力と思われる。その後、今野ら⁸⁾も同様にマグネシウム粉末を触媒にして立方晶 BN を合成し、合わせてその生成領域をも報告している。それによると 1700°C, 58 kbar 以上で立方晶 BN が生成するようである。しかし本実験結果では約 1000°C 付近まで立方晶 BN の生成が認められた。Wentorf の場合は生成領域を調べるのが目的の実験ではないので苛酷な処理条件は一応うなづけるが、今野らの結果との差異は今のところ明らかではない。

本実験結果において、Cu-Sn, Mg-Sn 系のいずれの合金あるいは Mg 金属触媒を用いても、低温側の立方晶 BN $\rightleftharpoons$ 六方晶 BN 境界線は合金触媒あるいは Mg 金属触媒の推定融解曲線よりもかなり高温側に存在した。これは合金触媒あるいは金属触媒と六方晶 BN との 2 成分系状態図を今仮に考えれば、後者の高融点のために、もし共晶点が存在する（ないかも知れないが）とすれば、触媒側に存在することが推定されうる。触媒と六方晶 BN の割合は 1:4 であるから、この組成比の点はむしろ六方晶 BN 側に存在する。それ故に 1000~1500°C 付近の温度処理では、立方晶 BN の生成量が非常に少ないことはうなづけよう。ある程度触媒と六方晶 BN とが反応せねばならぬから、合金あるいは Mg 金属の融点以上の温度、すなわちエネルギーが必要となるのは当然であろう。

- 8) 今野 照, 久高克也, 工化, 68, 276 (1965); 久高克也, 今野 照, 的場敏夫, 工化, 69, 365 (1966).

Cu, Mg と Sn の圧力下での融解曲線から低温側の六方晶 BN $\rightleftharpoons$ 立方晶 BN の境界線が正の勾配を持つはずであるが、ここでは一応実験結果の白黒印の中間を結んだ。境界線付近の実験結果が少ないことと、低温側の平衡線がより低温側に存在すると推定したからである。

なお、Sn 触媒のみを用いた場合、86000~90000 atm, 1700~1900°C, 3 分間の処理条件で立方晶 BN を合成している⁴⁾。また Mg_3N_2 触媒では約 86000 atm, 1600°C の条件下で立方晶 BN をえたとの報告もある⁴⁾。いずれにしても本実験結果よりもはるかに苛酷な生成条件下で立方晶 BN を合成しているといえよう。処理時間も 2~10 分間と非常に短い、本実験では一応 30 分間処理を行なった。十分に平衡に達成しているものと思われる。

実験試料の六方晶 BN には 1500°C, 2 時間で再熱処理してえたものと、市販試薬の六方晶 BN を用いた。しかし両者の立方晶 BN への転移については収率、硬度その他の差異は認められなかった。さらに詳細な比較は今後の問題であろう。

本実験で得られた立方晶 BN はすべて閃亜鉛鉱形であった。密度は約 3.46, 格子定数は約 $3.617 \pm 0.002 \text{ \AA}$ であり、四面体、八面体など種々の形のものが存在していた。低温低圧領域で立方晶 BN を合成しえたが、収率を上昇させることが今後の大きな課題であろう。

フッ素-水酸温石綿 $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_x(\text{OH})_{8-x}]$ の安定領域^{*1}

(昭和 45 年 9 月 8 日 受理)

潮 真澄^{*2}・斎藤 肇^{*3}

出発原料に SiO_2 (無定形), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ブルサイト), $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い、フッ素-水酸温石綿組成 $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_x(\text{OH})_{8-x}]$ ($x=1.5, 3.0, 6.0, 8.0$) になるように精秤調合し、200~1000°C, 50~1000 atm, 最大 7 日間の処理条件下で水熱合成を試みた。処理試料は X 線回折法, 化学分析法, 偏光顕微鏡および電子顕微鏡によって調べた。

