

シベリア石とパラシベリア石の安定温度圧力条件

The temperature and pressure conditions of synthetic Sibirskite and Parasibirskite

狩野正裕・山川純次 (Masahiro KANO, Junji YAMAKAWA)*

Sibirskite (CaHBO_3) and parasibirskite are in the relation of polymorphism, these are regarded as the alteration products of takedaite ($\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$), occurs at Fuka mine, Okayama Prefecture. The synthesis of parasibirskite was reported by the Schäfer (1968a, b) etc. and the synthesis of sibirskite was reported by the Sun *et al.* (2011). To determine the formation condition of sibirskite and parasibirskite in the natural, they were synthesized from the natural takedaite ($\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$). As a result, both of sibirskite and parasibirskite were formed by the duration time of 7 days with 1000 kg/cm^2 and $300 \text{ }^\circ\text{C}$, on the other hand, only sibirskite was formed by the duration time of 14 days with the same condition.

In addition, the mixtures of sibirskite and parasibirskite were examined under the various temperatures and pressures of hydrothermal conditions. As a result, the upper limit of the stable temperature and pressure conditions of sibirskite was estimated between $350 \text{ }^\circ\text{C}$ and $400 \text{ }^\circ\text{C}$ at 1500 kg/cm^2 , and between $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and $450 \text{ }^\circ\text{C}$ at 500 kg/cm^2 . In the higher temperature than the condition, sibirskite were changed into shimazakiite ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$).

Keywords: Sibirskite, Parasibirskite, Shimazakiite, Fuka, Hydrothermal synthesis

I. 序論

シベリア石とパラシベリア石は、岡山県の布賀鉱山で産出する含水ホウ酸塩鉱物である。パラシベリア石の合成は古くから知られているが、シベリア石の合成は2011年に報告された。本研究ではこれらを合成して、その安定温度圧力条件を検討することを目的とした。

・布賀鉱山

岡山県高梁市備中町布賀鉱山には高温型のゲーレン石-スパー石スカルンが存在し、世界的に珍しい鉱物が数多く産出している。布賀鉱山周辺の地質図を図1に示す。

このスカルン形成の後期、および形成後にホウ素を含む熱水が貫入したことにより、ホウ酸塩鉱物が形成されたと考えられている。初生鉱物は、無水の武田石 ($\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$)と考えられており(Kusachi *et al.*, 1995), その後、様々な含水ホウ酸塩鉱物が生成したと考えられている(草地他, 1999)。布賀鉱山で産出する主なホウ酸塩鉱物の組成をプロットしたものを図2に示す。



図1. 布賀鉱山周辺の地質図
(20万分の1地質図幅集 version3.0, 2007)

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

* Graduate School of Science and Technology, Okayama University, Okayama 700-8530, Japan

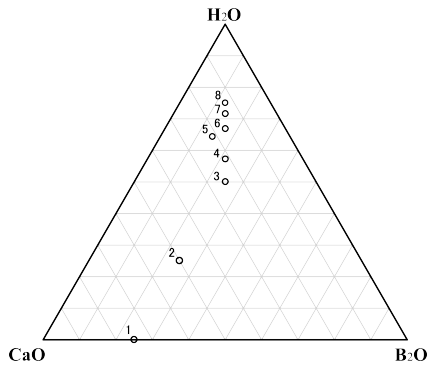


図 2. 布賀鉱山で産出する主なホウ酸塩鉱物の組成

1. 武田石 2. シベリア石・パラシベリア石 3. ウラルボライト 4. ニホントフ石 5. オルシャンスキー石 6. フロロフ石 7. 五水灰硼石 8. 六水灰硼石

・シベリア石とパラシベリア石

シベリア石は含水ホウ酸塩鉱物 CaHBO_3 であり、ロシアに二箇所の産地を持ち布賀は第三の産地である。肉眼ではガラス光沢を持ち、白色であり、薄片では無色である。布賀においては角柱の結晶の集合体として産出し、武田石、パラシベリア石、フロロフ石、方解石などと共生している。結晶系は単斜晶系で、空間群は $P2_1/a$ である。格子定数は、 $a=8.643(6)\text{\AA}$ 、 $b=9.523(3)\text{\AA}$ 、 $\beta=119.23(3)^\circ$ である (Kusachi *et al.*, 1997)。

