CaSiO₃-CaFeSi₂O₆ 系における鉄バスタム石の水熱合成 化学組成と低温安定性について

Chemical composition and low temperature stability of ferrobustamite
in the system CaSiO₃-CaFeSi₂O₆ under hydrothermal condition

影山 達也 (Tatsuya KAGEYAMA)^{*,**}

Hydrothermal synthesis of ferrobustamite has been carried out at temperatures between 350 and 850 °C, and 100 MPa pressure using CaCO₃, FeCl₂·4H₂O and SiO₂ as starting materials. Above 500 °C, formation of ferrobustamite was confirmed by XRD. The FeSiO₃ contents in ferrobustamite ranging from 14.7 to 22.9 mol%, and the solid solution range extends towards high FeSiO₃ contents with increasing temperature.

X-ray microprobe analyses of ferrobustamite showed as tiny grains associated with xonotlite, when it was synthesized hydrothermally at 350 °C from starting material mixtures of Ca(OH)₂, CaCl₂·2H₂O, FeCl₂·4H₂O and SiO₂. Ferrobustamite was also formed by reheating at 350 °C of the metastable phase with Ca_{0.9}Fe_{0.1}SiO₃ held prepared beforehand from a composition between those of ferrobustamite and wollastonite, and quenched from 750 °C. These experimental results suggest that ferrobustamite is stable and there is an immiscibility gap between ferrobustamite and wollastonite at low temperatures around 350 °C, such as the temperature of skarn formation.

Keywords: Ferrobustamite, Wollastonite, Hedenbergite, Hydrothermal synthesis

I. はじめに

鉄バスタム石は, Bowen *et al.* (1933) による CaO-FeO-SiO₂ 系における合成実験の結果から, 長く珪灰石連続固溶体の一部と考えられ, 鉄珪灰石 (iron-wollastonite) と呼ばれてきた。Rutstein (1971) は, CaSiO₃-CaFeSi₂O₆ 系の合成実験において, ソルバス (ヘデン輝石と共生する珪灰石固溶体の温度-組成関係) が約 800 °C において FeSiO₃ 組成 13~18 mol% の間で変曲点を持つことを見出し, FeSiO₃ 組成が少なく珪灰石構造を有する準輝石と FeSiO₃ 組成に富みバスタム石構造を有する準輝石が共生することを指摘した。

Shimazaki and Yamanaka (1973) は茨城県加賀田鉱山, 山口県於福鉱山及び山口県大田鉱山のスカルン中に, また Matsueda (1973) は岡山県山宝鉱山のスカルン中に, それぞれ Ca_{0.83}(Fe,Mn)_{0.17}SiO₃ ~ Ca_{0.81}(Fe,Mn)_{0.19}SiO₃ の組成を有する準輝石が珪灰石と共存していることを見出し, これら 2 つの組成の間に不混和領域があることを予想した。ま

た同時期に, Rapoport and Burnham (1973) は 1108 °C で合成した Ca_{0.5}Fe_{0.5}SiO₃ 組成の結晶と Skye (Scotland) のスカルンから産出した Ca_{0.79}Fe_{0.19}Mn_{0.02}SiO₃ 組成を有する鉱物が, ともに珪灰石構造ではなく, バスタム石構造を有することを明らかにし, これらの Fe²⁺ を含有する準輝石を鉄バスタム石と名付けた。また Mason (1975) は天然に産出する珪灰石およびバスタム石の化学分析値を CaSiO₃-MnSiO₃-FeSiO₃ 三角図にプロットし, 珪灰石固溶体とバスタム石固溶体の間に不混和領域が存在することを示し (Fig. 1), バスタム石固溶体において Fe/(Fe + Mn) 値が 0.5 を超えるものをバスタム石と区別し鉄バスタム石と定義することを提言した。Shimazaki and Bunno (1978) は, 長野県の春日山鉱山から産出した鉄バスタム石および富山県の黒岳鉱山から産出したバスタム石の分析結果より, 鉄バスタム石とバスタム石の間には連続固溶体が存在することを示した。Figure 1 に Mason (1975) により示された CaSiO₃-MnSiO₃-FeSiO₃ 三角図に, その後に報告された珪灰石およびバスタム石の化学分析値を加えて示す。この

doi:10.2465/gkk.37.137

(平成 20 年 6 月 3 日受付, 平成 20 年 9 月 25 日受理)

