

神奈川県西丹沢ザレの沢産プロンビエル石

松 原 聰

はじめに

西丹沢の白石沢、ザレの沢付近に産するスカルン鉱物に関しては、かなり古くから記載がおこなわれている。特にベスプ石に関しては、吉木・渡辺(1932)、神山(1934b)、透輝石に関しては、神山(1934a)の形態的研究がある。また高根(1933)は、ベスプ石についてX線を使用した結晶学的研究をおこなっている。このほか神山(1934c)は、日本で最初のモンチセリ石の産出も報じている。ここでは、以上のような鉱物に伴って産出するプロンビエル石, plombierite, についてその産状, X線粉末実験, 電子顕微鏡による形態の観察結果を報告する。なお、プロンビエル石の日本における確実な産地は今のところ西丹沢のみである。

有益なる御助言、御指導をいただいた国立科学博物館地学研究部の加藤昭博士、電子顕微鏡写真の撮影をしていただいた同研究部の斎藤靖二博士、資料の一部を御恵与下さった無名会の草下英明氏、以上の方々に厚く御礼申し上げる。

プロンビエル石とは

プロンビエル石は、フランス・Plombieresにある古代ローマの水道のレンガや漆喰上に生じた熱水からの沈澱物として発見されたゼラチン状物質に対して命名された鉱物で、空気にさらされると堅く白色不透明となる(DAUBREE, 1858a, b)。また、アイルランドのBallycraigyからも同様なものが発見されている(McCONNELL, 1954)。これらの化学組成はよく類似しており、ほぼ $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ という式で表わされる。現在プロンビエル石は、トベルモリー石群の鉱物の一つとして扱われるのがふつうで、その化学組成は、 $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、あるいは $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と表わされる。含水量の違いは、次に述べるように、この鉱物が層状構造をしていることによるため、層間の水分子がある程度自由に出入しているこ

とを暗示する。トベルモリー石群の鉱物は、斜方晶系に属し、その結晶構造は、一方向に伸びた珪素の四面体の鎖とこれに連結しているカルシウムの八面体の列が特徴

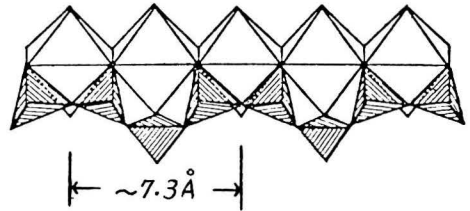


図1：珪素四面体の鎖(斜線部)とカルシウム八面体の列の結びつき (TAYLOR, 1979による)

である(図1)。珪素の四面体は3個を一周期とし、その長さは約7.3Åである。このような周期は珪灰石(CaSiO_3)で最もよく知られており、トベルモリー石群鉱物は基本的にはこれと近縁な構造である。トベルモリー石($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)は、上述した珪素の四面体とカルシウムの八面体の列からなる層が、間に水分子とカルシウムを含んだ層状の構造をもっていることが知られている(MEGAW and KELSEY, 1956)。この層の厚みの周期が約22.6Åであり、11Å付近に強いX線粉末廻折線(d_{002})があらわれるのを特徴としているので、トベルモリー石のことを、11Åトベルモリー石ということがある。プロンビエル石も基本的にはトベルモリー石と同構造であるが、層間により多くの水分子を含むため層の厚みが増すのである。この厚みの周期は約28Åあり、X線粉末廻折線(d_{002})の14Åが特徴となる。従って、プロンビエル石のことを14Åトベルモリー石ということもある。しかし、プロンビエル石を、14Åトベルモリー石に類似の化学組成をもつゼラチン状のほとんど非晶質な鉱物に対してのみ使おうとする意見もある(TAYLOR, 1979)。ところが、このようなゼラチン状物質も空气中に長く放置されれば、水の一部が抜け、固化し、14Åトベルモリー石に(極めて近い結晶構造となるので、プロンビエル石をTAYLOR(1979)の言うような極めて限定した定義で使う必要はないであろう。特にこれから報告するものについては、非晶質でないだけに、この定義の適用は困難である。

産 状

ブロンビエル石は、スカルン鉱物集合体のうち、特にベスブ石、方解石、モンチセリ石（黒褐色で分解が進んでいることが多い）からなる塊の空隙（径2 cm以下）に産する。ブロンビエル石を含む岩塊はザレの沢の方に多いようである。電子顕微鏡の観察およびX線粉末実験に供した資料は、かなり以前にザレの沢と白石沢の出合から約200 m上流のザレの沢右岸から得られたものである。