パラシベリア石はシベリア石の多形であり、布賀で発見された新鉱物である。肉眼では弱い真珠光沢を持ち、白色で、薄片では無色である。布賀においては板状結晶の集合体として産出し、武田石、シベリア石、フロロフ石、方解石などと共生している。結晶系は単斜晶系で、空間群は $P2_1/m$ である。格子定数は、 $a=6.722(4)\text{\AA}$ 、 $b=5.437(2)\text{\AA}$ 、 $c=3.555(2)\text{\AA}$ 、 $\beta=93.00(5)^\circ$ である (Kusachi *et al.*, 1998)。表 1 にこれらの鉱物のデータを列挙する。また図 3 に鏡下での各鉱物を示す。

表 1. シベリア石とパラシベリア石のデータ (Kusachi *et al.*, 1997, Kusachi *et al.*, 1998)

鉱物名	シベリア石(Sibirskite)	パラシベリア石(Parasibirskite)
空間群	$P2_1/a$	$P2_1/m$
格子定数	$a=8.643(6)\text{\AA}$ $b=9.523(3)\text{\AA}$ $\beta=119.23(3)^\circ$	$a=6.722(4)\text{\AA}$ $b=5.437(2)\text{\AA}$ $\beta=93.00(5)^\circ$
色と光沢	白色 ガラス光沢	白色 真珠光沢
布賀鉱山での産出形態	長さ0.1mm、幅0.2mmほどの角柱の結晶の集合体として産出	40×30×2μmほどの大きさの板状結晶の集合体として産出
布賀鉱山での共生鉱物	武田石 パラシベリア石 フロロフ石 方解石	武田石 シベリア石 フロロフ石 方解石
産地	ロシアに二箇所の産地があり、布賀鉱山は第三の産地である。	布賀鉱山で発見された新鉱物。

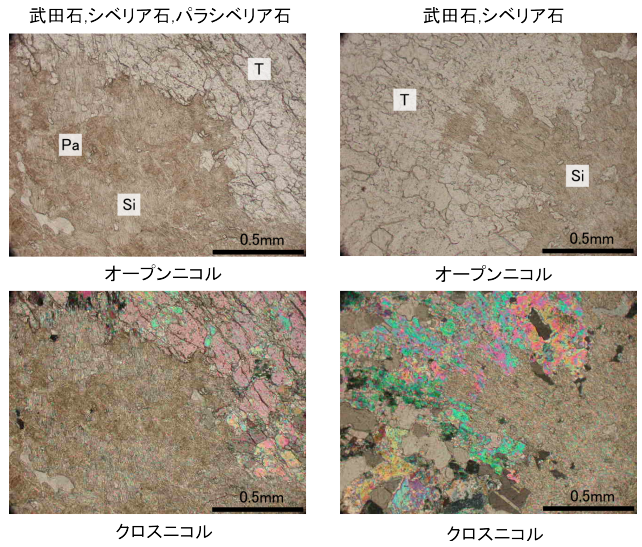


図 3. 布賀鉱山で産出した、武田石、シベリア石、パラシベリア石の偏光顕微鏡写真

パラシベリア石の合成は、Schäfer (1968a)などで報告され、シベリア石の合成は Sun *et al.*, (2011)で報告されている。図 4 に、American Mineralogist Crystal Structure Database に掲載されている Sun *et al.*, (2011)で合成されたシベリア石とパラシベリア石の XRD パターンをシミュレートしたものを示す。

