

資 料

553.21/.24=81=956

成分の活性化と後火成作用過程下の溶液の酸性度 および反応の逐次性との相関関係について*

D. S. Korzhinskii

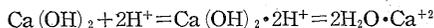
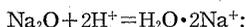
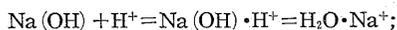
小 西 善 治 訳

天然の交代・変質作用過程の研究によつて、成分の活性度と溶液の酸性度との相関関係が、重要な意味をもっていることが明らかになつてきている。したがつて、この重要な問題の物理・化学的面を検討することが必要である。

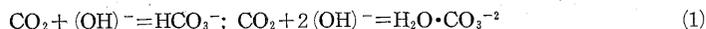
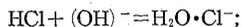
水溶液における塩基・酸の溶解度と水溶性イオンの濃度との関係について

解離（電氣的）現象の数学的検討には、Ricci^{註1)}が発展させた方法が役に立つ。Ricci は次のように仮定している。水溶液では、酸と塩基とは解離しないが、水のイオンの結合を媒介としてイオン（しばしば水和物を生ずる）が形成される。これらの酸および塩基は、溶解によつて酸と塩基とに解離する塩類とは異なつてゐる。このようにして酸と塩基との概念は若干拡大される。この概念によれば、塩基については、水溶液中で水素イオンと結合してカチオンを形成する任意の成分の挙動が理解される。酸については水溶液中で水和イオンと結合してアニオンを形成する成分の挙動が明らかになる。

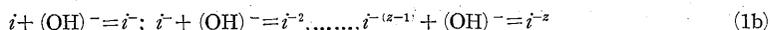
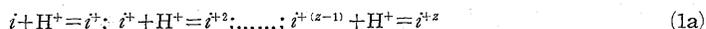
塩基のイオン化は次のように進行する。



酸の類似のイオン化は次のように行われる。



記号を簡単化するために $i \cdot \text{H}^+$; $i^2\text{H}^+$, ..., $i \cdot z\text{H}^+$; $i \cdot (\text{OH})^-$, $i \cdot 2(\text{OH})^-$, ..., $i \cdot z(\text{OH})^-$ の代りに、それぞれ i^+ ; i^{2+} , ..., i^{z+} ; i^- ; i^{2-} , ..., i^{z-} で書き表わすと、この反応は、次のように図式的に書き替えられる。



Ricci の提案するこのような記号法と一般的な考え方とは、われわれにとつて興味がある問題の検討を著しく容易にする。

溶解する場合には、 i 記号は、非イオン化分子ならびにイオンを示す。共通な例として、多価イオンの場合をとりあげよう。この場合には、 i^+ , i^{2+} , ..., i^{z+} の原子価差をもつ若干のイオンが、 i によつて与えられる（ここで z は i 塩基の極大原子価を示すものとする）。例えば 3 価の塩基 Al(OH)_3 は $z=3$, CaO に対しては $z=2$ で表わされる。溶液中における i 成分

* Лоржинский, Д. С.: Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах, Геохимия, № 7, 1956

註1) Ricci, I. E.: Hydrogen ion concentration. New concepts in a systematic treatment. Princeton Un. press, 1952

の全モル濃度は、その成分が溶液中で形成する全分子の総濃度に明らかに等しい。いまこの種分子で飽和された溶液中の塩基 i の濃度を、 S (溶液中における i 成分の溶解度) で表わすならば、対応分子 $[i]$, $[i^+]$, ..., $[i^{z+}]$ のモル濃度は次のようになる。

$$S = [i] + [i^+] + \dots + [i^{z+}] \quad (2)$$

(錯イオンの形成が negligible の場合に限る)

