石からスカポライトを成長させ得ることが報告されたが、それは斜長石と NaCl 溶液もしくは酸性反応を呈する鉄の塩素酸錯化合物との反応の結果であった。シャブィニン (パプロフ, 1963) はスカポライトとスカルン共生関係全体をアルカリ媒体の生成物と考えて、この報告に反論した。しかし最近になって (ベリツキー, プーキン, ジュージン, 1965) 行なわれたスカポライトの熱水反応についての実験研究の結果は、スカポライトが酸性媒体中では安定し、アルカリ媒体

第15表 600 気圧における塩化物溶液中での珩岩の熱水反応の結果

実験番号	反 応 物 質	温 度 時 間		新 生 鉱 物
		(°C)	(h)	
3-37	珩岩 4g + 20% NaCl 90 ml	550	140	珪灰石, 珩岩構成非変質暗色鉱物
3-26	珩岩 4g + 15% CaCl ₂ 35ml + 20% NaCl 35ml	550	140	輝石, ざくろ石, 灰長石
7-21	珩岩 4g + 15% CaCl ₂ 35 ml + 10g NaCl	650	192	輝石, 異方性ざくろ石, 灰長石
7-13	珩岩 4g + 15% CaCl ₂ 33 ml	650	192	輝石, 灰長石, 磁鉄鉱
7-26	珩岩 4g + 15% CaCl ₂ 35 ml + 10g KCl	650	192	輝石, 珪灰石, 異方性ざくろ石, Ab 80 %斜長石
7-46	珩岩 4g + 20% NaCl 35 ml + 2g AlCl ₃	650	192	黒雲母, 尖晶石, 普通角閃石, Ab 35 %斜長石, 鉄かんらん石

中では分解して方沸石、水方ソーダ石、曹灰針石その他の相を生ずることを示している。

文献としては、1気圧下において $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と NaCl の混合物からマリアライト組成のスカポライトが、同じく1気圧下で $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と CaCO_3 の混合物から灰柱石組成のスカポライトが合成できるという報告 (EUGSTER, PROSTKA, 1960) もある。前者は $700 \sim 850^\circ\text{C}$ の範囲、反応時間1～2週間の実験で、後者は 850°C での実験 (反応時間1～2週間) で合成された。

上記の温度以下での熱水合成実験でスカポライトの合成に成功しなかったことは、まだ最終的結論とするには早いかもしれないが、おそらくスカポライトの生成温度が高温であることを証明しているであろう。スカポライトの安定領域を示す曲線と圧力との関係もまだ明らかにされていない。その平衡曲線は、マイナスの傾斜を有するものと思われる。

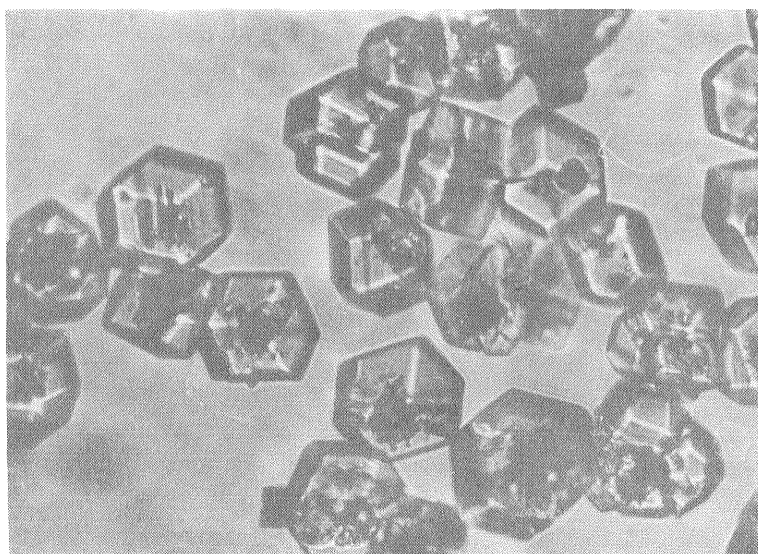
§7 合成相の鉱物学的特徴

本章で取り扱われている合成鉱物の性質の記載は、何らかの鉱物が合成できた実験の場合の実験条件と実験の性格も併せて行なってある。成因に関することでは、異なる物理化学的条件下で全く同一の鉱物が成長する場合のそれぞれの形態的特徴が興味を呼ぶであろう。そのほか、本章では、今まで実験結果をまとめた表で説明しただけの鉱物についてさらに詳しく述べることにした。

各合成鉱物相の性質の研究には、微小結晶の普通の鉱物研究法—結晶光学的解析法、X線回折法、化学分析法などが用いられた。そして、各鉱物の記載はスカルン生成体中の量分布順に従って行なった。

アンドラダイトは、 NaCl , KCl , NaCO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CaCl_2 , FeCl_2 の諸溶液と CaCO_3 を用いた実験で径 0.7 mm (NaCl 溶液の場合、第3図参照) 前後の良形の斜方十二面体結晶を生ずる。その色は、それぞれの実験で明らかに異なっている。すなわち、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液を用いた場合のアンドラダイトは濃緑褐色を呈し、油浸したそのプレパラートは鏡下で暗褐色を呈する。この結晶の中心部には、不透明・短柱状の結晶 (おそらく、ボンゼナイト) と磁鉄鉱の六面体結晶が集まっている。

顕微鏡下での色は、同鉱物の不純物に乏しい縁部で観察した。 CaCl_2 溶液を用いた実験の場合のアンドラダイトは、より淡い緑褐色を呈する。 NaCl 溶液を用いた実験では銅黄色のアンドラダイトが得られ、 Na_2CO_3 溶液の場合には淡黄色のものが得られた。すべての合成実験で得られたアンドラダイトの結晶は、磁鉄鉱と気液相の包有物 (第3・14図) を含んでいる。



第14図 アンドラダイト結晶中の磁鉄鉱包有物と気液包有物

×200
平行ニコル

合成したアンドラダイトの屈折率を系統的に測定した結果は、550°CでNaCl, NH₄Cl, CaCl₂, FeCl₂の各溶液を用いて合成したアンドラダイトのNが純粋なアンドラダイトに該当するものであることを物語っている。アルカリ溶液を用いて合成したアンドラダイトは屈折率が幾らか低く(1.888前後)、これはハイドロアンドラダイト分子を少し含んでいるためと解することができる。

しかし、灼熱減量を測ることによって本合成鉱物中の含水量を分析しようとしても、おそらく、ざくろ石が気液包有物を含んでいるので、満足できる結果は得られないだろう。単位格子のパラメータを測定すれば、より十分な結果が得られる(第5章)。

グロッシュラーは、AlCl₃溶液とCaCO₃なし、CaOを用いた実験で径0.7~0.8 mm (CaCO₃を用いた場合)の良形の斜方十二面体結晶を作る。この場合のグロッシュラーは、無色、透明である。通常、このグロッシュラーは多量の珪灰石を包有する。アンドラダイト中の包有物の場合のような気液包有物は、このグロッシュラー中には認められない(珪灰石包有物が多量なためと思われる)。

550°Cで合成されたグロッシュラーの屈折率を測定してみると、純粋なグロッシュラーのN値に該当する値が出るだけである。

中間組成のざくろ石は、純粋なグロッシュラーとアンドラダイトの場合と同じように、斜方十二面体結晶を作る。アルモ珪酸塩物質から得られた比較的大型のざくろ石の結晶では、(211)面がよく現われている。合成した中間組成のざくろ石の色は、その含鉄量によって異なり、無色から黄色を呈する。このざくろ石中には、気液包有物も固体包有物も認められる。そのうちの固体包有物は、磁鉄鉱とおそらく珪灰石からなる。

中間組成の合成ざくろ石はそのほとんどが複屈折を示し(第5章)、扇状の双晶を作っている。

ヘデンベルグ輝石は、カルシウム材料としてのCaCO₃ととしてFeCl₂溶液を用いた実験の場合にもっとも大型(1 mm前後)の柱状結晶を生成する。SiO₂-CaCl₂-MgCl₂-Fe-H₂O系(第8図参照)でも、同じく比較的大型のヘデンベルグ輝石が合成できる。その結晶は主に柱面(110)と卓面(010)で構成され、横断面は一般にアイソメトリックであるが、ときに2次卓面によって偏平となったものも認められることがある。

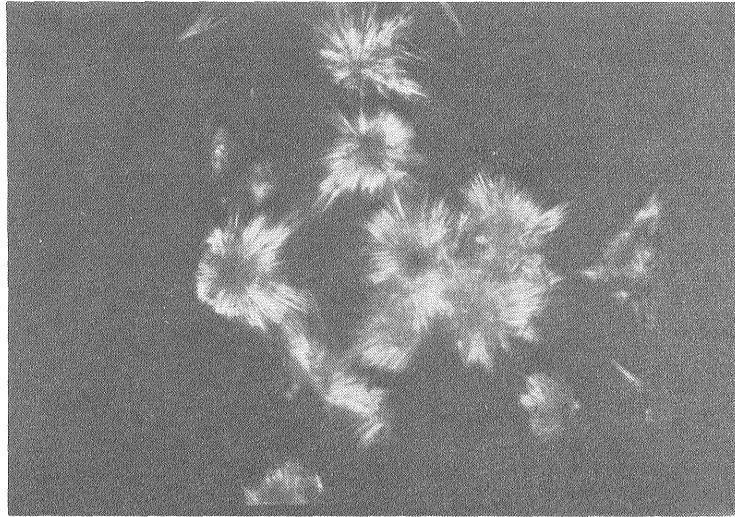
本合成鉱物の色は、肉眼的に緑色および淡緑色である。油浸プレパラートでは、その色は粒径に左右されるが、淡緑色のことが多い。NH₄OHを用いた実験の場合には、かすかに着色しているか、ほとんど無色のヘデンベルグ輝石が得られる。それぞれの合成実験で得られたヘデンベルグ輝石の光学恒数はそれと気づくほどの差がなく、天然鉱物の場合のデータと一致する。第16表に示したのは、合成ヘデンベルグ輝石のX線回折の結果である。

透輝石は、束状および放射状集合をなして成長した長さ0.5 mm前後の柱状結晶を形作る。もっとも大型の結晶は、低圧(約500~600気圧)下で炭酸塩、SiO₂、そして塩化カルシウムと塩化マグネシウムを用いた実験の場合に得られる。酸化物を用いた実験では、透輝石は細かく分散した柱状結晶の塊の

第16表 合成ヘデンベルグ輝石の面間隔

$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I
(2.790)	2	1.612	10
2.508	10	1.541	1
2.206	1	1.502	1
2.116	4	1.406	10
2.007	4	1.320	6
1.823	2	1.272	5
1.733	2	1.240	2
1.659	2	(1.168)	1

撮影条件: D=57.3; d=0.4 mm; Fe—フィルターなしで照射; V = 35 kV;
i = 5 mA; 露出—8 h



第15図 星状進晶を呈する透輝石の針状結晶

×120
平行ニコル

形で晶出する。高圧(1,000~1,500気圧)下の合成実験では、C軸に長く伸びた透輝石(第15図)が得られる。ちょうど1,000気圧のときには、繊維状のヘデンベルグ輝石の結晶ができる(第9図参照)。

油浸プレパラート中では、合成透輝石は常に無色、透明である。その光学恒数は鉄を含まない天然透輝石に一致し、

$$N_g = 1.696; \quad N_p = 1.665; \quad N_g - N_p = 0.031; \quad \angle C: N_g = 40^\circ$$