* 品川白煉瓦株式会社技術研究所, 〒705-8577 備前市伊部 707

** 岡山大学大学院自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

* Research Center, Shinagawa Refractories CO., LTD., 707 Imbe, Bizen 705-8577, Japan

** Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan

E-mail: kageyamatsuya@kvd.biglobe.ne.jp

Fig. 1. Plots of chemical analyses of pyroxenoid available from literatures in the Ca-rich portion of the CaSiO_3 - FeSiO_3 - MnSiO_3 system. Wollastonite and ferrobustamite from skarns in Japan are shown in solid circles. Data sources are from Mason (1975), Matsueda (1973a, 1973b, 1974, 1981), Matsueda and Arai (1982), Shimazaki and Yamanaka (1973), Ohashi and Finger (1978), Shimazaki and Bunno (1978), Nambu *et al.* (1977), Abrecht (1980), Kusachi *et al.* (1985), Matsubara and Kato (1992) and Harley and Santosh (1995).

三角図は、 MnSiO_3 に乏しく、 FeSiO_3 含有量が15~17 mol%の準輝石の産出頻度が高いことを示す。この化学組成は CaSiO_3 成分5に対して FeSiO_3 成分が1に近く、バスタム石構造中の6種の2価の陽イオンサイトの中の1つ(M3サイト)にイオン半径の小さい Fe^{2+} が優先して存在する構造であることをYamanaka *et al.* (1977)が立証した。

Bowen *et al.* (1933), Rutstein (1971)は合成実験の結果から、鉄バスタム石組成に相当する準輝石は高温(800℃以上)で安定であると考えていた。しかしShimazaki and Yamanaka (1973)は、鉄バスタム石は、多数のスカルンより産出し、それらスカルンの推定される生成温度(300~600℃)から、鉄バスタム石は高温生成物とは考え難く、低温(300~600℃)まで安定であるに違いないと考えた。Matsueda (1974)は、珪灰石と鉄バスタム石の平衡関係を明確にする目的で、山宝鉱山産の珪灰石、鉄バスタム石およびマンガン鉄バスタム石の混合粉末を1010℃で加熱処理し、単相に変化したことを確認後、700℃および563℃でアニーリングを行い、珪灰石と鉄バスタム石あるいは珪灰石とマンガン鉄バスタム石の2相の共存を確認した。Ogino *et al.* (1992)は、1 kbar (0.1 GPa)、600℃の条件下において CaSiO_3 - FeSiO_3 - MnSiO_3 系鉱物の安定関係をイオン交換法により求め、その中で珪灰石の FeSiO_3 組成の上限値を10.7 mol%、鉄バスタム石の FeSiO_3 組成範囲を16.0~20.7 mol%と報告している。しかしながら、鉱床スカルンが形成される温度範囲(300~600℃)での鉄バスタム石の安定性に関する合成実験的研究は無く、この鉱物の低温での安定性に関する知識は極めて乏しい。この論文は、水熱合成実験で、鉄バスタム石の低温域における

Fig. 2. X-ray powder diffraction peaks of wollastonite (Wo) and ferrobustamite (Fb) hydrothermally synthesized at 750℃ from starting material with the composition of $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.1$.

安定性について検討を行う。

II. 実験方法

水熱合成の出発物質の調査には、 CaCO_3 (方解石, ナカライテスク株, 純度99.5%以上), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (メルク株, 純度96.0%以上), FeO (三津和化学薬品株, 純度99.8%), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (シグマアルドリッチジャパン株, 純度99.0%以上), SiO_2 (メルク株, シリカゲル, 純度95%, 粒径0.063 mm以下)を用いた。 SiO_2 は1300℃で3時間加熱処理を行いクリストバライト化して使用した。また、酸化防止剤としてアントラセン (ナカライテスク株, 純度99%)を使用した。

Fe 源として FeO を使用した場合は、 Ca 源として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用し、 $\text{FeO} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$ の組み合わせで水熱合成を行った。その理由は、 FeO と方解石の組み合わせでは方解石が未反応のまま残り易いからである。2価の陽イオン(Ca^{2+} , Fe^{2+})の原子比 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca})$ を1/6 (鉄バスタム石組成)に出発物質を調合した粉末試料0.1 gに酸化防止剤としてアントラセンを添加して、金チューブ内にイオン交換水0.05 gと共に封入し、ステライト製のオートクレーブを用いて圧力100 MPa、温度550℃、650℃、750℃において合成実験を行った。加熱時間は750℃で5時間、650℃と550℃で1週間である。