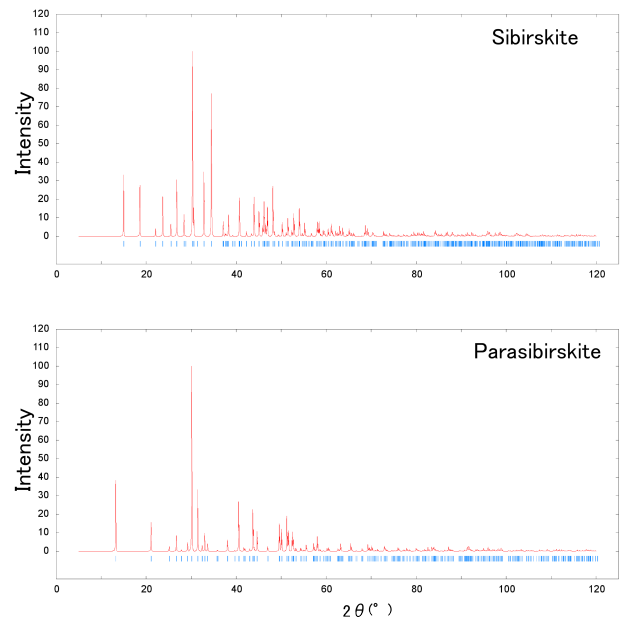


図 4. Sun *et al.* (2011)のシベリア石とパラシベリア石の CIF ファイルから RETAN-FP を使ってシミュレーションした、合成シベリア石と合成パラシベリア石の XRD パターン。

II. 実験方法と実験機材

-実験方法-

・武田石を出発物質とした合成方法

布賀では武田石の熱水変質作用によって、シベリア石とパラシベリア石が生成したと考えられている(草地他, 1999)。そこで本研究では、天然の武田石にホウ酸と水を加え、その比率(wt%), 温度, 圧力, 合成期間を変えて水熱合成を行い、シベリア石とパラシベリア石が生成されるかを検討した。このときの反応式は、



である。

・シベリア石及びパラシベリア石の安定温度圧力条件の検討

シベリア石とパラシベリア石の安定温度圧力条件を調べるために、両鉱物の粉末混合試料を出発物質として、温度と圧力を変えて7日間と14日間水熱合成を行い、合成後の生成物を検討した。

-実験機材-

各合成実験ではTest-tube型の水熱合成装置を使用し、出発物質は直径約2.5mmの銀管に封入して水熱合成を行った。生成物は、RIGAKU Gigerflex 粉末X線回折装置を使用し、30kV, 15mA で、グラファイトのモノクロメーターによって単色化されたCuK α 線を用いて、スキャンスピード1°/minで2 θ =4-60°を走査することでXRDパターンを測定し、ICDD発行のMineral Powder Diffraction File Date Bookに掲載されているデータ及び先行研究に基づいて相同定を行った。

III. 結果

・武田石を出発物質とした合成の結果

合成温度を350°Cと400°Cに設定した合成実験の生成物からは、組成, 圧力, 合成期間に関係なく無水ホウ酸塩鉱物であるカルシボライト(CaB₂O₄)が同定されたが、XRDパターンのピークが低く相同定ができないものもあった。合成温度を300°C, 出発物質におけるホウ素の

割合を30wt%と40wt%, H₂Oの割合を12.5wt%と25wt%に設定し、7日間合成した場合、シベリア石, パラシベリア石そして含水ホウ酸塩鉱物であるプライサイト(Ca₄B₁₀O₁₀·H₂O)が合成され、合成期間を14日間に変更した場合、シベリア石のみが合成された。合成結果を表2に、代表的な合成結果のXRDパターンを比較したものを図5に示す。図5では、それぞれの鉱物の代表的なピークのみにマークしており、また比較のため強度のスケールを合わせている。

表2. 武田石にホウ酸と水を加えた試料の、水熱合成後の生成物

実験番号	ホウ酸(wt%)	水の量(wt%)	気圧(kg/cm ²)	期間(日)	温度(°C)	生成物(ピークが高い順)
T-1	10	12.5	1000	7	400	(変化なし)
T-2	20	12.5	1000	7	400	カルシボライト
T-3	30	12.5	1000	7	400	カルシボライト
T-4	40	12.5	1000	7	400	カルシボライト
T-5	30	12.5	1000	7	300	シベリア石, パラシベリア石
T-6	40	12.5	1000	7	300	シベリア石, パラシベリア石, プライサイト
T-7	30	25	1000	7	300	シベリア石, プライサイト, パラシベリア石
T-8	40	25	1000	7	300	シベリア石, プライサイト, パラシベリア石
T-9	30	25	1000	14	300	シベリア石
T-10	40	25	1000	14	300	シベリア石
T-11	30	25	1000	14	400	カルシボライト
T-12	40	25	1000	14	400	カルシボライト
T-13	30	25	1000	7	350	カルシボライト* ¹
T-14	40	25	1000	7	350	カルシボライト* ¹
T-13-2	30	25	1000	14	350	カルシボライト* ¹
T-14-2	40	25	1000	14	350	カルシボライト* ¹
T-16	30	25	500	14	300	シベリア石* ¹
T-17	40	25	500	14	300	* ²
T-18	30	25	1500	14	350	* ²
T-19	40	25	1500	14	350	* ²

