第 2 セ ッ シ ョ ン :

鉱物の合成及び鉱石鉱物と生成条件

Fe - S 固相平衡への酸素の影響と生成条件

磁 硫 鉄 鉱 と 酸 素

The effect of oxygen on the pyrrhotite-formation.

鹿 野 新 平* (Shimpei Kano)

はじめに

Fe - S 系固相への酸素の影響としては、その固相へ酸素がもっとも直接的に関与していく場合、つまり原理的には Fe - S - O 系とみなすべき場合と、もっと間接的な関与たとえば水溶液中におけるように共存イオンや溶質分子を通じて影響していく場合とがあるが、ここでは専ら前者の場合に限り、しかも pyrrhotite (po) 相に限って話したい。Fe - S 系鉱物中でも po は比較的広い組成領域をもち、その組成に応じて磁性や構造が微妙に変化することから、天然に産出する po についてこれらの特性を調べることが、その生成条件や機構を知る上の手がかりを与えるものとして少なからざる研究が発表されている。hexagonal po の組成と、その (102) - spacing の対応を第 1 図に示すが、これから判るように比較的 S-rich の天然産 po については、合成物についての曲線から上方にだけ not random にずれる傾向があるが、この現象の生ずる理由は未だ充分には説明されていない。

脱イオウを伴なはない po の酸化

po を酸素気流中 500° ~ 600°C で加熱すると、脱イオウを伴う酸化のはじまる以前に、つまり酸化作用のごく初期において一旦、1) 重量が増し、2) その初期の重量増加が極値に達するまでは po の格子もそれに対応して縮小し続けることが Niwa ら (1957) によって示された (第 2 図)。この現象は po と py (pyrite) の共存物について、250°C という比較的低温での空气中加熱でも認められ、しかもこの場合には 102 反射はついに分裂し、いはゆる低温でもっとも S-rich な po 相といはれる monoclinic po (Fe_7S_8) の様相を帯びようになる (鹿野・南部, 1967)。

他方、po はその組成に応じて変化する磁性を示すことはよく知られている。その磁化率の温度による変化の特性から、47.8 atom-% Fe より Fe の少ない po についてはピーク型 (常磁性)、中間型 (強磁性)、ワイス型 (強磁性) と分けられ、この順に S-rich となっていくが、結晶系は前二者が hexagonal、最後のものが hexagonal と monoclinic となっている (渋谷, 1966)。この熱磁気曲線にも酸素の影響することが西原・近藤 (1958)、渋谷、その他によって明らかにされている。たとえば第 3 図に示される

* 東北大・専研

第1図 天然産および合成 po の「組成と102-spacingの関係」の比較。黒丸は天然産 po の組成と d_{102} 測定値、曲線は合成 po についての組成 - d_{102} の対応 (Arnold・Reichen, 1962 より)。

ように、ピーク型 po の磁性を空气中で測定すると異常のピークが大きくなるだけでなく、冷却過程の磁気曲線は加熱過程のそれをたどることなく、ワイス型のそれとなるが、この非可逆性は実験系の真空度が高まるにつれて薄れ、昇温・降温の両過程は可逆性を帯びてくる。この空气中加熱による磁気的なピーク型からワイス型への変化の際にも、それ

第2図 po の酸素気流中加熱による初期段階の反応。A は重量変化，B は po の inter-planar spacing の変化 (Niwa ら, 1957 より)

に伴う格子縮少の傾向が認められている。

このように酸素存在下で加熱される po は格子や磁性の点からは、より S-rich な po に変化したように見え、Niwa ら、あるいは近藤らは、 Fe^{2+} が po 内部から表面へ移動し、表面層での鉄酸化物の生成に基づいて、S-rich な po が生成される；

と説明している。他方渋谷によれば、酸素が「po の構造を本質的に破壊することなく、その構造中に（一定の限度をもって）加わる現象」；

となる。

酸素分圧下の po 生成

化学熱力学的データに基づく Fe-S-O 系の平衡関係は第4図に示されるが、wustite が安定存在する温度（560°C 以上）以下で po と平衡共存する oxide は mt (magnetite) のみであり、hem (hematite) や、図には入れなかった sulfate はもっと酸素ポテンシャルの高い処で安定であり po とは共存しない筈である。この共存関係は組成図上では第5図のようになり、もし(2)式に従う反応が存在すれば、図上 Fe-S 底辺上の po (Fe_{1-x}S) 線分が頂点 mt (Fe_3O_4) に向かってある巾をもつことになる。

(I) 出発物質として Fe と S をとり、これを石英管中に封入して po を加熱合成する際の封入真空度のちがい＝封入時酸素分圧のちがいを ① 10^{-5} mm Hg 付近、② 10^{-2} mm Hg 、③ まったく除気しない常圧付近、といった条件で設定してみた。これらの 700°C 加熱保持から急冷された生成 po は、①～③の条件のちがいにかかわらず、それぞれの 102-spacing は出発物質の Fe:S の組成のみに同一に対応し、いづれも Arnold 曲線にほぼ一致する。封管中の dead space と Fe-S 出発物質とから、空气中封入のものについて計算される酸素量は Fe-S-O 系で 0.27 atom-% O 以下であり、この程度の酸素量では po の 102-spacing の測定には pure binary とのちがいが現出しない。

第3図 合成ピーク型 py の
真空中および空气中で
の熱磁気曲線。破線は
冷却過程を示す
(渋谷, 1966 より)。

第4図 Fe-S-O系状態図。(a)は250℃, (b)は700℃で
wüstite は560℃以上で安定存在。

第6図 合成 po の組成と 102-spacing の関係

白丸は mt と共存する場合，×印は常圧 $\sim 10^{-5}$ mmHg 封入の場合，
黒丸は Arnold の真空封入合成物で曲線はその 102-spacing
と組成の対応を示す二次曲線。

ざるを得ない。なお図中もともと Fe-deficient な 2 個は Arnold 曲線の下に来ていて上述の現象と反するが、これは py の生成に由来すると考えられる。

まとめ

以上みてきたように、po の酸素存在下での加熱に伴う磁性・格子・重量の変化や、mt がずい伴する条件下での生成 po の 102-spacing の状況を併せ考えると、po 中の酸素の溶存つまり渋谷のいうような $\text{Fe}_{1-x}(\text{S}, \text{O})$ なる po 存在の可能性が大きい。このことは同時生成になる mt-po の賦存の場合、その po 中には酸素溶存の可能性があって、従来 102-spacing で測られた組成よりも S-content は 少なくなることを示す。Arnold は天然産 po の分析に基づく metal:S と 102-spacing との対応が比較的 metal-deficient なものについては、pure binary としての合成 po の対応曲線に関して not random に上方だけ分布することを観察しているが（第 1 図）、これは上述の酸素の溶存によって説明されるのではないだろうか。

〔参 考 文 献〕

- Arnold, R. G. & Reichen, E. (1962), *Am. Mineral.*, **47**, 105~111.
Darken, L. S. & Gurry, R. W. (1945), *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 798~816.
鹿野新平・南部松夫 (1967), *岩鉱誌*, **57**, 81~97.
西原清康・近藤良夫 (1958), *日鉱誌*, **74**, 303~309.
Niwa, K., Wada, T. & Shiraishi, Y. (1957), *J. Metals*, **9**, 269~273.
渋谷五郎 (1966), *鉱物誌*, **7**, 390~416.

〔 討 論 〕

小泉：石英管内の酸素分圧を求める方法は？

鹿野：hematite を混合してあり、hematite 中の酸素を計算する。

小泉：しかし、予稿集には Fe と S だけを混合し、真空封入してあるようだが、その方法でよいのか？

鹿野：予稿集を書いてからデーターが追加されている。予稿集には真空封入の技術の問題について書いた。diffusion pump で $10^{-4} \sim 10^{-5}$ で封入したもの、空気中で封入したものも同じ結果を得た。この場合でも、恐らく微量ながら酸素が溶解しているだろう。また明らかに酸化物が共存するときには酸素の potential は存在するはずだ。

森本： X_0 が 13.4 % の試料があったが、これも hematite の酸素から推定したのか？

鹿野：そうだ。

森本：実験によれば Fe-S 系全体について Arnold の curve からのずれがみられるが、FeS (troilite) にも酸素が溶けこむのか？

鹿野：固溶限界の酸素が FeS 中に入るとき、果して troilite の構造をとりうるか検討していない。

森本：troilite ができるのは酸素分圧が何れにしろ低いから実際上は問題にならないかも知れないが。

鹿野：低いのではなくて、magnetite と共生する場合、当然 FeS 中に酸素が入っている可能性は考えられる。天然物において Fe-rich の部分で curve によく合致することは、それが生成するとき固溶するだけの酸素 potential がなかったということになる。それは天然で magnetite と共生する pyrrhotite みたいなものがあることからいえるであろう。

森本：troilite は一般的に金属鉄と共存し、magnetite と共存しないと思う。例えば月の岩石などみてもそうだと思うが？

鹿野：組成的に完全に troilite かどうかは検討していない。

荻木：Fe-magnetite-troilite assemblage は適当な条件下で可能であろう。

森本：これだけの実験では不安な気がする。酸素が吸着されているということの他の実験的証拠はないか？

鹿野：その通りと考える。しかし実験条件を考えて、それから推定される pyrrhotite の組成が必然的に定まり、その組成から予想される (102)-spacing がでてこないから、やはり酸素が溶けていて、Fe の vacancy が多くなり格子が縮少すると考える。

荻木：pyrrhotite-hematite 混合物を加熱したあと生じた pyrrhotite の組成、Fe または S の量を決定したか？ もしそうでなければ酸素が pyrrhotite の一部を酸化(磁鉄鉱化)したため、pyrrhotite がより Fe 不足になったと考えられないか、すなわちそんな考え方でなしに Fe が magnetite に全部なってしまい、Fe の不足した分だけ S が多くなり、Arnold 曲線から右側にずれたと考えられないか。

鹿野：そうするとこの計算法では magnetite が stoichiometric でないことになる。

中沢：magnetite の量はどのようにして求めたか？

鹿野：全然調べていない。starting material 中の酸素が全部 magnetite になると考えている。

小泉：magnetite は必ずしも定比化合物にならないので、magnetite の生成量から pyrrhotite への酸素の固溶量を計算するのは少し危険である。格子定数から magnetite の組成を推定することも考えてみられてはどうか？

鹿野：magnetite の格子定数はまだ測っていない。

渋谷：硫化鉱物中の酸素を検出するよい方法はないか？ 重量減の測定などは不可能か？

鹿野：それは私からききたいところだが、EPMA などではどうか？

渋谷：その辺は専門家の方にどうぞ。ところで榎原鉱山では pyrrhotite の後に magnetite ができていて、酸素を注入する形の metamorphism がみられる。その magnetite は Fe の defect が少しあり、普通の magnetite と少し違う。またキースラー

ガーなどの一部では最初あった pyrrhotite-pyrite の共生から熱変成をうけて生じた magnetite にも defect が多いようである。

鹿野：それではこの実験にでてくる magnetite の組成の検討も必要ということか？

渋谷：そうです。

山村：磁化の温度変化で降温測定るとき生ずる強磁性的変化は magnetite の生成によるものと思うが、この飽和磁化の値を調べて、magnetite の量が推定できるのではないか？

