資料解説

鉱物の熱水反応

Hydrothermal Reaction of Minerals

桐山良一* (Ryôiti Kiriyaama)

小泉光恵** (Mitsue Koizumi)

序 言

18世紀を通じて鉱物学が自然科学の一分野として体系づけられる基礎ができはじめた。これとともに、鉱物の自然界における生成機構を実験室で再現しようとする試みもわずかながら行われるようになった。しかしながら、この試みが組織的に始められたのは前世紀の中頃以後、とくにフランスを中心としてであった。最初は自然科学の立場での研究が行われたがアラバスターに類似の物質やルビー、サファイアの如き工業的に利用価値の高いものが合成されるという思わぬ収穫が得られた。以来、今日まで一世紀にわたりこの方面の研究と工業化は格段の進歩をとけた。とくに、最近のコランダム系鉱物や水晶の合成とその利用価値の大きいことはすでによく知られている¹⁾。また、本年に入ってから科学者の多年の夢であつたダイヤモンドの人造の成功が報ぜられ、鉱物学を研究する者も実験室の研究を無視することができぬ情勢になつて来ている。

天然の鉱物の生成を実験室で再現するにはいろいろな方法があり得る。何かの鉱物をつくるという目的のもとにまず合成という言葉がしばしば用いられている。それではこの目的の内容はどんなものだろうか。第一、ある鉱物の生成する地質環境の物理化学的条件の推定であり、Bowen 一派によつて挙げられた多くの業績はその代表的なものである。第二にはある鉱物の物理的、化学的性質を正しく知りたいために純粋の組成のものを得ることであ

* 大阪大学理学部化学教室

** 大阪大学教養部北校地学教室

る。天然産の鉱物は余りにも不純物や構造の乱れが多いので、これを避けるために純粹組成のしかも単結晶を得たいために合成されるもので、近年、スウェーデンの研究者たちが行つた結晶構造解析用の人造鉱物やその他磁硫鉄鉱、ルチルなどの一定組成のもの合成にこの例が見られる。さらに第三の目的としては全く工業上の見地から物理的特性を利用するためのもので、光学採用の岩塩、周波数安定器用の水晶、磁性材料用の磁鉄鉱型鉱物の焼成磁石などである。

こういう立場の鉱物の人造方法としては次にあげるいろいろな方法がとられている。

- (a) 溶液の混合による沈澱……………炭酸カルシウム(多形)
- (b) 溶液からの結晶成長……………明バン
- (c) 熔融体をかためる……………岩塩の単結晶
- (d) Verneuil 法(火焰熔融)……………コランダム
- (e) 固体間反応または相転移……………スピネル型顔料, 閃亜鉛
 鉱よりウルツ鉱
- (f) 気相反応……………白鉄鉱, 硫カドミウム鉱
- (g) 熱水反応……………水晶

これらのうち、大きい単結晶を得ようとする目的には、(b), (c), (d) がこれまで最も多く用いられて来て、技術的にもほとんど完成の域に達している。しかし、これらの方法では鉱物の生成条件の探求という鉱物学の大きな目的が軽視されて、実用上の意義はあつても鉱物学としての価値は乏しい結果に了つている。

一般に自然界における鉱物の生成には鉱化剤の果す役割が大きく、特に圧力下における過熱水蒸気またはその水溶液は最も有力な鉱化剤の一つとして鉱物生成の反応に与つて力があることが指摘されている。いうまでもなく、熱水期において岩漿から鉱物が析出する場合や変成岩の生成についてもこの水の役割がこれまで論ぜられているが、実験室の研究の成果はようやく近年にある程度集積されるに到つたにすぎない。ことに上記(g)熱水反応(しばしば熱水合成 hydrothermal synthesis という言葉が用いられるが、水晶の場合には正しくは合成という言葉を避けた方がよい)の研究もこの意図の下に前世紀来多くの試みがなされ、報告も多いがこのためには耐圧装置を必要とし、他の諸方法に比べて多くの技術上の困難を伴うので、地質学者、鉱物学者に有力な資料を提供するようになったのは第二次大戦後のことにぞく

する。

熱水反応による大きい単結晶の製作は今日のところ、水晶に限られているが、原理的には今後の発展が期待される方法であり、ことに多形現象が見られる鉱物の低温型の生成条件を追求する実験方法としては欠くことのできぬ方法であることも明らかである。

筆者らは上記のような意味において熱水反応に多大の関心をもち、この数年来、沸石類の熱水反応に関する実験を続けて、ある程度の成果をあげることができた。これは鉱化剤としての水の役割を研究する目的ではじめたものであつて、とくに合成を目的としたものではなかつたが、現在の段階において、今日まで各方面で行われた熱水反応の結果をまとめることはいろいろな意味で参考になると思われるのでここに展望の紹介をすることにしたい²⁾。

熱水反応の装置³⁾

熱水反応の方法および装置は徐々に進歩した。初期の頃には耐圧容器とし

第 1 図 Morey 型圧力ボンベ

(A) 本体, (B) プランジャー, (C) キャップ, (D) ワッシャー
(J. Am. Ceram. Soc., 36 No. 9 より転載)

第 2 図 改良 Bridgman 式密閉法を用いた Morey 型圧力ボンベ

(A) ワッシャー, (B) 補助ワッシャー
(J. Am. Ceram. Soc., 36 No. 9 より転載)

てガラスの封管が使用されたが、その後、C. Doelter により砲身の両端を密閉して作った丈夫な鋼鉄管が圧力ボンベとして使用されるようになった。Geophysical Laboratory で G. W. Morey たちが最初に用いたものは平衡条件の正確な定量的研究を行うために E. T. Allen ら⁴⁾が製作したものであるが高圧下では気密が完全でなかつた。そこで閉め方を改良して新に設計されたのが Morey 型^{5,6)}とよばれて今日広範囲に