与えられた問題を第1近似値を求めるために検討する場合には、成分の活性化係数と濃度との函数関係を negligible とみなして、濃度に比例する活性度を考えると、(1a) の反応に対しては、質量作用の法則によつて次のイオン化定数が求められる。

$$\frac{[i^+]}{[i] \cdot [H^+]} = K_1; \quad \frac{[i^{2+}]}{[i^+] \cdot [H^+]} = K_2; \dots; \quad \frac{[i^{z+}]}{[i^{(z-1)+}] \cdot [H^+]} = K_z \quad (3)$$

塩基 i で飽和されている溶液に対しては、次のようになる。

$$[i] = K_0; \quad [i^+] = K_0 \cdot K_1 \cdot [H^+]; \quad [i^{2+}] = K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2; \dots$$

$$[i^{z+}] = K_0 \cdot K_1 \dots K_z \cdot [H^+]^z \quad (4)$$

2式に4式を入れると、次のようになる。

$$S = K_0 + K_0 \cdot K_1 \cdot [H^+] + K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^2 + \dots + K_0 \cdot K_1 \dots K_z \cdot [H^+]^z \quad (5)$$

$$\text{したがつて} \quad \frac{dS}{d[H^+]} = K_0 \cdot K_1 + 2K_0 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] + \dots + zK_0 \cdot K_1 \dots K_z \cdot [H^+]^{z-1} \quad (6)$$

(4) 式により、イオン濃度に解離定数を反対に置き替えると、(6) 式により次式が求められる。

$$\frac{dS}{d[H^+]} = \frac{[i^+]}{[H^+]} + 2 \frac{[i^{2+}]}{[H^+]} + \dots + z \frac{[i^{z+}]}{[H^+]} \quad (7)$$

次にさまざまなイオンおよび組成の相対比 α_z の記号を導入すると

$$\alpha_0 = \frac{[i]}{[i] + [i^+] + \dots + [i^{z+}]}; \quad \alpha_1 = \frac{[i^+]}{[i] + [i^+] + \dots + [i^{z+}]}; \dots;$$

$$\alpha_z = \frac{[i^{z+}]}{[i] + [i^+] + \dots + [i^{z+}]} \quad (8)$$

飽和溶液では、 $\alpha_0 + \alpha_1 + \dots + \alpha_z = 1$ であるから各成分は次のようになる。

$$\alpha_0 = \frac{[i]}{S}; \quad \alpha_1 = \frac{[i^+]}{S}; \dots; \quad \alpha_z = \frac{[i^{z+}]}{S} \quad (9)$$

(7) 方程式の両側に $[H^+]/S$ を乗じ、(9) 式を利用すると次式が求められる。

$$\frac{d \ln S}{d \ln [H^+]} = - \frac{d \ln S}{d p H} \alpha_1 + 2\alpha_2 + \dots + z\alpha_z \quad (10)$$

最後の方程式は、溶液の酸度の増大に伴つて、溶液中の塩基の溶解が進み、溶液のイオン化度が大きくなること示している。すなわち塩基性成分が増加すると、溶解が著しく進歩する。

i 成分が酸性であつて、溶液中で i^- , i^{2-} , ..., i^{z-} 陰イオンを形成するものとするならば、次のようなイオン化定数が成立する。

$$\frac{[i^-] \cdot [H^+]}{[i]} = K_1'; \quad \frac{[i^{2-}] \cdot [H^+]}{[i^-]} = K_2'; \dots; \quad \frac{[i^{z-}] \cdot [H^+]}{[i^{(z-1)-}]} = K_z' \quad (11)$$

さらに飽和溶液には次式が成立する。

$$[i^-] = K_0; \quad [i] = \frac{K_0 \cdot K_1'}{[H^+]}; \dots; \quad [i^{z-}] = \frac{K_0 \cdot K_1' \dots K_z'}{[H^+]^z} \quad (12)$$

$$\text{次に} \quad S = [i] + [i^-] + \dots + [i^{z-}] = K_0 + \frac{K_0 \cdot K_1'}{[H^+]} + \frac{K_0 \cdot K_1' \cdot K_2'}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_0 \cdot K_1' \dots K_z'}{[H^+]^z} \quad (13)$$

$$\text{であるから} \quad \frac{dS}{d[H^+]} = - \left(\frac{K_0 \cdot K_1'}{[H^+]^2} + \frac{2K_0 \cdot K_1' \cdot K_2'}{[H^+]^3} + \dots + \frac{zK_0 \cdot K_1' \dots K_z'}{[H^+]^{z+1}} \right) \quad (14)$$

