

氏名	影山 達也
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3867号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 システム科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	水熱合成による鉄バスタム石の化学組成と安定性に関する研究
論文審査委員	教授 加瀬 克雄 教授 柴田 次夫 教授 千葉 仁

### 学位論文内容の要旨

鉄バスタム石組成 ( $\text{Ca}_5\text{FeSi}_6\text{O}_{18}$ ) に相当する準輝石は, Bowen *et al.* (1933), Rutstein (1971) による合成実験の結果から, 800 °C以上で安定な高温鉱物であると考えられてきた。しかし Shimazaki and Yamanaka (1973)等は, 鉄バスタム石は, しばしば鉱床スカルンに産出するので, スカルン形成条件 (約 300~600 °C) で安定であるに違いないと考えた。しかしながら, 鉱床スカルンが形成される温度範囲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, この鉱物の安定性に関する知識は極めて乏しい。本論文では, 350~850°Cにおける水熱合成実験により, 鉄バスタム石の安定性と化学組成について検討を行った。

$\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{SiO}_2$  を使用した 850°C~350°Cの水熱合成実験では, 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原子比  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ca})$  が 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。480°Cの水熱合成では加熱7日間ではヘデン輝石と未反応の  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  が認められ, 加熱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 成分が不足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, 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ことを示唆している。

ヘデン輝石が先行して生成されることを妨げることが可能であれば, 鉄バスタム石は 480 °C以下においても合成可能であると考えられる。そこで,  $\text{Fe}^{2+}$  を準輝石構造に予め取り込むことで,  $\text{Fe}^{2+}$  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1時間で合成した珪灰石と鉄バスタム石の中間組成を有する未完全反応相 (準安定相) を用いて 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。この再加熱水熱合成実験で, ヘデン輝石を欠く, 珪灰石と鉄バスタム石の生成が確認された。また,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 4:1 の比で使用し, 原子比  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ca})$  を 0.1 に調合した出発物質を用いて 350 °C-100 MPa の条件で,  $\text{Ca}_{4.85}\text{Fe}_{1.04}\text{Si}_{6.05}\text{O}_{18}$  (17.7 mol%  $\text{FeSiO}_3$ )組成を有する微細な鉄バスタム石結晶の合成に成功した。

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温度である 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間に不混和領域が存在することを示す。しかし, 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非常に少ないことを説明する可能性がある。

## 論文審査結果の要旨

鉄バスタム石 ( $\text{Ca}_5\text{FeSi}_6\text{O}_{18}$ ) は、鉍床スカルンに産出するので、スカルンが形成される温度条件 (約 300~600 °C) で安定領域を有すると考えられるが、現在迄このような低温条件で合成に成功した実験的研究はなく、鉄バスタム石の低温での安定性に関する知識は極めて乏しい。本論文は、350~850°Cにおける水熱合成実験により、鉄バスタム石の安定性と化学組成について検討を行ったものである。その結果、学位申請者は、鉄バスタム石は約 500°C以下の温度ではその安定性とは別に、速度論的要因により合成し難い鉍物であることを見出し、以下のように合成法を工夫することによって 350°Cにおいてこの鉍物の合成に成功した。

鉄バスタム石相当組成の出発物質を加熱する際に反応容器内でヘデン輝石が先行して生成されることを防ぐために、 $\text{Fe}^{2+}$ を予め準輝石構造に取り込む目的で、750 °C、加熱 1 時間で珪灰石と鉄バスタム石の中間組成を有する未完全反応相 (準安定相) を合成し、それを 350 °C-100 MPa の条件で 60 日間再加熱し、珪灰石と鉄バスタム石の生成を確認した。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 4:1 の比で混合し、Fe 源として  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を用いて、原子比  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ca})$  を 0.1 に調合した出発物質を作成し、350 °C-100 MPa の条件で、 $\text{Ca}_{4.85}\text{Fe}_{1.04}\text{Si}_{6.05}\text{O}_{18}$  (17.7 mol%  $\text{FeSiO}_3$ )組成を有する微細な鉄バスタム石結晶の生成を確認した。また、鉄バスタム石の固溶体領域は温度の上昇により  $\text{FeSiO}_3$  成分に富む方向に拡大することを明らかにした。

以上のように、本論文は、鉄バスタム石は、一般に考えられている鉍床スカルン生成温度範囲である 350 °Cにおいても安定で、鉄に富む珪灰石とは独立した鉍物であることを明瞭に示し、鉍床スカルンの理解に重要な貢献をするものであり、博士 (理学) の学位授与に値するものと判断される。