普及して使用されているものである。第1図に示したのはこの種のポンベの最新型のもので、三つの部分からなっている。すなわち、内部に円筒形の反応室をもつ本体 (Body) (A) と、反応室の入口とすり合せになつてゐるプランジャー (B) ならびにこのプランジャーをしめつけるために本体とかみあうように内側にネジを切つたキャップ (Cap) (C) である。水蒸気の漏洩を防止するためには、プランジャーの先端の本体との接触部が円錐形の面にしてあり、その部分になました銅のワッシャー (D) を入れ、これをキャップによつてしめつけるという方法によつてゐる。試料は直接または白金製容器に入れたものを反応室内におき、ポンベ全体を電気炉内に入れ、所要の温度に保持するのである。この方法で約 1,000 気圧までは安全である。

さらに高い圧力における実験を必要とする時には、改良 Bridgman 式の密閉法が非常に有効である。これは第2図に示す構造をもち、プランジャーとキャップの内側の面との間に銀または銅製のワッシャー (A) と別にもう一つの補助ワッシャー (B) がおかれてゐる。キャップの上面についてゐるナットにより補助ワッシャーに対してプランジャーをしめつけておけば、実験に際して反応室内の圧力が増大するにつれて、ワッシャーはますます圧せられる。この時、プランジャーの表面積はワッシャーの面積よりも大きいから、ワッシャーに対して加えられる圧力は一段と増大し、気密の保持はますます完全となる。この方法によると 600°C にて約 2,000 気圧に長時間耐えることができる。また 500°C ならば約 3,000 気圧まで使用可能である。なおこれらのポンベの材料は、たいいていの場合、ポンベの本体、プランジャーおよび補助ワッシャーには不銹鋼が用いられ、一方キャップにはモリブデン鋼が使用されている。

今日までに行われた熱水合成の大半は、ポンベの中に水を入れ、所要の温度に保つて、その温度から反応室内の圧力を算出するという方法をとつてゐるが、水の臨界温度附近またはそれ以上の温度になると圧力の計算は複雑になるので近年アメリカの研究者たちは温度と圧力を同時に別個に調節する方法をとつてゐる。これは 1941 年に Geophysical Laboratory⁷⁾ において考案されたもので、これを用いて Morey ら^{8) 9) 10)} により、石英を始め各種の鉱物の高圧下における過熱蒸気に対する溶解度の測定や平衡状態図をきめる実験が行われた。第3図に示したのは溶解度の測定に使われる装置の概略であるが、平衡状態図の研究の実験に用いる装置もほとんど同様である。第2図に示したのと同様なポンベを炉内に入れ、所要の温度にまで加熱した後、

第3図 Morey の高温高压装置
(J. Am. Ceram. Soc., 36 No. 9 より転載)

るポンペには、ポンペの反応室と装置の加圧系とを連絡するため、孔をあけたプランジャーが使用されている。

Tuttle¹¹⁾ もこれとほとんど同様な原理の高温高压装置を完成した。第4

図に示すように、試料を入れる反応室 (D) を内部にもつ耐圧容器 (B) を金属棒 (C) により支持し、(B) をテコにより (C) の上端の円錐形の凹み (S') におしこむ。この時 (S), (S') の円錐面の頂角はそれぞれ 59° , 60° になっているので、両者の接触によつて気密が保持される。水蒸気は (C) 内の孔を通じて下からポンプにより任意の圧力の生ずるまでおしこまれる。ポンペは電気炉内で一定温度に加熱され

第4図 Tuttle の高温高压装置

(A) 支持棒の下端, (B) 圧力ポンペ, (C) 支持棒, (D) 反応室, (E) 加圧棒, (F) 電気炉, (H) 炉支持台, (L) テコの腕, (S) 圧力ポンペの円錐面, (S') 支持棒の円錐面, (T) 熱電対挿入孔, (w) 荷重,

(J. Am. Ceram. Soc., 36 No. 9 より転載)

ポンプにより加圧系内に水を送りこんで所定の圧力まで上げる。温度および圧力はそれぞれ自動調節装置により一定の値に保持される。送りこまれた水はポンペ内では水蒸気に変化し、固体試料を通過して外に出ると冷却されて液化し、フラスコに集められる。この水を秤量し、かつ分析する。なおこの装置に使用され

る。ポンベがとくに小さいのは急冷を容易にするためである。したがって使用する試料の量はきわめて少く、内径 2.5 mm, 長さ 5 mm のルツボ内に 10~12 mg 入れる程度である。このような少量の試料で実験が行えるようになったのは、X 線、示差熱分析、電子顕微鏡等による鉱物の同定法が近年著しく進歩したことが大いに与つていたことはいふまでもない。この装置は約 1,000 気圧においては小時間なら 1,100°C まで温度があげられ、また 900°C の実験ならば数週間継続することができる。800°C なら 3,000 気圧まで安全である。Tuttle の装置は急冷が速に行われるので水を含む系の平衡状態図の研究の実験に適しており、すでに Bowen, Tuttle, Goldsmith, Roy, Roy および Osborn らによつて使用された。その詳細は次章の熱水反応諸例の中でのべるが、Tuttle の装置の出現が熱水反応実験法の進歩に及ぼした影響は実に多大であるといわねばならない。なおその後 Roy および Osborn¹²⁾ によりこの装置の一部改良が報告された。その他、Flint, Mc-Murdie および Wells¹³⁾ が使用したポンベのように反応終了後、反応生成物と液との分離をたやすくかつ完全にするためにポンベを上下二つの室に分け、その間に白金フィルターをつけた篩をおき、最初下の室で反応を行わせ、のちこれをひっくりかえすというような工夫を加えたものもある。

熱水反応の諸例

熱水反応の方法と装置についての大略の紹介に次いで、鉱物学およびその関連学科において熱水反応がどのように利用され、またどんな結果が得られたかを眺めることにしよう。何分、この種の研究が開始されてから一世紀にもおよんでいるので、熱水反応が試みられた鉱物は莫大な数に上り、一々とりあけて述べることは許されない。ここでは適宜、筆者の見解に沿つて取捨選択して紹介するに止める。詳細を調べられたい方は Doelter の Handbuch der Mineralchemie や Dana's System of Mineralogy をはじめ文献(2)にあけたいくつもの著書または綜報を参照されたい。乾式反応(合成法)も比較のために二三書き添えた。