また、 $\text{FeO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ を使用し、Rutstein (1971)によりバスタム石が FeSiO_3 含有量50 mol%まで安定に存在すると報告された1000℃での乾式合成実験を行った。圧力100 MPaで $\phi 5 \text{ mm} \times 2 \text{ cm}$ の形状に成形した試料を、酸化防止の為にコークス粉 (株丸豊鉄材製作所, 固定炭素89.1%, 粒度0.075~1 mm)を詰めた磁性ボード内に埋め込み、電気炉で5時間の加熱を行った。出発物質の組成は

Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of hydrothermally synthesized phases using starting material with the composition of $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 1/6$. Synthesis temperatures and starting materials used for Fe-source are indicated in the figure. Abbreviations are Wo, wollastonite; Hd, hedenbergite; Fb, ferrobustamite.

$\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ である。

Fe源として $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用した場合は、Ca源として方解石を使用し、850～480℃において水熱合成を行った。450℃と400℃ではCa源として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用した。加熱時間は850～750℃では5時間、700℃で20時間、650～550℃で1週間、500℃以下で2週間である。酸化防止剤としてアントラセンを添加した。他の実験条件はFeOを使用した水熱合成実験の場合と同じである。出発物質には $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.1, 0.2, 0.3$ および0.4に調合した粉末試料を使用した。低温では CaCO_3 あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分解速度が遅いため、350℃・100 MPaの水熱合成では、Fe源として $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、Ca源として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を4:1の比で調合し使用した。

未完全反応相を介して鉄バスタム石を合成することにより、鉄バスタム石の低温における安定性を調べた。未完全反応相は、出発物質を珪灰石と鉄バスタム石の不混和領域に相当する組成($\text{Ca}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_3$)に調合し、750℃・100 MPa、加熱1時間の条件で合成した。同じ組成の出発物質を同じ温度・圧力条件で、2時間および5時間加熱して得られた合成相とX線粉末回折パターンを比較すると、この1時間の加熱で作製した合成相は未完全反応多結晶集合体であると考えられる (Fig. 2)。この加熱1時間の合成相を出発物質として用い、350℃・100 MPaの条件で60日間の水熱合成を行い、加熱前後のX線粉末回折パターンの比較を行った。

III. 実験結果

Figure 3 に、 $\text{FeO} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$ を使用し、 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca})$

Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of phases synthesized by dry method at 1000℃. The $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca})$ atomic ratios of starting materials are (A): 0/6, (B): 1/6, (C): 2/6, (D): 3/6, and (E): 4/6. Abbreviation Fb* indicates ferrobustamite having bustamite structure given by ICDD 33-292 and others are the same as in Figures 2 and 3.

= 1/6 に調合した出発物質から得られた水熱合成相のX線粉末回折パターンを示す。550℃ (A)、650℃ (B) および750℃ (C) のすべての合成相において珪灰石とヘデン輝石の2相の生成が認められるが、鉄バスタム石の生成は認められなかった。FeOを $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に代えて750℃で水熱合成を行った合成相のX線粉末回折パターン (Fig. 3D) には鉄バスタム石の生成が認められた。

Figure 4 に、出発物質の $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca})$ 原子比が0, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6の試料について、1000℃において乾式加熱によって得られた合成相のX線粉末回折パターンを示す。 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 1/6$ では珪灰石と鉄バスタム石の2相の生成が認められるが、 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 2/6, 3/6, 4/6$ では鉄バスタム石のみの生成が認められた。鉄バスタム石のX線粉末回折ピークは出発物質のFe含有量が多くなるほど、高角度側へシフトし、Feの固溶による結晶格子の収縮を示した。

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ を使用した水熱合成においては、 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.1$ の出発物質を用いた場合、850℃, 800℃, 750℃, 700℃では鉄バスタム石と珪灰石の2相の生成がX線粉末回折パターンより認められた。EPMA分析の結果、0.5～1.5 mmの長さで成長した針状結晶の FeSiO_3 含有量が鉄バスタム石組成 (16.7 mol%) に相当した。600℃, 550℃, 500℃におけるX線粉末回折パターンはFigure 2 A に示す未完全反応相と考えられる回折パターンと類似し、珪灰石と鉄バスタム石の両方のピークが見られた。550℃で生成した針状結晶のEPMAによる分析結果では、 FeSiO_3 が6.5～13.8 mol%であり、天然に

Fig. 5. Photomicrographs of (A) ferrobustamite acicular crystals synthesized at 750 °C, and (B) hedenbergite acicular crystals synthesized at 500 °C. Both from starting material with the composition of $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.1$.