第17表 合成サーラ輝石の面間隔と透輝石の面間隔の比較

V. I. Mikheev の便覧 による透輝石の場合		実験48号のサーラ輝石 (第14表参照)		V. I. Mikheev の便覧 による透輝石の場合		実験48号のサーラ輝石 (第14表参照)	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
2	3.413	—	—	2	1.661	3	1.663
2	(3.33)	—	—	10	1.616	10	1.617
5	3.26	—	—	3	1.560	—	—
10	3.00	—	—	3	1.521	3	1.521
3	2.911	—	—	3	1.497	3	1.500
5	2.801	—	—	9	1.418	10	1.412
2	2.570	—	—	8	1.322	9	1.318
10	2.523	10	2.520	7	1.280	5	1.290
2	2.303	2	2.285	5	1.261	7	1.270
2	2.209	3	2.208	3	1.244	4	1.240
5	2.128	6	2.128	2	1.213	2	1.206
3	2.038	5	2.042	3	1.176	4	1.166
3	2.010	3	2.009	3	1.146	4	1.146
4	1.828	5	1.823	10	1.071	8	1.073
3	1.784	3	1.794	3	1.063	4	1.063
7	1.744	5	1.746	4	1.051	—	—
				3	1.041	—	—

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.25 mm; Fe—無フィルター照射; V = 40 kV; i = 3 mA; 露出—5 h

第18表

光 学 性				ヘデンベルグ輝石分子 (%)	備 考
Ng	Nm	Np	∠C: Ng		
1.723	1.705	1.694	45	45	斜長石を用いた実験
1.750	—	1.722	47	90	
1.720	1.700	1.692	45	40	
1.739	—	1.710	47	70	
1.715	1.694	1.685	45	30	
1.719	—	1.689	41		CaCl ₂ -MgCl ₂ -SiO ₂ -Fe-H ₂ O 系での実験
1.698	1.675	1.668	39		
1.704	—	1.673	40		
1.708	—	1.677	40		
1.745	—	1.714	45		
1.726	—	1.696	44		

という値をもっている。X線回折のデータも天然透輝石の場合 (V. I. MIKHEEV の便覧による) と合致する。

透輝石-ヘデンベルグ輝石系の中間型輝石は、CaCl₂-MgCl₂-SiO₂-Fe-H₂O系で、また出発物質として斜長石を用いた合成実験で繰返し合成された。その形態上の特徴は、透輝石の場合と同様である。顕微鏡下では、一般に無色である。第17表に掲げたのはヘデンベルグ輝石分子45%を含んだ合成輝石の間隔、第18表に掲げたのは透輝石-ヘデンベルグ輝石系の含鉄量がさまざまな合成輝石の光学性である。

斜方鉄珪輝石 (clinoferrosilite) は、SiO₂に富む領域のCaCl₂-MgCl₂-SiO₂-Fe-H₂O系における珪酸塩結晶作用の研究の際に合成された。この合成鉱物は束状集合を呈して成長した0.5 mm前後の短柱状結晶を作っている。また、この合成斜方鉄珪輝石の色は、双眼顕微鏡下でも油浸プレパラートでもバラ色を呈する。光学性は、

$$Ng = 1.765; \quad Np = 1.730; \quad \angle C: Ng = 40^\circ$$

を示す。

そのFeSiO₃分子含有量は70%である。面間隔は、第19表に示すとおりである。

組成が鉄紫蘇輝石およびユーライト (eulite) に近い斜方輝石も、CaCl₂-MgCl₂-SiO₂-Fe-H₂O系の中で合成された。その合成斜方輝石は2 mm前後の細長い単結晶および束状集合を形作る。色は、肉眼的にはバラ色である。合成鉄紫蘇輝石の場合の光学恒数は

$$Ng = 1.737; \quad Np = 1.722; \quad Ng - Np = 0.015$$

第19表 斜方鉄珪輝石の面間隔

I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
4	3.311	3	2.065	7	1.511	5	1.261
8	3.0162	4	2.016	4	1.439	2	1.183
3	2.807	1	1.964	3	1.420	2	1.146
8	2.603	8	1.770	2	1.402	9	1.083
8	2.524	10	1.633	5	1.339	3	1.067
1	2.232	3	1.572	3	1.318	3	1.051
3	2.154	3	1.539	4	1.294	3	1.044

第20表 合成ユーライトの面間隔*

V. I. Mikheev の便覧による紫蘇輝石 (781)			合成輝石		V. I. Mikheev の便覧による紫蘇輝石 (781)			合成輝石	
hkl	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$
420	10	3.20	10	3.23	413, 931	6	1.599	5	1.605
030	2	2.98	—	—	12.00	5	1.527	4	1.529
610	8	2.890	7	2.883	060	8	1.486	10	1.503
421	3	2.725	2	2.750		2	1.421	1	1.426
131	5	2.550	5	2.579		6	1.389	7	1.403
112	5	2.482	7	2.503		3	1.342	2	1.353
531	5	2.112	7	2.128	004	5	1.304	4	1.306
322	2	2.026	—	—		4	1.267	3	1.270
032	4	1.957	3	1.980		2	1.253	1	1.261
050	4	1.784	4	1.774		2	1.184	1	1.200
042	2	1.692	—	—		2	1.066	1	1.078
313	3	1.641	4	1.644		4	1.051	3	1.061

* 強度の弱い線は除いた。

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.25 mm; Fe—無フィルター照射; 40 kV; i = 4 mA; 露出—3h

第21表 珪灰石のX線回折結果

V. I. Mikheev の便覧による天然珪灰石		合成珪灰石		V. I. Mikheev の便覧による天然珪灰石		合成珪灰石	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
5	3.88	2	3.79	4	1.743	4	1.741
4	3.51	3	3.50	7	1.705	4	1.702
8	3.30	7	3.28	6	1.594	4	1.593
10	2.963	10	2.953	4	1.522	3	1.518
3	2.706	—	—	6	1.471	5	1.467
3	2.535	1	2.523	5	1.448	5	1.450
4	2.460	3	2.458	6	1.355	5	1.350
5	2.326	5	2.320	2	1.329	1	1.324
4	2.246	4	2.243	3	1.262	1	1.260
6	2.165	5	2.160	5	1.170	4	1.166
4	(2.004)P	—	—	3	1.105	3	1.099
3	1.865	2	1.858	4	1.091	4	1.086
5	1.817	3	1.815	4	1.030	4	1.028

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.25 mm; Fe—無フィルター照射; V = 40 kV; i = 3 mA; 露出—5h

合成ユーライトの場合は

$$N_g = 1.780; N_p = 1.764; N_g - N_p = 0.016$$

である。

両者の FeSiO₃ 分子の含有量は、それぞれ52%および87%である。第20表に掲げたのが、その合成ユーライトのX線の回折結果である。

珪灰石は、カルシウムを過剰に含んだ系でごく簡単に合成できる鉱物の一つである。この合成鉱物は、細長い単結晶や針状および繊維状結晶の球状、放射状、束状の集合を形作る。無色・透明で、光学的性

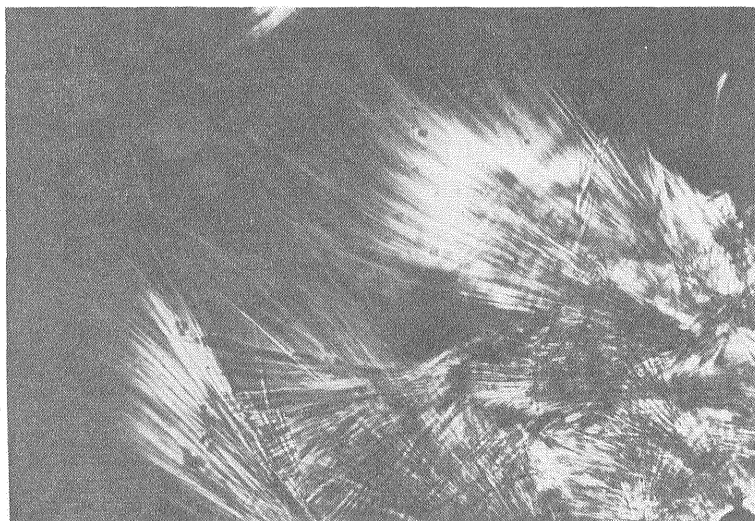
質は、

$$N_g = 1.633; \quad N_m = 1.631; \quad N_p = 1.619; \quad N_g - N_p = 0.014$$

である。合成実験で得た珪灰石と天然珪灰石との光学的性質の差は認められない。そこで、Ab 50%斜長石と NaCl を含む溶液との反応で生じた珪灰石のX線回折データを第21表に掲げておく。

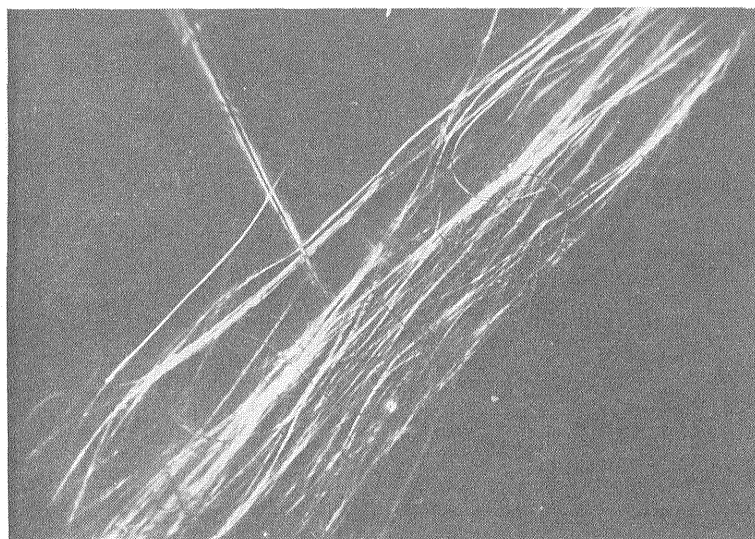
透角閃石は、鉱物構成成分の化学当量比に近い系組成の場合か、幾らかマグネシウムが過剰な系の場合には、長さ 3~4 mm, 太さ 0.01~0.03 mm の繊維状結晶から毛せん状およびフェルト状集合の形で成長する。他の場合には、微針状結晶を形作る。本合成鉱物は無色・透明である。

その光学的性質は、純粋な天然透角閃石の場合と一致する (チタン製のつぼ、鉄を含まない装置で合



第16図 鉄陽起石の針-繊維状集合

×40
交叉ニコル



第17図 顕微鏡下の鉄陽起石の繊維

×40
交叉ニコル

成した透角閃石の場合)。すなわち、

$$N_g = 1.624; \quad N_p = 1.600; \quad N_g - N_p = 0.024; \quad \angle C: N_g = 16^\circ$$

である。繊維状透角閃石の成長を促進するのは合成系中における高濃度の塩化物の存在である。

鉄陽起石は、合成温度、出発物質の組成、溶媒によってさまざまな形態のもの一短針状、針-繊維状、繊維状のものが生ずる。合成温度が高く(500°C)、出発物質中で鉄が不足していると、短針状の鉄陽起石が成長する。合成実験温度を400~460°Cに下げ、5% FeCl₂ 溶液を用い、出発物質中の鉄を幾らか過剰にすると、太さ 0.1~0.01 mm、長さ最大 6 mm の鉄陽起石の繊維状集合が生成する(第16・17図)。鉄陽起石の合成にもっとも適しているのは、出発物質として CaO を加えた場合である。もし CaCO₃ を用いると、ヘデンベルグ輝石の生成量がいちじるしく多くなる。