硫化鉱物 硫化鉱物の合成はほとんどすべてのものについて行われているが、大半は加熱した金属上に H_2S ガスまたは硫黄の蒸気を通すか、あるいは熔融体をかためる方法でつくられている。ただ、これら乾式法他に、空気による酸化を防ぐために封管中で熱水反応させてつくられた例もかなりある。閃亜鉛鉱とウルツ鉱¹⁴⁾、黄鉄鉱と白鉄鉱¹⁵⁾ のそれぞれの多形の pH

による出現の相違の研究もこの例にあけられよう。

酸化鉱物 単純な酸化鉱物を熱水反応でつくる例は余り見あたらないが、水酸化鉄を封管中で水と共に熱して赤鉄鉱が得られる例がある¹⁶⁾。これはヒドロキシ水酸化物と水酸化物、酸化物の安定領域の相違に基ずくもので、鉱物の生成温度推定の手がかりともなる実験である。

合成ではないが、閃ウラン鉱を水と共に封管中で 190°C に 10~20 時間反応させた実験がある。この時、鉛、ウランおよび鉄は溶出ししない。また、稀土類元素を含む閃ウラン鉱では、 U_3O_8 および ThO_2 の痕跡を止める殻を生ずる¹⁷⁾。

水酸化鉱物に関しては近年、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO および H_2O の各成分相互間の平衡関係の研究が Erwin および Osborn¹⁸⁾、Yoder¹⁹⁾、Peppler および Wells²⁰⁾、Roy、Roy および Osborn²¹⁾、Roy および Roy²²⁾ らにより飛躍的に進歩して、ブルース石、ペーマイト、ギブス石およびヂアスボルならびに無水物のペリクレース、コランダム、スピネル等の相互安定関係が明らかにされた。これらの実験結果のうち Roy および Roy の行つた $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—H}_2\text{O}$ 系については後にケイ酸塩の項で詳しく述べる。

磁鉄鉱中には OH も H_2O も含まれていないが、鉄、塩化第一鉄または炭酸鉄等を水蒸気または水蒸気を含んだ種々のガス中で加熱すると磁鉄鉱ができる。鉄の防錆の反応としても知られているが、酸化過程における水の役割を知る適例といえよう。

ハロゲン化鉱物 一般に溶液または熔融体から析出させてつくっているが、ヒドロキシハロゲン化鉱物の中には熱水合成によりつくられるものがある。たとえば laurionite $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ は PbCl_2 の飽和水溶液を封管中で $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ に加熱して得られる。 $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$ も同様にしてつくられる。チリのアタカマ沙漠などの乾燥した塩分に富む条件下で銅鉱の酸化により二次的に生ずる atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ も封管中で Cu_2O と FeCl_3 を熱してつくることができる^{23/24/25)}。

炭酸塩鉱物 方解石およびその多形は水溶液の反応で沈澱として得られる。顕微鏡でみられるくらいの大きさの結晶を得るには、炭酸カルシウムの膠状沈澱を水と塩化アンモニウムまたは硫酸アンモニウムあるいは可溶性カルシウム塩とを封管中で加熱することが必要であるとの報告がある^{26/27/28)}。

炭酸マグネシウムの常温、常圧での沈澱は nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ または種々の塩基性炭酸マグネシウムとなるので、 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ での炭酸を含んだ水熱反応によらねば菱苦土石は得られない²⁹⁾。菱鉄鉱³⁰⁾、菱マンガン鉱³⁰⁾、菱亜鉛鉱³¹⁾の結晶はいずれも $130^\circ \sim 200^\circ\text{C}$ で CaCO_3 をそれぞれの金属元素の塩化物または硫酸塩溶液と反応させて合成される。また、アラレ石型構造の毒重土石^{30/32)}、ストロンチアン石^{30/33)}、白鉛鉱³⁰⁾はそれぞれの炭酸塩沈澱を炭酸アンモニウムまたは塩化アンモニウムと $150 \sim 180^\circ\text{C}$ で反応させて得られる。最近、Schloemer³⁴⁾ によつて苦灰石と方解石の混合物を $200 \sim 250^\circ\text{C}$ で熱水処理する実験が行われ、この結果から、方解石、苦灰石、菱苦土石、ブルース石の安定関係が議論された。

H_2O 分子を含みいわゆる含水炭酸塩はすべて水溶液から得られている。ヒドロキシ基を含む炭酸塩ではクジャク石^{23/35/36/37)}が方解石と可溶性第二銅塩を $150 \sim 225^\circ\text{C}$ で反応させて得られるに対し、藍銅鉱³⁷⁾はこれより低い温度で生ずるといふ報告がある。二次鉱物の生成条件を論ずるに役立つ反応である。

ホウ酸塩鉱物 Kernite $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を 4.5~6 モルの水と $130 \sim 135^\circ\text{C}$ で反応させると得られるが^{38/39)}、これより結晶水の多いもの、たとえばホウ砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ は 100°C 以下 1 気圧の水溶液から容易に大きい単結晶が得られる。特定の数の結晶水を含む含水塩を得るにはホウ酸塩に限らず一般にこのような熱水反応で適当な条件を与える必要がある。

硫酸塩鉱物 大半、水溶液の蒸発または冷却で結晶が得られるが、ヒドロキシル基を含む明バン石、鉄明バン石等は熱水反応の結果得られるもので、天然の生成条件の推定と相まつて議論されている⁴⁰⁾。

リン酸塩、ヒ酸塩鉱物 熱水合成によつて得られた記載は比較的少ない。藍鉄鉱などは溶液からの沈澱の加熱により得られる。熱水合成で得られた例にスコロド石 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴¹⁾ および strengite $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{42/43)} がある。前者は金属鉄またはヒ酸第二鉄沈澱を水および As_2O_5 と 150°C にて反応させ、後者は塩化第二鉄のリン酸溶液を封管中で約 185°C に加熱して得られる。

