講

演

いわゆるメタミクト現象について*

(On the Metamict Phenomena)

田久保 実太郎** (Jitsutarō Takubo)

稀元素鋇物と呼ばれているものゝうち特に稀土元素を塩基元素として含有している鋇物は、ほとんど常にそれらの元素と共に多かれ少かれトリウム及びウラニウムの強放射性元素を含有している。したがつて恐らくその結果としてよしそれが外觀的に正しい結晶形を示しているものであつても、結晶の原構造は破壊せられてこれを薄片として顕微鏡下で観察すれば、等軸晶系に所属せない結晶形を示すものでも、等方性であり、なおまたX線を照射すれば廻折現象を示さず、全く非晶質の性質を示すものがある。それがため、この種鋇物は顕微鏡観察によつて光学的に同定することも、あるいはX線的研究によつて構造的に同定することも不可能である。したがつてこの種鋇物の同定を行うには、色、光沢、比重、硬度、結晶形等の観察および測定等極めて初歩の研究方法以外にない訳である。元來色、光沢、比重、硬度等の物理的性質は、同族同種の鋇物でも成分的相違により同様でない。特に含稀土鋇物は同族同種の鋇物で成分的に著しく異り、したがつてかゝる方法は適確な同定の方法とはならない場合が多い。もつとも結晶形の観察は、鋇物同定の有力な手段ではあるが、この種鋇物の一般産状は塊状のものが多く明かな結晶形を示すのは稀である。故に結局は面倒な化学分析によつて正確な化学組成を決定する方法以外にはより正確な同定の方法はない。ことゝに至るのは要するに鋇物の原結晶構造が破壊せられていて鋇物学者の常套的研究法である顕微鏡観察によつて光学的に検討する方法、あるいはX線的研究によつて構造的に検討する方法が全くその用をなさないことに基因するのである。

* 日本鋇物学会創立総会講演、1952年6月9日

** 京都大学理学部地質学鋇物学教室

かようにたとえ外形は正しい結晶形を示していても、またその化学的組成が原組成とほとんど変化していない鉱物でも、原結晶構造は全く破壊せられ、全く非晶質に変化している状態をメタミクト状態と言う。また鉱物の原結晶構造がある後成的原因で非晶質状態を示すに至る変移現象をこゝに“メタミクト現象”と呼ぶ。鉱物のメタミクト状態については既に旧くから知られていたのであるが、メタミクト (Metamict) の名称を最初に使つたのは 1890 年 W. C. Brögger¹⁾ である。メタミクト状態は鉱物の種類によりまた同種鉱物でも生成時代の相違により、また同一鉱物でも部分的にメタミクト状態化に程度の差が見られる。この種鉱物のうち稀土元素を主要塩基成分とするニオブ・タンタル酸塩鉱物例えば Fergusonite, Samarskite, Ampangabete, Ytrotantalite 等、またはニオブ・タンタル酸塩およびチタン酸塩の混晶鉱物と考えられる鉱物例えば Euxenite, Polycrase, Priolite, Blomstrandite, Pyrochlore, Betafite, Kokeite (河辺石) 等はウラン、トリウムの強放射性元素の含量が一般に多くしたがって完全にメタミクト状態であることが普通である。しかし福島県伊達郡地域のペグマタイトに随伴する Fergusonite または京都府中郡地域のペグマタイトに随伴する Fergusonite には完全なメタミクト状態ではなく、局部的に結晶質の部分が残っているいは全体として原結晶構造の骸格を保持していると考えられるものがあり、したがって X 線写真でやや明かな廻折環が見られる。ニオブ・タンタル酸塩鉱物でも、塩基元素として稀土元素をほとんど含有せず、したがってウラン、トリウムの強放射性元素をもほとんど含有していない鉱物例えば Columbite, Tantalite の如きは一般にメタミクト状態ではない。珪酸塩鉱物で稀土元素を主要塩基成分とし同時に少量の強放射性元素ウラン、トリウムを含む Allanite, Gadoite, Yttrialite, Tialenite 等あるいは稀土元素の少量を含有する Thorite, Zircon 等は必ずしも常に完全なメタミクト状態で産するのではなく、中には同一試料中に結晶質の部分が残っているもの、あるいは全くメタミクトでないものがある。Zircon は岩石の副成分として産するものは多くはほとんど透明で色淡く結晶質のものが多いのであるが、ペグマタイトに随伴するものは一般に色濃く不透明で、しかもその成分のジルコニウム元素は一部分稀土元素及びその他の元素で置換せられ、また珪素の一部分は磷等で置換せられ正常のジルコンに比べて成分的に著しく相違する変種ジルコンにあつては完全にあるいは局部的にメタミクト状態を示すものが多い。また各地産 Allanite で例えば京都府中郡地域に分布するペグマタイトに伴うもの、