合成鉄陽起石は、成長形態の特徴と関わりなく、白色を呈し、次のような光学恒数を有する。この値は、天然鉄陽起石の光学的性質と一致する。第22表に掲げたのは、V. I. Mikheev の便覧による繊維状・

$$N_g = 1.707; \quad N_p = 1.687; \quad N_g - N_p = 0.020$$

天然石綿様陽起石(アミアナイト amianite)の場合のデータと較べた合成鉄陽起石の面間隔の値である。この合成鉄陽起石は、繊維状天然陽起石の場合のX線データに較べると、それぞれ該当する部分の $\frac{d}{n}$ 値が幾らか大きい。

第22表 合成鉄陽起石のX線回折結果

V. I. Mikheev の便覧 によるアミアナイト		合成鉄陽起石		V. I. Mikheev の便覧 によるアミアナイト		合成鉄陽起石	
$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I
9.1	8	8.93	9	1.50	8	1.52	7
8.3	10	8.36	10	1.434	3	0.458	2
5.03	2	4.89	1	1.352	2	1.365	2
—	—	4.72	1	1.321	2	—	—
—	—	4.53	1	1.29	2	1.309	2
4.49	6	4.36	2	1.269	2	—	—
4.17	2	4.22	1	1.243	1	1.241	2
3.60	1	3.53	2	—	—	1.224	1
3.42	2	—	—	—	—	1.211	3
—	—	3.29	2	1.187	4	1.189	3
3.26	9	3.21	8	1.155	2	—	—
3.10	10	3.13	10	1.124	2	1.135	2
2.78	3	2.73	4	—	—	1.102	1
2.37	2	2.40	3	1.079	2	1.081	3
2.16	3	2.18	4	—	—	1.062	2
2.08	2	2.04	3	1.046	6	1.049	7
1.99	2	1.98	1	—	—	1.024	1
1.96	2	—	—	1.019	4	1.018	3
1.89	3	1.89	3	0.973	2	—	—
1.80	3	1.83	3	0.952	2	0.953	3
1.78	1	—	—	0.934	2	0.937	3
1.75	2	1.77	3	0.9104	3	0.9108	3
1.63	6	1.66	6	0.9030	3	0.9029	2
1.62	7	1.63	6	0.9014	3	—	—
1.58	4	1.59	4	0.8991	2	—	—

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.3 mm; Co-ターゲット; V = 40 kV; i = 2.5 mA; 露出-7 h

CaCl₂-MgCl₂-SiO₂-Fe-H₂O 系で合成した陽起石は針-繊維状集合を形成し、双眼顕微鏡下で白色を呈する。2種の実験で得た各合成陽起石の光学恒数は、

Ng = 1.660; Np = 1.657; ∠C: Ng = 16°

という値 (構成酸化物を分子数に換算した成分比が MgO·CaO·2SiO₂ + Fe の場合) と

Ng = 1.672; Np = 1.653; ∠C: Ng = 12°

という値 (MgO·2.07 CaO·2.05 SiO₂ + Fe の場合) を示す。このデータによると、合成陽起石中の鉄

第23表 合成陽起石の面間隔

V. I. Mikheev の便覧による No. 792 の陽起石		合成陽起石		V. I. Mikheev の便覧による No. 792 の陽起石		合成陽起石	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
6	3.42	6	3.415	5	1.806	4	1.815
6	3.28	—	—	5	1.679	4	1.683
9	3.14	—	—	8	1.642	7	1.651
6	2.938	—	—	8	1.576	5	1.581
5	2.794	—	—	5	1.527	4	1.530
10	2.705	10	2.718	9	1.507	8	1.513
6	2.595	4	2.601	10	1.432	7	1.434
8	2.541	7	2.525	8	1.359	7	1.362
7	2.320	4	2.325	7	1.334	7	1.339
3	2.280	—	—	7	1.305	—	—
8	2.155	6	2.170	8	1.292	6	1.296
4	2.030	2	2.044	6	1.267	—	—
7	2.008	6	2.008	5	1.196	3	1.200
2	1.930	1	1.932	4	1.158	—	—
3	1.881	—	—	10	1.046	6	1.048
4	1.863	3	1.863	8	1.030	4	1.033

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.25 mm; Fe—フィルターなし, ターゲット; V = 40 kV; i = 3 mA; 露出—5 h

第24表 カミングトン角閃石の面間隔

I. V. Ginzburg らの論文による天然カミングトン角閃石			合成カミングトン角閃石		I. V. Ginzburg らの論文による天然カミングトン角閃石			合成カミングトン角閃石	
I	hkl	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	hkl	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
3	—	3.040	6	3.045	2	153	1.598	4	1.592
8	330, 151	2.760	7	2.750	1	—	1.552	2	1.550
5	061	2.620	5	2.623	5	263, 420	1.519	7	1.518
5	202	2.510	6	2.500	1	3, 110	1.461	2	1.467
4	351	2.300	3	2.290	7	661	1.406	4	1.401
6	261	2.190	4	2.192	3	710	1.332	3	1.326
2	202	2.100	—	—	6	2, 122	1.298	7	1,300
2	351	2.040	—	—	3	751	1.278	4	1.273
2	402	1.956	—	—	2	602	1.229	—	—
1	191	1.876	—	—	4	5, 112	1.185	2	1.183
5	461	1.660	—	—	2	800	1.168	—	—
3	480	1.632	4	1.630	3	880	1.039	4	1.040

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.25 mm; Fe—無フィルター・ターゲット; V = kV; i = 3 mA; 露出—5 h

分子含有量は Mg + Fe のそれぞれ40%と55%に等しい。前者の合成陽起石の場合の面間隔は、第23表に掲げたとおりである。

カミングトン角閃石も陽起石の場合と同じように、 $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-Fe-H}_2\text{O}$ 系の中で合成される。この合成鉱物は、1本の繊維状結晶の長さが数mmで、太さ約 0.001 ~ 0.005 mm のものからなる毛せん状集合として生成する。油浸プレパラート中では、本合成鉱物は無色・透明である。その光学恒数は、

$$N_g = 1.704; \quad N_p = 1.673; \quad N_g - N_p = 0.031; \quad \angle C: N_g = 13^\circ$$

という値を示す。この光学恒数は、Mg + Fe 中の Fe が約80%のカミングトン角閃石の場合に相当する。天然カミングトン角閃石のデータと比較した合成カミングトン角閃石のX線回折結果は、第24表に示すとおりである。

鉄かんらん石分子を混在しない苦土かんらん石は、 CaCl_2 と MgCl_2 を加えた $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の合成実験で生成する。この合成苦土かんらん石は、(110), (111), (120) およびまれに (010) が加わった単純な結晶形を呈する大きさ 0.1 mm 前後の良形の結晶を形作る。(110) 面の発達は弱く、本結晶は通常菱形を示す。粒状の連晶を作ることも多い。本合成鉱物は無色、透明である。その光学恒数は、天然苦土かんらん石の場合と同じである。X線回折データは、天然苦土かんらん石の面間隔と本合成苦土かんらん石のそれがよく一致することを物語っている (第25表)。

鉄かんらん石は、ヘデンベルグ輝石と鉄陽起石を合成するときに普通に随伴生成する鉱物である。合成鉄かんらん石の場合の特徴は、発達良好な結晶面 (110) をもった幾らか細長い粒を形作ることにある。過剰にハロゲン塩を含んだ媒体中では、この合成鉄かんらん石は大形 (2 mm 前後) の長柱状粒を形作る。その色は、双眼顕微鏡下で黄色、ときに帯緑黄色を呈することもある。一般に、合成鉄かんらん石は、顕微鏡下で認め得るような合成媒体の気液包有物および3相包有物に富んでいる。この合成鉄かんらん石の光学恒数は、天然産鉄かんらん石の場合の屈折率値に近い。その測定結果は、

$$N_g = 1.876 \sim 1.877; \quad N_p = 1.827 \sim 1.829; \quad N_g - N_p = 0.051 \sim 0.052$$

という値を示している。

第25表 苦土かんらん石の面間隔

V. I. Mikheev の便覧による天然苦土かんらん石		合成苦土かんらん石		V. I. Mikheev の便覧による天然苦土かんらん石		合成苦土かんらん石	
I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$
9	2.753	8	2.758	8	1.494	7	1.491
4	2.692	2	2.714	9	1.475	8	1.474
10	2.497	9	2.503	8	1.392	4	1.392
10	2.441	6	2.447	9	1.347	5	1.346
9	2.250	5	2.249	8	1.312	3	1.310
6	2.152	3	2.150	5	1.292	—	—
3	2.019	1	2.021	4	1.224	—	—
6	1.927	3	1.921	5	1.188	4	1.187
2	1.869	—	—	5	1.165	—	—
10	1.741	10	1.742	5	1.137	—	—
7	1.666	5	1.664	4	1.122	1	1.121
8	1.630	6	1.629	6	1.097	4	1.095
8	1.614	6	1.614	5	1.062	2	1.061
6	1.565	5	1.563	8	1.035	6	1.032
5	1.532	3	1.531	—	—	6	1.017

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.25 mm; Fe—無フィルター・ターゲット; V = 40 kV; i = 3 mA; 露出—5 h

さまざまな含鉄量のかんらん石は、塩化物溶液中での斜長石の熱水反応実験で、また $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{-Fe-H}_2\text{O}$ 系での合成実験で得ることができる。それらの場合に、合成かんらん石は鉄かんらん石分子を1~2%から55%ないしそれ以上含んでいる。

出発物質として炭酸塩を用いて合成したかんらん石が、酸性塩化物溶液中で合成した含鉄量の類似するかんらん石がC軸に伸びた結晶を形作るにもかかわらず、立方体および菱形の粒を作ることは興味深い。化学的合成媒体とかんらん石成長の形態的特徴との密接な関係が認められる。だが、この問題はまだ十分詳しくは研究されていない。

ゲーレンナイトは、 NaCl の存在下での Ca(OH)_2 と斜長石との反応によって合成できる。そしてその結晶は、四角形の薄板および正立方体を形作る。顕微鏡下では、無色・透明である。光学恒数は、次のとおりである。

$$n_g = 1.669; \quad n_p = 1.657; \quad n_g - n_p = 0.012$$

第26表にそのX線回折の結果を示しておく。

$\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 相は Ca(OH)_2 と斜長石との反応によってゲーレンナイトと一緒に合成され、また出発物質として CaO を用いたざくろ石の合成の際にも生成する。前者の場合、この化合物はX線回折用の試料調製に困るほど少量しか得られず、光学的性質によって同定すれば、葡萄石と見誤られてしまう(カリーニン, 1966)。

後者の場合には、X線回折および不完全化学分析に十分な量のものが合成できる。その面間隔と回折線は、D. Roy (1958, 1959) が合成した $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 組成の相の場合のデータとよく一致することを物語っている。この相は、 800°C まで安定している。この相の化学分析結果は、次のとおりである。

SiO_2 32.48%	FeO —
Al_2O_3 2.66%	MgO 0.38%
Fe_2O_3 0.29%	MnO —
CaO 54.44%	Na_2O 0.49%