各調合試料を用いた場合の生成鉱物の安定領域を図 1~5 に示した。その結果、任意の圧力下で、500°C 以下で温石綿は安定相であり、それ以上の温度では滑石、コンドロ石（あるいはノルベルグ石）、 α -石英（あるいはクリストバル石）などが安定相であった。調合試料中のフッ素含有量が増加するにしたがって、セラ石が優先的に生成するようであり、温石綿は生成しなくなる傾向があった。同様にフッ素含有量が増加するにつれて温石綿と滑石結晶中のフッ素含有量は増加した。同一の調合試料では温石綿と滑石結晶中のフッ素含有量は処理温度上昇とともに増加し、処理圧力の上昇とともにわずかに減少した。本実験範囲内では温石綿結晶中のフッ素含有量の最大値は $\text{F}_{1.82}$ であり、滑石結晶中のそれは $\text{F}_{0.95}$ であった。

1 緒 言

前報^{1,2)}において高圧下での水酸-温石綿 $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ の安定領域と、フッ素-水酸温石綿組成 $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_x(\text{OH})_{8-x}]$ 調合物の高圧下での生成鉱物およびその安定領域について報告した。前者では 510°C, 10 kbar; 530°C, 30 kbar; 約 540°C, 40

kbar 以下の条件下で水酸-温石綿が唯一の安定相であり、それ以上の条件下では滑石、カンラン石が生成した。後者ではフッ素-水酸温石綿組成調合物を用い、例えば $x=1.5$ の場合、大体 410°C までではほぼ 20 kbar まで温石綿とセラ石が主生成鉱物であり、 α -石英がわずかに伴生していた。同じ圧力下で大体 420~500°C の範囲内では、滑石とセラ石が主生成鉱物であり、温石綿がわずかに伴生していた。約 500°C 以上では温石綿は生成せず、滑石とセラ石が主生成鉱物であり、コンドロ石(?)が伴生しているようであった。また調合物中のフッ素含有量の増加とともに、温石綿とセラ石が主生成鉱物である領域が狭くなる傾向を示した。一方、別報³⁾においてはコールドシール型水熱装置を用い、270~

*1 この報文を「フッ素-温石綿の合成に関する研究(第 4 報)」とする。

*2 Masumi USHIO 群馬大学工学部高分子化学教室：桐生市天神町。

*3 Hajime SAITO 名古屋大学工学部応用化学教室：名古屋市中千種区不老町。

1) 斎藤 肇, 潮 真澄, 窯協, 77, 217 (1969).

2) 潮 真澄, 斎藤 肇, 工化, 73, 1775 (1970).

3) 潮 真澄, 斎藤 肇, 窯協, 78, 359 (1970).

1000°C, 100~1000 atm の条件下で長時間処理して得られた生成鉱物について詳細に検討した。

本研究はコールドシール型水熱装置を用い、フッ素-水酸温石綿 $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_x(\text{OH})_{8-x}]$ の安定領域とその温石綿結晶中のフッ素含有量などを詳細に検討する目的で行なった。その結果につきここに報告する。

2 実験試料

前報³⁾と同様に出発原料にフッ素源としてはケイフッ化マグネシウム ($\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を用い、フッ素分析の結果に従って補正調合した。マグネシウム源としては上記の不足分として水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, プルサイト) を用い、またケイ素源としては沈降製無水ケイ酸を用いた。いずれも市販特級試薬であり、表1に示したような組成に精秤調合した。表から明らかなように P-5, P-6 調合試料は温石綿1構造単位当たりのモル数よりフッ素を過剰に調合した。

表1 フッ素-水酸温石綿組成 $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_x(\text{OH})_{8-x}]$ 試料の調合比

調合試料番号	出 発 原 料			酸化剤	温 石 綿 組 成
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (プルサイト)	SiO_2 (沈降製)	フッ化物		
P-1	23 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	15 SiO_2	$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot [\text{F}_{1.5}(\text{OH})_{6.5}]$
P-2	11 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	7 SiO_2	$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot [\text{F}_{3.0}(\text{OH})_{5.0}]$
P-3	5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	3 SiO_2	$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot [\text{F}_{6.0}(\text{OH})_{2.0}]$
P-4	7 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	4 SiO_2	2 $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{F}_{8.0}]$
P-5	13 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	7 SiO_2	5 $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{F}_{10.0}]$
P-6	4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	2 SiO_2	2 $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{F}_{12.0}]$

