三重県水晶谷産大江石

Oyelite from Suisho-dani, Ise, Mie Prefecture

皆 川 鉄 雄 (Tetsuo Minakawa)*
稲 葉 幸 郎 (Sachio Inaba)**
野 戸 繁 利 (Shigetoshi Noto)***

Oyelite was found from serpentinite body in Suisho-dani, Ise City, Mie Prefecture, Japan. Oyelite, which occurs as white massive aggregates in rodingitic rock derived from gabbroic pegmatite, is accompanied with hydrogrossular, 11 Å-tobermorite, bultfonteinite, ettringite group mineral, apophyllite and calcite.

The cell dimensions are $a=11.23$ (1) Å, $b=7.24$ (1) Å, $c=20.42$ (1) Å, and $V=1,660$ (2) Å³. The empirical formula (based on O=29) by wet chemical analysis is $\text{Ca}_{10.01} \text{B}_{1.74} \text{Al}_{0.19} \text{Si}_{8.05} \text{O}_{29} 12.25 \text{H}_2\text{O}$, corresponding to the ideal formula $\text{Ca}_{10} \text{B}_2 \text{Si}_8 \text{O}_{29} 12 \text{H}_2\text{O}$. The endothermic peak in DTA appears at 200°C, and the exothermic peak appears at 801°C. The major weight loss by TG is observed in the regions at about 200°C. Oyelite, which heated at 300°C and 1,000°C for 1 hr, changes into 9.3 Å-tobermorite and wollastonite in the X-ray diffraction patterns. The infrared absorption spectrum at 25°C gives strong peaks at 3,500–3,000, 1,440, 965, 857, and 463 cm⁻¹, and after heating at 300°C, the I.R. spectrum indicates absorption peaks at 3,600–3,400, 1,390, 970, and 475 cm⁻¹.

Oyelite was produced from a hydrothermal solution with BF_3 in the later stage of the rodingitization (calcium metasomatism).

I. 結 言

トバモライト族鉱物は、現在7種が知られている。本邦では本研究の産地を含めて13の産地が確認されている (Fig. 1)。産状は塩基性火山岩の晶洞、高温スカルの後退変成帯、および蛇紋岩体に接触あるいは包有されているロジン岩質中など、いずれもカルシウムに富む熱水条件下の生成である。

長らく10 Åトバモライト (Taylor, 1953; Gross, 1977)と呼ばれていたが、草地ら (1980, 1981)によって新鉱物、大江石 (Oyelite)と名付けられた。トバモライトと比較すると、大江石はホウ素を含み、Ca/Si比が1.25である (他のトバモライトは5/6)などの化学的な特徴を持っている。

著者らは、三重県伊勢市水晶谷の蛇紋岩体中にとり込まれた斑れい岩質ベグマタイト中から、種々の含水カルシウム珪酸塩鉱物と共に大江石を見いだした。大江石は第4番目の産地であり、これまでの産状と異に

している点で注目に値する。

本研究をまとめるにあたり、御指導いただいた愛媛大学理学部地球科学教室の桃井斉教授に心から御礼申し上げます。また赤外分光光度計、示差熱天秤の使用の便宜をはかって下さった愛媛大学農学部土壌肥科学教室の吉永長則教授に感謝いたします。

II. 位置・地質概要

水晶谷は三重県伊勢神宮内宮の北に位置する小谷である (Fig. 2)。本地域は三波川帯に属する宮川層群の泥質片岩、珪質片岩と塩基性～超塩基性岩体との接触帯にあたる。

水晶谷において泥質片岩などと接する超塩基性岩体は、片状蛇紋岩、塊状蛇紋岩である。塊状蛇紋岩は黒緑色、致密質であり、アンチゴライト、クリソタイル、磁鉄鉱などから成る。塊状蛇紋岩は、ブロック状 (数10 cm大)の斑れい岩、あるいは斑れい岩質ベグマタイトをゼノリス状にとり込んでいることがある。これ

* 愛媛大学理学部地球科学教室

** 高野谷真珠

*** 愛媛県喜多郡長浜中学校

(昭和60年12月6日受付
昭和61年1月16日受理)

Fig. 1 Localities of tobermorite group minerals in Japan.