灰長石混在物を完全には除去することができないので、分析の結果は基本的に化学式 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ に当てはまる相組成であるという近似的概念を与え得るにすぎない。得られた化合物の光学恒数は、次のとおりである。

$$n_g = 1.668; \quad n_p = 1.652; \quad n_g - n_p = 0.016$$

第26表 ゲーレンナイトのX線回折結果

V. I. Mikheev の 便覧による天然ゲ ーレンナイト		合成ゲーレンナイト			V. I. Mikheev の 便覧による天然ゲ ーレンナイト		合成ゲーレンナイト		
$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	hkl	$\frac{d\alpha}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	I	hkl
3.708	5	—	—	111	1.720	4	1.718	3	420
3.063	5	—	—	201	1.632	4	1.631	3	322
2.846	10	2.838	10	211	1.516	7	1.513	7	213
2.432	7	—	—	310	1.474	3	—	—	332
2.396	7	2.397	4(p)	221	1.435	4	1.432	3	223
2.297	7	2.290	5(p)	112	1.423	3	—	—	422
2.040	5	2.037	3	212	1.387	3	—	—	313
1.922	5	1.918	3	400	1.374	7	1.369	6	521
1.865	4	1.862	3	410	—	—	1.248	4	—
1.854	4	1.852	3	222	—	—	1.177	4	—
1.813	5	1.810	4	330	—	—	1.088	4	—
1.752	10	1.748	9	411	—	—	0.939	5	—

撮影条件: D = 57.3 mm; d = 0.25 mm; Fe-フィルター使用・ターゲット; V = 40 kV; i = 5 mA; 露出-5 h

D. Roy のデータによると、

$$N_g = 1.664; \quad N_m = 1.661; \quad N_p = 1.650$$

この相は天然に存在せず、実験での中間反応生成物である。

灰長石は、出発物質としての斜長石と CaCl_2 溶液との相互反応によって繰返し合成されている。通常、不規則な粒を、しばしば多洞状および溶食状の粒を、まれには斜長石特有の結晶面をもった結晶を形作る。屈折率は純粋な灰長石の場合と一致し、

$$N_g = 1.592; \quad N_p = 1.580$$

である。

灰長石は混在鉱物として、グロッシュラー合成の際にも生ずる。

アノーソクレースは、 KCl を含む溶液で斜長石を熱水処理する際に得られる。そして、不規則な粒ないし柱状の粒を形作る。この合成アノーソクレースは、菱形連晶を呈することが多い。柱の伸長方向に対する消光角は 20° である。屈折率は次のとおり。

$$N_g = 1.535; \quad N_p = 1.528; \quad N_g - N_p = 0.007$$

合成実験で得られた雲母族の鉱物は、アンナイト-シデロフィライト系黒雲母およびパラゴナイトである。この合成黒雲母と合成パラゴナイトは、光学恒数の測定結果で決定された。黒雲母の方は一般に微鱗片からなる塊を作り、反応容器の栓の裏面上では 0.5 mm 前後の板状偽六方結晶を形作る。パラゴナイトの方は皮殻および微鱗片集積体の形で生成する。その合成パラゴナイトの光学恒数は、次のとおりである。

$$N_g = 1.609; \quad N_m = 1.603; \quad N_p = 1.578; \quad N_g - N_p = 0.031$$

滑石は、塩化カルシウムと塩化マグネシウムを添加した $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の Si-Mg 線に近接する組成領域で大きさ 0.5 mm 前後の板状結晶として合成できる。別の組成領域の場合には、滑石は微鱗片からなる緻密な塊を形作る。光学的データと X 線回折データによると、合成滑石は基本的に天然滑石と違いがない。

方ソーダ石は NaCl 溶液を用い、出発物質として斜長石ないし緑簾石を使用した合成実験で合成され、酸性溶液の場合にもアルカリ溶液の場合にも生成する。アルカリ媒体中での緑簾石の分解による合成実験では、方ソーダ石は立方体の小結晶を作り、乳白色を呈する。酸性媒体中では緑簾石および斜長石の分解によって、方ソーダ石が特有の衆片双晶による短柱状の粒を形作り、一般に水様透明である。中性に近い溶液の場合には、 1 mm 前後の大型単結晶が得られる。これら合成方ソーダ石の屈折率は、すべての場合に 1.485 に等しい。

各種合成実験で合成された残余の鉱物としては、カンクリナイト、チタン石、マグネシア尖晶石、鉄尖晶石、磁鉄鉱、赤鉄鉱、チタン鉄鉱、含硼素珪酸塩鉱物 (ダトライト、ボンゼナイト) その他石灰スカルンとして副次的な意味しかもっていないものを挙げるができる。

§8 天然スカルン化作用の解析に対する実験結果適用の可否

天然の鉱化過程を説明するために鉱化作用の実験的な研究結果を用いることの是非はきわめて重要な問題であり、また難かしい問題でもある。自然界で、ある鉱物コンプレックス (mineral complex) が生成するときに働いたすべての要素を洩れなく再現することは不可能であって、実験ではそれら諸要素の限られた部分だけが再現できるにすぎない。

まず第一に解決しなくてはならないのは、実験データから、せめて基礎的なパラメータに関する点で、天然の鉱化過程を合理的に説明することが可能か、という問題である。もう一つの難かしさは、実験反応の中で平衡に達したかどうかを判定することにある。自然界は反応が進む時間を無限にもっているもので、天然の鉱物共生体は平衡に達したものと思われる。おそらくこのことはとくに変成岩の場合に間違いないと当てはまるだろう。

熱水過程および交代過程の場合、熱水溶液の作用が限られた時間の中で進行し、その結果、溶液状態がなくなっても準安定中間反応生成物が保存されるため、上述の見解は絶対的なものとなり得ない。こ

のことは、実験データを天然の条件に当てはめるときに複雑さが加わる原因となる。

以下、実験反応生成物中の平衡到達点の判定およびスカルン化過程の説明に実験結果を導入するときの合理性に関する問題を検討してみよう。幾つかのテーマに分けて検討すれば、理解しやすいものと思う。

交代過程の解析における部分平衡則閉鎖系での実験法

天然の交代作用の諸結果は、その作用が進行する過程の反応速度とその反応進行の集約的パラメータの値に関する正確な情報を伝えてくれない。したがって、小規模な類似過程を進行方向にモデル化し組み立てるといふやり方はとれない。

逆の方向にモデル化するやり方は、交代過程の推進力と媒体に関する仮定と幾つかの近似値から出発すれば、同過程のパラメータの変化に伴った作用進行条件の範囲の実験研究に採用し得る方法である。そして、自然界での観察結果と等しいか、もしくは異なる結果が得られても、その結果は天然の反応進行条件の推定に役立つ資料となり得る。その推定が近似的なものであることはいうまでもない。周知のように、コルジンスキー(Д. С. Коржинский)が発達させた熱力学的分析法は完全に部分平衡則 (principle of local equilibrium) にもとづくものである。部分平衡則とは、1つの系が全体としては非平衡であるけれども、一部のある特定の部分が平衡状態に達せられることをいう。その特定部分としては、ごく小さな交代部分から大きな交代作用帯に及ぶいろいろな場合が挙げられる。この交代作用帯は交代過程の解析に相律が適用できる領域である。またごく小さな交代部分は、大体のところ非平衡である。

交代過程の解析に閉鎖系での実験法を適用することの可否を一般的に評価する場合、天然の系の個々の部分で最終的な平衡が得られているのか、あるいは反応生成物が中間準安定共生であるかは、実験が全く同じ結果を生ずる以上、意味がない。反応系の体積、相の立体分布、実験用オートクレーブ容積範囲での成分組成の均質性、不均質性だけが明らかにされればよいはずである。

実験に用いた反応容器は容積 7 cm^3 と 6.5 cm^3 のもので、この反応容器に挿入した出発物質の体積は通常 $0.5 \sim 1.5 \text{ cm}^3$ であった。合成相の大部分は固体出発物質の場所、すなわち反応容器の底に生ずる。一部の合成鉱物は溶液から晶出して、反応容器の内壁や蓋の裏に成長している。この現象は、反応容器の容量の範囲内で出発物質の構成元素が移動したため、温度差の影響によるものでなく(実験中、常に反応容器が一定温度条件下におかれていた)、拡散によるものである。

反応容器の蓋の裏に成長しているかんらん石、角閃石、輝石および類質同像混合物を作るその他の鉱物と出発物質集合体中に生成している同じ鉱物の各光学的性質を研究した結果も、それぞれ化学組成上も全く同一であると確信させるものであった。したがって、反応容器内でのこれらの鉱物の晶出条件はすべての点で同じであった。

出発物質(固体と溶液)は合成実験中攪拌できず、したがってその固体と溶液がある程度分離しているので、両者が自由に接触し、混合固体物質に溶液が滲透するにもかかわらず、実験の結果では、あまり明瞭ではないが、反応生成物の垂直分布に不均一性が現われている。

その固相の断面上部は幾らか珪灰石(カルシウム系での実験の場合)、磁鉄鉱(出発混合物質中に鉄が多い場合)、かんらん石などの鉱物に富む。これは、反応容器各部分での混合物質と溶液との量比が異なったために生じた現象であり、また混合物質の拡散現象によるものでもある。

上に述べた不均質性にもかかわらず、反応容器の底部は固相出発物質相互および溶液との平衡による相を形成するものと考えられ、それがとくに容器内での相組成の均質性を保証することとなる。他方、合成反応の進行に十分な時間の数倍も実験時間を伸ばしても、相の再編をもたらさない。

以上のように、小容積反応容器で固体出発混合物質と溶液を用い、恒温条件下で行なった実験は、交代過程を部分平衡則に従って述べれば、交代岩の生成反応のモデルとすることができる。

ハロゲン塩その他の活性溶媒を用いた実験での平衡

オストワルドの法則と系の準安定状態

オストワルドの法則によれば、不安定系の安定系への転移は段階を追って中間的準安定状態を形作りながら連続的に行なわれる。単系では、たとえば SiO_2 の場合は準安定状態として珪酸の多像態がみられる。複雑な多成分系では、準安定状態にあるものとして、中間反応生成物である鉱物の共生関係があげられる。その場合、共生関係を作っている各鉱物は与えられた条件の中で安定であるかも知れない。そのような場合には、それぞれの鉱物を準安定晶出といっはならない。たとえば、緑簾石の安定領域では酸化物からなる系でざくろ石+灰長石+赤鉄鉱という鉱物共生が準安定晶出をする (WINKLER・NITSCH, 1962)。この3種の鉱物のいずれも合成した温度と圧力の下では安定であるが、系の出発組成に対してこの共生は全体として準安定であって、中間反応生成物に相当している。類似例は多く、複雑な珪酸塩系の熱水合成の研究に際してしばしばこのような例が認められている。

またさらに、1相ないし数相(系の中間準安定状態の相数)が実際の熱水晶出条件の範囲内で多像態を有し、不安定状態にあるような場合も認められる。だが、このような場合は比較的まれである。

合成における熱力学的要素と運動力学的要素の関係

系の中間的準安定状態が生ずる主な原因は、通常、系の自由エネルギーが段階的に変化することにある、と考えられる。そして実際の原因は、主に運動力学的なものである。すなわち、マトベーエフら (M.A. Матвеев, Г.М. Матвеев, 1962) は、熱力学的要素と運動力学的要素との間に2種の基本的な関係が成り立ち得る、という結論を導き出した。

その第1に、系が一連の連続的の中間状態を経て転移する場合、 ΔZ が減少するにつれて、次に続く各転移反応の速度も減少する。その際、系の最小安定中間状態に該当するのは最大反応速度値の場合であり、最大安定中間状態に該当するのは最小反応速度値のときであろう。この場合、まず系の安定度の低い状態が生じ、次いで一連の中間段階を経て最終的な安定状態が出現する。すなわち、系の転移はオストワルドの法則に従う。