鹿野：データーは渋谷さんその他から借用したものであり、その点については渋谷さんからどうぞ。

渋谷：pyrrhotite の 220℃ 附近の r 転移点以上での空气中加熱で熱磁気曲線は、非可逆を示し、反強磁性→フェリ磁性に変化するのは magnetite の生成に関係するのではない。magnetite の生成は 550℃ 以上と思われる。

合成鉱物の生成条件とメスbauer効果

Syntheses and Mössbauer Effects of Some minerals

河 合 七 雄* (Shichio Kawai)

まえがき

鉱物はその生成条件によって広範囲の酸化数と、金属イオンの異なる格子点における分布が決まり、ひいては組成の変化が見られる。この問題について熱力学的研究も進められているが、金属イオンの酸化数の配位の決定は、メスbauer効果による方法が能率的で、かつ効果的である。最近、合成輝石、金属酸化物の組成によるメスbauerスペクトルの変化から金属イオンの分布、配位の歪みが検討されている^{1,2)}。

今回は、メスbauerスペクトルの測定、磁気、電気、ESRスペクトルの測定結果を考え合わせ、天然ならびに合成鉱物の金属イオンの分布と酸化数の決定を試みた。さらに、メスbauer効果の研究が他の物性—電子伝導機構—の解明にどの程度役立つかを報告する。試料として鉄を含んだセンアエン鉱、シメンアンドウ鉱を用いた。シメンアンドウ鉱の結晶構造はセンアエン鉱より導かれるが、金属イオンは、センアエン鉱では四面体位置、シメンアンドウ鉱では四面体位置と平面3配位にある。

センアエン鉱とシメンアンドウ鉱の組成および構造

第1図にシメンアンドウ鉱の結晶構造を示した。シメンアンドウ鉱の単位格子の大きさはセンアエン鉱の8倍であって、格子に含まれた32個のZnが24個のCuと8個のSbに置換する。Sbは3配位であるために、8個のSがぬける。新たに、シメンアンドウ鉱の単位格子の隅と体心の位置にSがはいる。この結果Sの規則的な欠陥構造と2種類の同数の配位—四面体配位と平面3配位—が存在する。理想化学式は、

第1図 シメンアンドウ鉱の構造

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ であって、1価と2価の銅イオンが同じ配位に位置する。

第2図 シメンアンドウ鉱のX線回折線

(a) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.75}$

(b) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.6}$, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$

シメンアンドウ鉱の合成

合成は吉木氏の方法に従った。 Cu-Sb-S 系、 Cu-Fe-Sb-S 系共に原料を目的試料組成に配合し、バイレックス管に封入し、 500°C に遊離硫黄が認められなくなるまで保ち、冷却、粉碎混合した後再び 500°C に加熱して試料を得た。 Cu-Sb-S 系、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_x$ 、 $x=11.8\sim 13.2$ の組成範囲で合成した結果、 x が少ない場合、シメンアンドウ鉱は認められなかった。第2図で明らかなように、 $x=12.6$ 、 $x=12.8$ の組成では、シメンアンドウ鉱のX線回折ピークと低角度側に弱い回折線を伴った試料を得た。 $x=12.75$ の組成ではこの弱い回折ピークは殆んど消失する。

Cu-Fe-Sb-S 系。Feを含む系では低角度側の弱い反射は認められず、シメンアンドウ鉱の安定領域が広がる。次の2つの場合について合成を行った。i) $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ 、組成比 $\text{Cu}_{11.5}\text{Fe}_{0.5}$ 、 $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{2}$ 、 $\text{Cu}_{9.5}\text{Fe}_{2.5}$ 、 $\text{Cu}_{9}\text{Fe}_{3}$ で単一層が得られた。ii) $\text{Cu}_{14-2x}\text{Fe}_{2x}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ 、 $\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{2}$ 、 $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{4}$ で合成された。

メスパワー効果

表1に見られるように、センアエン鉱とシメンアンドウ鉱の化学シフトな四面体位置を占める2価鉄イオンとはほぼ同じ値である。したがって、鉄イオンは2価として四面体位置にある亜鉛および銅イオンに置換する。2価の銅あるいは鉄イオンは、多くの錯化合物、酸化物において4配位の例はあるが、平面3配位の物質は知られていない。3価の鉄イオンの存在は、He温度における常磁性共鳴吸収の実験から確認できなかった。同じ立方対

Fe²⁺, Tetrahedral Site

	Isomer Shift (mm/sec)	Quadrupole Splitting (mm/sec)
Cu ₂ FeSnS ₄	0.53	2.87
FeCr ₂ S ₄	0.68	0.0
FeS	0.44	0.0
(Zn-Fe)S	0.63	0.61
Tetrahedrite	0.62	2.89

第1表 メスパワースペクトルより求めた
化学シフト四重極分裂

料は7.1wt%の鉄を含み、結晶全体に一樣に分布しているとすれば、最近接金属イオンの占める12の位置の中の1つは鉄イオンによって占められる。この鉄イオンの存在が、電場勾配の原因となって

0.61mm/secの四重極分裂を示す。同じように、シメンアンドウ鉱の大きい ϵ も結晶構造

から説明される。即ち、規則的なSの欠陥構造、Sb³⁺の非対称分布にもとづく電場勾配が原因である。

磁性性質

天然のセンアエン鉱の磁気モーメントとWeiss温度を表2に示した。磁気モーメントは鉄含有量の増加にしたがって減少し、一方Weiss温度はマイナス温度側に大きくなる。メスパワースペクトルの四重極分裂は鉄イオン相互の近接に帰せられた。さらに生成条件の変動は、鉄イオンクラスターの形成もあり得るであろう。こ

のようなクラスター内におけるスピン相互作用が鉄含有量依存性についての説明をあたえる。天然のシメンアンドウ鉱は、センアエン鉱と同じようにCurie-Weiss則に従うが、Weiss温度は鉄

の四面体位置でも、化合物によって四重極分裂の値は異なる。CuFeS₂の鉄イオンは3価であるが、最近接の金属イオンの種類でなく、その電荷のみに着目すれば、電場勾配が0になることは結晶構造から容易に推察される(第3図)。センアエン鉱の場合は、結晶構造から判断すれば四重極分裂を示さない筈である。しかし、測定に用いた試

第3図 ZnS, CuFeS₂, Cu₂FeSnS₄ の結晶構造

Fe cont. wt. %	μ	Weiss Temp.
1.43	5.32	-30°K
7.49	3.47	-190°K

第2表 天然センアエン鉱の磁気
モーメントとWeiss温度

含有量に無関係にほぼ 0°K である。

これは、金属イオンの占める位置に四面体と平面 3 配位の 2 種類があって、鉄イオンは四面体位置のみ占めるため、クラスター形成が阻げられるためであろう。第 4 図に合成シメンアンドウ鉱の帯磁率の温度変化を示した。

鉄を含んだ $\text{Cu}_{11.8}$

$\text{Fe}_{0.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13.7}$ は天然の試料と同じ温度

第 4 表 合成シメンアンドウ鉱の帯磁率の温度変化

(a) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13.75}$ (b) $\text{Cu}_{11.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13.7}$

変化を示す。鉄を含まない $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13.75}$ はほぼ 130°K で $1/\chi$ の急な立上りが認められる。この現象は、三次元に連なった銅イオン間の相互作用に帰因する反強磁性の結果である。鉄イオンが銅イオンに置換する

ことによって、三次元の相互作用が

断ち切られるのではなく、むしろ、鉄イオンの磁気モーメントが大きいので、それにもとづく常磁性が観測される。 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ の化学結合をイオン性と仮定すれば、 $\text{Cu}_{10.6}^+\text{Cu}_{1.4}^{2+}$

$\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ と書かれる。常磁性を示す

イオンは 2 価の銅イオンのみであって、磁気モーメントは 2.6 B.M. である。この値は実則値 1.9 ~ 2.0 B.M. より大きく、とり得ない値であるので、単にイオン結合とみなすことはできない。銅の電子が完全に非局在化され、原子価と磁気モーメントが全ての銅について同じとすれば、銅の磁気モーメントは 0.89 B.M. になる。しかし、銅の配位は 2 種類あって、その電子状態は異なる筈である。したがって、2 つの極端な場合の中間状態をとり、銅イオンの電子は部分的に非局在化し、一方鉄イオンの電子は局在化している。このような例は、 CuS , Cu_3Se_2 , 其の他の銅を含む硫化物においても見出された³⁴⁾。表 4 に合成試料の磁気モーメントを示した。磁気モーメントはほぼ 5 前後の値でばらつきが大きい。この原因は、組成、生成条件が異なることに帰因する格子欠損、格子歪の度合に求められよう。磁気モーメントが著しく大きい $\text{Cu}_{9.1}\text{Fe}_{2.1}\text{Sb}_4\text{S}_{12.7}$ は電荷の中性を保つが Cu と Fe

Magnetic moment

$\text{Cu}_{11.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13.7}$	4.9
$\text{Cu}_{11.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13.7}$	5.9
$\text{Cu}_{10.6}\text{Fe}_{1.4}\text{Sb}_4\text{S}_{13.7}$	5.5
$\text{Cu}_{9.2}\text{Fe}_{2.1}\text{Sb}_4\text{S}_{13.7}$	high

第 3 表 合成シメンアンドウ鉱の磁気モーメント

の和は 12 より小さく、金属イオン欠損のある組成である。金属イオン欠損がどのような原因で強磁性相互作用を示すか今後検討したい。

電気伝導

同じ程度の鉄を含んだセンアエン鉱とシメンアンドウ鉱の導電性を比較するとシメンアンドウ鉱の導電率は 10^8 倍も大きい。磁気測定の結論と合せ考えると、電気導機構は非局在化した銅イオンの電子移動に帰せられる。センアエン鉱に比べ機械的にやわらかい事実も、非局在化電子によって説明されるであろう。

結 論

金属イオンの配位数、ことなった配位への分布状態がどのような生成条件によるものかを明らかにすることが本題であった。しかし、今回は天然鉱物と不純物を含まない合成鉱物の比較検討を行い、鉄および銅イオンの配位と化学結合の内容について次の結論を得た。

- 1) センアエン鉱、シメンアンドウ鉱に置換した鉄イオンは四面体位置に 2 価として存在する。
- 2) 鉄イオンの電子は局在化しているが、銅イオンの電子は非局在化し、かつ反強磁性相互作用を示す。さらに高い導電率の原因になる。
- 3) 合成シメンアンドウ鉱は S 欠損の場合に単一相になる。

これらの結論にもとづいて生成条件との関連を明らかにしたい。

- 1) 山村博, 桐山良一 第 8 回 業基礎討論会講演要旨集 P123 (1969)
- 2) Y. MATSUI, Y. MAEDA, Y. SYONO, *Geochem. J.* 4, 15 (1970)
- 3) K. OKAMOTO, S. KAWAI and R. KIRIYAMA, *Japan. J. App. Phys.* 8 No. 6, 718 (1969)
- 4) J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Solids*, 30, 261 (1969)