色は純白で、絹糸光沢ないし真珠光沢を有する。微細な毛状ないし粉末状をなすものと、極めて薄い板状の結晶をなすものがあるが、量的には前者が卓越する。ブロンビエル石は、産状および化学組成、X線粉末実験の結果（後述）からみて、スカルン鉱物生成の最末期に、かなり低温（少なくとも110℃以下）で結晶したものと考えられる。また、この鉱物が現在までその姿をとどめているということは、結晶後に110℃以上の熱を受けなかったことを意味する。

X線粉末廻折実験

表1には、自然状態（無処理）でのブロンビエル石の

表1、ブロンビエル石のX線粉末廻折値（ザレの沢産のものは、対陰極：銅、フィルタ：ニッケル、35Kv15mAの条件下で廻折計により実験した）

h k l	1			2		3	
	d _{calc.}	d _{obs.}	I	d	I	d	I
0 0 2	14.0	14.1	100	14.0	100		
0 0 4	6.98	7.01	8				
2 0 1	5.524	5.535	18	5.53	80	5.48	60b
0 0 6	4.654	4.662	35	4.65	50		
2 0 5	3.967	3.966	5	3.95	10		
3 0 0	3.757	3.757	5	3.74	20		
0 0 8				3.51	10		
2 0 7	3.256	3.257	35	3.25	70		
2 2 0	3.078	3.078	15	3.07	90	3.17	100b
2 2 2	3.006	3.011	18	2.98	80	3.01	
4 0 0	2.818	2.815	30				
0 0 10	2.792	2.794	40	2.81	80	2.81	100
2 0 9	2.718	2.717	35	2.72	70		
4 0 4	2.613	2.611	8	2.63	20		
4 0 6				2.41	10		
0 0 12	2.327	2.327	30	2.32	70		
2 2 10	2.068	2.072	5	2.08	50	2.07	60
0 0 14	1.995	1.994	5	1.99	10		
4 2 7	1.950	1.949	5	1.96	30		
6 0 3				1.84	20		
0 4 0	1.837	1.837	4	1.83	80	1.83	100
6 0 7				1.70	10		
6 2 0				1.67	40	1.67	60
6 0 9				1.61	10		
2 0 17	1.577	1.578	8	1.575	10		
0 0 18	1.551	1.551	10	1.550	20		
4 4 0				1.532	10		
8 0 0				1.405	30	1.403	40

1. Plombierite from Zarenosawa.
2. 14Å Tobermorite from Crestmore(JCPDS 6-5).
3. Plombierite(gel) from Ballycraigy(JCPDS 10-416).

X線粉末廻折値を、アイルランドBallycraigy産のもの（ゼラチン状で結晶度が悪い）とアメリカCrestmore産のもの（結晶度が良く、いわゆる14Åトベルモリー石）と比較して示してある。なお極く少量混入している方解石およびトベルモリー石の廻折線（d=11.3Åのみ）はこの表から省いてある。Crestmore産のものの指数を基にして計算した格子定数は、 $a_0=11.27$, $b_0=7.35$, $c_0=27.92\text{\AA}$ となる。この値は、Crestmore産のものの値($a_0=11.24$, $b_0=7.30$, $c_0=28.0\text{\AA}$)とほぼ一致している。

表2は、約110℃で4時間処理したもののX線粉末廻折値で、合成のトベルモリー石（いわゆる11Åトベルモリー石）と比較して示してある。この実験から、ブロンビエル石の水分子の一部が少くとも110℃前後で失われ、結晶度はやや悪いもののほぼ完全にトベルモリー石相当相に転移したと考えてよい。しかし、 c_0 の値が合成のも

表2、熱処理したブロンビエル石と合成トベルモリー石のX線粉末廻折値（ザレの沢産のもののd=3.04Åの廻折線は混入する方解石の最強廻折線と重なっている）

h k l	1		2	
	d	I	d	I
0 0 2	11.3	80	11.6	100
2 0 0	5.67	4	5.73	5
2 0 1	5.48	25	5.47	15
0 0 6	3.78	6	3.83	15
0 2 1	3.64	8		
2 0 5	3.53	20		
0 2 3	3.31	18	3.35	10
2 2 0	3.08	100	3.04	30
2 2 2	2.98	65	3.005	15
4 0 0	2.82	40	2.794	20b
2 0 7				
4 0 2	2.738	10		
4 0 4	2.526	12	2.454	10b
0 2 7	2.434	10		
2 0 9	2.277	8	2.285	15b
4 0 6	2.264	14		
4 2 3	2.146	16	2.149	5
2 2 8	2.080	10	1.835	8b
0 2 9				
4 2 5	2.001	20	1.835	8b
4 0 8				
0 4 0	1.842	40	1.835	8b
4 2 7				
6 0 3	1.822	6		
0 2 11	1.795	2		
6 0 5	1.738	4		
6 2 0	1.673	20	1.665	5
4 2 9				
6 0 7	1.627	10	1.627	8
2 4 5				