第2には、反応速度の関係が上記と逆の場合、最大安定化合物ないし複雑な系の最大安定状態に該当するのはその生成速度が最大のときで、最終的な最大安定状態の実現の確率はいちじるしく増大する。熱力学的な影響度は運動力学的な影響と一致する。その際、オストワルドの法則は守られない。

合成実験における平衡の判定

前述のことから、複雑系における準安定相共生の生成は相生成速度の差で説明しなくてはならない。まず第一に、反応速度は主として合成の出発物質、鉱化添加物、媒体の pH (第3章参照) に左右される。

ほとんどすべての合成実験において易溶性塩の溶液が合成の媒体として使われたわけだから、大概の場合に平衡は実験使用時間内で完成し得なかつたものと推定しなくてはならない。スカルン鉱物の合成に適した化学的条件を研究する際の準安定ないし最終安定共生についての判断は、ある鉱物の、他の鉱物の何らかの共生関係による置換、交代の観察結果にもとづいて行なった。たとえば、 CaO を用いたアンドラダイトの合成の場合、アルカリ条件下ではアンドラダイトとともに珪灰石、 $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、磁鉄鉱が準安定で晶出する。実験時間が長いと、アンドラダイト生成量は増大し、珪灰石、 $\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、磁鉄鉱の生成量は減少する。この減少分が上記条件下での安定相であるアンドラダイトを形作るというわけである。

もう一つ例をあげてみる。 $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系での珪酸塩の結晶作用の研究結果によると、透輝石が透角閃石成分の領域で準安定晶出する場合がある。実験時間を長くすればこの透輝石に代わって透角閃石が生成して、透角閃石の方が安定相であることを物語る。ある場合には、相の安定共存および安定関係に関する判断が各種実験時間ごとの相生成量の変化を観察することによって可能となることもある。

以上のような判断方法が本合成実験で広く採用された。すべての易溶性塩の溶液が珪酸塩に対して活性溶媒となるが、その活性溶媒の存在下における交代反応は比較的迅速に行なわれ、本実験温度では長

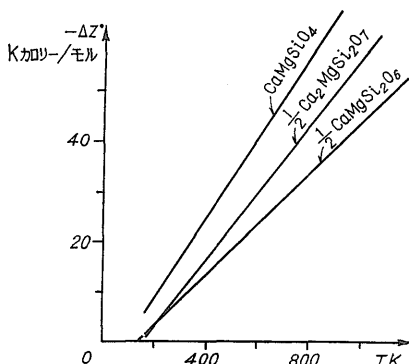
時間を要しない。

使用圧力(ないし組成)下での鉱物の合成温度下限の決定によって、さまざまな相共存関係の平衡曲線が画けることになる。この平衡曲線の状態は、珪酸塩が最低合成温度以下では活性溶媒が存在する条件下でもきわめてゆっくりと分解するので、合成反応だけで確かめ得るはずである。一連の合成実験で得られた相の安定性は、上述のやり方で判断したものである。

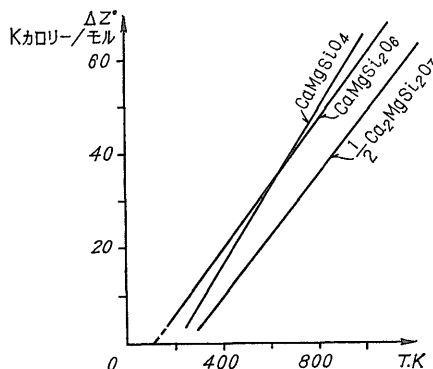
安定領域, 合成領域, 出発物質と合成温度下限

多くの論文・著作からすれば、鉱物の安定領域の決定には通常さまざまな出発物質(酸化物, 炭酸塩, 非晶質物質, 結晶)が用いられ, 安定領域の境界はある特定の出発物質群から得られた結果にすぎないと考えねばならない。ただ種類の物質が使われたのであれば, より具体的な結果が得られる。相異なる各種の試料からの鉱物の合成反応では, 反応が可能な範囲のさまざまな温度と生成体のさまざまな自由エネルギー値が示される。出発物質の成分量比によって, 相生成領域の温度境界も変わってくる。

このように, 出発物質ないしその量比(一部の組成三角ダイアグラムの範囲で)が変われば, 鉱物生成温度の点でも結果がいちじるしく変わり得るのである。バブーシュキンら (В. И. Бабушкин, Г. М. Маргвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, 1962) の論文で, このことは $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgCO}_3\text{-SiO}_2$ その他の系における各種成分比の場合の温度と反応 ΔZ との相関性を計算することによってかなり明瞭に図解・説明されている。



第18図 温度範囲 793~1,000°K, 成分 C:M:S=1:1:1 の場合の $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SiO}_2$ 系における反応 ΔZ の相関性(計算値)



第19図 温度範囲 793~1,000°K, 成分比 C:M:S=1:1:2 の場合の $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-SiO}_2$ 系における反応 ΔZ の相関性

第18図と第19図は、その各種の系成分の場合の温度と透輝石・モンティセライト・オケルマナイトの生成反応 $1Z$ との相関性を示したものである。計算は彼らの近似法で行なわれた。したがって、系の質的・量的組成について指示することなしに、複雑系における鉱物ないし鉱物共生の安定領域を決めたことは確実性をなくしている。

合成温度下限が各種の出発物質と鉱化溶液を用いて決定されたために、その決定値は鉱物の地質学的に可能な最低生成温度を見つけ出す実験と解さなくてはならない。彼らが得たデータによると、限られた範囲の圧力下における反応の平衡曲線の状態について一定の結論がひき出せる部分もある。

鉱物の生成温度下限は、きわめて明白な物理学的意味をもっている。各珪酸塩それぞれに与えられた出発物質、その出発物質の量比や他の条件で生成が可能な最低温度が存在する(第18図、第19図参照)。その温度以下では、出発物質か、もし生成するとすれば中間化合物が安定であろう。高温で合成された珪酸塩がその合成温度下限以下でもそのまま保たれるような現象は、その分解速度がきわめて低いためと解される。

本実験における CO_2 分圧

スカルン生成過程下における炭酸ガス分圧は反応した炭酸塩の量に比例する平衡圧を越え得るもの、と考えられている(コルジンスキー, 1960)。過剰の CO_2 量は熱水溶液からも供給され、石灰岩の熱解離過程ないしマグマ・メルトによる石灰岩の同生過程でも生じ得る。炭酸ガスに富んだ熱水溶液の集中が考えられないような場合には、本実験の結果が天然のスカルン過程の解析に十分利用できる。DANIELSON (1950), WEEKS (1956) らの研究結果からみれば、平衡圧以上に CO_2 圧が高くなるに伴ってスカルン鉱物の合成温度下限の上昇が予期できる。

§9 スカルン共生の生成条件に関する推論

実験データから、スカルンの生成条件とその可能な変化範囲に関する幾つかの結論をひき出すことができる。だが、以下に述べる実験結果の考察は、著者が導き出した絶対確実な法則と思われてもまずいし、また交代過程の発達条件について現存する観点を完全に否定するものと受けとつてもならない。

スカルン体の生成過程には鉱物学上の幾つかの共通性はあるが、多様であり、具体例について個別に解析することが必要である。範囲がごく限定された一般的かつ細心の解析を必要とするスカルン体の研究の場合に過度に型にはまったり取り扱いはすることは容認できない、ということだけははっきりといえる。

石灰岩の化学的スカルン化条件

第3章の内容から、拡散が原因であっても、参透が原因であっても、スカルン岩の生成にもっとも大きく共通したモーメントの1つとなっているのは、スカルン鉱物の生成反応に易溶性塩が加わることであり、としなくてはならない。

$NaCl$ を基本成分とする塩溶液はスカルン生成過程での成分の複交代拡散、滲透置換を促進し、反応の進行に際して鉱化剤として挙動する。塩化ナトリウムおよびときに塩化カリウムは、多くの場合、石灰岩のスカルン化作用によって生成した珪酸塩中に入らず、鉱物生成作用の媒体となり、コルジンスキーと彼の共同研究者によって進歩したスカルン化過程の一般熱力学的解析からは除かれない。

多くの研究者は、複交代・滲透型石灰スカルンが後マグマ鉱物生成初期(アルカリ期)段階で生ずる、と考えている。この考えの論拠として後マグマ期初期段階で認められる弱塩基がより強塩基に替る現象だけをあげているにもかかわらず、多くの場合、この考えは当たっているだろう。それと同時に、コルジンスキーの酸-アルカリ相互作用機構説だけで交代現象のすべてを説明することはできないし、スカルン鉱物の生成には必ずアルカリ条件が必要だとすることもできない。

そこでまず第4、第5、第8の各章で取り扱った事実資料を用いて、酸性-アルカリ性環境の指示鉱物を見出す試みが必要であろう。

アルカリ媒体 熱水条件下の NaCl および KCl の各溶液は、その高温加水分解と NaOH, KOH, HCl の解離恒数の差のために弱いアルカリ反応を示す (ELLIS, FYFE 1957)。しかし、より信頼できるのは、アルカリ反応が他の塩、たとえば Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SiO_3 、ときには NaF などを溶液中に含有していることに原因する、ということである。

すでに述べたように、アンドラダイトはアルカリ溶液と NaCl 溶液および KCl 溶液で良形の結晶を作る。またアンドラダイトは弱酸性溶液でも合成できるが、確率からいえば、アンドラダイトはアルカリ環境を物語る事が非常に多い。この種の推論は、ナトリウムと鉄に富んだ角閃石もしくは金雲母とアンドラダイトが共存する場合に信頼性が高い。

ヘデンベルグ輝石を随伴したアンドラダイトは、ヘデンベルグ輝石が酸性ないし中性の溶液中でだけ得られるので、アルカリ条件では生じない。ヘデンベルグ輝石がアンドラダイトに交代されたはつきりとした証跡のない類似共生関係が認められる場合は、その生成が中性条件下であった、と推定できる。

鉄に乏しい媒体でアルカリ環境の場合、もし炭酸塩岩がかなりの量のマグネシウムを含んでいれば、透輝石(サーラ輝石) スカルンが発達し得る。そのようなスカルンないしスカルン周縁帯中には、ナトリウムを含んだマグネシアに富む角閃石が認められることがある。

酸性媒体 重金属塩化物もしくは酸性錯化合物の、溶液による添加は、酸性のスカルン鉱物生成環境に原因する。実験では、この条件は FeCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 の各溶液、ときに塩化カルシウムおよび塩化マグネシウムの各溶液を用いることによって作り出すことができる。

グロッシュラーの成長には酸性環境がもっとも適しており、多くの場合、この鉱物は酸性環境の指標となり得る。鉄に富んだ媒体の場合、酸性溶液中ではヘデンベルグ輝石が生成し、さらにマグネシアに富んだ石灰岩中では透角閃石が生成する。このヘデンベルグ輝石はアルカリ度に対してかなり敏感で、 Na_2CO_3 溶液では得られない。酸性媒体の場合には陽起石と鉄透角閃石が特有の鉱物となる。したがって、天然の条件下でしばしば認められる透角閃石と曹長石の共存は溶液中の NaCl 濃度が高かったということだけで説明できる。とくに関心がもてるのは、ジャリコフ (B. A. Жариков, 1966) によって確認された、共存する輝石とざくろ石の組成の間の相関的従属関係である。彼のデータによると、灰重石スカルン鉱床と輝石鉛鉱・灰重石鉱床の場合の特徴は主としてグロッシュラーからなるざくろ石とヘデンベルグ輝石を主とする輝石とが共生することにあり、鉄鉱スカルン鉱床の場合の特徴は鉄に富んだざくろ石とサーラ輝石とが共生することにある。

