NaAlSiO₄-KAlSiO₄ 系におけるシンターの実験Sintering experiment in the system NaAlSiO₄-KAlSiO₄

都城 秋穂 (Akiho Miyashiro)*

都城 タミ (Tami Miyashiro)

Abstract: A cursory survey on subsolidus equilibria in the system NaAlSiO₄-KAlSiO₄ was made through sintering of mixtures of chemicals in the proper proportions. The phases were identified by means of the X-ray diffractometer. The results are shown in Figs. 1 and 2, and Tables 1 and 2.

There exists a large miscibility gap between the fields of nepheline and kalsilite. Potassium-rich nepheline stable at high temperatures should unmix under equilibrium conditions at lower temperatures, giving kalsilite together with more sodic nepheline, as shown in Fig. 3.

An unidentified phase "A" is formed at lower temperatures than the orthorhombic form in the region with higher K/Na ratios than kalsilite.

The unit cell dimensions of kalsilites were measured as shown in Table 2.

I ま え が き

NaAlSiO₄-KAlSiO₄ 系は nepheline を含むので岩石学的に興味深い。この系の本格的な研究を行つた最初の人々は Bowen(1917)であつた。彼は液相線、固相線、および carnegieite と nepheline との間の關係を決定した。その後 Bowen と Grieg¹⁾ は、carnegieite に同質多形が存在することを見出した。この系に属する造岩鉱物の一つである kalsilite は、1942年になつてはじめて、Holmes, Bannister, Hey などの研究によつて存在が判明した²⁾。この系のうちの K の多い部分については、Rigby と Richardson³⁾ が予察的研究を行つた。以上が、われわれが研究をはじめた時までにおける知識の状況であつた。

Bowen⁴⁾ の考えによれば、nepheline と kaliophilite との間に六方晶系に属する連続固溶体が存在する。ところが、Bannister と Hey²⁾⁵⁾ は、nepheline と kaliophilite と kalsilite とは、互に異つた結晶構造をもつことを示した。したがつて、これら三つが連続固溶体をつくることは、少くとも低温では起りそうにない。ことに近年 Sahama⁶⁾ は、アフリカのある火山岩のなかから nepheline と kalsilite との perthitic intergrowth を発見し、この二つの鉱物の間に混和性間隙が存在するという考えに強い証拠を提供した。

* 東京大学理学部地質学教室

1) Bowen, N. L. and Grieg, J. W.; Am. Jour. Sci., **10**, 204-212, 1925

2) Bannister, F. A. and Hey, M. H.; Min. Mag., **26**, 218-224, 1942

3) Rigby, G. R. and Richardson, H. M.; Min. Mag., **28** 75-88, 1948

4) Bowen, N. L.; Am. Jour. Sci., **43**, 115-132, 1917

5) Bannister, F. A. and Hey, M. H.; Min. Mag., **22**, 569-608, 1931

6) Sahama, Th. G.; Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A, **3**, 1953

この研究は、実験的にこの問題を解決しようとして行われたものである。

ところが、われわれが実験を始めた頃に、Tuttle と Smith¹⁾ も同じような意図の下に研究を行い、その結果の要旨はすでに印刷されていることを、実験終了後になつて Dr. H. S. Yoder の御注意によつて気づいた。そこで比較してみると、われわれの結果は、大部分の点において、Tuttle と Smith (1953) の結果と調和している。しかし K: Na 比の大きい領域に違いがあり、その違いは、用いた方法が違っていることに関係しているのではないと思われる。そこで、われわれの結果をも、簡単に印刷することにした。

本稿では、 NaAlSiO_4 成分を Ne で表わし、 KAlSiO_4 成分を Kp で表わすことにする。

II 実 験

合成のためのものと物質は、化学薬品 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Al_2O_3 、非晶質 SiO_2 を適当な割合によく混合したものである。それを白金線電気炉のなかで、いろいろな温度に熱してシンター (sinter) し、Ne—Kp 固溶体系列のいろいろな組成のものを合成した。合成物は X線廻折計によつて粉末廻折記録をつくつて同定した。得られた相の純粋なものの廻折記録の代表的な例は第 1 図に示す。このうちで、“A”と書いた相は、どのような性質のものであるかを決定することができなかつた。それは Rigby と Richardson²⁾ (1947) が kaliophilite だと考えたものと同一であるが、最近 Richardson から来た手紙 (1955) によれば、天然の kaliophilite とは全く異つている由である。(われわれは天然の kaliophilite の標本をもっていないので、確かめることができなかつた。) 結晶粒が極度に微細なために、光学的方法是使われなかつた。結果をチェックする一つの手段として、合成物のなかの kalsilite 固溶体の成分を本稿の附録のデータによつて推定し、nepheline 固溶体の成分を Smith と Sahama³⁾ の与えるデータによつて推定することを、幾つかの場合に試みた。

このような実験方法をとると、少量の Na_2O と K_2O とは、加熱中に蒸発して失われる。また、 K_2CO_3 は極めて湿気を吸収し易くて、正確な秤量がほとんど不可能であつた。そのために、結果は幾分不満足なものではあるが、この系に含まれている重要な関係がわからないほど不正確ではないと思われる。

III 実験のデータ

実験のデータの主なものは第 1 表に要約してある。それを図表に示したものが、第 2 図である。この図のうちで、液相線、固相線、および carnegieite-nepheline 間の境界は、Bowen (1917) のデータによつて書いてある。

ある合成物 (ことに組成が $\text{Ne}_{40}\text{Kp}_{60}$ — $\text{Ne}_{30}\text{Kp}_{70}$ 附近で、 1100°C 以下でシンターされたもの) においては、leucite の存在を示す弱い X線廻折線が、この系の相の廻折線のほかに認められた。そのような合成物は、第 2 図をつくるのには用いながつた。

1) Tuttle, O. F., and Smith, J. V.; Abstr. Ann. Rep. Direct. Geophys. Lab., 1952-1953, 53-56, 1953

2) Rigby, G. R. and Richardson, H. M.; op. cit.