塩素リン灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 、durangite $\text{NaAl}(\text{AsO}_4)\text{F}$ なども熱水反応で得られる。合成の原料にハロゲンが充分あると生成結晶中に (OH) が入らず Cl または F が入つて来ることは注意すべきであろう。

ゼノタイムやモナズ石の熱水合成の研究は明らかでない。しかし、次に掲げるようなリン酸塩が合成された。Al, Sc, Ga, In, Tl の各酸化物とオルトリン酸を原料として熱水反応させ 1 週間あるいはそれ以上適当な温度に保つとそれぞれのオルトリン酸塩 (MPO_4 型化合物) が得られた。 ScPO_4 (ジルコン型), GaPO_4 (シリカ型, 変態がある) などの同形関係も berlinite AlPO_4 の問題と共に研究されている⁴⁴⁾⁴⁵⁾。これらの例からもうかがえるように、ゼノタイム、モナズ石なども含めて多くのリン酸塩、ヒ酸塩の熱水反応も可能のように思われる。これとともにウラニル化合物として生ずるリン酸塩、ヒ酸塩が同じく熱水反応の生成物として得られることも十分に予想できそうである。

チタン酸塩、ニオブ酸塩、タングステン酸塩なども今まで余り多く試みられていないが、上記の例、あるいは強誘電体材料の BaTiO_3 単結晶の製造にあつての融剤の効用から推察しても熱水合成の可能性が示されている。

ケイ酸塩鉱物 ケイ酸塩は熔融法によつては大きい結晶ができ難い。これはケイ酸塩熔融体の粘性が大きいことに帰せられており、粘度を低めることによつて大きい結晶を得る可能性がまして来る。これには水が最も著しい効果を与えるものの一つであることは古くより認められており、無水ケイ酸塩の生成にも有効である。とくに、石綿、雲母、沸石のような OH または H_2O を含む組成のもの合成には水の存在を無視し得ない。ケイ酸塩鉱物に関する熱水反応の研究においてはこれまで述べて来た単独の鉱物の合成という目的以外に造岩鉱物の研究、特にそれらの安定関係を求める岩石成因論の中核をなす研究が大ききうかび上つて来る。従つて、鉱物合成の歴史のはじまつた当時から今日に到るまで無数の試みが行われて枚挙に暇がない。幸にして、1937 年までの業績は G. W. Morey⁴⁶⁾ によつて整然とまとめられているので詳しくはこの文献を参照されたい。ここでは、最近の進歩を加えて興味深そうな研究結果をいくらか紹介するにとどめる。だいたい H. Stunz によるケイ酸塩鉱物の分類法に従つて話を進める。

ネソケイ酸塩 カンラン石は熱水合成により小さい結晶がつけられるが⁴⁷⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾、興味のあるのはその熱水変質であろう。カンラン石は酸性溶液により滑石および蛇紋石に変化するといわれており、古くから二三の実験的研究が行われているが⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵²⁾、このいわゆる蛇紋石化作用の機構の考察には近年、Bowen および Tuttle の行つた $\text{SiO}_2\text{—MgO—H}_2\text{O}$ 系⁵³⁾ の研究結果が非常に役立つ。これによると、蛇紋石への変化は 400°C 以下でのみ可能

で、500°C 以上では滑石に変化し、650°C 以上では頑火輝石が現れて来る。滑石は 800°C 以上では安定でない。蛇紋石化作用といえ最も普通の石綿である蛇紋石系のクリソタイルのことがわれわれの関心をひくがこれは後に角閃石系石綿と共に比較して述べることにする。

セメントの水和の機構を究明することはセメント工業の最大の基礎研究である。これにはケイ酸カルシウムの熱水反応の研究が多くの参考資料を提供している。その一端は Eitel の近著⁵¹⁾にまとめられているが、たとえば、Heller および Taylor⁵¹⁾ による一連の研究がある。これは $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ のモル比をいろいろ変えたゲルを各種の条件で熱水処理して種々のケイ酸カルシウムを合成した研究である。この結果によると $\text{CaO}:\text{SiO}_2=3:2$ の時は 140°C 以下では 1:1 の時と同様の結果が得られるが、140~180°C では afwillite $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が、180~200°C では xonotlite $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (?) および hillebrandite $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が得られるというように条件による生成物の変化が著しい。

ザクロ石に関する古い文献はほとんどないが⁵⁵⁾、近年 Yoder によつてなされた灰バンザクロ石の安定性に関する研究は興味深いものがある⁵⁶⁾。

ソロケイ酸塩・イノケイ酸塩・フィロケイ酸塩 この分類に属するケイ酸塩鉱物には堇青石をはじめ、ケイ線石、電気石、輝石、角閃石、滑石、緑泥石等の変成鉱物が含まれている。変成作用の研究にはこれら鉱物の相互安定関係を追求することが必要であり、堇青石、ケイ線石、ムル石などは耐火材料としても重要である。したがつて、この立場から $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ 系の状態図の検討が今世紀の初めから最近までくりかえし行われた。しかし、これらは水を含まない系であるから、その実験の行われた条件は天然の変成岩形成の条件とおよそ程遠いものである。自然現象との比較の目的にはどうしても水の入った系、 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—H}_2\text{O}$ の四成分系の研究が必要となる。最近における熱水合成技術の進歩はこの難問の解決を可能とし、Yoder¹⁹⁾ と Roy ら²²⁾ が平行して研究を行い相續いてその結果が発表された。同様な意味において水の影響を考慮した平衡状態図の研究は近年他にも多数行われるようになり、 $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ⁵³⁾、eucryptite—ケイ酸⁵⁷⁾、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ ⁵⁸⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ ¹⁸⁾、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ⁵⁹⁾、 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$ ⁶⁰⁾、 $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ ²¹⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ⁶¹⁾ などがすでに発表されている。この中で一例として前記 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—H}_2\text{O}$ 系の紹介をしてこの方面の最近の進歩をうかがうことにしたい。