〔 討 論 〕

竹内: S_{127} として, S に vacancy があるとすれば, どの site に存在する可能性があるか。
河合: 直流電気伝導あるいは帯磁率の温度変化の現在のデータから S の vacant site の有無について何もいえない。2 価イオンをも含めた合成実験の結果から, 1 価イオン (銅銀) が平面三配位を占めたとき, 原点ならびに体心の硫黄が vacant になり易くなるのではないかと予想している。

竹内: 銅の 2 配位のものが存在することになるが, そのような例が他にあるか。

河合: 銅の 2 配位の化合物はあまり知られていない。ただ, 銀イオンと銅イオンの化学結

合、結晶中の配位の類似性はしばしば指摘されている。1価イオンであれば、共に d^{10} であることに起因すると思います。御存知のように銀の化合物は2配位のものが見られるので、銅の場合も2配位があり得てもおかしくないと考えます。

竹内：Belov のモデルも、あながち無理でもないということになる。銅のクラスターのために、高い導電率を示すということが、一般的にいえるか？

河合：金属クラスター内部では金属の電子は非局在化され、金属結合に近い性格のものと考えられるが、そのような電子のエネルギー状態が、結晶全体に拡がっているかどうかで金属的性質を示すかどうかが決まる。

丸茂：銀を含んだシメンアンドウ鉱は原点の硫黄の温度因子は大きく、電子密度は小さい。そのため、この site には vacancy があるという印象を受ける。Belov のモデルでは磁気性質が説明できないのは何故か？

河合：Belov のモデルにもとづくシメンアンドウ鉱の化学式は、 $Cu_{12}Sb_4S_{12}$ となって銅はすべて1価になり、2価の常磁性イオンは含まれない。たしかに、銅イオンの磁気エネルギーは小さいのであるが、常磁性を示すという事実は Belov のモデルで説明できないことになる。

CaO - SiO₂ - H₂O 系鉱物の合成と生成条件

Hydrothermal Synthesis and Condition of Formation of
Compounds in the CaO-SiO₂-H₂O System

光 田 武* (Takeshi Mitsuda)

1) まえがき

CaO-SiO₂-H₂O 系には 18 種にも及ぶ多数の物質が存在する。そのうちの多くは天然に産出し、また熱水合成も可能である。しかし 2, 3 の物質については、天然にのみ産出し未だに合成されないもの、あるいはその逆の場合もある。

ポルトランド・セメントは水と常温で反応し含水珪酸カルシウムゲルの硬化体を形成する。石英と CaO は 100°C 以下の水溶液中では反応しにくい、150°C 以上では石英の溶解度が増して CaO と反応しセメントの硬化体と同じような組成の結晶性の含水珪酸カルシウムを生成する。このように CaO-SiO₂-H₂O 系の物質は飽和水蒸気圧下の低温・低圧の領域で容易に合成可能であり、また cementing material になりうるために古くからセメント化学の研究対象となってきた。

Aberdeen 大学・化学教室の H. F. W. Taylor は、この系を系統的に研究している第 1 人者である。Taylor 一派は合成研究に始まり、合成物さらには天然鉱物の詳細な記載（構造解析も含む）を、ここ 20 年来行ない、この系の解明に大きく寄与してきた。他方、Roy 一派は平衡相図の研究において高温領域に新しい相を見いだし、天然鉱物の発見の糸口をつくった。

CaO-SiO₂-H₂O 系鉱物は天然に稀に産出（主に contact mineral）するために鉱物学者にはなじみの少ない物質である。ここでは、この系の概要を紹介し、2, 3 の物質の生成過程を中心に話題を提供したい。

2) CaO-SiO₂-H₂O 系鉱物

表-1 にこの系の全物質を一括して示す。表中、(A), (B) の鉱物群は Si-O 4 面体の dreier ketten からなり、その単鎖、複鎖さらには層状の構造をもち、加熱による脱水と同時に topotactic に wollastonite に分解するものが多い。他に [SiO₄], [Si₂O₇], 環状等の構造があり、MgO-SiO₂-H₂O, Al₂O₃-SiO₂-H₂O, FeO-SiO₂-H₂O 等に比較して構造と組成は多種多様である。

化学組成は図-1 に示すように CaO/SiO₂ のモル比が 3.0 から 0.5 に至るまで広い領域にわたり、水も H₂O 分子, OH 基, SiOH (silanol) 等を含む。一般的に、飽和水蒸気圧

* 名古屋工業大学・材料開発研究施設

表 - 1 含水珪酸カルシウムの分類

Group	Compound	Composition CaO SiO ₂ H ₂ O	Probable ionic constitution	Structurally related compounds other than hydrated calcium silicates
(A) Compounds structurally related to wollastonite	Nekoite ⁺	3 6 8	Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)·8H ₂ O	Wollastonite
	Okenite ⁺	3 6 6	Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)·6H ₂ O	Geothite
	Xenotime ⁺	6 6 1	Ca ₆ (Si ₆ O ₁₇)·(OH) ₂	Jennite
	Rosenzahnite ⁺	3 3 1	?	
	Foschagite ⁺	4 3 1	Ca ₄ (SiO ₄) ₃ (OH) ₂	Pectolite
	Hillebrandite ⁺	2 1 1	Ca ₂ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	Misericite
(B) Tobermorite group	14Å Tobermorite ⁺	5 6 9	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)·8H ₂ O	
	11Å Tobermorite ⁺	5 6 5	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)·4H ₂ O	
	9Å Tobermorite ⁺	5 6 0.2	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₈ H ₂) approx.	
	C-S-H (I) ⁺	Ca/Si=1.5	?	
	C-S-H (II)	Ca/Si=1.5	?	
	Tobermorite gel	?	?	
(C) Compounds structurally related to pseudo- wollastonite	Gyrolite ⁺	2 3 2	Ca ₆ (Si ₁₁ O ₃₀)(OH) ₂ ·6H ₂ O	
	Truscottite ⁺	6 10 3	Ca ₁₂ (Si ₂₄ O ₆₀)(OH) ₂ ·5H ₂ O?	
	Reyerite ⁺	6 10 3	Ca ₁₂ K(Si ₂₄ O ₆₀)(OH) ₂ ·5H ₂ O	
	Z Phase	1 2 2	CaH ₂ Si ₂ O ₇ ?	
(D) Compounds structurally related to r-Ca ₂ SiO ₄	Calcio chondrodite	5 2 1	Ca ₂ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	r-Dicalcium silicate
	Kilchoanite ⁺	9 6 0.1	Ca ₉ Si ₂ O ₇ ?	
	Afwillite ⁺	3 2 3	Ca ₂ (HSiO ₄) ₂ ·2H ₂ O	
(E) Other compounds	Suolunite ⁺⁺	1 1 1	Ca ₂ H ₂ (Si ₂ O ₇)·H ₂ O	Tilleysite
	Dellaite ⁺	6 3 1	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)(OH) ₂	
	Mustumite ⁺⁺	4 2 1	Ca ₄ (Si ₂ O ₇)(OH) ₂	
	α-Dicalcium silicate hydrate	2 1 1	Ca ₂ (HSiO ₄)(OH)	
	Tricalcium silicate hydrate	6 2 3	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(OH) ₂	

* 天然鉱物 + 合成されていない鉱物

下の低温度で合成できる物質には silanol あるいは H₂O 分子を含む。その代表的な鉱物が tobermorite であり、構造は Si-O の単鎖状 dreier ketten が Ca-O 8 面体層をサンドイッチ状にはさみ C 軸方向に繰り返す一種の層状構造である。さらに層間には Ca と H₂O 分子が入り、basal spacing は水分子層の厚みに応じて 14 Å, 11.3 Å, 9.4 Å (脱水物) と変化する。粘土鉱物では vermiculite がこれに相当する。この系では amorphous silica を用いると 100℃ 以下の低温で容易に生成する準安定物質がある。表中、C-S-H (I), tobermorite gel と称しているものがその代表例で、粘土鉱物の allophane のように化学組成は広く変化する。約 800℃ に加熱すると脱水と同時に wollastonite に容易に分解するので、tobermorite の short-range order の物質であろうと考えられている。

図 - 1 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系鉱物

- : 結晶構造既知
- ⊙ : unit cellのみ判明
- : 光学性と粉末X線データのみ判明

3) $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の反応

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の合成に関する多数の研究報告 (文献・略) と筆者のデータをもとにして生成温度域を図-2に示す。 CaO/SiO_2 のモル比が3.0 から0.5に至る 広い組成領域の中で組成の接近した準安定相あるいは安定相が存在し、しかもそれらの生成温度域は広く、互いに重なりあっている。したがって用いる出発物質によっては溶解速度が異なるために液相中の Ca/Si 比が変化し、starting materials の組成と異なる中間生成物が生ずる。starting materials の組成と $P-T$ 条件が同じであれば、最終的に生成する含水珪酸カルシウムは同一であるが、反応過程で中間生成物が生じた場合、平衡状態に達するまで著るしく時間を要する。この系の純物質の合成が困難であるともいえよう。

飽和水蒸気圧下の低い $P-T$ 条件下では、starting materials の違いによって反応

速度, 生成温度, 生成過程, 結晶化過程等が異なってくる。starting materials の重要性がとくに強調される系である。

図-2 CaO-SiO₂-H₂O 系鉱物の生成温度域

starting materials

CaO と石英の混合物を熱水合成の starting materials に用いることが多い。図-3 4 に各々の水に対する溶解度を示す。Ca(OH)₂ の溶解度は温度の上昇と共に急激に低下するが silica は逆に増大する。silica に石英を用いた場合は 100℃ 以下では溶解速度が小さく CaO との反応も進まないが、150℃ 以上の温度で急速に反応を開始する。他方, amorphous silica は低温ですでに高い溶解速度をもち、100℃ 以下で容易に CaO と反応してゲル状物質 (C-S-H (I), tobermorite gel) を生成する。gyrolite のように高シリカ型で低温で安定域をもつ鉱物を合成する場合は amorphous silica を用いるとよい。他に starting materials として CaO-SiO₂ 系の合成鉱物 (Ca₃SiO₅, β-Ca₂SiO₄, γ-Ca₂SiO₄, Ca₃Si₂O₇, CaSiO₃) あるいはガラスを用いる。この場合, Ca₃SiO₅, β-Ca₂SiO₄ は 100℃ 以下で水と反応して含水珪酸カルシウムゲルを生成し、温度の上昇と共に石英と反応を開始する。

速度論的研究

石英あるいは amorphous silica と CaO の反応を速度論的に研究した概要は次の通りである。

Kondo⁹⁾ は一定粒径のシリカ・ガラスと石英を 80~216°C の飽和水蒸気圧下で実験した。それによると溶解速度の大きいシリカ・ガラスは低温度においても CaO と反応しやすく、初期の生成物の CaO/SiO₂ 比は starting material の混合組成比よりも低くなる。さらに CaO と反応して生成物の層が緻密化し、その厚さが 1 μ 程度に達すると反応速度は非常に低下する。Logginov et. al¹⁰⁾ も同じようなことを指摘した。しかし温度を高くし一定時間以上に保つと急激に反応は再開し、生成物の層の組織は破壊されるようで、その後の反応はシリカ・ガラスの溶解速度に支配される。他方、石英の場合は、溶解速度が小さいために初期の反応生成物の CaO/SiO₂ 比は高く、反応が進むに従って生成物の空隙も増大し、生成速度も増す傾向がある。