となる。

(8) 方程式と類似の記号を導入すると、各成分は次式のようになる。

$$\alpha_1' = \frac{[i^-]}{[i] + [i^-] + \dots + [i^{2-}]}; \alpha_2' = \frac{[i^{2-}]}{[i] + [i^-] + \dots + [i^{2-}]}; \dots; \alpha_z' = \frac{[i^{z-}]}{[i] + [i^-] + \dots + [i^{z-}]} \quad (15)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1' + \alpha_2' + \dots + \alpha_z' = 1 \quad (16)$$

したがって酸飽和溶液に対しては次のようになる。

$$\alpha_0 = \frac{[i]}{S}; \alpha_1' = \frac{[i^-]}{S}; \dots; \alpha_z' = \frac{[i^{z-}]}{S} \quad (17)$$

(12) と (17) 式を用いて (14) 式を変形すると次のようになる。

$$\frac{d \ln S}{d \ln [H^+]} = - \frac{d \ln S}{d p H} = - (\alpha_1' + 2\alpha_2' + \dots + z\alpha_z') \quad (18)$$

酸の溶解度に対するこの方程式は、塩基の方程式と符号が異なっている。(18) の方程式からみられるように、溶液の酸度が上昇すると、そのなかの酸の溶解度が低下する。さらにそのうえ一層強酸性溶液では、溶解度がさらに著しく低下する。

塩基および酸の活性化の全係数とそれの溶液の酸度との 相関関係について

電解溶液に関する文献中では、一定種のイオンまたは成分にあたる濃度および活性化係数が一般に使われている。例えば溶液中の i 成分の非活性化部分は次のようである。

$$\gamma_i = f_i \cdot [i]$$

γ_i —成分の活性度 i , $[i]$ —溶液中の i 成分の非イオン化粒子の先在濃度, f_i — i 成分の非イオン化部分の活性化係数をそれぞれ表わす。この場合一般に行われているように、非イオン化成分、およびイオン化成分の活性化係数は、第 1 近似値においては溶液の酸度に左右されないものとみなすことができる。

しかしわれわれにとつて興味ある函数的関係がみられるので、 i 成分の全総和係数 S_i に関する考え方をとりあげるべきである。すなわち塩基性に対しては $S_i = [i] + [i^-] + \dots + [i^{z-}]$, 酸に対しては $S_i = [i] + [i^+] + \dots + [i^{z+}]$ をとり、同時にイオン化成分 i の全活性化係数 f_i^* に関する概念を導入すべきである。

塩基には

$$\gamma_i = f_i \cdot [i] = f_i^* \cdot S_i = f_i^* ([i] + [i^-] + \dots + [i^{z-}]) \quad (19)$$

酸には

$$\gamma_i = f_i \cdot [i] = f_i^* \cdot S_i = f_i^* ([i] + [i^+] + \dots + [i^{z+}]) \quad (20)$$

いま溶液中の成分 i の完全係数は一定であるが、溶液の酸度が変わるものとするならば、成分 i のイオン化度は変わる。したがって f_i が一定の場合には、非イオン化粒子 (i) の濃度が変わり、活性度 γ_i の変化が誘導される。この現象から次のことが明らかになる。すなわち一定とみなされている f_i 値と異なり、活性化の完全係数 f_i^* は酸度によつて左右されるから、この函数的関係の型態を確かめることが必要となる。

3つの値 $S_i, \gamma_i, [H^+]$ のうち2つの値は、すなわち $[H^+]$ と S_i あるいは $[H^+]$ と γ_i のみは、独立変数であつて、これによつて第3の値が定まる。したがって既知の微分式によれば、次のようになる。