Yoder は Tuttle のボンベを用い、Roy も高温高压域に対しては同様のボンベを使用し、ともにポンプにより水を押込んで圧力を高める方法をとっていることに変わりない。原料には各酸化物、鉱物または人工鉱物ならびにそれらの混合物を用い所定の温度、圧力にある時間保ち、このボンベを室温に急冷して生成物をノレルコ X 線廻折計、偏光顕微鏡、電子顕微鏡、熱分析を併用して生成物を同定する。もちろんこの場合、生成物は光学的方法のみで同定するには余りに微粒である。Yoder は 2,040 気圧までのいろいろの水蒸気圧の下で温度を 490~990°C の範囲で実験し、他方、Roy ちも圧力は最高 2,040 気圧まで行つたがとくに低温側をしらべ 802~230°C における平衡関係を求めた。水を含め乾式系における実験結果と比べて著しく異なる特徴は水の入つた系ではきわめて多種類の鉱物が生成されることである。その種類もブルース石、ギブス石、ペーマイト、ヂアスポル、カオリン、hydralsite $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、葉ロウ石、滑石、モンモリヨン石、斜緑泥石、アルミニウム蛇紋石等に上る。また、無水物としてはムル石、紅柱石、頑火輝石、苦土カンラン石、スピネル、堇青石が生成されるが、このうち紅柱石は Roy ちによつて初めて熱水合成に成功したものである。この一例だけでも水の作用がいかに著しくまた鉱物生成の研究に無視し得ないことが理解されよう。また、実験の結果として、高い水蒸気圧が多くの場合反応速度を増加させることが認められている。約 700 気圧における鉱物生成の安定温度範囲についてのだいたいの結論は、800°C 以上では無水の鉱物のみが安定で、これより温度が下ると (OH) を含む鉱物が現れる。780°C で滑石が、次いで 700°C 以下で斜緑泥石が安定鉱物となつて生成される。この斜緑泥石とアルミニウム蛇紋石とは多形の関係にあるが相互の転移に関する p - T 曲線はまだ明らかにされていない。斜緑泥石の方が高温高压で安定形であろうと推測されている。ペリクレーヌが水和してブルース石になるのは 635°C である。紅柱石はほぼ 450~700°C の間で安定となる。堇青石は水が過剰に存在すると 500°C 以下では不安定となり、480°C 以下ではモンモリヨン石が出来てくる。しかもその安定域は温度が下る程広い面積を占めるようになる。400°C 以下ではコランダムに代つて水酸化アルミニウム系の鉱物が形成され、カオリンもまたこの温度範囲で安定化する。365°C 以下ではスピネルに代つてブルース石とヂアスポルまたはペーマイトを生じ、200°C 附近では苦土シリカモンモリヨン石が滑石に代つて現われ、前記のモンモリヨン石と共に状態図上で広範囲を占める。このような反応結果は変成作用の研究に極めて重

要な価値をもつのみでなく粘土や土壌の生成過程の考察にも有効であつて、この種の熱水反応の研究が今後の変成岩および堆積岩の岩石学の発展に及ぼす影響は多大なものがあろう。粘土鉱物の合成反応の研究には須藤の著書⁶²⁾が参考になる。また、本邦では大坪および加藤^{63,64,65)}によりモンモリヨン石型ケイ酸塩の熱水合成が行われている。

工業上の用途の多いものには石綿と雲母がある。角閃石系石綿では(OH)基を含むのみで H_2O は含まれていないため(OH)の代りに F を入れたものが熔融法によりつくられ、比較的紡糸性のよい青石綿に相当する数ミリの長さの繊維がつくられている。蛇紋石系石綿のクリソタイルは(OH)の他に H_2O 分子を含むためどうしても熱水合成によらねば得られない。合成の実験は多くの研究者⁶⁶⁾⁻⁷²⁾により行われたが未だ長い繊維は得られていない。Balduzzi, Epprecht および Niggli⁷³⁾ による実験結果も長さ 0.1 cm 程度のもので得たにすぎない。この実験は $Mg(OH)_2$ と Na_2SiO_3 を 3:2 の割合に混ぜて過剰の水と共にボンベ中で $370^\circ C$ に加熱反応させて得られたものである。

雲母も天然のものは一般に(OH)を含むから熱水反応によらねば得られない。この試みは今日までのところ、極めて小さい結晶しか得られておらず工業上の目的には程遠い⁷⁴⁾。近年この種の実験は清浦および伊藤^{75,76)}によつても行われ、絹雲母の合成や真珠岩、白雲母の熱水反応による絹雲母の生成などが報告されているが生成物はいずれも微晶である。そこで、角閃石系石綿の場合と同様、(OH)を F におきかえたものを熔融法で合成する方法が工業化されようとしている。この F の入った合成雲母の方が天然の白雲母よりも熱安定性がよく、真空中で加熱した場合の放出ガスも少ない特質があるので合成雲母に関しては熱水合成は余り期待されていない。また、合成ではないが、近年、山崎⁷⁷⁾⁻⁸⁰⁾によりリチア雲母の熱水反応によるリチウムの溶出の研究も行われている。

緑レン石族鉱物についての熱水合成の記載は見あたらない。また電気石も熱水反応による生成が確かめられていないが、Frondel ら⁸¹⁾は熔融した電気石をマグネシウムアルカリホウ酸溶液の存在下 $400\sim 500^\circ C$ で再結晶させて微晶を得た試みが報告されており、一般にソロケイ酸塩も堇青石の熱水生成が認められている以上、緑柱石、電気石などの熱水合成の可能性も予想できよう。