産出する珪灰石と鉄バスタム石の中間値を示した。500 °Cでの合成相のX線粉末回折パターンはヘデン輝石の生成を示し、EPMA分析により0.5~1 mmの長さで成長したヘデン輝石の針状結晶が認められた。Figure 5に750 °Cで生成した鉄バスタム石の針状結晶と500 °Cで生成したヘデン輝石の針状結晶の実体顕微鏡による写真を示す。480 °CではX線粉末回折パターンよりヘデン輝石と珪灰石の2相のみの生成が認められ、鉄バスタム石の生成は認められなかった。

$\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.2$ の出発物質を用いた場合、850~750 °CではX線粉末回折パターンより鉄バスタム石のみの生成が認められた。700~500 °Cでは、鉄バスタム石に加えて、ヘデン輝石と珪灰石の生成も認められた。700 °Cおよび650 °Cで0.5~1.5 mmの長さで成長した透明な針状結晶はEPMA分析の結果より鉄バスタム石であった。480 °Cでは鉄バスタム石の生成は認められず、ヘデン輝石と珪灰石の回折線が、450 °C、400 °C、350 °Cではヘデン輝石とゾノトラ石 $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$ の回折線が認められた。Figure 6に750 °C、500 °C、480 °Cでの合成相のX線粉末

Fig. 6. X-ray powder diffraction peaks of hydrothermally synthesized phases from starting material with the composition of $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.2$. Qtz indicates quartz. Other abbreviations are the same as in Figures 2 and 3.

回折パターンを示す。

$\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.3$ の出発物質を用いた場合、850~650 °Cではヘデン輝石と鉄バスタム石の2相がX線粉末回折パターンより認められたが、合成温度が低くなるにしたがいヘデン輝石の生成量が相対的に増加する傾向がある。600 °CではX線粉末回折パターンからはヘデン輝石と珪灰石のみの生成が認められたが、0.5~1.0 mmの長さで成長した少量の透明な針状結晶のEPMA分析結果より、鉄バスタム石の生成も認められた。500 °Cではヘデン輝石と珪灰石の生成がX線粉末回折パターンより認められた。550 °Cでは少量の針状結晶が生成されたが、EPMA分析の結果よりヘデン輝石であり、鉄バスタム石は見出されなかった。

$\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.4$ の出発物質を用いた場合、750 °CではX線粉末回折パターンよりヘデン輝石が確認されたが、850 °Cではヘデン輝石に伴い透明な針状結晶が少量生成し、X線粉末回折パターンおよびEPMA分析により鉄バスタム石であることが確認された。

以上の水熱合成による生成相のX線粉末回折およびEPMAによる同定結果をTable 1に、各合成温度において針状に成長した鉄バスタム石結晶のEPMAによる分析結果をTable 2に示す。また合成温度と鉄バスタム石及びヘデン輝石の FeSiO_3 含有量の関係をFigure 7に示す。鉄バスタム石はFigure 7に示されるような組成的なバラツキを示すが、合成温度が高いほど FeSiO_3 含有量に富む傾向があり、650 °C、600 °Cでは14.7~18.6 mol%とスカルン中に産出する鉄バスタム石と同程度の FeSiO_3 含有量を有する。750 °C以上では20 mol%を超える分析値も存在する。珪灰

Table 1. Experimental results in the system CaSiO_3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ under hydrothermal condition