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial [H^+]} \right)_{S_i} = - \left(\frac{\partial S_i}{\partial [H^+]} \right) \gamma_i : \left(\frac{\partial S_i}{\partial \gamma_i} \right)_{[H^+]}$$

(19) 方程式により $S_i = \gamma_i / f_i^*$ である。したがって $[H^+]$ の値が一定の条件の下では、活性化係数と成分濃度との独立変数的関係に関する上述の仮定に留意すると、次の関係が成立する。

$$\left(\frac{\partial s_i}{\partial \gamma_i}\right)_{[H^+]} = \frac{1}{f_i^s} \text{したがって} \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial [H^+]}\right)_{s_i} = -\left(\frac{\partial s_i}{\partial [H^+]}\right)_{\gamma_i} \cdot f_i^s$$

$\gamma_i = f_i^s \cdot s_i$ とおき、式の両側に $[H^+]/f_i^s \cdot s_i$ を乗ずると、

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^s}{\partial \ln [H^+]}\right)_{s_i} = -\left(\frac{\partial \ln s_i}{\partial \ln [H^+]}\right)_{\gamma_i}$$

が求められる。

f_i^s は s_i の独立変数と仮定されているから、等式の左の部分は、部分導函数でなく、完全導函数とみなすことができる。さらに飽和溶液は、溶存成分の活性度が一定の反応系の特定の場合にのみを代表するものであるから、(10) 方程式を利用すると次の結果が求められる。

$$\frac{d \ln f_i^s}{d \ln [H^+]} = -\left(\frac{\partial \ln s_i}{\partial \ln [H^+]}\right)_{\gamma_i} = -\frac{d \ln s_i}{d \ln [H^+]} = -(\alpha_1 + 2\alpha_2 + \dots + z\alpha_z) \quad (21)$$

同様に酸の活性度の総係数に対しては、次のようになる。

$$\frac{d \ln f_i^s}{d \ln [H^+]} = \alpha_1' + 2\alpha_2' + \dots + z\alpha_z' \quad (22)$$

(21) と (22) 方程式から次のことが明らかになる。すなわち溶液の酸度が上昇 (pH-低下) すると、塩基の活性度の総係数が低下し、酸の活性度の総係数が上昇する。そのうえこの作用が強烈に働くと、溶液は強塩基性が強酸性になり、イオン化が一層進行する。

交換反応に及ぼされる溶液の酸度影響の特性を確かめるために、塩基は1極大原子価のイオンのみを、非イオン化部分以外に、溶液中に与える場場合に限定すると次のようになる。

$$\alpha_0 + \alpha_z = 1 \text{ または } \alpha_0 + \alpha_z' = 1$$

この場合には (21) (22) 方程式の代りに次式が求められる。

$$\frac{d \ln f_i^s}{d \ln [H^+]} = -z\alpha_z \quad (23)$$

$$\frac{d \ln f_i^s}{d \ln [H^+]} = z\alpha_z' \quad (24)$$

イオン交換反応型をとると次のようになる。

$$A + g = B + h; \quad (25_1)$$

$$C + 2g = D + i; \quad (25_2)$$

$$E + 3g = F + j; \quad (25_3)$$

こゝでは A, B, C, D, E, F は晶質相、またはその会合相を意味する。小文字は、溶液から捕捉されるか、あるいは反応によつて溶液中に晶出されるモルあたりの一定の塩基を示す。 g, h は1価塩基; i は2価塩基; j は3価塩基を表わす。最初のこの種反応の平衡定数は、質量作用の法則により、次のようになる。