Moorehead, McCartney^{19) 20)} は石英の単結晶を CaO 水中につるし、オートクレーブ処理を行なった。235~335°C の飽和水蒸気圧下では、石英の表面に xonotlite の生成層が生じ反応が進むにしたがって溶解した silica (H₂SiO₄?) は、初期の生成物の外側に拡散して新らしく成長する。したがって、反応が進む程、生成物質と石英との間には空隙が生ずる。さらに生成物の重量増加の速度から反応は拡散律速であると考えた。(500°C, 1,000 kg/cm² の条件下では生成物は石英の周囲よりも、むしろ CaO の供給源の近くに生成する。)

以上のように飽和水蒸気圧下の反応は反応物質の粒子表面にある生成物層を通過する溶液の拡散によって進み、反応速度は含水生成物の緻密度に大きく支配されるものと一般に考えられている。熱水処理温度が高くなると、生成物の結晶成長が容易になり、同時に生成物の緻密度は減少しイオンの移動を容易にするために反応速度は増大するものと考えられる。

一般に低い P-T 条件下での鉱物の合成では反応の初期に準安定相が生成し易く、いったん準安定相が生成すると安定相への転移は困難である。CaO-SiO₂-H₂O 系の場合には、組成の接近した鉱物が安定温度域も重なりあっているために starting materials と組成の異なる中間物質を生成しやすい。したがって、このような場合には平衡状態における安定相としての鉱物の組合せに到達するには違った order の時間を要する。どのような中間物質を経過するかは、用いる starting materials とその化学組成あるいは熱水処理の P-T 条件 (時には昇温速度) 等によって異なってくる。

平衡状態に至るまでの反応過程を速度論的な立場で検討することは重要であるが、生成過程の結晶相の量をいかにして定量するかという困難な問題をかかえている。

topotactic 反応

以上のべてきた溶解析出による生成とは別に、starting materials と topotactic に生成する含水珪酸カルシウム鉱物が知られている。^{19) 22)} それは γ -Ca₂SiO₄ を starting material に用いた時に生成する kilchoanite である。kilchoanite は他の starting materials を用いたと約 600°C で生成するが、 γ -Ca₂SiO₄ では 160°C の低温で容易に合成できる。今、 γ -Ca₂SiO₄ を 200~350°C で熱水処理すると、組成の異なる 2 つの

図-3 Ca(OH)₂の溶解度 (文献23)から転載)

図-4 石英の溶解度 (文献24)から転載)

鉱物が生成する。

しかも反応の初期には、Kilchoaniteは $r - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ とC軸方向に regular alteration を行なうことを Speakman²⁰⁾らは明らかにした。さらに 450℃ 以上で処理すると最終的には starting material と同一組成の dellaite が生成する。次に $r - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ に石英を添加して kilchoanite の組成の starting materials を熱水処理すると、石英の溶解が急速に始まる 150℃ 以上で kilchoanite が得られる。生成した kilchoanite は $r - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ の仮晶であり、溶解したシリカは $r - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ へ拡散したものと考えられる。

4) 11Å tobermorite の合成と生成条件

天然には 14Å と 11Å の basal spacing をもつ tobermorite が産出する。いずれも dolerite - chalk¹¹⁾ あるいは quartz diorite - limestone^{12,20)} の contact mineral であり、時には larnite ($\beta - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$) を交代したゲル物質^{11,12)} (C-S-H(I)) もみられる。また天然産 11Å tobermorite の中には層間に水が侵入し 14Å tobermorite に膨潤する例もある。¹¹⁾

天然産 11Å tobermorite の化学分析値⁴⁾ より構造式を算出して表-2 に示す。

表-2 天然産 tobermorite と合成 tobermorite の構造式

構 造 式		Ca / (K+Na+Ca) / (Si+Al) (Si+Al)	
Pier, Tobermory	(K _{0.23} Na _{0.08} Ca _{4.41}) 4.72 (Mg _{0.09} Fe _{0.13} Fe _{0.11} ⁺² Fe _{0.11} ⁺³) 0.38 (Si _{5.74} Al _{0.35}) 6.09 O ₁₈ H ₂ 4.2 H ₂ O	0.73	0.78
Bloody Bay, Tobermory	(K _{0.09} Na _{0.21} Ca _{4.44}) 4.74 (Fe _{0.11} Fe _{0.09} ⁺² Fe _{0.09} ⁺³) 0.17 (Si _{5.68} Al _{0.56}) 6.24 O ₁₈ H ₂ 3.9 H ₂ O	0.71	0.76
Loch Eynort, Tobermory	(K _{0.04} Na _{0.13} Ca _{4.48}) 4.80 (Fe _{0.02} ⁺²) 0.02 (Si _{5.67} Al _{0.62}) 6.29 O ₁₈ H ₂ 4.5 H ₂ O	0.74	0.76
Synthetic tobermorite	(K _{0.25} Na _{0.22} Ca _{4.81}) 5.28 (Fe _{0.08} ⁺² Fe _{0.08} ⁺³) 0.08 (Si _{5.16} Al _{1.01}) 6.17 O ₁₈ H ₂ 4.3 H ₂ O	0.78	0.86

いずれの試料も Al とアルカリを含み、合成で得られるような純物質は認められない。天然産 tobermorite は、その産状と化学組成あるいは次にのべる合成条件等をあわせ考えると、200℃ 以下の弱アルカリ性溶液の交代作用で生成したものと考えられる。

合成に関する多数の研究報告から、その生成条件を要約すると次の通りである。(文献・略)

① 11Å tobermorite は種々の starting materials から熱水条件下でのみ生成する安定相である。

② 生成温度範囲は 110 ~ 180°C であり, 安定温度の上限は純物質の場合, 飽和水蒸気圧下で約 150°C で, それ以上の温度では xonotlite に転移する。

③ Si ⇌ Al の同形置換が認められる。天然鉱物の Al/(Si+Al) は 5 ~ 10 % の範囲であるが, 合成研究^{14) 16)}では最大約 16 % を示し, 純物質より安定温度域も高くなる。

④ amorphous silica を starting materials に用いると, 低温で CaO と容易に反応し, 初期に結晶度の低い欠陥の多い構造の C-S-H (I) を準安定相として生じ, 安定相 (11 Å tobermorite) への転移は 110 ~ 140°C で 1 ~ 3 ヶ月の長時間を必要とする。石英を用いると 140°C 以上で急速に反応を開始し, 結晶度の高い tobermorite を短時間で合成することができる。

⑤ アルカリの添加は silica の溶解度を増し, Ca-Si ゲルの生成を促進する。

沸石を starting material に用いた合成

筆者等は沸石が CaO と水溶液中で易反応性であることに着目し, さらに天然産 tobermorite の組成を考慮して高シリカ型の天然産 clinoptilolite* (米沢市板谷) を starting materials に選び tobermorite の合成を行なった。^{14), 15), 16)}

その結果, 従来は 110°C 以上の熱水条件下でのみ合成可能とされていたが, 90°C の低温で生成し, その生成速度は, これ迄に用いられてきた他の starting materials に比較して著るしく大であることが明らかになった。clinoptilolite ~ CaO を用いた時に 11 Å tobermorite が生成する処理時間を温度別に測定し, 他の starting materials と比較した。表-3 に示すように clinoptilolite を用いた場合は 140 ~ 180°C の短時間の処理で 11 Å tobermorite が生成するが, 他の組合せでは starting materials の一部は未反応状態であり, 生成物も Ca にとむ α-dicalcium silicate hydrate (準安定相?) あるいは Ca-Si ゲルにとどまっている。これらの starting materials も長時間処理すると最終的には 11 Å tobermorite が得られる。

沸石より合成した 11 Å tobermorite の化学組成は表-2 に示すように天然産 tobermorite に類似する。沸石中の Na, K の一部は反応時に溶出するが, 他の組成は変化せず Al は Si と同形置換を行なう。

starting material → gel → 11 Å tobermorite の生成過程と Al の配位

90°C の 1 週間以内, あるいは 140°C の 2 時間以内の反応ではゲル (d = 3 Å, V. broad, DTA では 700 ~ 800°C の発熱) が中間生成物としてできる。したがって 11 Å tobermorite の生成条件を考察する上に, 中間生成物であるゲルの組成と構造に着目せざるを得ない。この場合のゲルはアルカリを少量含む Al-Si-Ca ゲルであり, Al が過剰である点を除けば天然産の tobermorite の組成に類似する。また加熱により (700 ~ 800°C) wollastonite に転移する事実から推察して, tobermorite の Si-O dreier ketten 構造をもつであろうと考えられる。さらにゲル中の Al は蛍光 X 線による Al Kα

* SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	+H ₂ O	-H ₂ O
68.08	0.08	11.25	0.27	1.50	0.04	0.03	0.83	3.02	2.88	0.02	7.13	4.68

表-3 starting materials と反応生成物¹⁴⁾

Starting materials (CaO/SiO ₂ =0.8)	Temp. (°C)	Time h(hours) w(weeks)	Phases detected*	
			Major	Minor or trace
Clinoptilolite + CaO	90	2 h	CH, CP	CSH(d)
		24-48 h	CSH(d)	CP, CH
		72 h	CSH(d)	CP
		1-8w	To	
	140	5 h	To	
	160	1 h	To	
	180	0.5h	To	
Tricalcium silicate + Quartz	140	5 h	α -C ₂ SH, Q	C ₂ S
	160	1 h	Q, C ₂ S, α -C ₂ SH	
	180	0.5 h	Q, α -C ₂ SH, C ₂ S	CSH(d)
β -Dicalcium silicate + Quartz	140	5 h	Q, β -C ₂ S	CSH(d)
	160	1 h	Q, β -C ₂ S	CSH)
	180	0.5 h	β -C ₂ S, Q	CSH(d)
CaO + Quartz	140	5 h	Q, CH, CSH(d)	
	160	1 h	CH, Q	CSH(d)
	180	0.5 h	CH, Q	CSH(d)
CaO + Silicic acid	140	5 h	CSH	
	160	1 h	CSH	
	180	0.5 h	CSH	

*) The following abbreviations are used for the phases in Table.

α -C₂SH = α -dicalcium silicate hydrate;

CH = calcium hydroxide; CP=clinoptilolite;

CSH = Ca-Si gel

Xo = xonotlite; To = 11 Å tobermorite;

Q = quartz; C₂S = tricalcium silicate;

β -C₂S = β -dicalcium silicate;

(d) = DTA により同定.