3 実験装置

別報³⁾と同様にコールドシール型水熱装置を用いた。材質はステライト D-6 K である。温度測定にはクロメル-アルメル熱電対、あるいは白金-白金・13% ロジウム熱電対を用いて測定した。高温高压下に一定時間保持後、水冷して合成試料をえた。合成試料はX線回折法、偏光顕微鏡、電子顕微鏡、化学分析などによって調べた。

4 実験結果

高温高压処理の結果を表2に示す。結果の一部は別報³⁾に報告し、この表から削除してある。この表では温度、圧力、調合試料中のフッ素含有量の低いものから高いものへの順序に示してある。温度誤差は大体 $\pm 3^\circ\text{C}$ 、圧力誤差は $\pm 8\text{ atm}$ 程度であった。

4.1 各調合試料の P-T 曲線

別報³⁾の実験結果(表2)と、本報告の表2の結果を用いて各調合試料の圧力-温度曲線を描くと図1~5のようになる。図から明らかなように水酸-温石綿の安定領域¹⁾の場合と異なって、フッ素-水酸温石綿自体の単一相領域は存在しない。

4.2 合成温石綿、滑石結晶中のフッ素分析

合成温石綿、滑石結晶中のフッ素含有量を調べるために他の鉱物を分離後、フッ素分析を行なった。温石綿の場合、割合に温石綿の生成量が多い P-1, P-2 試料を用いた。他の調合試料の場合は合成温石綿結晶のみを分離することはかなり困難であった。滑石の場合はどの試料を用いても比較的容易に分離し得たが、温石綿との比較のために P-1, P-2 試料に限ってのみ分離、フッ素分

図1 P-1 ($x=1.5$) 調合試料の安定領域

C: chrysotile, S: sellaite, Cn: chondrodite, N: norbergite, Q: α -quartz, Cr: cristobalite, T: talc, UM: unidentified minerals

図2 P-2 ($x=3.0$) 調合試料の安定領域

図3 P-3 ($x=6.0$) 調合試料の安定領域

析を行なった。

まずおのおのの合成試料をメノウ乳鉢中でトウレ重液と浸漬させたのち、減圧脱気後、遠心分離 (2000~3000 rpm) した。水滑石 (brucite, 比重 2.38~2.40)、クリストバル石 (cristobalite, 2.27) などの低比重鉱物を分離後、重液の比重を 2.75 付近に調