共存する輝石とざくろ石の含鉄規模が主に溶液の酸度に左右される、というジャリコフの結論は、筆者の実験で確認できた。確かに、ヘデンベルグ輝石とグロッシュラーは、アンドラダイト+サーラ輝石共生がアルカリ溶液の場合の特徴であるのに対して、酸性合成条件の場合の特徴となる。

中間組成のざくろ石の含鉄規模は、媒体の酸度—アルカリ度に規制される。550°C台の温度条件において磁鉄鉱と共生したグロッシュラー分子60~90%を伴うざくろ石が現われることは、この共生関係の形成に酸性塩化物溶液が関与したことを物語っている。反対に、アルミナに富んだアルモ珪酸塩岩中に鉄分に乏しい環境下でアンドラダイト分子を60%から90%含んだざくろ石が発達することは、アルカリ溶液の作用を証明するものである。

石灰岩中で進行するスカルン化過程は、幾つの特徴をもっている。すなわち、

1. 鉄とアルミニウムを含む珪酸塩鉱物が炭酸塩岩中に発達することは、同岩石中に珪素、鉄、アルミニウムなどの元素が熱水溶液もしくは滲透作用も加わった拡散作用の結果運びこまれることによって可能となる。どの場合でも、石灰岩中での珪酸塩生成反応そのものによる成分の置換が鉱化剤塩溶液が加わらないで行なわれることは不可能である。以上のように、ザバリツキー (A. H. Заварицкий), ピリペンコ (П. П. Пилипенко), シャホフ (Ф. Н. Шахов), アブドゥラエフ (X. M. Абдулаев), カルポバ (E. Д. Карпова), イワシエンツェフ (A. Г. Ивашенцев) の研究で進歩したスカルン化溶液 (造スカルン溶液) に関する伝統的な概念は、スカルン生成過程発展の化学的な原理を反映したものである。実験資料全体はスカルン化作用の研究におけるこの方向を確認するもので、ただそれを化学的に具体化しているにすぎない。

2. 珪素, アルミニウム, 鉄その他の重金属元素を失った鉍化剤塩溶液は, 部分的な再結晶作用を除けば, 石灰岩に本質的な作用をする能力がない。もしこの溶液中に弗化物があれば, 弗素は螢石の形でスカルン周縁体に定着する。したがって, 造スカルン溶液中の鉍化剤塩の組成と含有量についての判断は, スカルン鉍物中の気液包有物の分析データに基づいて行なえるかもしれない。

アルモ珪酸塩岩のスカルン化条件

主なスカルン鉍物の生成には, カルシウムの高い化学的ポテンシャルが必要である。まさにこのことが, すなわち媒体の pH でないことが, 炭酸塩岩にざくろ石質のスカルンが胚胎されることを説明している。アルモ珪酸塩岩のスカルン化の場合, カルシウムの高い化学的ポテンシャルは溶液中の塩化カルシウムによって生ずるはずである。実験の結果は, アルモ珪酸塩物質からざくろ石が生成するのに必要な溶液成分となるのは, CaCl_2 のほか, NaCl もしくは KCl である。

アルモ珪酸塩岩のスカルン化過程では, 物質 (カルシウムを除く) の添加がとくに必要でなく, ざくろ石と輝石が加わったスカルンは組成の簡単な鉍化剤溶液の作用の下で岩石成分の再分配によって生じ得るものである。だが, そのような鉍化剤溶液はアルモ珪酸塩岩, たとえば玢岩のスカルン化を招くが, 石灰岩に対する交代作用を進めるものではない。したがって, アルモ珪酸塩岩がスカルン化作用を受けているのに, その下盤の石灰岩がスカルン化されていないことも多い。

塩化カルシウムを除いた他の形で, 溶液からカルシウムが供給されると考えることは難しい。したがって, アルモ珪酸塩岩のスカルン化は, おそらく, 酸性ないし弱酸性の, 主として塩化物の溶液の作用の下に行なわれ, 一般に, 塩素を含むスカポライトが発達するスカルン周縁帯を, ときにはかなり大きな規模で伴っている。その場合の塩化カルシウムの源となり得るのは, 酸性マグマのエマネーションの作用を受けるより深部に賦存した炭酸塩岩である。その際, 石灰岩は後マグマ性鉍物生成体 (すなわち, 交代反応生成物) の形でその作用の証跡を伴っていないとはならず, 交代反応生成物中にスカルン鉍物も存在し得るのである。

以上のように, 比較的単純なスカルン化作用の発達とともに, アルモ珪酸塩岩石をスカルン化する能力がある溶液の生成を石灰岩のスカルン化過程が招いたという複雑な多段階交代過程も行なわれることがある。これに似た例は, クスタナイ鉄鉍床の研究資料によって考えてみると (ドィムキン Дымкин, 1962), 決して少なくない。

造スカルン溶液の組成の進化とスカルン中の鉍物生成順序

第 5 章の資料は, 主なスカルン鉍物の合成温度領域が互いに重なって, 温度という要素でスカルン中に認められる鉍物の生成順序と共生関係の変化を理解することが不可能なことを物語っている。つまり, 造スカルン溶液の化学組成の進化を追跡し, スカルン化反応の順序を明らかにする必要があるわけである。石灰岩中でスカルン化過程が発展する際には, 通常まず最初にマグネシウムを含んだ輝石が, 次いでざくろ石が生成する。この順序は, 塩化マグネシウムを含んだ単一造スカルン溶液が存在するとすれば, 簡単に説明できる。第 4 章では熱水溶液中において塩化カルシウムの活性よりも塩化マグネシウムの活性の方がはるかに高いことが明らかにされた。したがってスカルン化反応の際にはまず初めにマグネシウムを含んだ輝石 (透輝石, サーラ輝石) が生成し, マグネシウムの消費後にカルシウムを含んだざくろ石が生成すると予想しなくてはならない。系にマグネシウムが含まれていない場合には, マグネシウムの代りを Fe^{+2} が務める。鉄は, ざくろ石の生成を妨げない。

交代反応のない輝石→ざくろ石という前述の生成順序の解釈は, 唯一可能なものではない。この問題は, 反応の熱力学的順序と運動力学的順序という観点からも検討できるだろう。その取り扱いにはスカルン体中に認められる累帯配列にもとづくもので, 単一造スカルン溶液を必要とする。この問題は, マグネシア, スカルンの生成条件を分析した後で詳しく検討することにする。

多くの場合, 鉍物の生成順序を規制する溶液の化学組成の急激な進化を仮定することができる。しかし, その場合, ある鉍物が別の鉍物に置き換えられる現象がはっきりと現われなくてはならない。例と

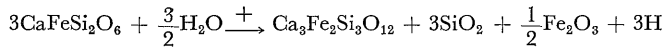
してスカルンに典型的なヘデンベルグ輝石 (あるいは他の輝石) のアンドラダイトによる交代現象をとりあげ、検討してみたい。この問題に関する実験資料は、第4章に述べてある。

アンドラダイトとヘデンベルグ輝石の場合にもっとも適した化学的合成条件は、相反している。アンドラダイトは主としてアルカリ媒体中で合成され、ヘデンベルグ輝石は酸性溶液中で合成できる。また、アンドラダイトが成長するためには、カルシウムのより高い化学的ポテンシャルが必要である。

実験の結果は、ヘデンベルグ輝石のアンドラダイトによる交代がヘデンベルグ輝石に CaCl_2 溶液が作用するときうまく行なわれ、したがって、溶液の pH が基本的に変化することなく溶液中の塩化カルシウム濃度が高くなったためらしいことを示している。

別の場合は、ヘデンベルグ輝石は Na_2CO_3 、 K_2CO_3 のアルカリ造鉱溶液もしくは NaCl および KCl 溶液が関与する中で方解石と反応している。媒体がアルカリ媒体に変わることは大きな意味があり、それによってアンドラダイトの成長に特に適した条件が組み立てられる。しかし、系中のカルシウムが過剰であれば、それがヘデンベルグ輝石のアンドラダイトによる交代のもっとも重要な条件となる。ヘデンベルグ輝石の分解反応

アルカリ環境



は、アルカリ環境下で3価状態への鉄の酸化 (水の水素による) とざくろ石の生成を招くが、それはまだ実験的には実現されていない。その上、ヘデンベルグ輝石は稀 NH_4OH 溶液中でも得られ、 Na_2CO_3 溶液中ではヘデンベルグ輝石成分の出発物質からエジリン輝石と曹灰針石が合成される。

以上のように、スカルン体中における鉄に富んだ輝石のアンドラダイトによる交代は何よりもまず第一に造鉱溶液中のカルシウム含有量が増大した結果であり、同溶液の酸度—アルカリ度の本質的な変化を伴うことも伴わないこともある。

アンドラダイトの生成を伴うアルカリ条件下での輝石と方解石の反応は、ジャリコフ (B.A. Жариков, 1966) が考えているように、スカルンの含鉄規模の増大が必ずしも溶液の酸度の増大によるものではない、ということを教えている。別の場合、すなわちアンドラダイトの生成が曹長石、カリ長石もしくは雲母の生成と共生的関係を示す場合であれば、アルカリ度の増大を考えることは可能である。

マグネシア・スカルンの可能な生成機構について

マグネシア・スカルンの累帯交代配列の形成という概念は、構成成分の濾過効果と示差運動の仮定に基礎をおいている。この周知の理論に触れないで、その累帯生成機構について別種の説明を提起することは可能であり、その解釈は実験資料でかなり証明できる。この解釈は、構成成分の拡散を保証する水が存在する中で化学的に異質の物体—マグマと苦灰岩の間の反応の結果としてマグネシア・スカルンの累帯交代配列を検討することにもとづくものである。

多数の実験結果 (Будников, Гинстлинг, 1965) によると、類似形式の反応での中間生成物の生成順序は実験に用いた試料の出発比に規制されない。まず初めに、当該系に特有のある化合物が生じ、それが次に他の成分と反応し、その結果、次の中間相ないし最終生成物が生成する。この規則性は、「初相不滅の法則」として知られている。各種の系で初相に該当するのは、次のとおりである。

系	初相
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Ca_2SiO_4
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Mg_2SiO_4
$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	Ba_2SiO_4
$\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$	Sr_2SiO_4
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	MgAl_2O_4
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	CaAl_2O_4
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	CaFe_2O_4

初相は最小の表面エネルギーと最大の結晶の単純さに相当し、その生成作用は当該系での全反応の中でもっとも早い速度で進行する。以上のように、水の存在下におけるマグマ・メルトと苦灰岩との相互反応の場合、苦土かんらん石もしくはそれと尖晶石との共生が初相反応生成物となるはずで、その事実は常に観察できるものである。輝石の生成は後期の、苦土かんらん石帯とメルトの反応の結果として可能である。

バブーシュキン、マトバーエフ、ムチエドロフーペトロシヤンの方法 (1962) による $2\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 系での反応の熱力学計算の結果は、尖晶石と苦土かんらん石の生成反応の方が可能性が大きいことを示している。

石灰スカルンの生成の場合の反応順序

石灰スカルン体は、通常、その構成鉱物の配列に一定の規則性を示す。側方帯には一般に珪灰石—透輝石スカルンが分布し、中心部には鉄に富んだ輝石とざくろ石が生成している。このスカルン中の普通の時間的な鉱物生成順序を輝石→ざくろ石だとすれば、周期的沈殿の輝石帯が内側ざくろ石帯よりもある程度多く発達するものと思われる。