$$K' = \gamma_g / \gamma_h = f_g^s \cdot s_g / f_h^s \cdot s_h \quad (26)$$

こゝで

$$s_g = [g] + [g^+]; \quad s_h = [h + h^+]$$

いま s_g と s_h とが一定の場合には、溶液の酸度が高まるものとするならば、平衡を保つのに必要な次のような条件が (26) 方程式から誘導される。

$$d \ln f_g^s = d \ln f_h^s \quad (27)$$

同様に s_g, s_i および s_j が一定の場合には、(25₂) および (25₃) の化学反応に対して平衡を保つのに必要な条件が求められる。

$$d\ln f_i^g = 2d\ln f_g^s(27_2); d\ln f_j^s = 3d\ln f_s^g \quad (27_3)$$

それとともに(23)式によると、次のようになる。

$$\frac{d\ln f_x^s}{d\ln f_y^g} = \frac{z_x \alpha_x^x}{z_y \alpha_y^y} \quad (28)$$

(27)と(28)式とを結び付け、塩基を表わす g, i, j の2数はそれぞれ1, 2, 3に対することに留意するならば、溶液の酸度変化が起る場合の交換反応(25₁₋₃)の平衡条件が次のように求められる。

$$\alpha_1^g = \alpha_1^h(29_1); \alpha_1^g = \alpha_2^i(29_2); \alpha_1^g = \alpha_3^j \quad (29_3)$$

この種平衡条件(29₁₋₃)は次のようである。すなわち溶液の塩基 α_2 のイオン化度が等しい場合、換言すれば塩基がその原子価と無関係に同一反応力をもっている場合には、溶液の酸度が変わつても、交換反応における化学平衡は乱されない。この条件が守られなければ、溶液の酸度は(23)方程式によつて高まるから、一層強塩基のイオンの活性化係数は著しく低下する。したがつて(25)方程式型の反応は、一層弱い塩基によつて一層強い塩基が置換される方向に進行する。酸に対しては逆の関係が誘導される。

したがつて溶液の酸度が高まると、塩基の総活性係数の低下、および酸の総活性係数の上昇を招く。この場合には、強い塩基および強い酸では、弱い塩基、弱い酸の際よりも、一層弱い塩基による一層強い塩基の置換反応と、一層強い酸による一層弱い酸の置換反応とが著しく進歩するはずである。

この場合には、錯陽イオンおよび錯陰イオンの形成される可能性は negligible とみなされているから、求められた一般的規則は明らかに例外を示すはずである。

イオン化の場合に最も重要な意味をもっているのは、個々の原子または分子の電子に対する

元素の電気陰性度

F	4.0	Cr ⁶⁺	2.1	Fe ²⁺	1.65	V ³⁺	1.35
O	3.5	Ru	2.05	Sn ²⁺	1.65	Hf	(1.3)
Cl	3.0	Pd	2.0	V ⁴⁺	1.6	Sc	1.3
N	3.0	Cu ²⁺	2.0	Nb	(1.6)	U	1.3
Br	2.8	As	2.0	Mo ⁴⁺	(1.6)	Y	1.2
I	2.6	Po	(2.0)	In	1.6	Mg	1.2
C	2.5	B	2.0	Pb ²⁺	1.6	Th	1.1
S	2.5	Tl ³⁺	1.9	W ⁴⁺	(1.6)	Pr	1.1
At	(2.4)	Hg ²⁺	1.9	Ga	1.6	Ce	1.05
Mn ²⁺	(2.3)	Bi	1.8	Cr ³⁺	1.6	Ac	(1.0)
Se	2.3	Pb ⁴⁺	1.8	Ti ⁴⁺	1.6	Sr	1.0
Au	2.3	Hg ¹⁺	1.8	Cd	1.5	Ca	1.0
H	2.1	Sb ³⁺	1.8	Zn	1.5	Li	1.0
P	2.1	Sn ⁴⁺	1.8	Be	1.5	Na	0.9
MO ⁵⁺	(2.1)	Cu ⁺	1.8	Al	1.5	La	0.85
Te	2.1	Fe ³⁺	1.8	Cr ²⁺	1.5	Ba	0.85
Sb ³⁺	2.1	V ³⁺	1.8	Ti ³⁺	1.5	Ra	0.8
Ir	2.1	Si	1.8	Mn ³⁺	(1.5)	K	0.8
W ⁶⁺	2.1	Ag	1.8	Mn ²⁺	1.4	Rb	0.8
Rh	2.1	Co	1.7	Ta	(1.4)	Cs	0.7
Os	(2.1)	Ni	1.7	Pa	(1.4)	Fr	0.7
Pt	2.1	Ge	1.7	Zr	1.4		