1, Shigi-yama (Minakawa *et al.*, 1981); 2, Engyoji (Minakawa and Noto, 1985); 3, Kooge-jima (Minakawa *et al.*, 1981); 4, Fuka (Kusachi *et al.*, 1980); 5, Osayama (Kobayashi *et al.*, 1984); 6, Suisho-dani (this study); 7, Shiraki (Nanpei, 1982); 8, Sugashima (Miyake, 1973); 9, Noaki (Kato and Matsubara, 1983); 10, Tanzawa (Matsubara, 1980); 11, Heguri (Kato *et al.*, 1984); 12, Mineoka (Kobayashi and Shoji, 1985); 13, Esashi (Nanbu and Tanida, 1980).

らのゼノリスは変成一変質作用を受けており、多くの含水カルシウム鉱物の生成を認める。

大江石はこのような斑れい岩質ペグマタイトの斜長石を交代する含水カルシウム珪酸塩鉱物帯から見いだされた。

III. 斑れい岩質ペグマタイトの構成鉱物

大江石が見いだされた斑れい岩質ペグマタイトは、斜長石、角閃石、斜方輝石、含水カルシウム珪酸塩鉱物などからなる最大 30 cm ほどのブロック状団塊である。中心部は致密質で堅いが、外縁部は孔質な部分を含み、中心部と比較して軟らかい。

中心部は原鉱物である斜長石、角閃石、斜方輝石、チタン鉄鉱、また二次鉱物である加水ざくろ石、ぶどう石、くさび石、ベスブ石などから成る。斜長石は集片双晶をなし、汚濁および曹長石化が著しく、また機械

Fig. 2 Locality map of the oyelite specimen. Black part indicates Mikabu ophiolite. G.A.T.L. shows Gokasho-Arashima Tectonic Line.

的雙晶、すべり、湾曲結晶などの変形構造を持っている。このことから、かなりのマイロナイト化作用を受けているものと考えられる。さらに結晶周辺、割れ目に沿って、ぶどう石化が認められる。角閃石は鏡下において淡褐色ないし赤褐色の多色性があり、柱状および繊維状の 2 種が認められる。斜方輝石も柱状と微粒状の 2 種が認められ、周囲、あるいは劈開に沿って加水ざくろ石化していることがある。

一方、ペグマタイトブロックの外縁部は変質著しく、中心部と異なり含水カルシウム鉱物から成る。これらは斜長石を交代して、チョーク状の白色集合塊、不規則な脈状、また孔隙中に微細結晶として生じている。大江石もそのひとつとして見いだされた。他には加水ざくろ石、ゾノトラ石、11 Å トバモライト、パルトフォンティン石、エットリンジャイト族鉱物、魚眼石、方解石などが生じている。以下に主な共生鉱物について記す。

(1) 加水ざくろ石

白色致密質であり、外縁部全体から見いだされる。鏡下ではやや異方性を示す。格子定数は 12.124 (5) Å であり、Kobayashi and Shoji (1983) による $d(420)$ 値と、また a_0 値と生成温度の関係図から推定すると 250°C ~ 300°C が得られる。示差熱天秤による含水量は 7.7% であり、これから $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2.08}(\text{O}_4\text{H}_4)_{0.92}$ の化学組成が推定される。

(2) ゾノトラ石

白色半透明、致密または繊維状集合体を成す。

(3) 11 Å トバモライト

大江石とほぼ同じ外観であるが、やや致密質で堅い。斜長石を交代することが多いが、脈状としても見いだ

される。鏡下においては大江石と同様に不透明である。格子定数は $a=11.253(9) \text{ \AA}$, $b=7.377(9) \text{ \AA}$, $c=22.93(2) \text{ \AA}$ である。300°C, 1,000°C 加熱(1時間)試料におけるX線粉末回折は, 9.3 Å トバモライト, および珪灰石を表わしており, 正常型の Al 含有量の少ないタイプの性質を示す (Mitsuda and Taylor, 1978)。

(4) パルトフォンティン石

$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ なる化学式を有する希産鉱物である。水晶谷においては大江石集合体の周辺の軟弱部に, 本鉱のみ, あるいは少量のエトリンジャイト族鉱物を伴って見いだされた。白色～淡緑色の微細結晶集合体をなし, 鏡下では最大 1 mm 大の輝石に似た柱状結晶である。光学的性質は原産地データ (Parry *et al.*, 1932) と良く一致している。