あるいは南満洲海城東北域に分布するベグマタイトに伴うもの等は表面が著しく風化せられ褐鉄鉱様の皮殻物でれ蔽われているが、内部の黒色で新鮮と思われる部分も一部メタミクト化している。しかるに朝鮮黃海道安岳産の Allanite は外觀黒色塊状で、しかも完全に結晶質である。以上メタミクト状態を示すものとして引用した各種鉱物の成分的考察から、メタミクト現象の原因は一応その中に含有する強放射性元素ウラン、トリウムが存在に帰すと推断することができる。しかし稀土元素を主要塩基成分とし、しかも強放射性元素を著量に含有している磷酸塩鉱物例えば Monazite, Xenotime は常に完全な結晶質であり、また強放射性元素、ウラントリウムの酸化鉱物 Torianite, Uraninite は必ずしも常にメタミクトでなく全く結晶質のものがある。このことからメタミクト現象の原因はその中に存在する強放射性元素によるだけでなく更に原結晶構造それ自身の性質にもよると考えなければならぬ。

メタミクト状態の鉱物は結晶の原構造が破壊せられた非晶質状態のものであるために次の様な共通的特性を持つている。

(1) 明かな劈開面を持たずしたがってその破面は貝殻状断口を示す。なお一般に脆く容易に碎け易い。

(2) 成分的にはほとんど変化していないがしかし一般に含水量が多い。例えば Fergusonite は一般に2%以上稀には7~8%の含水量を持つものがある。Euxenite は2~5% Samarskite は1%以上を有し Pisan²⁾の報告する Madagascar 産の Samarskite は11%の含水量を示す。しかしこれらの含水量は一定の割合に存するのではなく全く不定である。

(3) ほとんど常にトリウム、ウランの強放射性元素を含有しているが、特にウランの含量についてはメタミクト化程度の大なるほど UO_2 成分の含量に比して UO_3 成分の含量が大である。

(4) メタミクト状態のものを加熱すると結晶化する。結晶化したものは結晶外形に相当する単結晶になるもの、あるいはまた単結晶にならずに原構造を持つ微粒結晶の集合体になるもの、あるいは原構造と異つた微粒結晶の集合体になるもの、あるいはまた二つ以上の異種の微粒結晶の集合体になるもの等があつて、鉱物の種類によりあるいは試料により結晶化の内容は一様ではない。

(5) 加熱によつて結晶化したものは原試料に較べて比重値が一般に増加する。

(6) 加熱結晶化する時に結晶熱に相当する熱量を発生し同時に発光現象を伴う場合がある。発熱現象は鉱物の種類によりある特定の温度において著しく顕れる。

(7) 加熱結晶化したものは原試料に比べて酸類に対する抵抗が大となる。

この様なメタミクト状態の鉱物の特性についてはこれまで種々の鉱物試料につきこれまで多数の学者によつて研究された。Brögger³⁾, Patterson⁴⁾, Liebisch⁵⁾, Mügge⁶⁾, Goldschmidt⁷⁾, Faessler⁸⁾, Chudoba⁹⁾, Stackelberg⁹⁾, Ellsworth¹⁰⁾, Pabst¹¹⁾等はその主なる人である。しかし鉱物の原結晶構造が破壊されて非晶質状態に変化するメタミクト現象の本質に関する問題はこれで種々の議論がなされたのであるがなお未だ確定的に解決されていない現状である。この問題を解決するためにはメタミクト状態を示す鉱物の特性を種々の試料につき種々の条件の下で、あらゆる角度からこれを慎重に研究した多数の研究結果の集積に待たなければならぬ。筆者は数年来稀元素鉱物を対象として研究を続行しているが、常にこの問題に遭遇しその根本的解決のために深い関心を持つている者であるが、今日なお未だ充分の資料を持つていない。ここにはただ今日迄取扱つたメタミクト状態の鉱物について、その示す二三の特性について実験した結果を取纏めて紹介するに過ぎない。しかしこれが将来メタミクト現象の本質を解決する資料に供せられることを信ずる者である。