線の波長シフトから求めた結果は図-5に示すように4配位であった。したがってゲルと結晶化相は互いに組成と構造が類似しているために低温度における生成速度（結晶化速度）が大となったであろう。Dekimpe^{9a,7)}らは、Si-Alゲル中の配位数と低温度で生成する結晶相との関係を論じ、Si-Al^{IV}ゲルから kaolinite の低温合成を報告した。

図-5 AlK α 線の波長シフト¹⁴⁾

$$\Delta^{\circ}2\theta = ^{\circ}2\theta (\text{Al metal}) - ^{\circ}2\theta (\text{sample})$$

—○—: 本実験試料の N 配位

—●—: N 配位鉱物

5) Kilchoanite の合成と生成条件

Roy²¹⁾が平衡相図の研究過程で見出した新しい相 (phase Z) である。その後、同一相が次の contact mineral 中に発見された。一つは、Scotland の limestone ~ gabbro の contact に spurrite, grossular と共生する^{1), 2)}。その生成条件は低い CO₂ 分圧下の熱水変質によるものと考えられている。他は New Zealand の limestone ~ basalt の contact に wollastonite, grossular と共生する³⁾。いずれの場合も kilchoanite は rankinite の replacement として産出する。

合成実験の結果では^{13), 21), 22)}、種々の starting materials より約 600°C で生成することが知られている。しかし $r\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を starting materials に用いた場合は、topotactic 反応により 160°C の低温においても容易に合成できる。 $r\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 以外の starting materials を用いた場合に、kilchoanite の生成が低温度で認められない原因の一つは次のように考えられる。それは kilchoanite の組成に近い安定相に xonotlite と foshagite があり、これらは互いに生成温度域が重なりあっているためである。したがって、反応の初期に xonotlite あるいは foshagite がいったん生成すると kilchoanite の生成は著しく困難である。

普通に用いる熱水合成法は、starting materials に水を加えてポンペ内で昇温させる。この昇温過程で CaO-SiO₂-H₂O 系の場合は、反応の初期に Ca-Si ゲルあるいは低結晶性物質 (tobermorite gel, C-S-H(II)) をつくりやすい。しかもこれらの物質は、いずれも dreier ketten 構造を有するものであり、いったんその構造

ができあがるとかりに short-range order の場合でも、他の構造に転移したり分解することはおこりにくい。とくに合成目標の鉱物が低温度に安定領域をもつ場合は、その物質の合成には order の違った時間を要する。

昇温後に水を圧入する熱水合成法

以上のように $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の合成、とくに低い温度条件では中間物質が反応の過程で生成することはさけられない問題である。しかしできるだけこれをさける合成法はないであろうか？ 種々検討の結果、次のような方法を試み、改めて kilchoanite の合成を CaO -石英の starting materials で行なった。¹⁷⁾

実験方法はよく混合した starting materials を内径 3 mm の銀パイプ（パイプの一端は溶接してある）に入れ、水を加えずに他の端をペンチで圧着する。すなわち、圧入する水のみパイプ中に入り、starting materials あるいは生成物はパイプより流出しないようにする。これを 5 cc のテストチューブ型ポンプに入れて合成温度に保持する。その後、ハンド・ポンプよりポンプ内に水を圧入すると 1～2 分間で $500 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ に達する。その間にポンプ内の温度は $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 低下する。実験結果を従来の合成法と比較して表-4 に示す。

表-4 CaO -石英を starting materials ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$) に用いた場合の合成条件と生成物の関係

Temp. ($^\circ\text{C}$)	$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ (kg/cm^2)	Time h:hours m:minutes	Phases detected	
			Major	Minor or trace
280*	1000	10m~ 24h	Kilchoanite	xonotlite
300*	500~1000	10m~ 24h	Kilchoanite	Xonotlite
350*	500~1000	10m~ 24h	Kilchoanite	Xonotlite
400*	500~1000	10m~ 24h	Kilchoanite	Xonotlite
450*	500~1000	10m~ 24h	Kilchoanite	Wollastonite, Foshagite?
600*	1000	10m~ 24h	Kilchoanite	Wollastonite, Dellaite
280**	65	8 h	Xonotlite> Foshagite	Xonotlite
350**	1000	2 h	Xonotlite> Foshagite	
350**	1000	20~ 240h	Foshagite> Xonotlite	
350**	1050	480h	Foshagite	
450**	1100	2~20 h	Foshagite	
450**	1100	72~ 480h	Foshagite	
600**	1100	2 h	Foshagite	
600**	1000	20 h	Foshagite> Kilchoanite	
600**	1000	72~ 240 h	Kilchoanite> Foshagite	
600**	1000	72~ 240 h	Kilchoanite	

* 昇温後に水を圧入した合成。

** 従来の方法による合成。¹⁸⁾

従来の方法では 600℃ で始めて kilchoanite の生成が認められ、それ以下の低温度では xonotlite あるいは foshagite の生成にとどまったが、今回の実験では、従来の方法では得られなかった低温度域（最低 280℃）で、しかも短時間の熱水処理（最低 10 分間）で kilchoanite の合成が可能となった。また 200~250℃ で水を圧入（1000 kg/cm²）し 10 分間熱水処理（この状態で Ca-Si ゲルが生成する）を行ない、圧は一定に保持して 400℃ に昇温後 20 時間保持したが kilchoanite は生成せず foshagite のみ得られた。このように反応の初期に Ca-Si ゲルがいったん生成すると foshagite あるいは、xonotlite のようにゲルと同じ Si-O dreier ketten 構造の物質には比較的容易に転移するが、構造の異なる kilchoanite の生成は著るしく困難である。

CaO-SiO₂-H₂O 系の通常の合成で、十分に平衡に達していない処理時間の場合、生成鉱物の種類と量比が異なることをしばしば経験するが、これはポンベの昇温速度の違いによることが考えられる。

6) あとがき

CaO-SiO₂-H₂O 系鉱物の解説にかなりの紙数を費やし、合成実験で得られた生成条件と天然鉱物の生成環境については、あまりふれることができなかった。この点に関しては、総合討論の席で渡辺武男が指摘したように、天然では高温で contact mineral が最初に生成し、その後に熱水溶液との反応で含水鉱物が生成する場合が多い。したがって天然現象の解釈には contact mineral を starting materials に用いることが必要であり、CaO-SiO₂-CO₂-H₂O 系の研究が重要な課題となる。

CaO-SiO₂-H₂O 系鉱物は天然に稀に産出する鉱物であり、我国では tobermorite, gyrolite, truscottite, xonotlite, hillebrandite が僅かに産出するにすぎない。しかし contact mineral の豊富な我国では、この系の多数の鉱物が発見される可能性もあり、新鉱物も追加されてゆくであろう。

〔参 考 文 献〕

- 1) Agrell, S. O. and Gay, P.: Nature, 4766, 743 (1961).
- 2) Agrell, S. O.: Miner. Mag., 34, 11 (1965).
- 3) Black, P. M.: Miner. Mag., 37, 517 (1969).
- 4) Claringbull, G. F. and Hey, M. H.: Miner. Mag., 29, 960 (1952).
- 5) DeKimpe, C. R., Gastuche, M. C. and Brindley, G. W.: Am. Miner., 46, 1370 (1961).
- 6) DeKimpe, C. R., Gastuche, M. C. and Brindley, G. W.: Am. Miner., 49, 1 (1964).
- 7) DeKimpe, C. R.: Clay Minerals, 7, 203 (1967).

- 8) Farmer, V. C., Jeevaratnam, J., Speakman, K. and Taylor, H. F. W. : Proc. symp. Structure of Portland Cement Paste and Concrete, 1965, 291 (1966).
- 9) Kondo, R. : Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products, 1962, 92 (1967).
- 10) Logginov, G. I., Rebinder, P. A. and Abrosenkova, V. F. : Colloid Jour., (English Transl.), 21, 429 (1950).
- 11) McConnell, J. D. C. : Miner. Mag., 30, 293 (1954).
- 12) McConnell, J. D. C. : Miner. Mag., 30, 672 (1955).
- 13) Mitsuda, T. and Fukuo, K. : Miner. Jour., 6, 17 (1969).
- 14) Mitsuda, T., Hikichi, Y. and Murachi, M. : Reprinted from CAJ Review of the XXIV General Meeting, 1970, 43 (1971).
- 15) Mitsuda, T. and Murachi, M. : Reprinted from CAJ Review of the XXIV General Meeting, 1970, 47 (1971).
- 16) Mitsuda, T. : Miner. Jour. 6, 143 (1970).
- 17) Mitsuda, T. : (未発表).
- 18) Moorehead, D. R. and McCartney, E. R. : Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products, 1966, 92, (1967).
- 19) Moorehead, D. R. and McCartney, R. E. : Jour. Amer. Ceramic Soc., 48, 565 (1965).
- 20) Murdoch, J. : Amer. Miner., 46, 245 (1961).
- 21) Roy, D. M. : Jour. Amer. Ceramic Soc., 41, 293 (1958).
- 22) Speakman, K., Taylor, H. F. W., Bennett, J. M. and Gard, J. A. : Jour. Chem. Soc. (A), 1052 (1967).
- 23) Taylor, H. F. W. : "The Chemistry of Cements", Academic Press, London, Vol. 1, Ch. 5 (1964).
- 24) Weill, D. F. and Fyfe : Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1234 (1964).

[討 論]

八木：われわれも anhydrous silicates の合成において non-equilibrium phase がでて困ることが多い。hydrous phases の low temperature synthesis においては、そのような困難がさらに多くなることが判って興味深かった。tobermorite が clinoptilolite から簡単に合成できるのは、clinoptilolite 中にある Al の影響によるのか？ また、そうであるとすれば、他のでにくい鉱物でも適当なものを加えることによって、組成は目的鉱物より少し変っているが、Si を Al で置換したような、ま

たは Cation が他の Cation に少し置換されたような(当然ありうることだが) hydrous phase の合成が容易になるのか？

光田：Al が tobermorite の生成を容易にするかどうかは、Al を含む starting material によって異なる。例えば kaolinite を Al 源として用いることもできる。(その場合は kaolinite 中の silica を差引いて考えればよい。) また gibbsite や boehmite 等を用いて tobermorite の Si ⇌ Al 置換の限界のところで合成すると kaolinite, gibbsite, boehmite は lime と初期に反応して hydrogarnet や hydrogelenite を生成し反応を邪魔する。

一方、まだ断言できないが Si-Al^N の共沈ゲルをつくり、lime と反応させると tobermorite は生成しやすい。clinoptilolite から低温で容易に Al-tobermorite が合成できたように、目的鉱物の Al の配位に合致したような共沈ゲルができれば、目的鉱物は生成し易いものと考えられる。

八木：ゲルでも配位が決まっているのか？

光田：Si-Al ゲルでは、そのように考えている。共沈ゲルの調製は在来の方法である。Brindley らはできるだけ低温で kaolinite を合成するために、Al の配位を考慮して 6 配位の共沈ゲルを使って成功している。このとき Al の配位を確かめるために蛍光 X 線を用いて AlK α 線の波長 shift を求めている。しかし例えば SiO₂-Al₂O₃ 系の実験では Al が原子比で 10 % 以下であると波長 shift が不明瞭になる。われわれは相当量の Al を含むものについてのみ配位を考慮した実験を行なっている。6 配位の Al を含む共沈ゲルでは hydrogarnet ができ易いことは確かである。4 配位の Al を含むゲルでは少くともこれまでの実験で、固溶限界内では hydrogarnet は X 線的にも生成が認められず、Al-tobermorite が生成し易い。

八木：表-1 の(A)group 中の hydrous phases に pectolite があり、anhydrous phases としてこれに構造が類似した wollastonite をあげられている。われわれも pectolite の天然の産状を解明するためにその合成を試み、殆ど純粋な wollastonite に soda を加えることによって容易に成功した。同じように anhydrous composition のものに H₂O のみを加えることにより hydrous phases を合成することを試みられたか？