表 2 実 験 結 果

試料番号	温石綿組成 $[Mg_8Si_4O_{10}F_x(OH)_{8-x}]$ (x 値)	温度 ($^{\circ}C$)	圧力 (atm)	時間 (hr)	生成鉱物	試料番号	温石綿組成 $[Mg_8Si_4O_{10}F_x(OH)_{8-x}]$ (x 値)	温度 ($^{\circ}C$)	圧力 (atm)	時間 (hr)	生成鉱物
P-1-3	1.5	280	90	48	C+>>>S+?	P-3-7	6.0	200	500	72	S+>>>B+>>>C(?) +>>>>T(?) + ?
P-1-7	"	350	160	"	C+>>>S+?	P-3-1	"	300	300	24	S+>>T+>>>C+?
P-1-34	"	"	1000	168	C+>>>S+?	P-3-2	"	"	"	"	S+>>T+>>>C(?) + ?
P-1-1	"	400	600	24	C+>>>S+>>>T(?) + ?	P-3-20	"	400	200	168	S+>>T+>>>C(?) + ?
P-1-29	"	"	1000	168	C+>>>S+?	P-3-21	"	450	500	"	S+>>T+>>>C(?) + ?
P-1-30	"	425	200	"	C+>>>S+?	P-3-22	"	"	1000	"	S+>>T+>>>C(?) + ?
P-1-8	"	480	175	48	C+>>>S+?	P-3-23	"	475	200	"	T+>>S+>>>N(?) + ?
P-1-4	"	"	550	"	T+>>Cn+>>>C(?) + ?	P-3-3	"	480	350	24	T+>S+?
P-1-19	"	"	600	24	T+>>Cn+?	P-3-24	"	750	200	168	T+>>Cn+>N +>>>>S(?) + ?
P-1-22	"	500	1000	72	T+>Cn+?	P-3-25	"	800	500	"	T+>>Cn+>N(?) + ?
P-1-13	"	540	200	48	C+>>Cn+>>>T(?) + ?	P-3-26	"	"	1000	"	T+>>Cn+>N(?) + ?
P-1-31	"	600	200	168	T+>>Cn+>>>Q(?) + ?	P-3-27	"	850	200	"	Cri+N+>>>Cn(?) + ?
P-1-5	"	"	910	24	T+>Cn+?	P-3-28	"	"	500	"	Cri+N+?
P-1-6	"	700	550	"	T+>Cn+?	P-3-29	"	"	1000	"	Cri+N+?
P-1-2	"	800	800	"	T+>>Cn+>>>Cri(?) + ?	P-4-1	8.0	300	120	24	S+>>T+>>>C+?
P-1-12	"	810	500	"	T+>>Cn+>>>Cri(?) + ?	P-4-2	"	"	"	"	S+>>T+>>>C+?
P-1-32	"	850	"	168	Cn+Cri+?	P-4-7	"	350	800	"	S+>>T+?
P-1-33	"	875	1000	"	Cn+Cri+?	P-4-4	"	400	"	"	S+>T+>>>Q(?) + ?
P-2-15	3.0	230	80	24	C+S+Q(?) + B+?	P-4-19	"	475	500	168	S+>T+?
P-2-39	"	300	200	168	C+S+?	P-4-20	"	550	200	"	S+>T+>>>Cn(?) + ?
P-2-20	"	330	130	24	C+S+?	P-4-21	"	"	500	"	S+T+>>>Cn(?) + ?
P-2-16	"	"	600	"	C+S+?	P-4-5	"	610	760	24	T+>S+>>>Cri(?) +>>>>Cn(?) + ?
P-2-31	"	350	1000	168	C+S+>>>T(?) + ?	P-4-3	"	800	130	"	T+>S+>>>Cri +>>>>Cn(?) + ?
P-2-40	"	400	200	"	C+S+?	P-4-26	"	"	200	"	T+>S+>>>Cri +>>>>Cn(?) + ?
P-2-7	"	"	300	44	S+>C+>>T+?	P-4-22	"	"	500	168	T+>S+>>>Cri +>>>>Cn(?) + >>>>N(?) + ?
P-2-32	"	"	500	168	S+>C+?	P-4-23	"	"	1000	"	T+>S+>>>Cri +>>>>Cn(?) + >>>>N(?) + ?
P-2-23	"	430	600	24	C+Cn+>T+?	P-4-24	"	850	500	"	Cri+>N+>>>Cn(?) + ?
P-2-4	"	450	120	10	Cn+>>>C(?) + ?	P-4-25	"	"	1000	"	Cri+N+>Cn(?) +>>>>S(?) + ?
P-2-41	"	"	200	168	C+S+?	P-4-27	8.0	900	200	24	Cri+N+>Cn(?) +>>>>S(?) + ?
P-2-13	"	480	50	24	C+S+?	P-6-4	12.0	270	120	24	S+>Q(?) + >>>T+?
P-2-33	"	500	200	168	Cn+T+>>Q(?) + ?	P-6-6	"	340	80	"	S+>>>Q(?) + ?
P-2-9	"	"	550	24	T+>>Cn+>>N(?) + ?	P-6-25	"	400	1000	168	Cri+>S+>>>T+?
P-2-44	"	550	200	168	T+>>Cn+>>Q(?) + ?	P-6-26	"	500	200	"	Cri+>S+>>>T+?
P-2-34	"	"	1000	"	T+>>Cn+>>N(?) +>>>>Q(?) + ?	P-6-27	"	575	500	"	Cri+>S+>>>T+?
P-2-45	3.0	600	1000	168	T+>>Cn(?) + >>>N(?) +>>>>S(?) + ?	P-6-8	"	600	800	24	S+>>Cri+>>>T(?) +>>>>Cn(?) + ?
P-2-22	"	650	200	24	T+>Cn+>>N(?) + ?	P-6-28	"	800	1000	168	S+>>Cri+?
P-2-18	"	"	800	"	Cn+>T+?	P-6-29	"	900	200	"	S+>>Cri+?
P-2-46	"	700	1000	168	T+>>Cn+>>N(?) +>>>>Q(?) + ?	P-6-30	"	"	500	"	S+>>Cri+?
P-2-6	"	800	150	48	Cn+>Cri+>>T+?						
P-2-35	"	825	1000	168	Cn+>Cri+>>T+?						
P-2-36	"	850	200	"	Cn+>N(?) + Cri+?						
P-2-11	"	900	380	24	Cn+>Cri+?						
P-2-37	"	"	500	168	Cn+>Cri+?						
P-2-38	"	"	1000	"	Cn+Cri+?						