(I) 加熱結晶化による比重の変化

加熱することによつて比重が変化することはこれまで Damour¹²⁾, Chudoba¹³⁾, Stackelberg¹³⁾, Mügge¹⁴⁾等によつて研究され、それらの結果の一部は Faessler¹⁵⁾の報告中に集録されている。元來メタミクト鉱物を加熱する場合空气中で加熱するか、あるいは真空中または不活性ガス中で加熱するかによつてその結果は多少異なることは当然考えられるが、筆者のこの実験では単に空气中に温度 800°C に 20 分間加熱した試料と原試料との測定結果を比較した。比重測定の方法は吉田、武井両博士¹⁶⁾の提唱する方法を用いた。その結果は次の通りである。

第 1 表

Mineral	Locality	Specific Gravity		
		(1)	(2)	ΔG
Euxenite	Brevig, Norway	4.763	5.013	+ 0.250
"	Hitterø, Norway	4.850	4.879	+ 0.029
"	San-tai-kou, S. Manchuria	4.800	5.061	+ 0.261
Samarskite	Mitchel, N. Carolina	5.210	5.212	+ 0.002
"	Ta-fang-shen, S. Manchuria	4.988	5.172	+ 0.184
Fergusonite	愛媛県 波方村	5.492	5.821	+ 0.329
"	京都府 五箇村	5.492	5.821	+ 0.329
"	Ta-fang-shen, S. Manchuria	4.540	5.110	+ 0.570
Gadolinite	Arendal, Norway	4.395	4.554	+ 0.159
"	Hitterø, Norway	4.046	4.122	+ 0.076
Allanite	朝鮮 達利洞	3.984	3.932	- 0.052
"	San-tai-kou, S. Manchuria	3.305	3.410	+ 0.105
Ellsworthite	Ontario, Canada	3.714	4.118	+ 0.404
Ampangabeite	Madagascar	5.041	5.163	+ 0.122
Zircon	京都府 五箇村	4.194	4.217	+ 0.023
"	愛媛県 波方村	4.366	4.914	+ 0.548

上表中 (1) は原試料 (2) は加熱試料の比重値を示し、 ΔG は両者の差を示す。上記の測定結果によれば朝鮮達利洞産褐簾石を例外として加熱結晶化によつて常に比重は増加する。比重の増加することは体積の収縮を意味するので、その変化は熱膨脹計で測定せられなければならぬ。特に温度の上昇に伴う膨脹あるいは収縮の状態を追跡するために特別に膨脹計¹⁷⁾を用いて測定を行つた。試料としては鉱物を長さ 0.5~1 cm に研磨した棒を必要とするがために持ち合せた試料中 Euxenite, Fergusonite, Samarskite 試料に就てのみ測定した。測定した結果は第 1 図に示す通りである。

Fergusonite に就ては二つの実験試料を作り、一つは 900°C 迄、他の一つは 1000°C 迄加熱し更にそれらを常溫迄冷却した場合の変化を測定した。試料によつて多少異なるのであるが、加熱した場合温度 350°C 及び 450°C 位迄は膨脹し、それ以上の温度では漸次収縮し 850°C 及び 900°C で最も収縮しそれ以上の温度に至れば急激に膨脹する。これを冷却すれば温度の低下と共に何れも漸次収縮するが結局常溫迄冷却した場合温度 900°C 迄加熱したものは原試料よりも収縮し、従つてより高い比重を示しこれに反し 1000°C 迄加熱したものは原試料より膨脹し、従つてより低い比重値を示す。Samarskite

第 1 図 (a)

(b)

(c)

に就ても同様の条件の下で実験したのであるが、それぞれ 370°C 及び 610°C 迄は膨脹しそれ以上の温度では収縮し 810°C 及び 860°C で最も収縮する。それ以上の温度に至ると Fergusonite と同様急激に膨脹し、これを常温迄冷却すると何れも漸次収縮する。其の結果は 900°C 迄加熱した試料は比重が原試料より大となり 1000°C 迄加熱したものは之れ

に反して小となる。然るに Euxenite は前記二種の鉱物と異り温度 1000°C 迄加熱したものでも比重は原試料よりも大である。Faessler の報告中に集録せられてある Fergusonite, Samarskite の加熱試料の比重値が原試料よりも小さい値を示しているのは恐らく加熱した場合高温度において、一旦収縮した後に起る急激な膨脹の過程を経たもので測定した結果だと考えられる。