光田：殆どやっていない。天然の wollastonite も使ってみたが、アルカリを入れると別だが、なかなか反応しない。例えば LiF などの沸化物を入れれば、wollastonite をこわし反応が進み易くなる。この系では 400℃, 1000 bar ぐらいでも wollastonite が非常に生じ易いものの一つであり、いったん wollastonite が生成すると反応速度は著しくおそくなる。

渡辺：予稿集では紙数の都合で省略されたのかも知れないが CaO-SiO₂-H₂O 系鉱物の天然の生成条件について systematic な研究がこれまでなされているのか？ また、草地さんが最近広島県の contact でこの系の鉱物を多く発見されたときいているので草地

さんからも話をききたい。

光田：天然の生成条件についての systematic な研究は余りないようです。私自身も教えて頂きたいと思う。特に共生関係で合成実験と合わない鉱物があれば教えて頂きたい。

草地：広島県本城町久代の contact でこれまでに含水鉱物として hillebrandite, foshagite 様鉱物などを認めている。そのほか無水鉱物として tilleyite, spurrite などが産する。CO₂を含むものとして scawtite などもある。

光田：xonotlite はいないか？ これは広範囲にこの系の鉱物に共生するものである。

草地：まだ確認していない。まだこの他に、同定中の鉱物が沢山ある。

光田：表-1の suolunite (xonotite と同じく CaO:SiO₂=1:1) が中国で見出されている。注意すると見つかるかもしれない。またわれわれの合成実験で、P-T の低いところで今までのものにどうしても合わない相が1~2見つかっており、天然でもこの系の新鉱物が追加されるものと期待している。

草地：calcite と混合しており pure なものが得られにくいし、化学分析のデータが出づ困っているが、期待をもって研究中である。新しい別の鉱物の産出も期待できるであろう。

渡辺：天然と合成両方の研究を通していろいろな phases が見つかり、両方の関係がつながると面白いと思う。ところで、光田さんの話はいろいろな出発物質を使って、ある一つの化合物を合成する方向のものであった。逆にすでにできている高温型のものに水を加えて分解させ新しいものをつくる研究は相当あるのか？

光田：殆どないようだ。

渡辺：天然ではむしろ高温で contact mineral ができて、あとで hydrothermal solution がやってきて安定の領域を変えて行くようなことがある。もし合成と同時に分解実験をやって安定領域をきめられると天然のものを解釈するのに面白いと思う。将来この方面にも研究を発展させてほしい。

光田：最初イギリスで kilchoanite が見つかったのは、contact の中で rankinite を replace した産状です。これは指摘されたことを裏付ける一つの例であろう。

渡：天然物で私が産状を知っているのは xonotlite, gyrolite, truscottite などである。xonotlite は contact に見つかっており、これについては大塚さんにきいて欲しい。

大塚：私自身は産状はよく知らないが、新潟県青海産の優黒岩中に脈状に入ってくる。これについては新潟大の茅原さんが調査された。

渡：gyrolite は pure ではないが contact のある zone にでてくる。truscottite は光田さんの話の通り、余り高温ではないと思われ、hydrothermal vein で calcic mineral と共生する。何れにしろ、温度（おそらく圧力も）が上るにつれて、報告された鉱物の出現順序（図-2）が産状からいえるようである。少なくとも定性的には天然物と合成物との傾向は合うようだ。なお、これらの鉱物の中には建材として重要なものもある。

またわれわれは clinoptilolite を常圧下で 100°C 足らずで処理し, Barrer の報告している Zeolite-P に簡単に変えた。これは zeolite → zeolite の変換だから Si(Al)-O₄ の網目構造が starting material として重要でそれによって何ができ易いかはかなり規制されるように思う。

八木: xonotlite について補足すると小滝の jadeite に伴っているものは大森啓一さんが初めてみつけ、ゾノトール石と日本名を提案し岩鉱の昭和 14 年頃に報告している*。それによると lime silicate の vein 中に hydrous condition でできている。

小泉: 準安定相の出現を防いで kilchoanite をつくるためあとから水を加える方法は面白い。それに要する時間は?

光田: 1~2 分間である。

小泉: 試料をとりだすまでの反応時間は?

光田: kilchoanite ができるまで約 10 分である。

小泉: そのとき石英粉末を加えているが、反応過程で一度ゲル化現象がおこるのか? これは天然の鉱物が他の鉱物に変化していく process の解釈の参考になると思うので。

光田: silica は一度溶解してくれないと困る。

小泉: soda があると silica は溶解し易いだろうが相手が lime ではどうか?

光田: lime 自体は溶解度が下がる。また低温と高温の場合、反応の process がちがうであろう。高温ではゲルの組成が急激に変わることも考えられる。また低温では拡散を妨げるような film が初期にできることも考えられる。

小泉: ゲルは扱いにくく大変だろうが、ゲルの crystallization の process をこまかく検討してほしい。これは Worcester の zeolite の国際会議でも重要な課題になっている。また、clinoptilolite から Al が 16 ㉯も含まれる tobermorite ができるとのことだが、今までそんなに高い含有量のものは例がない。Al が増えると DTA のピークがずれていくが、その面から Al 含有量のチェックをされたか。

光田: DTA は勿論やりました、さらに電顕で観察しても過剰の Al を示す相、例えば hydrogarnet は殆ど認められないくらいの単一相である。

小泉: Al は全て固溶して tetrahedral site に入っているのは確かか?

光田: 他の Al₂SiO₅ 源を使うと 16 ㉯を入れようとすれば hydrogarnet がでてくるが、clinoptilolite を使ったときは確かであろう。

小泉: 鉱物工学的な質問だが、16 ㉯も Al が入ると曲げの強度は小さくなると考えられるが?

光田: tobermorite の Si ↔ Al 置換と材料の強度の関係はよく判らない。はっきり言えることは、Al が入ると wollastonite に転移するとき著しく volume change を起すため、650°C 以上の耐熱性は低下する。

* 大森啓一「本邦産翡翠の光学性質」岩鉱, 22, 233 (1939)

マンガン鉱石鉱物と生成条件

Manganese ore minerals and some conditions
of the ore-formation

広 渡 文 利* (Fumitoshi Hirowatari)

I はじめに

「マンガン鉱石鉱物と生成条件」というのが筆者に与えられた課題であるが、わが国の今日までのマンガン鉱石鉱物についての研究を展望してみると、2つの方向に分けられる。1つは個々のマンガン鉱物の化学的・物理的諸性質の詳細な検討、つまり記載鉱物学的方向であり、他の1つはマンガン鉱物の集合体としての鉱石の産状と鉱物共生関係の検討、つまり鉱床学的方向である。一方、上記2方向とは異なった観点（熱力学計算および合成実験による研究など）から、マンガン鉱石鉱物と生成条件の解明を意図する研究も、すでに数年前から行われているが、この方面の研究は上記2方向の研究に較べてあまり多くはない。したがって、マンガン鉱石鉱物とその生成条件を物理化学的に解析する研究については、資料が乏しいというのが現状であろう。

筆者は数年来、マンガン鉱物の記載的分野の仕事を行ってきた関係で、表題についての話題を提供するにはいまだ資料不足であるが、最近、E P M Aを用いてマンガン鉱石鉱物の微細組織（ことに離溶組織および累帯組織）を検討中、2, 3の興味ある事実を見出したので、これらの結果を提供し御批判を仰ぎたい。

II Jacobsite (MnFe_2O_4)-galaxite (MnAl_2O_4)-hausmannite (MnMn_2O_4)系の離溶の問題

上記の系の中で、jacobsite-hausmannite を含む Fe_2O_3 - Mn_2O_3 系の研究はかなり古くから知られている (Verwey & Von Bruggen, 1935, Montoro, 1938)。しかし、この系の研究の中でもっとも貢献したのは、Mason (1943) で天然産の鉱物と合成実験により、jacobsite, hausmannite の固溶限界および離溶関係（2相領域）を明らかにした（第1図）。その後 McMurdie et al (1948, 1950) は、Mason と同じ方法で高温 X線カメラを用いて研究を行い、低温 (380°C 以下) では不混和領域は存在しないと結論した。（第1図）。また、Van Hook & Keith (1958) はさらに詳細な実験を行い、hausmannite に cubic の high hausmannite と tetragonal の low hausmannite が存在する事を提唱し、low $\rightarrow$ high の転移温度を $1160 \pm 5^\circ\text{C}$ とし、2相領域をわずかに変更して新しい相平衡図を示している。（第1図）。なお、 Fe_2O_3 ,

* 九大・理

第1図 FeFe_2O_4 - MnMn_2O_4 系の相平衡図

(Mason, McMurdie et al, Van Hook & Keith による)

- Mn_3O_4 系鉱物の鉱物名と化学組成の関係を示せば第1表のとおりである。

第1表 Fe_3O_4 - Mn_3O_4 系鉱物の化学組成と鉱物名の関係

鉱 物 名 (mineral name)	mol % Mn_3O_4
Magnetite	0 ~ 10
Jacobsite (magnetite-high hausmannite solid solution)	10 ~ 54
Vredenbergite (intergrowth of jacobsite and low hausmannite)	54 ~ 91
Hausmannite	91 ~ 100

以上のように、 MnFe_2O_4 - MnMn_2O_4 系については、温度と化学組成の相平衡図が詳細に分っているので、jacobsite-hausmanniteの離溶組織を示す場合は、hostとguestのそれぞれの化学組成が分れば、第1図から離溶の温度を推定することができる。一方、 MnFe_2O_4 - MnAl_2O_4 系および MnMn_2O_4 - MnAl_2O_4 系については、両系の間にはいずれも固溶関係がないとして合成実験もほとんど行われていない。したがって、両系の相関係についてはほとんど分っていない。

ところが、最近EPMAによる研究によつて天然のjacobsite, hausmanniteには約10~22%のgalaxite分子が固溶し、galaxiteには40~60%のhausmannite, jacobsiteが固溶することが分った。以下、その実例を紹介する。

1) 佐賀県蔵木鉱山産 jacobsite-galaxite 離溶

本鉱山のjacobsite-galaxiteの産状、一般的性質、および共生関係については、すでに詳細に報告したので省略する。(広渡, 1969)。離溶galaxiteは径0.003~0.015mmの粒状で、jacobsite中に不規則に含まれる。(第2図, a)。このjacobsiteとgalaxiteについてEPMAによる化学分析を行った。分析を行った部分は第2図, bに示すように、jacobsiteについては、中心部と周縁部の2点、galaxiteについては任意に2点を選んだ。その結果を第2表に示す。表から分るようにjacobsiteは中心部、周縁部ともによく一致しており zoning はみられないようである。また、galaxiteもよく一致することが分る。jacobsite, galaxiteの化学式および一般的性質を第2表に併記する。

2) 愛知県田口鉱山産 hausmannite-galaxite 離溶

本鉱山の地質、鉱床についてはすでに報告した。(広渡, 1963)。hausmannite-galaxite系鉱物は、第3坑地並の鉱体の上盤側に産出するhausmannite-tephroite-rhodochrosite ore中にみられる。肉眼では黒色金属光沢で、径2~3mmの粒状鉱物である。鏡下ではrhodochrosite, tephroiteと密接に伴い等粒状組織(径0.1~0.3mm)を示し、少量のjacobsite, manganosite, manganophyllite, alleghanyite