テクトケイ酸塩 水晶の単結晶の熱水合成の成功は余りにも有名であ

り、本誌にも犬塚、今井¹⁾によりすでに報告されたのでここでは省略する。

長石は岩石学上重要なものであるからその合成、特に平衡状態の検討は極めて大きな意義をもち、水を含んだ系の研究が近年、Bowen および Tuttle^{59) 60)} により相ついで行われた。これについての展望はすでに坪井⁸²⁾により有益な解説がなされている。長石の大きい単結晶は特別な用途もないのでこの製作に関する努力は払われていないが、準長石と共に結晶の合成の実験はかなり多く行われている。Winkler⁸³⁾ は 7 mm ににおよぶカスミ石結晶を、Wyart⁸⁴⁾ は 380°C, 240 kg/cm², 64 時間で正長石を得ており、Michel-Lévy^{85)~89)} も 4,000 kg/cm², 850°C の条件の実験を行い、また、Schloemer⁹⁰⁾ は KF, KH₂PO₄ の 1 % 水溶液中で熱水反応を行い正長石と石英を得ている。本邦でも山崎^{79)80)81)~94)} が石灰を長石類と反応させてカリウムを溶出させる研究を進めている。

沸石類は特異な結晶水を含むと共にイオン交換能の著しい特性をもっている。イオン交換樹脂の発達した今日では以前程この方面の利用価値はなくなつて来たが、近年、炭化水素の分離（石油成分の精製）に分子篩として他に類のない特質が利用されるようになり、人工合成の沸石もすでに数種つくり実用に供せられている。沸石の合成はかなり古くから多くの研究者により行われた。1930 年代までにすでに方沸石 (100~550°C), 菱沸石 (150~200°C), ソーダ沸石 (100~600°C), [中沸石] (200°C 以下), 灰沸石 (220°C 以下), [トムソン沸石] (200°C), 束沸石 (450°C), 輝沸石 (200°C), [モルデン沸石] (200°C), [灰十字沸石] (200~500°C) が合成された ([] 内の鉱物はその合成の結果の生成物がその鉱物かどうか疑わしいもの, () 内は合成の行われた温度範囲を示す)。中でも方沸石についてはとくに多くの研究が行われている。最近にも、Wilson⁹⁵⁾ の方沸石の合成、Goldsmith⁹⁶⁾ のナトリウムを含まないトムソン沸石の合成などが報告されている。後者は酸化物を熔融してつくつたガラスを原料にしてこれから 245°C, 約 560 気圧で生成された。また、近年、Barrer ら^{97)~103)} が行つているケイ酸塩の熱水化学反応に関する一連の研究は従来沸石類およびそれに関係のある鉱物の相の關係が明らかにされていなかっただけに大きな意義をもつものである。150~450°C の範囲の実験であるが、沸石としては方沸石、菱沸石、モルデン沸石、重十字沸石が合成されており、特に方沸石、菱沸石については詳しく研究されている。これらの研究中に沸石のみならず、各種の長石、準長石、粘土鉱物の生成も確認されている。沸石の生成は溶液がアルカリ性 (pH=7

～12)である場合に限られ、酸性では三次元網目構造(テクトケイ酸塩)とならずフィロケイ酸塩の粘土鉍物が安定相として現れて来る。また、沸石はほぼ 150～350°C の温度範囲で安定でこれ以上の温度では(OH)を含む鉍物または無水のケイ酸塩が形成されることが明らかにされた(第5図)。

第 5 図

ゲル: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 + \text{aq.}$ (過剰の NaOH を加えず) の結晶化による生成物の安定領域を示す概念図

(Barrer: Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 1952 より転載)

の状態の酸素原子が $(\text{OH})^{-1}$ になり、このために、 $\text{Si}-\text{O}$ の間の結合が緩みひいては $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の結合角の捻れも容易に行われ、新しい三次元骨組構造の形成が低い温度でも可能になることを指示するものである。

結 語

鉍物の熱水反応、特に合成の問題を主にして、装置、方法、応用例の一通りを述べたが極めて多くの一端を紹介したにとどまり全般を盡しているものではない。ただ、合成関係の文献をしらべて痛感することは、ほとんどすべ

筆者ら¹⁰⁴⁾も脱水した方沸石、ソーダ沸石、輝沸石および濁沸石をそれぞれ 150～300°C で熱水反応させる実験を行った。いずれの場合にも水の存在の影響は著しく、脱水温度に比べてかなり低い温度で H_2O 分子を含む沸石の格子の形成が促進される。中でも濁沸石は空気中の加熱で 300～500°C の間で水を失い高温型になつたものが熱水反応で 150°C あたりで低温型格子に戻る事が確められた。これは鉍物化学の反応における水の触媒作用の適例で、鉍物の表面に水分子がつくと Si についている O^{-2}

ての鉱物が何らかの方法（必ずしも熱水合成とは限らない）でその合成が古くから試みられていることである。鉱物化学の古典である Doelter の *Handbuch der Mineralchemie* はこの意味で実に重要な文献の集録であり、この記載により今日の新しい技術の方法による改良を試みるだけで成功しそうな例をしばしば見ることができる。

熱水合成あるいは熱水反応の研究は広い範囲に亘つて多くの研究者により行われ、大きな成果が上りつつある。しかし、今日でも結晶構造を基にした構造化学の立場の研究はまだほとんど見るべきものがない。また、状態図の作製という大きな目標の研究にしても急冷（高温安定型が準安定相として保たれる焼入れ効果）を仮定して議論している場合が多く、これまでの成果はこの仮定が期待され得る場合に限られている。この問題にしても鉱物によれば当然転移速度を無視し得ない現象を伴う反応もあり得ることであろう。今後は熱水反応もこうした点を考慮した定量的な取扱いを含む研究も行われるようになるだろう。そうなれば、もちろん、装置、方法もそれに応じて改められる必要が生じて来るが、これまでの主な動向は一応、以上の紹介文と参考文献につきていと思う。

終りに附図の作製に協力された北垣陸三郎氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 犬塚英夫, 今井琢也: 鉱物誌, 1 90 (1953).
- 2) 鉱物の人工合成に関する綜報または著書としては
C. Doelter: *Handbuch der Mineralchemie*, Bd. I, Dresden u. Leipzig (1912).
A. F. Wells: *Crystal Growth*, Ann. Reports of Chem. Soc. London, 43 62 (1946).
Discussions of Faraday Society, No. 5, *Crystal Growth*, London (1949).
野田稻吉: 化学と工業, 3 124 (1950).
A. C. Walker: *Growing piezoelectric crystals*, J. Franklin Inst., 250 481 (1950).
H. E. Buckley: *Crystal Growth*, New York (1951).
野田稻吉: 日本物理誌, 8 37 (1953).
W. A. Weyl: *Econ. Geol.*, 48 288 (1953).
国富 稔: 化学の領域, 7 25 (1953).
国富 稔: 科学, 24 100 (1954).
- 3) 熱水反応装置の一般的記述としては