*¹. 同定はできたが、ほとんどのXRDピークの強度が100cps以下であった。

*². XRDパターンのピークが低いため相同定ができなかった。

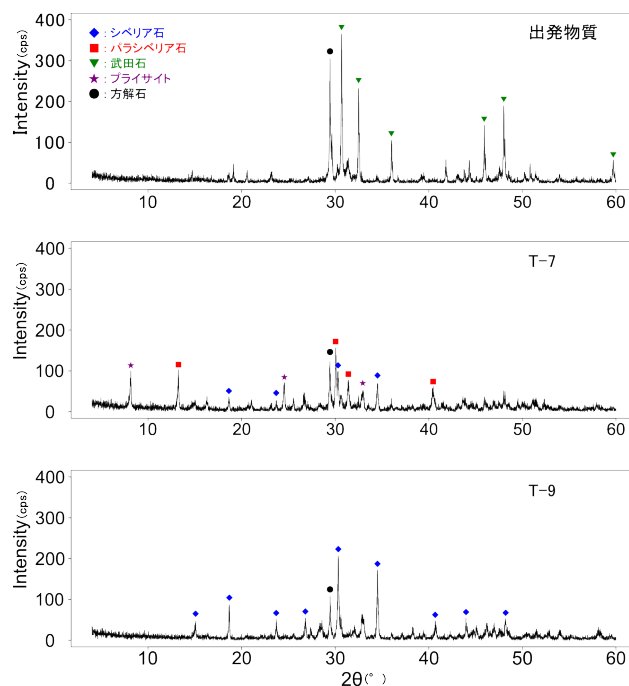


図5. 出発物質, 実験番号 T-7, T-9 の合成試料の XRD パターン

・シベリア石・パラシベリア石の安定温度圧力条件の推定結果

14日間の合成期間では、250°C以上の大部分の合成条件でパラシベリア石のXRDピークが消失し、出発物質のすべてがシベリア石に変わったと考えられた。また、合成圧力が1500kg/cm²においては、400°Cおよび450°Cではシベリア石とパラシベリア石のピークが共に消失し、出発物質は島崎石(Ca₂B₂O₅)に変化したと考えられた。また合成温度が200°Cでは、出発物質におけるシベリア石とパラシベリア石のピークに有意な変化は見られなかった。図6に水熱合成後の生成物と、そこから推定されるシベリア石とパラシベリア石の安定温度圧力条件を示した。