第2図 a

第2図 b

第2表 岨木鉱山の jacobsite-galaxite の化学組成と一般的性質

	jacobsite (host)		galaxite (guest)	
	1 (周縁部)	2 (中心部)	3 (粒 状)	4 (粒 状)
Mn	20.7	20.4	17.0 ₃	17.1
Mg	0.6 ₇	0.4 ₄	0.1 ₃	1.0 ₆
Ni	2.6 ₇	2.5 ₅	4.8 ₀	3.7 ₁
Zn	0.2 ₁	0.1 ₅	2.6 ₇	3.7 ₂
Fe	37.8	37.4	12.5	12.3
Al	5.2 ₇	5.2 ₈	26.1	25.8
Ti	2.6 ₉	2.4 ₉	0.2 ₆	0.6 ₂
化学式	$(\text{Mn}_{0.08} \text{Ni}_{0.04} \text{Mg}_{0.04})_{10} (\text{Fe}_{1.5} \text{Al}_{0.04} \text{Ti}_{0.01})_{20} \text{O}_{40}$		$(\text{Mn}_{0.06} \text{Fe}_{0.02} \text{Ni}_{0.01} \text{Zn}_{0.01})_{10} (\text{Al}_{1.8} \text{Fe}_{0.02})_{20} \text{O}_{40}$	
一般的性質	大きさ: 径 0.1 ~ 0.3 mm		径 0.01 ~ 0.02 mm	
	条痕: 黒褐色 反射色: オリーブ灰白色 多色性・異方性: なし 内部反射: なし 格子恒数: $a_0 = 8.456 \pm 0.005 \text{ \AA}$		暗灰色 なし 赤褐色 $a_0 = 8.214 \text{ \AA}$	

などと共生する。hausmannite-galaxite の離溶組織は galaxite を host とし、guest の hausmannite は径 0.02 ~ 0.010 mm の葉片状を示す (第3図, a)。

第 3 図, a

第 3 図, b

この host の部分と guest の部分の化学分析を行った。分析を行った部分は第 3 図, b に示すとおりである。その結果を第 3 表に示す。表から分るように, host の部分には

第 3 表 田口鉱山の galaxite-hausmannite の化学組成と一般的性質

	galaxite (host)	hausmannite (guest)
Mn	43.9	60.0
Fe	9.17	3.15
Mg	2.25	0.85
Al	10.28	2.69
Ni	—	0.03
Zi	0.04	0.02
化学式	$(\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.3}\text{Mg}_{0.2})_{10}(\text{Mn}_{1.2}\text{Al}_{0.8})_{20}$ O_{40}	$(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mg}_{0.1})_{10}(\text{Mn}_{1.7}\text{Al}_{0.2})_{10}$ O_{40}
一般的性質	大きさ: 径 0.1~0.3 mm 条痕: 黒褐色 反射色: 暗灰白色 多色性・異方性: なし 内部反射: わずかにあり暗褐色 磁性: なし 格子恒数: $a_0 = 8.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$	0.002~0.010 mm 褐色 灰白色 著しい 強し, 暗赤色 なし $a_0 = 5.77, c_0 = 9.42 \text{ \AA}$

Al 10.3%, guest の部分には 2.7% を含むことが分る。なお, hausmannite, galaxi-

te のそれぞれについて、化学式および一般的性質を第3表に併記する。

3) 岩手県野田玉川鉱山産 galaxite-hausmannite 離溶

本鉱山の地質、鉱床、鉱石鉱物の共生関係および galaxite-hausmannite については渡辺、加藤 (1959, 1966) によって詳細に報告されている。すなわち、galaxite-hausmannite は hausmannite-tephroite-rhodochrosite ore 中に縞状をなしで産出し、両者は galaxite を host とし、葉片状の hausmannite が格子状組成を示す。(Watanabe & Kato, 1966, Fig 1)。この galaxite, hausmannite の化学組成および一般的性質を第4表に示す。

第4表 野田玉川鉱山の galaxite-hausmannite の化学組成と諸性質 (渡辺, 加藤, 1966)

	galaxite(host)	hausmannite (guest)
Mn	45 ± 5 (0.8)	55 ± 5 (1.0)
Fe	6 ± 1 (0.1)	3 ± 1 (0.05)
Ti	6 ± 1 (0.1)	3 ± 1 (0.06)
Al	12 ± 3 (0.4)	5 ± 1 (0.2)
Mg	—	—
化学式	$(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{10}(\text{Al}_{0.9}\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.2})_{20}\text{O}_{40}$	$(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1})_{10}(\text{Mn}_{1.4}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.1})_{20}\text{O}_{40}$
一般的性質	反射色：暗褐灰色 多色性・異方性：なし 内部反射：強し 赤褐色 磁性：僅かにあり 格子恒数： $a_0 = 8.258 \text{ \AA}$	灰白色 著しい 強し、暗赤色 なし $a_0 = 5.755$, $c_0 = 9.430 \text{ \AA}$

4) 3 試料の産状および離溶関係の比較

以上、蔵木鉱山の jacobsite-galaxite, および田口鉱山、野田玉川鉱山の galaxite-hausmannite の産状、共生関係、離溶組織について述べたが、これらの間には類似する点が多い。その関係をまとめれば第5表に示すとおりである。すなわち、(I) 産状としては、変成岩または古生層中の鉱床であるが、いずれも花こう岩類による熱変成作用を受けていること。(II) 産出する鉱石は、いずれも tephroite-rhodochrosite ore で、jacobsite-galaxite 系か、galaxite-hausmannite 系の離溶組織を示すこと。(III) 離溶組織を示す host の鉱物は、tephroite, rhodochrosite と等粒状組織 (granoblastic texture) を示すこと。(IV) host の galaxite, jacobsite; guest の galaxite, hausmannite

第 5 表 3 鉱山の試料の産状・共生関係・離溶組織の比較

	蔵 木 鉱 山	田 口 鉱 山	野 田 玉 川 鉱 山
位 置	佐賀県東松浦郡蔵木町笹原	愛知県北設楽郡設楽町八橋	岩手県九戸郡野田村玉川
地 質 お よ び 鉱 床 の 母 岩	三郡変成岩類に属する角閃石英片岩 中のマンガン鉱床。新旧2期の花こ う岩類(白亜紀)による熱変成作用 をうけている。	領家変成岩類に属する黒雲母石英 片麻岩中のマンガン鉱床。領家花 こう岩類による熱変成作用をうけ ている。	古生層(時代未詳)のチャート、粘 板岩中のマンガン鉱床。花こう岩 (白亜紀)による熱変成作用をうけ ている。
産 出 す る 鉱 石	tephroite-rhodochrosite, ore中に産する	tephroite-rhodochrosite ore中に産する	tephroite-rhodochrosite ore中に産する
共 生 関 係	Jacobsite-galaxite-tephro- ite-rhodochrosite と共生。 Granoblastic textureを示す。	hausmannite-galaxite- tephroite-rhodochrosite と 共生。Granoblastic texture を示す。	galaxite-hausmannite-teph- roite-rhodochrosite と共生。 Granoblastic textureを示す。
Intergrowth の 種 類 と 組 織	Jacobsite-galaxite 離溶。 Jacobsite (host)中に不規則粒 状のgalaxite (guest)が散在。 (第2図参照)	galaxite-hausmannite 離溶。 Galaxite (host)中に葉片状の hausmannite (guest)が格子状 に存在。(第3図参照)	galaxite-hausmannite 離溶。 Galaxite (host)中に葉片状の hausmannite (guest)が格子状 に存在。

は、いずれも端成分からはずれ、互に 10-60 % 程度を固溶しており、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnMn}_2\text{O}_4 - \text{MnAl}_2\text{O}_4$ 系の鉱物であること。

これらの事実は、上記の離溶関係を考察する上で興味あることである。

5) $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnMn}_2\text{O}_4 - \text{MnAl}_2\text{O}_4$ 系による考察

ここで、上記 3 試料について離溶関係の検討を行ってみた。前述したように $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnMn}_2\text{O}_4$ の 2 成分系についてはすでに詳細に分っているので、その結果を利用することができるが、 MnAl_2O_4 を含む 3 成分系では、温度-組成図が分らない。

そこで、まず 3 試料の host, guest の化学組成について、Fe, Mn, Al の 3 成分を 100 とし、 Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 の端成分を仮定し、 MnFe_2O_4 , MnMn_2O_4 , MnAl_2O_4 三角ダイアグラムにプロットした。(第 6 表, 1-6)。さらに、host と guest について tie line で結んだ。その結果は第 6 表, 第 4 図に示すとおりである。このダイアグラムで、

第 6 表 3 試料の端成分の計算

	敵 木 鉱 山		田 口 鉱 山		野 田 玉 川 鉱 山	
	galaxite-jacobsite		galaxite-hausmannite		galaxite-hausmannite	
	1 (host)	2 (guest)	3 (host)	4 (guest)	5 (host)	6 (guest)
Mn	20.5 ₅	17.0 ₇	43.9	60.0	45 ± 5	55 ± 5
Fe	37.6	12.4	9.1 ₇	3.1 ₅	6 ± 1	3 ± 1
Al	5.2 ₈	25.9 ₅	10.2 ₈	2.0 ₉	12 ± 3	5 ± 1
Mn_2O_3	32.4	30.8	69.3	92.0	71.5	87.3
Fe_2O_3	59.3	22.4	14.5	4.8	9.5	4.8
Al_2O_3	8.3	46.8	16.2	3.2	19.0	7.9
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

定量的な等温線 (2 相領域における) が描ければ、離溶温度が推定できるのであるが、現在では不明であるので、定性的に等温線を考えてみた。

第 1 図の $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 系の相平衡図から分るように、2 相領域は温度の上昇とともに狭くなることは確かである。したがって、 $\text{MnAl}_2\text{O}_4 - \text{MnFe}_2\text{O}_4$, $\text{MnAl}_2\text{O}_4 - \text{MnMn}_2\text{O}_4$ 系についても、恐らく温度の上昇とともに不混和領域が狭くなると考えられる。そこで、まったく定性的に T_1 , T_2 , T_3 ($T_1 < T_2 < T_3$) を仮定して等温線を描いてみた (第 4 図)。Jacobsite-galaxite については 1 例であるので比較できないが、galaxite-hausmannite については、tie line の間隔から温度の差が読みとれる。しかし、これはあくまで推論であるので、詳細な議論はさけるが 1 つの試みとして提供したい。

第 4 図 $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnMn}_2\text{O}_4 - \text{MnAl}_2\text{O}_4$ のダイアグラム

Ⅲ, Spessartine の zoning の問題

わが国のマンガン鉱床には一般に spessartine が多産する。とくに花こう岩類による熱変成作用を受けた地域の鉱床には、種々のマンガン鉱物と共に多量の spessartine が産出する。にもかかわらず、これらの spessartine についての鉱物学的研究は以外に少い。(吉村, 1939, 1952, 広渡, 1964)。これらの spessartine は鏡下でみるかぎりでは, zoning が観察されないのが普通である。しかしながら, 試料を研磨し EPMA による線分析を行うと顕著な zoning を観察することができる。ここでは zoning による化学組成の検討を行い, 変成岩中の almandine-spessartine 系ざくろ石のそれと比較し, その相違について若干の考察を行ってみた。