(II) 加熱結晶化による電媒常数の変化

加熱結晶化による電媒常数がいかに変化するかを知るために原試料と加熱によつて結晶化した試料とについてそれぞれ電媒常数を測定した。測定の方法は嘗て Drude,¹⁸⁾ Schmidt¹⁹⁾ が鉱物試料に就て測定した浸液法により、500 kc の振動電流を用いて測定した。其の結果は次の通りである。次表中 (1) は原資料の (2) は加熱によつて結晶化した試料の測定値であつて ΔE は両者の差を示す。

第 2 表

Mineral	Locality	Dielectric Constant		
		(1)	(2)	ΔE
Euxenite	Brevig, Norway.	22.3	29.9	+ 7.6
"	North Carolina, U. S. A.	25.3	32.7	+ 7.4
"	San-tai-kou, S. Manchuria.	23.6	29.9	+ 6.3
Samarskite	Mitchel, N. Carolina.	33.5	32.8	- 0.7
"	Arendal, Norway.	24.7	30.2	+ 5.5
"	Ta-fang-shen, S. Manchuria	24.4	31.4	+ 7.0
Fergusonite	愛媛県 波方村	22.1	18.6	- 4.5
"	京都府 五箇村	21.3	18.4	- 3.1
"	Ta-fang-shen, S. Manchuria	19.8	19.2	- 0.6
Gadolinite	Arendal; Norway	11.5	10.2	- 1.3
"	Hitterø, Norway	10.3	9.7	- 0.6
Allanite	朝鮮 達利洞	14.9	11.9	+ 0.9
"	San-tai-kou, S. Manchuria	10.4	10.9	+ 0.5
Ellsworthite	Ontario, Canada	17.6	Ca 40	—
Blomstrandite	Hitterø, Norway	16.6	22.9	+ 6.3
Ampangabeite	Madagascar	22.5	24.2	+ 1.7
Zircon	京都府 五箇村	4.194	4.217	+0.023
Yttrialite	福島県 飯坂	11.3	11.2	- 0.1
Kobeite	京都府 河辺村	19.5	27.2	+ 7.7

上表に示すようにメタミクト状態のものが結晶化することによる電媒常数

の変化は鉱物の種類によつて一律ではない。しかもなお同種の鉱物についてもおおむね類似的の傾向を示すが必ずしも同様でなく試料によつて異なる。加熱結晶化することによつて Euxenite はいずれの試料も増加し Samarskite は North Carolina 産以外の試料は増加する。しかるに Fergusonite 及び Gadolinite は各試料共に減少する。その他の試料中 Allanite はいずれも僅か増加した Ellsworthite, Ampangabeite, Zircon, Kobeite は増加するが Yttrialite は極く僅か減少する。上記の鉱物はいずれも複雑な化学組成を有し、しかも同種鉱物といえども産地により成分的に著しく偏異するので、したがつて同種の鉱物で産地によつて電媒常数値の著しく異なること、またこれを加熱結晶化した場合の変化も一様でないことは当然である。

(Ⅲ) 加熱結晶化に伴う発熱現象

メタミクト状態の鉱物も加熱した場合に結晶化に伴つて発熱と同時にまた発光作用を伴う。このことは磁製坩堝をブンゼン 焰で赤熱しその中にこの種鉱物の粒片を投入すると暫くにして発光することで容易に観測することができる。かような結晶化に伴う発熱発光現象は既に 1843 年 Rose²⁰⁾ により Gadolinite について初めて観察した事実である。その後 Liebisch²¹⁾ は種々の鉱物について実験し特に Gadolinite, Aeschynite, Pyrochlor 等のメタミクト状態の鉱物試料について加熱曲線を作り、その結果発熱あるいは発光現象は鉱物の種類によつて定つたある特定の温度において急激に起ることを認めている。更に結晶化に伴う発熱量を定量的に測定したのは Faessler²²⁾ である。彼は特別の熱量計を作り ノルウェイ Hitterö 産の Gadolinite 試料につき結晶化前及び結晶化後の比熱を測定し、その結果結晶化に伴う発熱量は $Q = 41700 \pm 1700 \text{ Cal/Mol}$ であると述べている。かかる結晶化に伴う発熱現象は当然示差熱分析において顕示せられることは予期せられるところである。1951 年 Kerr 及び Holland²³⁾ は種々のメタミクト鉱物について示差熱分析を行いある特定の温度で特異の発熱作用のあることを認め、これがメタミクト現象の研究に資益するであろうことを示唆している。著者は既に数年前からかかることを予想し満洲産 Euxenite, Fergusonite, Samarskite, Betafite について示差熱分析を行い、ある特定の温度において急激な発熱作用により示差熱曲線の異常変化を認めこれを報告²⁴⁾した。これまで著者が種々のメタミクト鉱物について実験した示差熱分析の結果は次図の通りである。参考のためにメタミクト状態でない鉱物試料について行つた結果をも曲線図として掲げた。(第 2 図)