3) Smith, J. V. and Sahama, Th. G.; Min. Mag., 30, 439-449, 1954

Fig. 1.

X-ray diffractograms of the synthesized phases.

Table 1. Results of the sintering experiment

Composition (wt.%)		Temperature	Time	Products
Ne	Kp	(°C)	(hrs.)	
70	30	830	45	Nepheline
70	30	1100	24	Nepheline
60	40	830	100	Nepheline + kalsilite
60	40	900	30	Nepheline
60	40	1170	20	Nepheline
60	40	1280	16	Nepheline
55	45	1280	11	Nepheline
50	50	1280	16	Nepheline + kalsilite
50	50	1315	11	Nepheline + kalsilite
50	50	1370	11	Nepheline
45	55	830	100	Nepheline + kalsilite + leucite
45	55	1000	100	Nepheline + kalsilite + leucite
45	55	1280	11	Nepheline + kalsilite
45	55	1370	10	Nepheline + kalsilite
40	60	1230	11	Kalsilite
40	60	1370	11	Kalsilite
30	70	830	100	Kalsilite
30	70	1230	11	Kalsilite
20	80	700	120	Kalsilite
20	80	830	100	Kalsilite
20	80	1230	18	Kalsilite + orthorhombic form
11	89	830	100	Orthorhombic form
11	89	1370	10	Orthorhombic form
10	90	700	100	A
0	100	700	120	A
0	100	830	45	A
0	100	1170	10	Orthorhombic form

IV 混和性間隙と nepheline の unmixing

この系の諸関係は第2図をみれば明らかである。Nepheline と kalsilite の領域の間に、それら二相の共存する混和性間隙が存在する。その間隙は、温度が下ると広がる。

高温で結晶した K の多い nepheline は、低温の平衡状態の下においては unmix して、もつと Na の多い nepheline と kalsilite との混合物になる。この unmixing は極めて容易に起るので、混和性間隙は実際によりも広くみ誤り易い傾向がある。第2図においても、ことに高温の部分では、混和性間隙を広く書きすぎているかもしれない。

第3図上のカーブは、組成 $\text{Ne}_{60}\text{Kp}_{40}$ なる nepheline (1200°C 以上で合成) の X 線廻折記録である。同じ図の下カーブは、そのサンプルを 770°C に 1 時間保つた後の X 線廻折記録である。下のカーブは明らかに、そのサンプルが unmix して nepheline と少量の kalsilite との混合物になっていることを示している。下のカーブの nepheline

Fig. 2.

Tentative equilibrium diagram of the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 . Cg : carnegieite field. Ortho : orthorhombic (K, Na) AlSi_3O_8 field. A : unidentified phase "A". N+K : the miscibility gap where nepheline and kalsilite co-exist.

Fig. 3.

X-ray diffractograms of a K-rich nepheline sample before and after it was held at 770°C for 1 hour. The lower curve shows that the sample unmixed, giving an aggregate of a more sodic nepheline and kalsilite. Peaks of the nepheline are marked by "N"; those of the kalsilite by "K" together with indices.

のピークは、上のカーブの対応するピークにくらべると系統的に右に移動している。そのことは、unmix してできた nepheline がもとの nepheline よりも小さい単位格子胞をもち、したがって、Na により富んだものであることを意味する。

その unmix したサンプルを 900°C に 3 時間再加熱すれば、ふたたび均質な nepheline に帰る。

附記：合成 kalsilite の単位格子胞の大きさ

研究の過程において、われわれは kalsilite の単位格子胞の大きさを精密に測定した。試料には標準物質として岩塩をまぜて、廻折記録をとつた。その結果は第 2 表に示す。

Table 2. Unit cell dimensions of kalsilites

Composition (wt.%)	a (Å)	c (Å)	2θ for CuKα ₁	
			(10.2)	(11.0)
Ne ₄₀ Kp ₆₀	5.137	8.610	28.83	34.90
Ne ₃₀ Kp ₇₀	5.152	8.635	28.75	34.80
Ne ₂₀ Kp ₈₀	5.160	8.674	28.66	34.74

この結果は、Bannister と Hey¹⁾ の与える天然の kalsilite のデータとよく調和している。(Bannister と Hey によれば、ほぼ Ne₁₀ Kp₉₀ なる組成の天然の kalsilite の a=5.17, c=8.67kX である。)

この研究に 助言や便宜を与えられた 久野教授、岩井津一氏、Dr. H. S. Yoder, Jr., Dr. H. M. Richardson などに感謝の意を表する。

黄 鐵 鑛 の 面 の 反 射 能 と 構 造

On the relations between structure and face-reflectivity in pyrites

高 野 幸 雄* (Yukio Takano)

高 野 琴 代** (Kotoyo Takano)

Abstract : We found very close relations between crystal structure and morphology in pyrites. This is shown in Fig. 1, sulfur atoms are projected on (001) plane, and it can be shown in this picture that crystal planes e(210), $\acute{e}(2\bar{1}0)$, a(100), b(010) and striation faces are parallel to each sheet structures of sulfur atoms. The sheet planes of

1) Bannister, F. A. and Hey, M. H.; op. cit.

* 東京大学教養学部地学教室

** 東京大学理学部地学科