1) 福島県久良谷鉱山産 spessartine の zoning

実験に用いた試料は, 福島県耶麻郡久良谷マンガン鉱山の spessartine である。鉱山付近の地質, 産状については省略する(南部, 加藤, 大堀, 1958)。本鉱山の spessar-

tineは、rhodonite ore を切る calcite の細脈中に産出する。径 0.3~0.7mm 程度の淡紅色粒状の結晶である。鏡下では自形をなし calcite によりうめられている。光学異常、zoning は認められない。試料は分離精選し、化学分析と EPMA による定性、定量分析を行った。その結果を第 5 図、第 7 表に示す。

第 7 表 久良谷鉱山の spessartine の化学組成

	化学分析	EPMA による分析		
		周 縁 部	中 心 部	周 縁 部
SiO ₂	36.54	34.6	35.3	34.8
TiO ₂	0.09	—	—	—
Al ₂ O ₃	18.97	18.5	17.9	18.3
FeO	10.92	10.5	11.9	10.8
MnO	26.75	30.8	26.9	29.7
CaO	5.25	3.0	5.2	3.2
MgO	1.26	0.5	0.5	0.8
H ₂ O	0.30	—	—	—
total	100.08	97.9	97.7	97.6

第 5 図、第 7 表から分るように、1 つの grain の中で、周縁部から中心に向って 3 層の zoning が認められ、zoning の中心はやゝずれるようである。すなわち、中心部では Fe, Ca が rich で (FeO 11.9%, CaO 5.2%), Mn が poor である (MnO 26.9%)。また、周縁部では Mn が rich で (MnO 30.8%, CaO 3.0%~3.2%)。一方、Si, Al, Mg は、中心部でも周縁部でも増減なく、ほぼ一定であることが分る。

2) 変成岩中の almandine-spessartine 系ざくろ石の zoning

最近、主として変成岩中のざくろ石の zoning については、多数の興味ある報告がある。(Banno, 1965; Atherton & Edmunds, 1966; Hollister, 1966; Leake, 1967; Atherton, 1968; Dudley, 1969; Brown, 1970, Kanō, & Hirano, 1970)。これらの結果は、いずれもざくろ石の grain の中心部では MnO rich で、FeO poor である。すなわち、久良谷鉱山の場合とはまったく逆の現象を示す。

3) Zoning に関する考察

以上のように、マンガン鉱床のざくろ石の zoning のパターンが、変成岩中のざくろ石のそれとまったく逆の現象を示すことは、如何なる理由であろうか。Atherton & Edmunds (1966) は、変成岩中の場合は regional metamorphism の証拠であると述べている。つまり変成作用による再結晶化が、ざくろ石の周縁部から進んだと考えられる。一方、マンガン鉱床の場合、zoning のパターンが逆の現象を示すことは、変成

第5図 spessartine の zoning のパターン

岩の場合のような変成条件とは全く異質の変成条件のためか、あるいは変成作用の産物ではなく結晶作用の産物のためであるのかも知れない。いずれにしても、マンガン鉱床の場合、鉱床の成因説がどのような考えであろうとも、鉱床を生成するマンガン元素が何らかの原因で濃集した特異な場であった事は、変成岩の場合と著しく異なる点である。すなわちマンガン鉱床と変成岩の場合は、ざくろ石を生成する地質学的環境（生成の場）の相違なのか、あるいはざくろ石を生成する物理化学的条件（生成条件）による相違なのか、俄かに決論できない。今回は 1 試料であるので、詳細な議論はできないが、興味ある事実として報告し、今後さらに多数の試料について検討する予定である。

IV. むすび

マンガン鉱石鉱物と生成条件という課題について、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4 - \text{MnMn}_2\text{O}_4 - \text{MnAl}_2\text{O}_4$ 系鉱物の離溶、および spessartine の zoning の問題を取り上げ、EPMA による化学組成の検討を行い、生成条件を考察する 1 つの資料として話題を提供した。いずれも研究途上のもので、今後さらに詳細な検討を行うつもりである。

＜参 考 文 献＞

- 1) Atherton, M. P. and Edmunds W. M. (1966) : An electron microprobe study of some zoned garnets from metamorphic rocks, Earth planet. Sci., letters, **1**, 185-193.
- 2) Atherton, M. P. (1968) : The variation in garnet, biotite, and chlorite composition in medium grade pelitic rocks from the Dalradian, Scotland, with particular reference to the zonation in garnet Contrib., Mineral. petrol., **18**, 347-371.
- 3) Banno, S. (1965) : zonal structure of pyrospite garnet in Sanbagawa schists in the Besshi area, Shikoku. Geol. soc., Japan, **71**, 185-188.
- 4) Brown, E. W. (1969) : Some zoned garnets from the greenschist facies, Am. Miner., **54**, 1662-1677.
- 5) Dudley, P. P. (1969) : Electron microprobe analyses of garnet in glaucophane schist and associated eclogites, Am. Miner., **54**, 1139-1150.
- 6) Hollister, L. S. (1966) : Garnet zoning : an interpretation based on the Rayleigh fractionation model, Science., **154**, 1647-1651.
- 7) 広渡文利・磯野清 (1963) : 愛知県田口鉱山産の吉村石。鉱物雑., **6-4**, 230-243.
- 8) 広渡文利 (1964) : マンガン鉱床産の 23 のマンガンざくろ石について 九大研報, **7** (1), 113-119.

- 9) 広渡文利 (1969) : 蔽木鉱山のヤコブス鉱および離溶状ガラス石について
九大研報, 9(1), 159-166.
- 10) Kano, H and Hirano, T. (1970) : Electron microprobe analyses of
the Anamushi garnets with special regards to zonal structure.
Jour Mining, College of Akita Univ., 4(4), 1-13.
- 11) Leake, B. E. (1967) : zoned garnets from the Galway granite and
its aplites. Earth planet. Sci. letters, 1, 185-193.
- 12) Mason, B. (1943) : Mineralogical aspects of the system $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$
 $- \text{MnO} - \text{Mn}_2\text{O}_3$; Geol. Foren. Forhandl., 65, 95-180.
- 13) McMurdie, H. F. and Golovato, E. (1948) : A study of the modifica-
tions of MnO_2 ; J. Res., N. B. S., 41, 589-600.
- 14) McMurdie, H. F. Sullivan, Barbara, M. and Maur, F. A. (1950) : High
temperature x-ray study of the system $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$. Amer.
Mineral., 43, 69-83.
- 15) Montoro, V (1938) : Miscibilita frai Sesquiossidi di Ferro e di
Manganese : Gazz. chim. Ital., 68, 728-733.
- 16) 南部松夫, 加藤, 大堀晋 (1958) : 福島県邪麻郡西今津町北部のマンガン鉱床, 福島
県地下資源調査報告. 56-57.
- 17) Van Hook, H. J. and Keith, M. L. (1958) : The system $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$.
Amer. Mineral., 43, 69-83.
- 18) Verwey, E. J. W. and Van Bruggen, M. G. (1935) : Structures of solid
solutions of Fe_2O_3 in Mn_3O_4 . Z. Krist., 92, 136-138.
- 19) Watanabe, T. (1959) : The minerals of the Noda-Tamagawa mine, Iwata
prefecture, Japan, I. Notes on geology and paragenesis of
minerals., Miner. Jour., 2, 408-421.
- 20) Watanabe, T. and Kato, A. (1966) : Ore microscopy and electron probe
microanalysis of some manganese minerals with Vredenbergite-
type intergrowth. I. M. A papers, 4th general meeting. 197-202.
- 21) 吉村豊文 (1939) : 栃木県加蘇鉱山の地質鉱床並に鉱物共生に関する研究. 地質雑.
45, 91-204.
- 22) 吉村豊文 (1952) : 日本のマンガン鉱床 1-567.
- 23) 吉村豊文 (1967) : 日本のマンガン鉱床補遺 前編

[討 論]

八木 : phase diagram の作り方にはいろいろあり, われわれは合成実験から作っている.

しかし合成がどうしてもできぬ鉱物もあり、それらについてはいくつかの天然の産状を調べて tie line を結んでいく方法はよく行われている。純粋な組成の鉱物の合成から求められた phase diagram と比較するためにも、今提示された provisional な diagram を完成されることを希望する。

次に garnet の zoning について、これは一つの例であろうとされたが、これはむしろ一つの例外と考える。われわれは 1940 年頃、神津先生と共同で阿武隈の metamorphic zone に出る中心部が spessartine molecule の高いことを認めた。spessartine は常圧でできるが、almandine は高压下でないといけない。すなわち、でき易さが zonal structure に関係していると考えた。その後都城氏も同様なことを阿武隈で認めている。したがって貴君の研究結果はマンガン鉱床の特殊な例ではないか？この点でもマンガン鉱床に伴う garnet を多数やってみることは大切であろう。なお、貴君の見解ではないのかも知れないが、予稿集にかかれた「変成岩中のものは regional metamorphism の証拠であり、変成岩と逆になるのは crystallization の結果……」についていえば、metamorphism であれ、crystallization であれ、どういう条件のもとでも crystallization が行われることについては同じことを考えられるので私としては余り納得できない。

広瀬：Atherton & Edmunds は closed system で変成作用が外から起ってきたときと、magma からの晶出のように中心から成長するときとで、このような区別ができることを書いている。例えば火成岩などに crystallization でできたものがはっきり存在すれば、それを調べることで、この問題を解明できるであろう。調べた久良谷の試料はかなり前に採集したため産状は余り明確にいけないが、granite などの contact metamorphism をうけた spessartine とはちがう産状をしているように観察した。この点については南部先生にたずねた方がよい。肉眼では赤いピンクがかった garnet が沢山あり、quartz vein と共生しており、一次的に中心から外へ成長したものと思う。これは一つの例であるが、あるいは例外かも知れない。

八木：和田峠の spessartine molecule の多い garnet は明らかに volcanic rock からの crystallization でできたものであり、open system で、しかも最後の stage にできているから、そのような研究のよい sample になるだろう。

南部：マンガンスピネルについて：2～3 元系を生成条件の研究に使うのは原理的に可能である。しかし、示された分析結果では、Ti, Ni, Zn などが % の order で含まれているから、少くとも検討された試料については、3 元系の状態図だけでは解釈が困難であろう。むしろそういう鉱物を使うより、共存する silicate や carbonate の系、例えば $MnO - SiO_2$ 系、 $SiO_2 - CaO - MnO$ 系など普遍的に homogeneous phases が多くある系をやった方がよいだろう。少くとも平行して進められることを希望する。

zoning について：久良谷鉱山の Mn-garnet は母岩にも鉱石にも含まれる。使われた試料の garnet の産状は分らないが、恐らく、説明されたようなものであろう。つまり久良

谷鉱山でも特殊なでき方をした garnet であろう、層状マンガン鉱床の garnet は中心がやはり Mn-rich になるのが大部分であろう。はっきりした産状のものをいろいろと数多く研究されることを希望する。