いずれにせよ、マグネシア・スカルンの生成反応に似た連続反応によってスカルン化過程が進行するという問題が、石灰スカルンの場合に全く意味をなさないということとはあり得ない。だが、その場合に連続反応の進行と交代帯としての同反応生成物の維持が活性造スカルン溶液の作用によっていちじるしく複雑になることは考慮しなくてはならない。スカルン化作用に鉱化剤、すなわち塩化物塩溶液が関与することは最終安定相の生成速度を高め、中間化合物の消失を早める原因となる (第3章)。

実験でときには、スカルン鉱物の連続生成反応がうまく観察できることがある。たとえば、5%の CaCl_2 溶液および NaCO_3 をそれぞれ用いたグロッシュラーとアンドラダイトの合成の場合—溶液に対して開放の系では (B. Ф. Сыромятников のエクゾクレープを用いた実験)、高温 (750—800—850°C) 下で準安定中間相がまず晶出し、実験時間が伸びるにつれてその相がしだいに分解し、ざくろ石が生ずるにいたる。すなわち、グロッシュラーの合成の場合にはまず最初に珪灰石・灰長石・方解石が生成された。アンドラダイトの合成の場合には、珪灰石、エジリン輝石、磁鉄鉱、方解石、石英がまず成長した。

これらの実験結果は、筆者の実験結果によってみても 500 ~ 550 °C で閉鎖系での同じような実験結果 (閉管パイプを用いた実験結果) と明らかに異なっており、閉鎖系の場合には上のように豊富な中間相を生じない。エクゾクレープを用いたざくろ石の合成の際、高温実験において中間反応生成物が徐々に消えることは、その実験条件がアンドラダイトとグロッシュラーの安定領域の限界に近く、中間相が豊富なことは系が溶液に対し開放であることによるものと解される。

自然条件下の反応機構が種々述べたことと同様であるとすれば、スカルン中の珪灰石は最初に生成したものと解される。

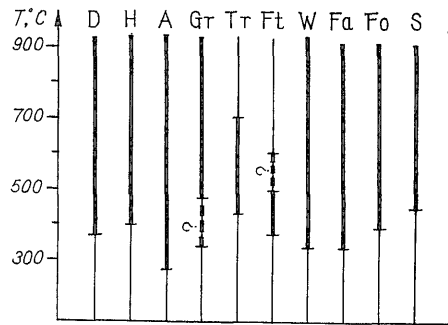
石灰スカルンの生成温度条件

活性造鉱塩が加えられた系では、石灰スカルンの鉱物生成温度がかなり低くなる (第20図)。しかし、自然環境下ですべての化学的合成条件が必ずしも同一ではない。スカルン生成温度下限を判断するためには、出発物質として炭酸塩を用いた実験が有効である。

ソボレフ (B. С. Соболев) の見解によると、スカルン生成温度下限は、スカルン中で透輝石が一般に透角閃石に交代されているので、透角閃石の生成温度下限以下となり得ず、常にそれよりも高い (420—450°C 以上)。その上、鉄にとんだざくろ石と透輝石に近い輝石からなるスカルンは、グロッシュラー・ヘデンベルグ輝石スカルンないし透角閃石を含むスカルンよりも生成温度の下限が幾らか低い。

それより低い温度での透輝石の合成は自然界での観察結果によって裏うちされているが、その透輝石はスカルン鉱物ではない。たとえば、透輝石の良形の結晶がシベリア卓状地のトラップ岩中の低温性沸石脈の研究の際にソボレフ (B. С. Соболев, 1936) によって記載されている。

石灰スカルンの大部分が生成する温度の上限については、ヘデンベルグ輝石のアンドラダイトによる



A—アンドラダイト Tr—透角閃石
 W—珪灰石 Fa—鉄かんらん石
 H—ヘデンベルグ輝石 Fo—苦土かんらん石
 Gr—グロッシュラー Ft—鉄陽起石
 D—透輝石 S—尖晶石(マグネシア尖晶石)

第20図 スカルン鉱物合成温度下限の集約ダイアグラム

第27表 700°C, 580気圧下でのヘデンベルグ輝石のアンドラダイトによる交代に関する実験結果

出発固体物質	溶 液		実 験 結 果
	組 成	%	
ヘデンベルグ輝石 150 mg	CaCl ₂	10	部分的再結晶ヘデンベルグ輝石, 珪灰石個体結晶, まれに粒径 0.0001 mm の溶食ざくろ石粒
	KCl	5	
	NaCl	5	
ヘデンベルグ輝石 150 mg + CaO 50 mg	FcCl ₂	5	長さ 5 mm 前後の針状珪灰石, ヘデンベルグ輝石, 粒径 0.01 mm 前後のざくろ石個体結晶
	Na ₂ CO ₃	5	
	K ₂ CO ₃	5	
	Na ₂ SiO ₃	5	

交代反応から推定することができる。700°C, 580気圧で行なった実験の結果は, 第4章で述べた条件下ではアンドラダイトがヘデンベルグ輝石からごく少量しか生じないことを教えている。(第27表)。この産状は, 温度が高くなるにつれて酸素が鉄よりも水素と結合しやすくなり, 鉄の酸化は3価の場合に較べて微々たるものであることを物語っている。700°Cでの実験結果を根拠にして考えると750~800°Cの場合にヘデンベルグ輝石からアンドラダイトが生成する反応は進まないものと予想できる。以上のように, スカルン中ではヘデンベルグ輝石がアンドラダイト化する過程は普通にみられる現象であることを考えると, スカルン化作用の開始温度は700~750°Cより幾らか高めと考えられる。なかでも確実性の大きいのは, 大体800°Cという値である。

ま と め

種々の目的をもって行なわれた合成実験の結果によると, 該当研究領域それぞれの範囲内で結論が与えられ, 第9章においてその地質学的に可能な適用性が総括されたわけである。

一連の問題点を残しているが, 基本的な実験結果は地質学的な観察結果とよく一致している。したがって, 得られた実験データはスカルン体の生成機構の解析に用い得る。だが, 本実験による研究はスカ

ルンの物質組成の多様さのすべて、その生成過程のすべてを説明するには縁遠い。つまり、本実験によって得られたものは、初期段階についてにすぎない。今後の実験研究は、次の方向をとらねばならないと思う。すなわち、

- 1) 流動条件下で反応累帯配列を再現するスカルン化反応の研究とスカルン鉱物の合成
- 2) 750~850°C, 1,500 気圧を越える圧力下におけるスカルン鉱物合成の特徴の研究

である。

易溶性ハロゲン塩を含有した熱水性珪酸塩系による定量データの入手と熱水反応の運動力学的研究は、どうしても必要である。

文 献

- Бабушкин В. И.・Матвеев Г. М.・Мчедлов-Петросян О. П. (1962) : 珪酸塩の熱力学, Госстройиздат.
- Башарина Л. А. (1961) : 火山活動各期の火山ガス—論文集「活火山帯における熱水過程と鉱化作用」, No. 19, ソ連科学アカデミー出版所.
- Белицкий И. А. Букин Г. В.・Зюзин Н. И. (1965) : アルカリ環境下でのスカポライトの熱水変質—「発生鉱物学・実験鉱物学資料」, 4.
- Белов Н. В. (1950) : 鉱化剤の結晶化学—「Докл. АН СССР, 71, No. 1.
- Белов Н. В. (1953) : アルモ珪酸塩質メルトの固結の特徴, Тр. IV совещ. по эксперим. и техн. минерал. и петрогр.
- Бойд Ф. Р. (1961) : 角閃石族の熱水的研究—「Геохим. итсл.」, ИЛ.
- Будников П. П.・Гинстлинг А. М. (1965) : 固体物質混合物中の反応, М.
- Виар Ж.・Сабатье Г. (1965) : 温度 300~600°C における含カルシウム熱水溶液とアルカリ長石との反応, 論文集「Проблемы геохимии」, М.
- Волконский Б. В.・Коновалов. П. Ф.・Макашев С. Д. (1964) : セメント工業における鉱化剤, М.
- Гинзбург А. С. (1939) : 鉱化剤, その理論的意義と实用価値, 「Учен. записки Ленингр. гос. пед. ин-та, 16, вып. 6.
- Гинзбург И. В.・Сидоренко Г. А.・Рогачев Д. Л. (1961) : 角閃石族の結晶構造パラメータと主な累質同像置換との関係について, 「Тр. минерал. музея」, М. вып. 12.
- Глестон С.・Лейдлер К.・Эйринг Г. (1948) : 絶対反応速論, ИЛ.
- Денискина Н. Д. (1968) : エジリン輝石の熱水合成について, 「Геол. и геофиз」.
- Денискина Н. Д.・Калинин Д. В. (1966) : 錯沸化鉄の熱水合成, 「Геол и геофиз」, No. 7.
- Дымкин А. М. (1962) : ツルガイ鉱床帯南部の接触交代鉄鉱床, Новосибирск.
- Жариков В. А. (1960) : スカルン鉱石の生成条件, 論文集「Генетич. проблемы руд」.
- Жариков В. А. (1966) : スカルン鉱床の物理化学岩石学, Автореф. докт. дисс., М.
- Индукаев Ю. В. (1962) : クズネッキ, Араттаウ地方ハイレオリ鉄鉱床のスカポライトとスカポライト化過程, Матер. по минерал., петрогр. и полезным ископаемым Зап. Сибири., Томск.
- Иодер Х. С. (1954) : MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系と関係変成相, 論文集「Эксперим. иссл. в обл. петрогр. и рудо-образования」, ИЛ.
- Калинин Д. В. (1962) : ターツク接触交代鉄床の鉱物学と成因, Канд. дисс., Томск.
- Калинин Д. В. (1962) : 後マグマ性造鉄溶液中における強電解質の役割について, 「Геохимия」, No. 2.
- Калинин Д. В. (1966) : 斜長石の熱水反応, I ざくろ石生成反応, 「Матер. по генетич. и эксперим. минералогии」, 4.
- Калинин Д. В. (1966₂) : 斜長石の熱水反応, II 輝石生成反応, 「Матер. по генетич. и эксперим. минералогии」, 4.