- C. Doelter: 前出
G. W. Morey: J. Am. Ceram. Soc., **36** 279 (1953).
W. Eitel: The Physical Chemistry of the Silicates, Chicago (1954).
- 4) E. T. Allen and J. K. Clement: Am. J. Sci., **26** 101 (1908).
 - 5) G. W. Morey and C. N. Fenner: J. Am. Chem. Soc., **39** 1173 (1917).
 - 6) G. W. Morey and E. Ingerson: Am. Min., **22** 1121 (1937).
 - 7) L. H. Adams: Annual Report of Director of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington Year Book No. 40, Washington (1941).
 - 8) G. W. Morey and J. M. Hesselgesser: Econ. Geol., **46** 821 (1951).
 - 9) J. M. Hesselgesser: Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., **73** 865 (1951).
 - 10) G. W. Morey: Am. J. Sci., Bowen Volume, 343 (1952).
 - 11) O. F. Tuttle: Am. J. Sci., **246** 628 (1948).
 - 12) R. Roy and E. F. Osborn: Econ. Geol., **47** 717 (1952).
 - 13) E. P. Flint, H. F. McMurdie and L. S. Wells: J. Res. Nat. Bur. Standards, **21** 617 (1938).
 - 14) E. T. Allen, J. L. Grenshaw and H. E. Merwin: Am. J. Sci., **34** 341 (1912).
 - 15) E. T. Allen, J. L. Grenshaw, J. Johnston and E. Larsen: Am. J. Sci., **33** 169 (1912).
 - 16) C. Doelter: Handbuch der Mineralchemie, Bd. III-2, 633 (1926).
 - 17) Föyn: Norsk Geol. Tidsk., **17** 197 (1938).
 - 18) G. Ervin and E. F. Osborn: J. Geol., **59** 381 (1951).
 - 19) H. S. Yoder: Am. J. Sci., Bowen Volume, 569 (1952).
 - 20) R. B. Peppler and L. S. Wells: J. Res. Nat. Bur. Standards, U. S., **52** 75 (1954).
 - 21) D. M. Roy, R. Roy and E. F. Osborn: Am. J. Sci., **251** 337 (1953).
 - 22) D. M. Roy and R. Roy: Am. Min., **40** 147 (1955).
 - 23) M. Guillot and G. Geneslay: Bull. soc. chim., **4** 125 (1937).
 - 24) D. S. Hubbell: J. Am. Chem. Soc., **59** 215 (1937).
 - 25) C. Frondel: Min. Mag., **29** 34 (1950).
 - 26) H. W. Morse and J. D. H. Donnay: Bull. soc. franç. min., **54** 14 (1931).
 - 27) M. Copisarow: J. Chem. Soc. London, Trans., **123** 785 (1923).
 - 28) R. F. Reitemeier and T. F. Buehrer: J. Phys. Chem., **44** 535, 552 (1940).
 - 29) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, **4** 350 (1923).
 - 30) W. Biltz: Zs. anorg. Chem., **220** 312 (1934).

- 31) G. Hüttig et al.: Ak. Wien, Sitzber., **147** Abt. II, 107 (1938).
- 32) E. Cohen and J. W. A. van Hengel: Zs. phys. Chem., **161** 179 (1932).
- 33) H. W. Morse and J. D. H. Donnay: Am. Min., **18** 66 (1933).
- 34) H. Schloemer: Fortschr. Min., **32** 64 (1954).
- 35) O. Binder: Compt. rend., **204** 1200 (1937).
- 36) J. R. I. Hepburn: J. Chem. Soc. London, **127** 1007 (1925).
- 37) S. Hémar: Compt. rend., **204** 1739 (1937).
- 38) H. Menzel, H. Schulz and H. Deckert: Naturwiss., **23** 832 (1935).
- 39) H. Menzel and H. Schulz: Zs. anorg. Chem., **245** 157 (1940).
- 40) 原田準平, 後藤優: 鉱物誌 **1** 344 (1954).
- 41) J. W. Mellor: A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, **9** 224 (1933).
- 42) A. de Schulten: Compt. rend., **100** 15 (1885).
- 43) C. V. Cole and M. L. Jackson: J. Phys. Coll. Chem., **54** 128 (1950).
- 44) W. Jahn and E. Kordes: Chem. Erde, **16** 75 (1953).
- 45) R. C. Mooney, H. Kissinger and A. Perloff: Acta Cryst., **7** 642 (1954).
- 46) G. W. Morey and E. Ingerson: Econ. Geol., **32** 607 (1937).
- 47) A. Gorgeu: Compt. rend., **98** 920 (1884).
- 48) E. T. Allen, F. E. Wright and J. K. Clement: Am. J. Sci., **22** 405 (1906).
- 49) M. Schlaepfer and P. Niggli: Zs. anorg. Chem., **87** 52 (1914).
- 50) E. Dittler: Festschrift C. Doelter, Dresden u. Leipzig, **1920** 15.
- 51) E. Dittler: Zs. prakt. Geol., **30** 111 (1922).
- 52) F. G. Wells: Am. J. Sci., **18** 35 (1929).
- 53) N. L. Bowen and O. F. Tuttle: Bull. Geol. Soc. Amer., **60** 439 (1949).
- 54) L. Heller and H. F. W. Taylor: J. Chem. Soc. London, **1951** 2397; **1952** 1018; **1952** 2535.
- 55) A. Gorgeu: Compt. rend., **97** 1303 (1883).
- 56) H. S. Yoder: J. Geol., **58** 221 (1950).
- 57) R. Roy, D. M. Roy and E. F. Osborn: J. Am. Ceram. Soc., **33** 152 (1950).
- 58) F. G. Smith and D. J. Kidd: Am. Min., **34** 403 (1949).
- 59) O. F. Tuttle and N. L. Bowen: J. Geol., **58** 572 (1950).
- 60) N. L. Bowen and O. F. Tuttle: J. Geol., **58** 489 (1950).
- 61) R. Roy and E. F. Osborn: Am. Min., **39** 853 (1954).
- 62) 須藤俊男: 粘土鉱物, 岩波全書 (1953).
- 63) 大坪義雄, 加藤忠蔵: 日化, **73** 146 (1952).