1. Synthetic tobermorite(JCPDS 19-1364).
2. Plombierite from Zarenosawa(Heated at 110℃ in 4 hours).

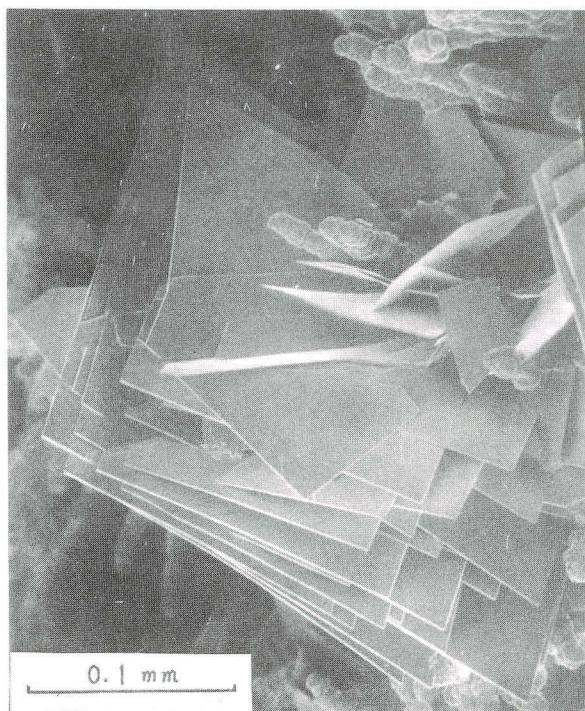


図2：走査型電子顕微鏡で観察したプロンビエル石の結晶集合体

のに比較して、やや大きいので、水分子が理想値より少し余分に含まれている可能性がある。

電子顕微鏡による形態の観察

走査型電子顕微鏡で観察すると、極めて薄い板状の結晶が重平行連晶し、花卉状の集合を呈しているのがわかる(図2)。プロンビエル石あるいは14Å トベルモリー石のいずれにしろ、形態については今まで全く報告はなかった。この産地のものが世界で最初の形態が明らかな結晶である。大きく発達した菱形の面はC(001)と思われる。菱形の一辺の長さは最高で0.2 mm程度である。プロンビエル石に伴なわれている鐘乳石様の物質は、より水を多く含む結晶度の悪い別のカルシウムの含水珪酸塩鉱物ではないかと考えられる。

参考文献

DAUBRÉE, G.A., 1858a Mémoire sur les dépôts minéraux formés par les sources thermales de Plombières, avant et pendant la période actuelle. Première partie. Formation contemporaine des zéolithes. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 46 : 1086-1090.

DAUBREE, G.A. 1858b Sur la relation des sources thermales de Plombières avec les filons métallifères et sur la formation contemporaine des zéolithes. Annales des Mines, ser.5, 13 : 227-256.

神山貞二 1934a 神奈川県蓑沢産輝石に就いて. 地質雑, 41 : 20-24.

神山貞二 1934b 神奈川県蓑沢産ベスブ石に就いて. 地質雑, 41 : 184-188.

神山貞二 1934c 神奈川県蓑沢産モンチチェリ石に就いて. 地質雑, 41 : 194-195.

MCCONNELL, J.D.C. 1954 The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombiite. Min. Mag., 30 : 293-305.

MEGAH, H.D. and KELSEY C.H. 1956 Crystal structure of tobermorite. Nature, 177 : 390-391.

高根勝利, 1933 三保産 Vesuvianite のX線の研究と Vesuvianite の化学式に就きて. 岩鉱, 9 : 24-32.

TAYLOR, H.F.W., 1979 Some observations on calcium silicate hydrates. 鉱物雑, 14 : 157-174

吉木文平・渡辺新六 1932 三保産ベスブ石. 岩鉱, 8 : 28-29.