第 2 図 (a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

上記の示差熱分析に供した試料中 Fergusonite, Samarskite, Euxenite の常温及び 600°C, 800°C に加熱したものについて粉末X線写真を撮つた。その結果によれば非晶質状態の原試料が完全に結晶化するの示差熱曲線において急激な発熱作用を示すある特定の温度附近においてのみ行われるのではなくて、その温度以下においても緩徐な結晶化作用が行われるものと解釈せられる。このことは Faessier²⁵⁾ が Gadolinite の発光現象について実験した結果からも同様に結論し得られる。もししかるとすれば結晶化に伴う発熱作用はかかる特異の発熱温度以下でも起つていたのであつて、示差熱曲線における急激な発熱温度以下で見られる連続的発熱的变化は一応それに起因すると考えられる。

(IV) メタミクト鉱物の加熱による結晶

メタミクト鉱物を加熱によつて結晶化せしめた結晶体は原結晶構造を有する単一結晶である場合、あるいはかかる微粒結晶の集合体である場合、あるいは原結晶と全く異つた微粒結晶の集合体である場合、またあるいは成分的に異つた異種結晶粒の集合体である場合等種々の場合が考えられることは前に述べた通りである。

Arnott²⁶⁾ によれば Euxenite を加熱によつて結晶化したものは Euxenite の微粒結晶の集合体であつて、そのX線写真を検討して求めた格子恒数の比は全く結晶の軸率と一致することを報告している。是川理学士²⁷⁾ は南満洲 Santai-kou 産及びノルウェイ Brevig 産 Euxenite についてX線的研究を行つたのであるがその結果は Arnot の結果とほぼ同様であつて Lipson²⁸⁾ の提唱する Difference Diagram 法によつて求めた格子恒数及び格子恒数の比は次の如く Arnott の報告する値とほぼ一致する。

	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$
南満洲 San-tai-kou 産	5.64Å	14.84Å	5.26Å	0.380 : 1 : 0.354
ノルウェイ Brevig 産	5.58Å	14.71Å	5.22Å	0.379 : 1 : 0.354
(R. J. Arnott の求めた値)	5.52 Å	14.57 Å	5.166 Å	0.3789 : 1 : 0.3546
軸 率				0.3789 : 1 : 0.3627

南満洲 Ta-fang-shen 産 Samarskite は完全なメタミクト状態であつてこれを加熱すれば示差熱分析で示される様に温度 739°C において急激な発熱現象を示し完全に結晶質に変化する。該加熱試料の粉末X線写真を撮り各廻折環に相当する原子面間隔を求め、前記Euxenite の場合と同様に Difference Diagram 法によつて求めた格子恒数の値は次の如くである。

$$a_0 = 9.02\text{Å} \quad b_0 = 6.56\text{Å} \quad c_0 = 8.17\text{Å}$$

しかるに格子恒数の比 $a_0:b_0:c_0 = 1.375:1:1.245$ は軸率 $a:b:c = 0.5456:1:0.5177$ と一致せず。したがつて本鉱物は加熱することによつて Samarskite 本来の結晶構造とは異つた他の結晶に変化したものと想像せられる。