C: chrysotile, S: sellaite, T: talc, Cn: chondrodite, N: norbergite, Q: α -quartz, Cri: cristofalite, B: brucite, ? : 未知鉱物の存在を示す。 図 4 P-4 ($x=8.0$) 調合試料の安定領域 図 5 P-6 ($x=12.0$) 調合試料の安定領域

整して滑石 (talc, 2.7~2.8), コンドロ石 (chondrodite, 3.1~3.2), ノルベルグ石 (norbergite, 3.1~3.2), セラ石 (sellaite, 2.97~3.15) などの高比重鉱物を分離して温石綿結晶をえた。特

に滑石の比重が温石綿のそれと接近していたので、遠心分離と電子顕微鏡観察の操作を繰返し行なった。滑石結晶は六方形の葉片状結晶であるために容易に繊維状温石綿結晶と区別し得た。同様

な操作法を用いて、合成滑石結晶の分離を行なった。各合成試料は最初に約 5~10 g 位分離に使用したが、純粋な温石綿、滑石結晶がえられた量はおのおの約 0.05~0.3 g 程度であった。これらの結晶はフッ素分析に供した。

フッ素分析には Williard-Winter 蒸留法を利用した。試料のアルカリ融解物より温水抽出した液から、アンモニア性亜鉛溶液でケイ素、マグネシウム、鉄(?)などを除去した液を用い、pH=3.0 に調整しながら硝酸トリウム標準液で滴定定量した。その

表 3 合成温石綿と滑石結晶中のフッ素含有量

試料番号	温石綿組成 [Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ · F _x (OH) _{8-x}] (x 値)	温度 (°C)	圧力 (atm)	時間 (hr)	フッ素含有量	
					温石綿組成 [Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ · F _x (OH) _{8-x}] (x 値)±0.03	滑石組成 [Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ · F _y (OH) _{2-y}] (y 値)±0.03
P-1-7	1.5	350	160	48	0.69	
P-1-30	"	425	200	168	0.83	
P-1-16	"	500	200	48	0.98	
P-1-13	"	540	200	"	1.13	
P-1-34	1.5	350	1000	168	0.43	
P-1-29	"	400	"	"	0.51	
P-1-10	"	450	"	72	0.55	
P-1-14	1.5	560	200	48		0.60
P-1-31	"	600	"	168		0.58
P-1-17	"	640	"	48		0.74
P-1-9	"	700	"	24		0.80
P-1-28	"	800	"	"		0.83
P-1-21	1.5	500	1000	72	0.45	
P-1-22	"	"	"	"	0.38	
P-1-11	"	550	"	"	0.45	
P-1-26	"	600	"	24	0.50	
P-1-27	"	800	"	"	0.60	
P-2-39	3.0	300	200	168	1.65	
P-2-40	"	400	"	"	1.74	
P-2-41	"	450	"	"	1.82	
P-2-31	3.0	300	1000	168	1.45	
P-2-17	"	400	"	24	1.52	
P-2-19	"	450	"	"	1.52	
P-2-21	"	480	"	"	1.60	
P-2-33	3.0	500	200	168		0.80
P-2-44	"	550	"	"		0.85
P-2-22	"	650	"	24		0.95
P-2-34	3.0	550	1000	168		0.72
P-2-45	"	600	"	"		0.80
P-2-5	"	"	"	45		0.75
P-2-46	"	700	"	168		0.76