Run temp. (°C)	Chemical composition of starting materials					Run products	
	CaCO_3	Ca(OH)_2	FeCl_2	FeO	SiO_2	Major products	Minor products
850	0.6		0.4		1	Hd	Fb
	0.7		0.3		1	Fb, Hd	
	0.8		0.2		1	Fb	
	0.833		0.167		1	Fb	
	0.9		0.1		1	Fb, Wo	
800	0.7		0.3		1	Fb, Hd	
	0.8		0.2		1	Fb	
	0.9		0.1		1	Fb, Wo	
750	0.6		0.4		1	Hd	
	0.7		0.3		1	Fb, Hd	
	0.8		0.2		1	Fb	
		0.833		0.167	1	Wo, Hd	
	0.833		0.167		1	Fb	Wo, Hd
	0.9		0.1		1	Fb, Wo	
700	0.7		0.3		1	Fb, Hd	
	0.8		0.2		1	Fb, Hd	Wo
	0.9		0.1		1	Fb, Wo	
650	0.7		0.3		1	Hd, Fb	
	0.8		0.2		1	Fb, Wo, Hd	
		0.833		0.167	1	Wo, Hd	
	0.833		0.167		1	Fb, Wo, Hd	
	0.9		0.1		1	Fb, Wo	
600	0.7		0.3		1	Hd	Wo, Fb ^{*3}
	0.8		0.2		1	Fb, Wo, Hd	
	0.9		0.1		1	Fb ^{*1} , Wo ^{*1}	Hd
550	0.8		0.2		1	Fb, Wo, Hd	
		0.833		0.167	1	Wo, Hd	
	0.833		0.167		1	Fb, Wo, Hd	
	0.9		0.1		1	Fb ^{*1} , Wo ^{*1}	Hd
500	0.7		0.3		1	Hd, Wo	
	0.8		0.2		1	Fb, Wo, Hd	
	0.9		0.1		1	Fb ^{*1} , Wo ^{*1} , Hd	
480	0.8		0.2		1	Wo, Hd	
	0.9		0.1		1	Wo	Hd
450		0.8	0.2		1	Xo, Hd	
400		0.8	0.2		1	Xo, Hd	
		0.9	0.1		1	Xo	Hd
350		0.8 ^{*2}	0.2		1	Xo, Hd	
		0.9 ^{*2}	0.1		1	Xo	Fb ^{*3}

*¹ Metastable phase.*² Ca(OH)_2 : $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 4 : 1.*³ Determined by EPMA analysis.

Abbreviations are Hd, hedenbergite; Fb, ferrobustamite; Wo, wollastonite; Xo, xonotlite.

石と共存して生成された鉄バスタム石の一部からも、16.7 mol% を超える FeSiO_3 含有量が検出された。850 °C でヘデン輝石と共存する鉄バスタム石の FeSiO_3 含有量は、最大で 22.9 mol% であった。

Ca 源として、 Ca(OH)_2 と $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 4 : 1 の比で使用

し、 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.1$ に調合した出発物質を用いて 350 °C・100 MPa の条件で微量合成された微細結晶は、微量のため X 線的には鉄バスタム石の回折線は得られないが、EPMA の二次電子線像では鉄バスタム石と思われる相が存在し、EPMA による分析の結果、その組成は $\text{Ca}_{4.85}\text{Fe}_{1.04}$

Table 2. Representative chemical compositions of synthetic ferrobustamite

Fe / (Fe+Ca) of starting materials	Run temp. (°C)	wt%				Numbers of cations on the basis of 18(O)				FeSiO ₃ (mol%)
		CaO	FeO	SiO ₂	total	Ca	Fe	Si	total	
0.1	850	37.67	10.89	50.62	99.18	4.82	1.09	6.05	11.95	18.41
	800	38.05	11.27	49.37	98.68	4.93	1.14	5.97	12.03	18.78
	750	38.28	11.00	49.48	98.76	4.95	1.11	5.97	12.03	18.32
	700	39.11	9.96	49.87	98.94	5.03	1.00	5.99	12.01	16.59
	650	39.40	10.10	50.32	99.82	5.02	1.00	5.99	12.01	16.67
	350	34.88	9.61	46.65	91.14	4.85	1.04	6.05	11.95	17.70
0.2	800	38.16	11.30	50.24	99.69	4.88	1.13	6.00	12.00	18.77
	750	37.34	11.02	49.97	98.33	4.83	1.11	6.03	11.97	18.72
	700	38.37	10.20	50.27	98.85	4.93	1.02	6.02	11.98	17.19
	650	38.48	9.88	49.76	98.12	4.98	1.00	6.01	11.99	16.70
0.3	850	37.17	12.29	49.62	99.08	4.80	1.24	5.98	12.02	20.52
	800	38.18	10.88	50.11	99.17	4.90	1.09	6.00	12.00	18.20
	700	38.02	11.42	49.68	99.12	4.90	1.15	5.98	12.02	18.99
	600	39.04	10.11	50.25	99.40	4.99	1.01	6.00	12.00	16.82
0.4	850	36.64	13.00	49.74	99.38	4.72	1.31	5.98	12.02	21.68

Fig. 7. FeSiO₃ contents in molar percent of synthesized ferrobustamite and hedenbergite at various temperatures above 500 °C. Open circles show the compositions of both phases associated with wollastonite, and solid circles without wollastonite.