Barth²⁹⁾は人工 Fergusonite 及び Fergusonite 鉱物を一旦融解して作つた結晶の粉末X線写真を撮りそれによつて求めた格子恒数の比は、全く結晶の軸率に一致することを報告している。しかるに著者及び是川理学士の南満洲 Ta-fang-shen 産 Fergusonit 試料について行つたX線的研究結果は全くこれと一致したことにはならない。同試料は Euxenite, Samarskite と同様に完全にメタミクト状態で示差熱分析では温度705°Cにおいて急激な発熱現象を示す。該試料を温度705°C以上に加熱し粉末X線写真によつて各廻折環に相当する原子面間隔を求め Difference Diagram 法を適用しても一定の格子恒数を求めることは不可能であつた。このことは恐らく加熱結晶化によつて同種の結晶になるのではなく、異種結晶の集合体に変化した結果と想像される。メタミクト状態のジルコンが熱処理でその中に異種成分の固相を生ずることは Chudoba, Stackelberg,³⁰⁾ Pabst³¹⁾によつて明かにされた事実である。Pabst は Zircon 及び Zircon の一変種 Cyrtolite を温度 950°C に加熱すれば Zircon の結晶と共に ZrO_2 成分の Baddeleyite 結晶と SiO_2 成分の非晶質物を伴うことになると述べている。また彼は Thorite を 1000°~1400°C の高温に熱すれば殆ど大部分単斜晶系に属する Huttonite に変化するがその温度以下では 正方晶系に属する Thrite 結晶と共に ThO_2 成分の Thorianite と SiO_2 成分の非晶質物が生成せらることを報告している。元来単に加熱によつて生ずる結晶の生成温度は自然界における鉱物結晶の生成温度とは異なるのであるから、鉱物生成当初のものと全く同様の結晶を生じないこともあり得る。またある場合には一部分解離現象を起して異種結晶の集合体になることも考えられる。更にまた空气中で加熱すればこれを真空中或は不活性瓦斯中で熱する場合³²⁾と異つて空気による酸化作用もあつて、完全に原鉱物の結晶構造に復元しない場合のあることも当然考えられる。

文 献

- 1) W. C. Brögger : Zeit. Krist., 16 110 (1890)
- 2) G. Pisani : C. R., 152 559 (1911)
- 3) W. C. Brögger : Zeit. Krist., 25 427 ; Aid. Selsk. Skr., (1906) No. 6.

- 4) W. Patterson : Geol. Fören. Förh., 12 300 (1890)
- 5) Th. Liebisch : Ak. Berlin Ber., 1 350 (1910)
- 6) O. Mügge : Centr. Min., (1922), 721, 753.
- 7) V. M. Goldschmidt : Norsk. Ak., Skr., 1 No. 5, 51 (1924)
- 8) A. Faessler : Zeit. Krist., 104 81. (1942)
- 9) K. Chudoba u. V. Stackelberg : Zeit. Krist., 95 230 (1936)
- 10) H. V. Ellsworth : Am. J. Sci., 209 127 (1925)
- 11) A. Pabst : Am. Min., 37 1. (1952)
- 12) M. A. Damour : C. R. 58 154 (1864)
- 13) K. Chudoba u. V. Stackelberg : 前出
- 14) O. Mügge : 前出
- 15) A. Faessler : 前出
- 16) U. Yoshida and T. Takei : Memoir Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Ser. A, 15 1 (1932)
- 17) 田久保実太郎 : 地質, 58 203 (1952)
- 18) P. Drude : Zeit. phys. Chem., 33 282 (1897)
- 19) W. Schmidt : Ann. Phys., 9 919 (1902)
- 20) H. Rose : Ann. Phys., 59 479 (1843)
- 21) Th. Liebisch : 前出
- 22) A. Faessler : 前出
- 23) H. D. Holland and L. J. Kulp : Science, 111 312 (1950)
P. F. Kerr and H. D. Holland : Am. Min., 36 563 (1951)
- 24) 田久保実太郎, 鶴飼保郎, 港種雄 : 地質, 56 509 (1950)
田久保実太郎, 上田健夫, 西村新一 : 地質, 57 171 (1951)
田久保実太郎 : 前出
- 25) A. Faessler : 前出
- 26) R. J. Arnett : Am. Min., 35 386 (1950)
- 27) 是川正顕 : 京大地質卒業論文 (1952)
- 28) H. Lipson : Acta Cryst., 2 43 (1949)
- 29) T. Barth : Norsk. Geol. Tid., 9 23 (1926)
- 30) K. Chudoba u. V. Stackelberg : 前出
- 31) A. Pabst : 前出
- 32) F. A. Bannister and J. E. T. Horne : Min. Mag., 29 101 (1950)
J. Berman : Geol. Soc. Am. Bull., 62 1422 (1951) :
Am. Min. 37 284 (1952)