図 6 合成温石綿および滑石結晶中のフッ素含有量

結果を表 3 と図 6 に示す。

5 考 察

MgF₂-MgO-SiO₂ 系状態図⁴⁾によれば、温石綿組成 [Mg₃Si₄O₁₀·F_x(OH)_{8-x}] 試料中、x=3.0 以下ではコンドロ石が生成する領域内にあり、x=6.0, 8.0 ではノルベルグ石が生成する領域内に存在する。ただし H₂O 成分は省略した。このように生成鉱物の違いのために図 1~5 を直接に比較検討することは困難である。直接に比較しようるのは図 1 と図 2, 図 3 と図 4 の組合せのみである。

図 1 と図 2 を比較検討すると、温石綿は約 500°C 以下では安定であった。図 3~5 から明らかなように、温石綿組成調合物中のフッ素含有量が増加するに従ってセラ石が生成しやすい傾向から考えると、図 1 中、500°C 以下の領域内で温石綿の回折強度がセラ石のそれより強いことはうなづける。図 1 では割合に同定困難であったが、図 2 から明らかなように、500°C 以下ではコンドロ石と滑石が生成し、他に温石綿が僅かに生成していたことから考えて、図 1 中、500°C 以下の領域では量的には少ないが、同様の鉱物が生成しているものと推定される。換言すれば、図 1 と図 2 での 500°C 以下の領域では温石綿、セラ石、コンドロ石、滑石、α-石英などが生成するようである。あるいは図 1, 図 2 において 500°C 付近に滑石、コンドロ石、温石綿、別の他の鉱物の生成領域が存在するかも知れない。図 1 中、約 500~800°C までは滑石、コンドロ石、α-石英 (あるいはクリストバル石)、他の別な鉱物の生成領域である。これは図 2 の同温度内での生成物と一致する。図 2 での調合試料はノルベルグ石の生成領域に割合に近い組成であるために、判定が困難であるが、一部分ノルベルグ石が生成しているようであった。約 800°C 以上は図 1 と図 2 ともコンドロ石とクリストバル石が主生成鉱物である領域である。図 2 ではこの領域も同様に一部分ノルベルグ石が生成しているようであるが、確かなことは言い難い。

図 3 と図 4 においては、約 500°C 以下ではセラ石が主生成鉱物であり、その他に滑石、温石綿がわずかに生成していた。約 500~800°C までは両図とも滑石、セラ石、ノルベルグ石 (あるいはコンドロ石)、α-石英 (あるいはクリストバル石) が生成しているようである。低温になるに従って滑石、セラ石の回折線が強くなり、高温側はα-クリストバル石、ノルベルグ石 (あるいはコンドロ石) が強くなる傾向があった。約 800°C 以上では、クリストバル石とノルベルグ石が主生成鉱物となり、他に弱い回折線を示すコンドロ石、セラ石が生成しているようであるが、確かなことは言い難い。

P-3 (x=6.0) 試料 (図 3) はコンドロ石生成領域に割合に近く、また P-4 (x=8.0) 試料 (図 4) ではノルベルグ石の生成領域内である。上述のように MgF₂-MgO-SiO₂ 系状態図の詳細が明らかでないために周到な論議はできないが、P-3, P-4 調合試料ではコンドロ石よりもノルベルグ石の回折線の方が強いようであった。約 800°C 以上では図 3, 図 4 ともセラ石の存在の確認が困難となり、確かなことは言い難い。

図 5 においては、約 250~800°C まで生成鉱物は余り変化せず、セラ石、α-石英 (あるいはクリストバル石) が主生成鉱物であった。ごく少量ではあるが、滑石の存在が認められた。特に約 500

4) T. Fujii, W. Eitel, Radex-Rundschau, 1957, No. 1, p. 466.

°C 付近では滑石の回折強度はやや強くなるが、約 800°C 付近では消失するようであった。このことは Bowen, Tuttle らの報告した滑石の安定領域とはほぼ一致するものである。セラ石とクリストバル石の生成領域は約 1000°C まで拡大されるようであった。

合成温石綿結晶中のフッ素分析を行なった結果、調合試料中のフッ素含有量が多いほど、温石綿結晶中のフッ素含有量は多く、P-1 ($x=1.5$) 試料と P-2 ($x=3.0$) 試料とを比較すれば、後者には前者の約 2.5 倍のフッ素が結晶中に含有されていた。