Si_{6.05}O₁₈ (17.7 mol% FeSiO₃), Ca_{4.93}Fe_{1.03}Si_{6.02}O₁₈ (17.2 mol% FeSiO₃) であり, 鉄バスタム石と考えられる (Fig. 8)。

Figure 9 に, 750 °C・100 MPa, 加熱 1 時間の条件で合成した未完全反応相 (Ca_{0.9}Fe_{0.1}SiO₃) の X 線粉末回折パターンと, この相 (試料) を水熱下 350 °C・100 MPa の条件で 60 日間再加熱を行った後の X 線粉末回折パターンを示す。加熱前は珪灰石と鉄バスタム石の回折線が分離せず, 未完全反応相と考えられるが, 再加熱後 (350 °C・60 日間) は珪灰石と鉄バスタム石の 2 相の存在を明瞭に示した。

IV. 考 察

Figure 10 に本研究により合成された鉄バスタム石の EPMA 分析値を FeSiO₃ 含有量として, Shimazaki and Yamanaka (1973) により提案された相図上に Rutstein (1971) が示したソルバスと共に示す。本実験で得られた鉄バスタム石の FeSiO₃ 含有量は 350 °C では 17.2 ~ 17.7 mol% であり, 600 °C では最大値で 18.2 mol% である。これらは鉄バスタム石の結晶構造中の陽イオンサイトの 1/6 を Fe が占めた場合の値 (16.7 mol%) や, スカルンより産出した, MnSiO₃ 含有量が少なく珪灰石と共生する鉄バスタム石の (Fe, Mn) SiO₃ 含有量, 16.9 ~ 19.1 mol% に近い。

Fig. 8. SEM image and microprobe analyses of a ferrobustamite crystal synthesized at 350 °C.

Fig. 10. FeSiO_3 molar percent of ferrobustamite synthesized in the present study at various synthesis temperatures plotted in the proposed phase diagram. Solid line shows a phase relation along the CaSiO_3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ join proposed by Shimazaki and Yamanaka (1973). Dotted line shows the phase relation given by Rutstein (1971).

ヘデン輝石と共存して合成された鉄バスタム石の FeSiO_3 含有量の最大値は 750 °C では 20.3 mol%、850 °C では 22.9 mol% である。鉄バスタム石の FeSiO_3 含有量は合成温度が高いほど増大しており、この傾向は Shimazaki and Yamanaka (1973) が提案した相図の 600 ~ 900 °C における鉄バスタム石の FeSiO_3 含有量に近い。

$\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.2$ の合成実験で、500 °C、550 °C で合成された鉄バスタム石は結晶が微小で EPMA による分析はできないが、X 線粉末回折パターンより鉄バスタム石が生成されていることは確実である。Ca 源として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCl_2 を用いた 350 °C における合成により鉄バスタム石組成相が生成したことにより、鉄バスタム石は少なくとも 350 °C では安定に存在し得ると考えられる。この実験

Fig. 9. Change of X-ray peak-pattern of materials with synthetic conditions from 750 °C, 1 hour to 350 °C, 60 days. The starting material with the composition of $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.1$ is used for synthesis.

Fig. 11. X-ray powder diffraction patterns of phases hydrothermally synthesized at 480 °C from starting material of $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.2$. The heating duration was 7 days (bottom) and 14 days (top). Abbreviations are Cal, calcite; Si, Silicon added as internal standard for peak positioning. Other abbreviations are the same as in Figures 2 and 3.

結果は Shimazaki and Yamanaka (1973) の予想を支持する。

スカルン中において、鉄バスタム石は主に珪灰石あるいはヘデン輝石と共生しているが、珪灰石およびヘデン輝石と比較し、その産出頻度および産出量は非常に少ない。また鉄バスタム石を欠く珪灰石とヘデン輝石の共生も普通に見出される (Shimazaki and Yamanaka, 1973; Shimazaki and Bunno, 1978; Matsueda, 1981)。この理由を今回の実験結果に基づいて考察する。