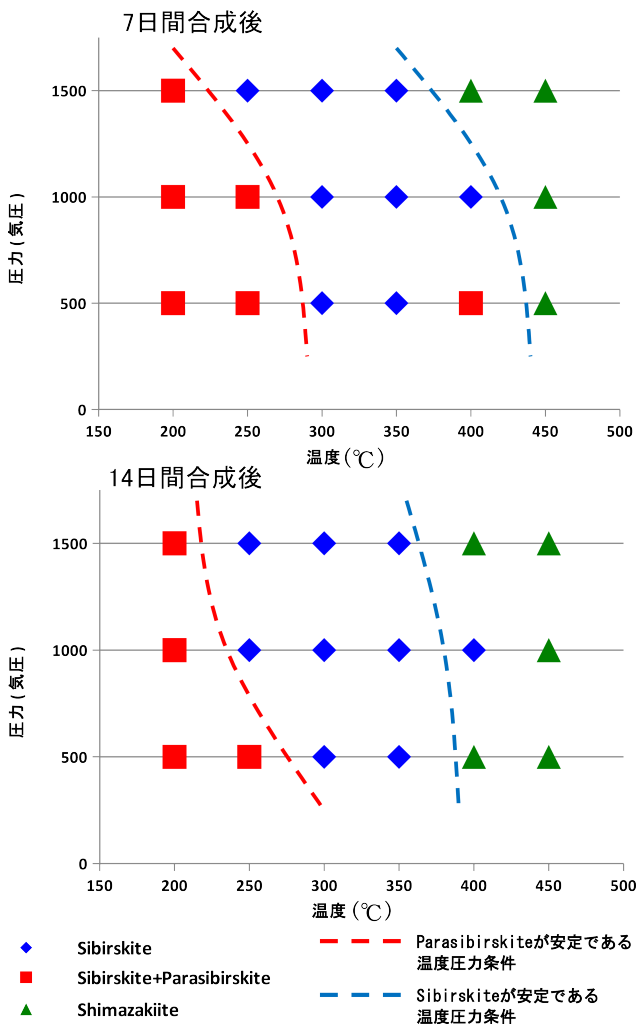


図6. 合成後の生成物と、予想されるシベリア石とパラシベリア石の安定温度圧力条件

IV. 考察

本研究で合成を行った温度圧力条件ではシベリア石が安定であると考えられ、パラシベリア石は合成の初期に生じるものの、不安定であると考えられた。

シベリア石が安定である温度と圧力は、合成期間が7日間の場合、400°Cから450°Cの間に、合成期間が14日間の場合、350°Cから400°Cの間にあると推定された。これ以上の合成温度では、シベリア石は島崎石へ変化すると考えられた。パラシベリア石が安定であると考えられる合成温度の上限はおよそ200°C~250°C付近であると推定された。

今回の研究では、パラシベリア石がシベリア石へ変化する過程が可逆変化であるかどうかは明らかにできなかった。今後はシベリア石を出発物質とし、パラシベリア石の安定温度圧力条件を検討する実験を行い、両鉱物の相平衡図の作成を行いたい。さらに高温で出現した島崎石とシベリア石の関係も検討して行きたい。

引用文献

20万分の1地質図幅集(画像) version3.0 (2007)

産業技術総合研究所 地質調査センター

草地 功, 小林 祥一, 逸見 千代子, 武智 泰史(1999)

CaO- B₂O₃- H₂O 系ホウ酸塩: 特に岡山県備中町布賀産の例について

鉱物学雑誌, **28**, 2, 41-46

Izumi, F., Momma, K.. (2007)

Three-dimensional visualization in powder diffraction
Solid State Phenom., **130**, 15-20 (2007).

Kusachi, I., Henmi, C., Kobayashi, S. (1995)

Takwdite, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan.

Mineralogical Magazine, **59**, 549-552

Kusachi, I., Henmi, C., Kobayashi, S. (1997)

Sibirskite from Fuka, Okayama Prefecture, Japan.

Mineral. J., **19**, 109-14

Kusachi, I., Takechi, Y., Henmi, C. and Kobayashi, S. (1998)

Parasisbirskite, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan.

Mineral Mag., **62**, 521-25

Kusachi, I., Kobayashi, S., Takechi, Y., Nakamura, Y., Nagase, T., Yokoyama, K., Miyawaki, R., Shigeoka, M., Matsubara, S. (2011)

Shimazakiite, $\text{Ca}_2\text{B}_{2-x}\text{O}_5-x(\text{OH})_{2x}$ ($x=0-0.06$), a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan.

2011 Joint Annual meeting of Japan Association of Mineralogical Sciences and The Geological Society of Japan (Section C) Abstracts, 145

Schäfer, U. L. (1968a)

Synthese und röntgenographische untersuchung der borate

$3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Neues Jahrb. Mineral., 75-80

Schäfer, U. L. (1986b)

Untersuchungen im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Neues Jahrd. Mineral. Mh., 433-40

Sun, W., Huang, Y., Li, Z., Pam, Y., Mi, J. (2011)

Hydrothermal synthesis and single-crystal X-ray structure refinement of three borates: Sibirskite, Parasibirskite and Priceite.

The Canadian Mineralogist., **49**, 823-34