処理圧力の影響も認められ、200 atm 処理よりも 1000 atm 処理した方が、合成温石綿結晶中のフッ素含有量が少なかった。温石綿結晶中へのフッ素導入はむしろ低压処理で優先的に行なわれているようであった。

一方、処理温度の影響については処理温度の上昇とともにフッ素含有量が上昇する傾向を示した。P-3 ($x=6.0$) 試料～P-6 ($x=12.0$) 試料(?)を用いて生成したごく僅かの温石綿結晶の単離、フッ素分析を行っていないので、P-1, P-2 両試料のみで論ずるわけにもいかないが、P-1, P-2 両試料の場合は合成温石綿 1 構造単位あたりフッ素含有量が 2 mol 以下であった。

同様に滑石結晶中のフッ素含有量を調べた結果、P-1, P-2 両調合試料を用いた場合、滑石結晶の構造 1 単位あたり 1 mol 以下であった。合成温石綿の場合と同様に、P-1, P-2 両試料を比較した場合、温石綿組成調合物中のフッ素含有量が増加するほど合成滑石結晶中のフッ素含有量が増加する傾向を示した。しかしその増加割合は合成温石綿結晶の場合と異なり、同一条件下で処理した場合、P-2 調合試料を用いて生成した滑石結晶の方が、約 1.5 倍程度フッ素を多く含有していた。

処理温度、処理圧力の効果が同様に認められ、処理温度の上昇とともに滑石結晶中のフッ素含有量が増加した。一方、処理圧力に関しては、P-1, P-2 調合試料を通じて 200 atm 処理した時の方が、1000 atm 処理の場合よりも滑石結晶中のフッ素含有量が増加していた。このことは F^- イオンが OH^- イオンよりも高圧下では結晶中に入らないというフッ素イオンの挙動を示し、高温高圧下での F^- イオン、 OH^- イオンの分極、すなわち回転モー

メントの違いによるものであろう。

同一合成試料中の温石綿、滑石結晶をおのおの単離し、フッ素分析を行なったわけではないので詳細なことは論じえないが、図 6 から明らかなように、例えば、P-1 ($x=1.5$) 調合試料の場合、200 atm, 500°C 処理の場合、温石綿結晶中には 1 構造単位あたり約 1 mol (12.5%)、滑石結晶中では 1 構造単位あたり約 0.5 mol (25.0%) のフッ素が含有されているものと推定される。ただし括弧内は全水酸基に対する置換したフッ素のモル%を示す。

Valkenburg⁵⁾ はフッ素-滑石 $[\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})\text{F}_4]$ を 400～800°C, 約 1100～1400 atm, 1～120 時間の条件下で合成を試みたが、 MgF_2 を出発原料に用いた場合はフッ素-滑石はえられなかった。同様にフッ素-温石綿もえがたいことを報告している。このようにフッ素-滑石もフッ素-温石綿と同様に合成し難いようである。

温石綿結晶の場合、1 構造単位あたり 8 個の水酸基を持っているが、その中で 6 個はブルサイト層に、残りの 2 個はケイ酸四面体の間に存在する。同様に滑石結晶の場合は 1 構造単位あたり 2 個の水酸基がケイ酸層の間に存在する。このように同じ水酸基でも結晶構造中の占める位置によって 2 種類に分類される。温石綿の場合はすでに述べたように²⁾、ブルサイト層に存在する水酸基よりもケイ酸層の間に存在する水酸基の方が、フッ素イオンと置換しやすいように思われる。滑石結晶中の水酸基もケイ酸層の間に存在するからフッ素イオンと置換されやすい傾向があると思われるが、まだフッ素-滑石は合成されていないようである。フッ素-滑石が生成しなかったのは、調合試料中のフッ素が伴生鉱物中のフッ化物であるコンドロ石(あるいはノルベルグ石)、セラ石などに大部分取られ、残りのフッ素が滑石結晶中に導入されたとしても 1 構造単位あたり 2 mol 中、せいぜい 1 mol 程度しか入らないためなのか、すなわち F^- イオンと OH^- イオンの平衡関係なのか、あるいは滑石が結晶構造的に水酸基がフッ素イオンと置換しえないためなのか今のところ明らかではない。

5) A. van Valkenburg, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, 55, 215 (1955).