本研究において、 $\text{FeO} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{SiO}_2$ を使用した水熱合成実験では、750 °C、650 °C、550 °C ではヘデン輝石および珪灰石が生成され、鉄バスタム石の生成は認められなかった。また Fe 源として $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用した合成実験においても、500 °C 以上では鉄バスタム石が生成されたが、480 °C 以下では珪灰石と鉄バスタム石の中間組成である $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.1$ の出発物質からもヘデン輝石と珪灰

石あるいはゾノトラ石が生成され、鉄バスタム石の生成は認められなかった。Figure 11 に $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ca}) = 0.2$ の出発物質を用いた 480 °C における水熱合成による、加熱 7 日間と 14 日間の X 線粉末回折パターンを示す。7 日間では未反応の CaCO_3 および SiO_2 が残存しており、ヘデン輝石のみが認められ、14 日間ではヘデン輝石および珪灰石の生成が認められた。この結果は、合成温度が低いほどヘデン輝石の生成速度が鉄バスタム石および珪灰石の生成速度よりも相対的に速く、初期にヘデン輝石が生成し、その後 Fe 成分の欠如した残存物質から珪灰石が生成したと解釈される。これらの水熱合成実験の結果は、ヘデン輝石の先立っての生成が鉄バスタム石の生成を妨げている結果と考えられ、天然における鉄バスタム石を欠く、珪灰石とヘデン輝石の共生を説明する。これらの結果よりその安定性とは別に、鉄バスタム石は低温では速度論的要因により合成し難い鉱物であると考えられる。

上記の実験結果より、ヘデン輝石の先立っての生成を妨げることが可能であれば、鉄バスタム石は 480 °C 以下の条件においても合成可能であると考えられる。そこで、 Fe^{2+} を準輝石構造に予め取り込むことで、 Fe^{2+} の移動によるヘデン輝石の生成を妨げることが可能と考え、750 °C、加熱時間 1 時間で合成した珪灰石と鉄バスタム石の中間組成に相当する未完全反応相を用い、350 °C・100 MPa の条件で 60 日間の再加熱水熱合成実験を行った。この未完全反応相は構造的には準輝石と考えられる回折パターンを示す (Fig. 9 参照)。この未完全反応相を出発物質とした再加熱水熱合成実験からは、ヘデン輝石の生成は認められず、珪灰石と鉄バスタム石の 2 相の生成が確認された (Fig. 9 参照)。この結果は、ヘデン輝石の生成に Fe^{2+} が消費されなければ、鉄バスタム石は 350 °C においても安定な鉱物であることを明瞭に示し、この鉱物の低温安定性について、Ca 源として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCl_2 を用いて 350 °C で行なった実験結果の解釈を支持する。未完全反応相を用いた 450 °C における 14 日間の水熱合成実験においても同様の結果を得た。これらの結果は、鉄バスタム石は少なくとも 350 °C まで安定であり、Shimazaki and Yamanaka (1973) の提唱した相図に示されているように、珪灰石と鉄バスタム石間には不混和領域が存在すると考えられる。

V. ま と め

CaCO_3 、 SiO_2 及び $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を出発物質とした水熱合成実験により鉄バスタム石の合成を行った。600 ~ 850 °C で鉄バスタム石の針状結晶が生成され、EPMA による定量分析より、その FeSiO_3 含有量は 14.7 ~ 22.9 mol% であり、高温ほど FeSiO_3 含有量が増大する。600 °C、650 °C で合成した鉄バスタム石は日本各地のスカルン中より産出する鉄バスタム石と同程度の FeSiO_3 含有量 (14.7 ~ 18.6 mol%) を有する。

480 °C 以下ではヘデン輝石の生成速度が鉄バスタム石の生成速度より速いことにより出発物質の粉状混合物

$[\text{CaCO}_3 \cdot (\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{SiO}_2]$ から直接的には鉄バスタム石は合成されなかったが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および SiO_2 を調合した出発物質を用いることで、350 °C において鉄バスタム石を合成することに成功した。更に、鉄バスタム石と珪灰石の中間組成で合成した未完全反応相を 350 °C で 60 日間再加熱水熱合成実験を行うことにより、鉄バスタム石と珪灰石の 2 相の共生が安定であることを確認した。これらの結果は、鉄バスタム石は、一般に考えられている鉱床スカルン生成の最低温度 300 °C に近い 350 °C においても安定な鉱物であり、350 °C で珪灰石と鉄バスタム石の不混和領域が存在することを示す。鉄バスタム石は、低温では生成速度がより速いヘデン輝石が先に生成することによって Fe 成分が欠如するため、生成し難い鉱物であることが明らかになった。このことは、天然において、鉄バスタム石の産出が珪灰石やヘデン輝石に比較して少ないことを説明する。