親和力である。天然の過程で出現する塩基と酸との比力は第1近似において、その親和力を反映する元素の電気陰性度系列に対応するはずである。鉱物の天然の置換および沈殿を比較するために Green の興味ある表から電気陰性度系列をあげておこう。

内成溶液の酸変化で誘起される地球化学的反応

マグマ源溶液の酸変化は次の現象を誘起する。(1) 側壁との相互作用, (2) 温度および圧力の低下(とくに気相の条件下で起きる), (3) 地表近い条件下の酸化である。

いま, 上昇溶液が酸性組成の岩石, 例えば花崗岩から塩基性組成の岩石, 例えば白雲岩中に貫入するとしよう。この場合には, 強塩基または強塩基の塩類および弱酸の溶解は, 侵入溶液の酸性度の低下を招くから, 溶液の全塩基成分, とくにカリウム酸およびナトリウム酸のような最も強い塩基の活性度が高まる。したがって交代作用性置換, またはマグマ性置換が起きる場合には, カリウムおよびナトリウムのような高化学的ポテンシャルをもつアルカリ岩石および鉱物類——アルカリ角閃石・輝石・霞石等——が生成される。この例については, 筆者はすでに述べた^{註2)}。このようなアルカリ度の増大は(上昇溶液の侵入に基づく), 交代性およびマグマ性置換と拡散性作用に基づく置換とを区別する基準となる。後者の場合にはアルカリの化学ポテンシャルの平均化が迅速に進行するから, 極大のアルカリ度をもつ反応帯の生成は不可能となる。

貫入マグマ性溶液または後火成期のマグマ溶液が, 普通の花崗岩状岩石に作用する場合に生成される現在のアルカリ岩石類および鉱物類が, 石灰岩でなく, 苦土岩石類(白雲石・カンラン岩・白雲岩質鉄石英)の置換と常に関連性があるのは興味がある。このような現象は, この過程ではマグネシウムがカルシウムより一層強小塩基であることを示している。したがって電気陰性度系列におけるこの種元素の相対的分布と一致しない。

一層塩基性岩石類中に溶液が貫入した場合には, カリウムおよびナトリウムのような移動性元素の活性度の高まることが確認されているから, 初期には塩基が乏しくても, 2種元素は, 隣接岩石中に拡散し, そのために岩石のアルカリ度の上昇が起きる。實際上, カリウムおよびマグネシウムの含量が乏しくても, スカルンに隣接する交代性岩石類, および火成岩中ではカリウムおよびナトリウムのような化学ポテンシャルの高い鉱物類, および共生鉱物類が普通認められる(正長石および酸性長石と透輝石との共生関係)。白雲石中に賦存する鉄石英が置換される場合には, アルカリ性角閃石は, 炭酸塩類を含む堆積層ばかりか, 非炭酸塩質堆積層中にも出現する。マグネシウム質の接触交代鉱床は, スカルンおよび炭酸塩質岩中ばかりでなく(閃長岩質・アルカリ花崗岩状岩石層中では), スカルン帯に接する正長石質岩石中にも賦存する。したがってここでは, 溶液のアルカリ度の高まったことを明らかに示している。