- Калинин Д. В. (1967) : 熱水条件下での珪酸塩合成領域に対する出発物質の影響, 「Матер. по генетич. и эксперим. минералогии」, 6.
- Калинин Д. В.・Дохова Г. Г. (1966) : 塩化カルシウムと塩化マグネシウムを添加した CaCO_3 - MgCO_3 - SiO_2 - H_2O 系での 540°C , 460 気圧下の珪酸塩の合成について, 「Геол. и геофиз.」, No. 1.
- Каминская Е. И. (1960) : マールイ・クイバス山磁鉄鉱石生成へのホルンフェルス化輝緑岩と混生閃緑岩の関与について, 「Геол.рудн. месторожд.」, No. 3.
- Кигай И. Н. (1966) : リフーザ錫鉱床, М., 「Наука」.
- Киселева И. А. (1966) : 酸性塩化物溶液からの鉄角閃石と陽起石の熱水合成, 「Докл. АН СССР」, 171, No. 1.
- Князев Г. Б. (1964) : タブラーツク鉄鉱床の諸特徴について, 「Матер. по минерал. и петр.」, вып. 2, Изд. Томск. гос. ун-та.
- Копылова Л. П. (1961) : イジューモルスク区スカルン鉄鉱床のスカポライトおよびスカポライト化作用について, 「Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр.」, вып. 3.
- Коржинский Д. С. (1948) : ツラー・スカルン銅鉄床の岩石学, 「Тр. ИГЕМ АН СССР」, сер. геол., вып. 68.
- Коржинский Д. С. (1955) : 交代過程, 論文集「Осн. проблемы в учении о магматогенных рудн. месторожд.」
- Коржинский Д. С. (1956) : 後マグマ過程における溶液の酸度, 反応順序, 成分活性度の関係, 「Геохимия」, No. 7.
- Коржинский Д. С. (1960) : $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 系の鉱物共生と変成作用による水と炭酸ガスの反応, Минерал. сб. Львовского геол. об-ва」, No. 14.
- Крутов. Г. А. (1960) : 接触交代鉄床の生成におけるハロゲン塩作用の役割について, 「Вестн. МГУ」, сер. 4, геол., No. 6.
- Лесняк В. Ф. (1957) : 北カフカス地方トイルヌィアウス・スカルン鉄床の鉱物生成温度, 「Тр. ВНИИП」, 1, вып. 2.
- Лесняк В. Ф. (1961) : スカルン鉄石生成作用の諸特徴について, 「Минерал. сб. Львовского геол. об-ва」, No. 15.
- Мартынова О. И. (1964) : 高温・高圧時における水蒸気中の弱揮発性無機化合物の溶解度についての諸問題, 「Ж. физ. хим.」, 38, вып. 5.
- Матвеев М. А.・Матвеев Г. М. (1962) : 固相反応の熱力学的解析について, 論文集「Силикаты и окислы в химии высоких температур」.
- Мелвин-Хьюз Э. А. (1938) : 溶液中における反応の運動力学, ИЛ.
- Мелвин-Хьюз Э. А. (1962) : 物理化学, 第2編, ИЛ.
- Милль Б. В. : (1964) : V^{3+} , In^{2+} , Sc^{3+} を含有したざくろ石の熱水合成, 「Докл. АН СССР」, 156, No. 4.
- Милль Б. В. (1965) : ざくろ石形構造を有する珪酸塩とゲルマニウム酸塩の熱水合成, 「Ж. неорг. хим.」, No. 6.
- Милль Б. В.・Калнин Д. В. (1966) : スカルン化過程におけるざくろ石の生成温度下限について, 「Докл. АН СССР」, 137, No. 3.
- Михеев В. И. (1957) : 鉄物のX線による同定, М.
- Мязь Н. И.・Колтун Л. М. (1960) : 緑簾石中の造鉄溶液包有物, 「Минерал. сб. Львовского геол. об-ва」, No. 14.
- Набоко С. И. (1961) : 現世熱水作用と火山岩の変質, 論文集「Гидротем. процессы и миералообразование в обл. активн. вуланизма」.

- Набоко С. И.・Пийп Б. И. (1961) : Паужетск温泉地域における火山岩の現世変質作用, 論文集「Гидротерм. процессы и минералообразование в обл. активн. вулканизма」.
- О'Нил Т. Ф. (1950) : $T = 250 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 時における長石の熱水変質, 「Вопросы физ. химии в минерал. и петрогр.», ИЛ.
- Онтоев Д. О. (1956) : 諸接触交代鉄鉱床のスカポライト-磁鉄鉱石について, 「Сов. геология», сб. 50.
- Павлов Д. И. (1961) : アンザス鉄床産曹長石の起源について, 「Геол. рудн. месторожд.», No. 4.
- Павлов Д. И. (1962) : 石灰岩の, 含塩素色有物を有する曹長石による交代について, 「Докл. АН СССР», 142, No. 1.
- Павлов Д. И. (1962) : アンザス鉄鉱床の鉱化作用と成因的特徴, 「Автореф, канд. дисс. М.
- Павлов Д. И. (1963) : 岩石・鉱物中の塩素分布とその内因性鉄鉱石生成作用における役割, 「Геол. рудн. месторожд.», No. 1.
- Павлов Д. И.・Тимофеева Р. Л. (1962) : 内因性鉄鉱床生成作用へのハロゲン化物の関与について, 「Геол. рудн. месторожд.», No. 3.
- Пирутко М. М. (1959) : 塩溶液中における珪酸の溶解度について, 「Изв. АН СССР», ОХН, No. 3.
- Помяряну В. В. (1965) : 液体包有物の均一化研究による透輝石晶温度の決定, 「Тезисы доклада II Всесоюз. совещ. по геотермобарометрии」.
- Рой Р.・Таттл О. (1958) : 熱水条件下の研究, 論文集「Физика и химия Земли», ИЛ.
- Рудник В. А. (1961) : スカルン生成作用に関する概念の進歩に寄せて, 「Минерал. сб.», 2, ОНТИ ВСЕГЕИ, вып. 45.
- Сендеров Э. Э. (1963) : 熱水条件下におけるモルデン沸石結晶作用の研究, 「Геохимия», No. 9.
- Соболев В. С. (1936) : シベリア卓状地トラップ岩の岩石学, 「Тр. Аркт. ин-та», 43.
- Соболев В. С. (1944) : 珪酸塩鉱物学序論, Изд-во Львовского ун-та.
- Соболев В. С. (1957) : 珪酸塩中のアルミニウム配位数, 「Минерал. сб. Львовского геол. об-ва», No. 1.
- Соколов Г. А. (1957) : マグマ源鉄鉱の生成形式と生成条件, 「Железорудн. база черн. металлургии СССР», Изд-во АН СССР.
- Соколов Г. А.・Павлов Д. И. (1964) : マグマ源鉄鉱生成作用における塩素の起源とその役割について, 「Проблемы генезиса руд XXII сессия МГК. Докл. сов. геологов」.
- Соловьев С. П.・Никогсян Х. С. (1938) : トウルヌィーアウス地区産異常ざくろ石とその加熱による等方状態への転移, ЭВМО, No. 4, p. 67.
- Сыромятников Ф. В.・Иванов И. П.・Макарова А. П. (1962) : 新形エクゾクレーブと $800 \sim 1,000^{\circ}\text{C}$, $1,000 \sim 1,200 \text{ kg/cm}^2$ での閉鎖系・開放系の実験への適用性, 「Эксперим. иссл. вобл. глубоких процессов」.
- Файф У.・Терне Ф.・Ферхуген Дж. (1962) : 変成反応と変成相, ИЛ.
- Феннер К. Н. (1937) : 鉱物・鉄石生成時の気成過程, 論文集「Геология рудн. месторожд. зап. штатов США», ИЛ.
- Шахов Ф. Н. (1947) : 接触鉄床論に寄せて, 「Тр. Горно-геол. ин-та», Новосибирск, вып. 1.
- Allen V. T. Fahey I. L. Some pyroxenes associated with pyrometasomatic zinc deposits in Mexico and New Mexico. Bull. Geol. Soc. Amer., (1957) 68, 88.
- Althaus E., Winkler G. F. Experimentelle Gesteinmetamorphose. VI. Einfluss von Anionen auf metamorphe Mineralreaktionen. Geochim. et Cosm. Acta, (1962) 26.
- Barrer R. M. Factors governing the growth of crystalline silicates. Crystal growth. (1949).
- Barrer R. M. Deny P. Hydrothermal chemistry of the silicates. p. X. A partial study of the field $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. J. Chem. Soc., (1961).
- Barrer R. M. White E. A. Synthetic crystalline Sodium aluminosilicates. J. Chem. Soc. London, (1952).

- Buerger M. I. The structural nature of the mineralizer action fluorine and hydroxyl. *Amer. Miner.*, (1949).
- Carr R. M. Synthesis fields of some aluminium silicates furthe stadies. *Geochim. et Cosm. Acta*, (1963) 27.
- Carr R. M., Fyfe W. S. Synthesis fields of some aluminium silicates. *Geochim. et Cosm. Acta*, (1960) 21.
- Danielsson A. Das Calcit-Wollastonitgleichgewicht. *Geochim. et Cosm. Acta*, (1950) 1.
- Ellis A. I. Fyfe W. S. Hydrothermal chemistry. *«Reviews of pure and applied chemistry»*, (1957) 7.
- Ernst W. G. Synthesis and stability relations of ferrotremolite. *Amer. J. of Sci.*, (1966) 264.
- Eugster H. P., Prostka H. Y. Synthetic scapolites. *Bull. Amer. Geol. Soc.*, (1960) 71.
- Eugster H. P., Prostka H. Y. Appleman D. E. Unit-cell dimensions of natural and synthetic scapolites. *Science*, (1962) 137.
- Flint E. F., McMurdie and Wells L. S. Hydrothermal and x-ray studies of the garnet—hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of Portland cement. *NBS J. Res.*, (1941) 27.
- Fraser I. A. The hydrothermal synthesis of hydrogarnet, sphene and related silicates. *Doct. diss.*, Univ. Minnes., (1955).
- Frondel C., Collette R. L. Synthesis of tourmaline by reaction of mineralgains with NaCl—H₃BO₃ solution and its implication in rock metamorphism. *Amer. Miner.*, (1957) 42 No. 11—12.
- Fyfe W. S. Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the sub-liquidus region. *J. of Geol.*, (1960) 68, No. 5.
- Goldsmith I. R. *«Simplicity principle»* and its relation to *«ease»* of crystallization. *J. of Geol.*, (1953) 61.
- Gruner I. W. Formation and stability of muscovite in acid solutions at elevated temperatures. *Amer. Miner.*, (1939) 24.
- Gruner I. W. The hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300 and 400°C. *Econ. Geol.*, (1944) 34.
- Hellner E., Schürmann K. Stability of metamorphic amphiboles: the tremolite—ferroactinolite series. *J. of Geol.*, (1966) 74. No. 3.
- Hemley J. J. and Jones W. R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Econ. Geol.* (1964) 59.
- Iagitsch R. Über die Synthese einiger Skarmminerale aus den pulverförmigen Komponenten. *Arkiv. Kemi.*, (1956) 9, 4.
- Metz P., Winkler G. F. Experimentelle Untersuchung der Diopsidbildung aus Tremolit, Calcit und Quarz. *Naturwissenschaften*, (1964) 51.
- Michel-Levy M. C. Reproduction artificielle des grenats calciques: grossulaire et andradite. *Hull. Soc. franc. Miner. Crist.* (1956) LXXIX.
- Michel-Levy M. C. Formation de tremolite et de diopside. *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, (1957) 80.
- Morey G. W., Ingerson E. The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates. *Econ. Geol.*, (1937) 32.
- Morey G. W., Niggli P. The hydrothermal formation of silicates, a review. *J. Amer. Chem. Soc.*, (1913) 35.
- Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cations in silicates. *J. of Geol.*, (1952) 60, No. 4.
- Roy D. M. Study of the system CaO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O. IY. Phase equilibrium in rich lime part of the system CaO—SiO₂—H₂O. *Amer. Miner.*, (1958) 11—12.
- Roy D. M. Study of the system CaO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O. *J. Amer. Ceram. Soc.*, (1959) 41.

- Roy D. M. and Roy R. Crystalline solubility and zeolitic behavior in garnet phases in the system $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. In $\ll\text{Chem. cement}\gg$. Proc. IV. Intern. Symp. NBS. Monogr., (1960) 1, No. 43, 307.
- Roy R., Osborn E. F. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Amer. Miner., (1954) 39.
- Weeks W. F. A thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of siliceous carbonate rocks. J. of Geol., (1956) 64 No. 3.
- Weeks W. F. Heats of formation of metamorphic minerals in the system $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ and their petrological significance. J. of Geol., (1956) 64, No. 5.
- Winkler H. G. F., Nitsch H. H. Bildung von Epidot. Naturwissenschaften, (1962) 49.
- Yoder H. S. Stability relation of grossularite. J. of Geol. (1950) 58.