謝 辞 本研究における EPMA 分析では品川白煉瓦株式会社、試験センターの竹内 悟氏に多大なご協力を頂いた。岡山大学理学部の加瀬克雄教授には本研究をまとめるにあたり多くのご助言を頂いた。また、匿名の 2 名の査読者には原稿を詳細に読み、数多くの改善点を指摘して頂いた。以上の方々に心よりお礼申し上げます。

引用文献

- Abrecht, J. (1980): Stability relations in the system CaSiO_3 - $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**, 253-260.
- Bowen, N.L., Schairer, J.F. and Posnjak, E. (1933): The system CaO - FeO - SiO_2 . *Amer. J. Sci.*, **26**, 193-284.
- Harley, S.L. and Santosh, M. (1995): Wollastonite at Nuliyam, Kerala, southern India: a reassessment of CO_2 -infiltration and charnockite formation at a classic locality. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **120**, 83-94.
- 草地 功, 逸見千代子, 逸見吉之助 (1985): 広島県東城町久代平田上部露頭産の輝石と準輝石・三鉱学会連合学術講演会講演要旨集 B-14, 72.
- Mason, B. (1975): Compositional limits of wollastonite and bustamite. *Amer. Mineral.*, **60**, 209-212.
- Matsubara, S. and Kato, A. (1992): Chemical compositions of rhodonite, bustamite and Mn-bearing clinopyroxenes from skarns in Japan. *Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser. C*, **18**, 49-64.
- Matsueda, H. (1973a): Iron-wollastonite from the Sampo mine showing properties distinct from those of wollastonite. *Mineral. J.*, **7**, 180-201.
- 松枝大治 (1973b): 岡山県山宝鉱山における鉄珪灰石スカルンの産状と鉱物共生について. 九大理研報 (地質), **11**, 265-273.
- Matsueda, H. (1974): Immiscibility gap in the system CaSiO_3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ at low temperatures. *Mineral. J.*, **7**, 327-343.
- 松枝大治 (1981): 都茂鉱山丸山鉱床下部における鉄バスタム石の産状と成因. 鉱山地質特別号, **9**, 71-82.
- Matsueda, H. and Arai, K. (1982): Vein skarn with ferrobustamite in the Mukai-hi Seibu ore body of the Fujigatani mine, Yamaguchi Prefecture. *Mining Geol.*, **32**, 129-140.

- 南部松夫, 谷田勝俊, 北村 強 (1977): 東北地方産ケイ酸マ
ンガン鉱の鉱物学的研究 (第 21 報), 岩手県肘葛鉱山産
バスタム石について, 東北大選研, **33**, 31-42.
- Ogino, A., Uchida, E., Kakuda, Y. and Imai, N. (1992): Ex-
perimental study on phase equilibria in the system CaSiO_3 -
 FeSiO_3 - MnSiO_3 -(Ca, Fe, Mn) Cl_2 - H_2O by means of ion
exchange at 600 °C and 1 kbar. *Mining Geol.*, **42**, 119-129.
- Ohashi, Y. and Finger, L. (1978): The role of octahedral cations
in pyroxenoid crystal chemistry. I. Bustamite, wollastonite,
and the pectolite-schizolite-serandite series. *Amer. Miner-*
al., **63**, 274-288.
- Rapoport, P.A. and Burnham, C.W. (1973): Ferrobustamite: the
crystal structures of two Ca, Fe bustamite-type pyroxene-
noids. *Z. Kristallogr.*, **138**, 419-438.
- Rutstein, M.S. (1971): Re-examination of the wollastonite-
hedenbergite (CaSiO_3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) equilibria. *Amer. Miner-*
al., **56**, 2040-2052.
- Shimazaki, H. and Bunno, M. (1978): Subsolidus skarn equi-
libria in the system CaSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ -
 $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$. *Can. Mineral.*, **16**, 539-545.
- Shimazaki, H. and Yamanaka, T. (1973): Iron-wollastonite from
skarns and its stability relation in the CaSiO_3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
join. *Geochem. J.*, **7**, 67-79.
- Yamanaka, T., Sadanaga, R. and Takeuchi, Y. (1977): Structural
variation in the ferrobustamite solid solution. *Amer. Miner-*
al., **62**, 1216-1224.