上昇溶液と塩基組成の岩石との接触が, 鉛石の沈殿原因となることは, よく知られている(この場合には, 金属成分の総活性係数が増加し, 沈殿が起きる)。

さらに複雑な現象は, 溶液の冷却によつて溶液の酸性度が変わると起きる。花崗岩状岩石層の研究によれば, 次のような考え方が誘導される。すなわち貫入マグマおよび後火山期の高温度熱水溶液が中性化されるか, あるいは弱アルカリ性となるときには, 温度の低下によつて, この種熱水溶液の酸性度の上昇をきたす(酸性浸出階梯)。中位の温度の場合には, 酸性度は極大に達するが, 低温度条件に移行するとともに, 溶液はふたたび弱アルカリ性となる。すでに指摘したように, 交代作用現象と鉱物の沈殿とは, 溶液の変移, すなわち後火山期に貫入したマグマの(晩期)残漿の酸性度の差だけでは解明できない。これらの現象は, 溶液が一層冷却した岩石中に侵入するに従つて, 同一溶液の酸性度が変わることを示している。溶液の酸性度に起きるこのような変移の原因は, 充分明らかにされていない(酸化, 揮発, 凝縮, 内再排列)。花崗岩状岩の組成が一層酸性となり, 溶液が地表付近で凝固するならば, 後火成期の貫入過程

註2) 地質調査所月報, Vol. 8, No. 10 参照

の酸階梯が明瞭に現われる。

花崗状岩石の晶出後に起きる後火山作用期貫入溶液の酸性度の上昇は、第1階梯において交換反応系列を誘導し、一層強い塩基は、一層弱い塩基によつて置換される。石灰、ナトリウム質岩石およびナトリウム質岩石によるカリ長石の(置換)交代反応は特徴的である。この種の例としては花崗岩状岩石の myrmekite 化作用、白雲母ペグマタイトの斜長石化作用、曹長石化作用があげられる。ペグマタイト中で黝輝石によつてカリ長石が交代される場合には、カリウムはリチウムで置換される。初期のアルカリ階梯で形成されるスカルン帯では、溶液の酸性度の増加によつて、サラ輝石は、灰鉄輝石次いで灰鉄柘榴石によつて置換(交代)される。すなわちこの過程では苦土は、2価の鉄、次いで3価の鉄によつて交代される。その後石灰質・苦土質鉱物類の、磁鉄鉱による交代が始まる。酸浸出階梯で溶液の作用がさらに進行すると、さまざまな組成の岩石からは、強い塩基に始まつて弱い塩基の浸出が行われ、最後には、鉄・アルミナ・チタンが侵出し、それとともに珪化作用が行われる。この種の反応では、金属の置換順位は、電気陰性度系列と対応する。しかし、一般的にみて元素の電気陰性度は、置換反応の順位を決める多くの因子——原溶液・原岩石の組成、潜在化合物の性質、温度——のうちの1つをももちろん表わしているだけである。

酸性度が極大に達してから後に、上昇溶液の冷却がさらにすゝむ——溶液と塩基性岩石類との間に相互作用が働く場合——と、酸性度が低下し、そのために塩基が沈殿するとともに、成分の塩基度の増大によつて wall rock の置換反応が起きる。さらに石英脈および酸浸出階梯で珪化作用を蒙つた岩石類中では、アルミナ鉱物類、紅柱石・鋼玉・白雲母・石英、さまざまな鉛石類次いで炭酸鉄・炭酸マグネシウム・炭酸カルシウムの沈殿が始まる。

高温“初期浸出”階梯における鉛石は、酸化物で代表され、酸(性)階梯では硫化物によつて交代される。最低温熱水階梯では、硫化鉄は、酸化物(赤鉄鉱)および炭酸鉄類(炭酸塩)によつて、置換される。溶液の交代(変移)によつて普通解釈されているこの種現象は、溶液中におけるSの全濃度の変化を伴わずに、中位温度性酸階梯の条件の下で硫化水素の活性度の上昇によつて起りうる。

火山岩累系の条件下では、酸性度の上昇は、一般に知られているように、上昇溶液が地表に近づく場合に起きる硫化水素を含むこの種溶液の酸化によつて誘起される。