- 64) 加藤忠蔵: 早大大学院工学研究彙報, No. 1, 43 (1952).
- 65) 大坪義雄, 加藤忠蔵: 日化, 75 456 (1954).
- 66) W. Jander and J. Wuhler: Zs. anorg. Chem., 235 273 (1938).
- 67) W. Jander and R. Fett: Zs. anorg. Chem. 242 145 (1939).
- 68) J. L. Linder and J. W. Gruner: Econ. Geol., 34 537 (1939).
- 69) W. Epprecht: Schweiz. min. petr. Mitt., 27 1 (1947).
- 70) E. Brandenberger, W. Epprecht and P. Niggli: Helv. Chim. Acta, 30 9 (1947).
- 71) 清浦雷作: 窯協誌, 60 264 (1952).
- 72) E. T. Carlson, R. B. Peppler and L. S. Wells: J. Res. Nat. Bur. Standards, U. S., 51 179 (1953).
- 73) F. Balduzzi, W. Epprecht and P. Niggli: Schweiz. min. petr. Mitt., 31 293 (1951).
- 74) G. Van Praagh: Geol. Mag., 84 98 (1947).
- 75) 清浦雷作, 伊藤善高: 窯協誌, 60 53 (1952).
- 76) 清浦雷作, 伊藤善高: 窯協誌, 61 415 (1953).
- 77) 山崎重明: 高知大学研究報告, 自然科学, No. 2, 第 1 分冊 (1952).
- 78) 山崎重明, 坂本千秋: 高知大学学術研究報告 1, No. 26 (1952).
- 79) 山崎重明: 日化, 74 457 (1953).
- 80) J. Yamasaki: Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. 1, 37 64 (1953).
- 81) C. Frondel, C. S. Hurlbut and R. C. Collette: Am. Min., 32 680 (1947).
- 82) 坪井誠太郎: 科学, 23 8 (1953).
- 83) H. G. F. Winkler: Am. Min., 32 131 (1947).
- 84) J. Wyart: Compt. rend., 225 944 (1947).
- 85) A. Michel-Lévy and J. Wyart: Bull. soc. franç. min., 69 156 (1946).
- 86) A. Michel-Lévy: Bull. soc. géol. France, 9 105 (1948).
- 87) A. Michel-Lévy, J. Wyart and M. Michel-Lévy: Compt. rend., 226 851 (1948).
- 88) A. Michel-Lévy: Compt. rend. soc. géol. France, 1939 194.
- 89) A. Michel-Lévy and J. Wyart: Bull. soc. franç. min., 70 164 (1947).
- 90) H. Schloemer: Schweiz. min. petr. Mitt., 33 510 (1953).
- 91) 山崎重明: 高知大学研究報告, 自然科学, No. 1, 第 1 分冊 (1951).
- 92) 山崎重明, 坂本千秋: 高知大学研究報告, 自然科学, No. 2, 第 1 分冊 (1952).
- 93) 山崎重明, 坂本千秋: 高知大学研究報告, 自然科学, No. 2, 第 1 分冊 (1952).
- 94) 山崎重明: 高知大学学術研究報告, 1, No. 5 (1952).

- 95) G. Wilson: Geol. Mag., 87 41 (1950).
- 96) J. R. Goldsmith: Min. Mag., 29 952 (1950).
- 97) R. M. Barrer: J. Chem. Soc., 1948 127.
- 98) R. M. Barrer and E. A. D. White: J. Chem. Soc., 1951 1167.
- 99) R. M. Barrer and E. A. D. White: J. Chem. Soc., 1952 1561.
- 100) R. M. Barrer: Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg (1952).
- 101) R. M. Barrer, L. Hinds and E. A. White: J. Chem. Soc., 1953 1466.
- 102) R. M. Barrer and N. McCallum: J. Chem. Soc., 1953 4029.
- 103) R. M. Barrer, J. W. Baynham and N. McCallum: J. Chem. Soc., 1953. 4035.
- 104) 小泉光恵, 山田勝久, 北垣陸三郎, 桐山良一: 日本鉱物学会, 日本地質学会および日本化学会の各年会において講演 (1952, 1953, 1954, 1955).

J. M. Robertson: Organic Crystals and Molecules.

Cornell Univ. Press.

1953, 340 ページ, 邦価約 2,000 円。

珪酸塩鉱物をその主な舞台として展開された古典的な結晶構造解析の体系が, Bragg を頂点とする多くの研究者たちによつて一応の完成を見て以後, X 線結晶学の主題としていわゆる phase problem の解法及び, 結晶構造の refinement の問題が登場した。これらは技術的にはフーリエ級数法の広範囲な適用を特徴としており, 有機結晶にその主な舞台を見出している。本書はその Part I において, Bragg 以後の X 線結晶学を形づくるいくつかの原理の handy な解説を与え, Part II において, その適用により有機結晶の構造化学について最近 20 年間に得られた成果を記述する。そこではいろいろな縮合環化合物における原子間距離の精密決定とその意義, molecular arrangement と水素結合の問題および, phase problem の direct solution において得られる complex structure 等に特別な興味が払われている。本書を, 鉱物学者にとつて親しみ深い Bragg: Atomic Structure of Minerals (1937) と対比するならば最近 20 年間における X 線結晶学の著しい変貌が感ぜられると同時に, X 線を使う鉱物学研究者の問題意識のあり方についても教えられるところが大きいであろう。(土井)