(5) エトリンジャイト族鉱物

無色透明, 針状または繊維状結晶集合体で, 孔隙中に産する。 $\text{Ca} \cdot \text{Al} \cdot \text{Si}$ 複塩鉱物であり, 1.5% の B_2O_3 を

有する。

IV. 大江石の産状および物理的性質

(1) 産状および肉眼, 鏡下の性質

大江石は含 B, 含 F 鉱物を伴って, ロジン岩質団塊の外縁部だけに生成している。少量の加水ざくろ石と共に, トバモライト族鉱物特有の白色, チョーク状の微細結晶集合体をなしており, 孔質で舌を吸いつける。Fig. 3-A には各種鉱物と共生する大江石の標本写真を示してある。普通の厚さの薄片では不透明であり, 結晶粒を認めがたい。屈折率は約 1.60 である。しかしながら, 他の光学的性質は不明である。比重(cal.) 2.672, モース硬度は 3.0~3.5 である。Fig. 3-B には大江石の破面の走査型電子顕微鏡観察写真を示した。長さ 10 μm 前後の葉片状結晶から成る。

(2) X線の性質

X線粉末回折実験は日本電子製 JDX-8F を使用し, $\text{CuK}\alpha$, Ni フィルター, 30 kV-10 mA, スリット 1-0.2-1 で行った。その結果を Table 1 に示した。また, 300°C, 1,000°C 加熱実験も行った。

水晶谷産大江石は布賀産 (草地ら, 1980) と比較すると, ややブロードな回折を表わすが, 面間隔(d値)は布賀産に良く一致している。精密測定の結果得られた格子定数は, $a=11.23(1) \text{ \AA}$, $b=7.24(1) \text{ \AA}$, $c=20.42(1) \text{ \AA}$, $V=1,660(2) \text{ \AA}^3$ である。これらの値は

Fig. 3 Photographs of ovelite from Suisho-dani. A: Photograph of ovelite. o, ovelite; x, xonotlite; h, hydrogrossular; b, bultfonteinite; e, ettringite group mineral. B: scanning electron micrograph of ovelite.

Table 1 X-ray powder diffraction data of ovelite

d (obs.)	d (calc.)	I/I ₀	hkl
10.29	10.211	90	002
5.92	5.908	4	012
5.63	5.613	4	200
5.12	5.105	3	004
4.92	4.919	20	202
3.78	3.777	20	204
3.41	3.404	15	006
	3.281		311
3.06	3.043	50	220
2.917	2.916	100	222, 206
2.812	2.806	40	400
2.558	2.553	20	008
2.463	2.459	3	404
2.325	2.324	3	208
2.168	2.168	5	422, 232, 406
2.043	2.042	20	00·10, 424
1.869	1.858	10	426
1.813	1.811	15	040

$$\begin{aligned} a &= 11.23(1) \text{ \AA} \\ b &= 7.24(1) \text{ \AA} \\ c &= 20.42(2) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Fig. 4 DTA-TG curves of Suisho-dani oyelite.
h, hydrogrossular.

布賀産の $a=11.25 \text{ \AA}$, $b=7.25 \text{ \AA}$, $c=20.46 \text{ \AA}$ と良く一致している。300°C (1時間) 加熱試料では層間 d_{002} が $10.3 \text{ \AA} \rightarrow 9.3 \text{ \AA}$ に変化し、1,000°C (1時間) 加熱試料では珪灰石に変化する。これらの性質は草地ら(1980)の結果と同様である。

(3) 赤外吸収スペクトル

実験は日立製作所製 295 形赤外分光光度計を使用し KBr 法によって、25°C と 300°C (1時間) 加熱試料について行った。トバモライト族鉱物に関する赤外吸収スペクトルは Cliff *et al.* (1975), Mitsuda and Taylor (1978) らによって報告されている。大江石については草地ら (1980) の報告があり、前者と比較して相違が見られる。

水晶谷産大江石 (25°C) は、 $3,500 \text{ cm}^{-1} \sim 3,000 \text{ cm}^{-1}$ にかけての H_2O によるやや幅広い吸収、 965 cm^{-1} の Si-O band の強い吸収、さらに 857 cm^{-1} , 463 cm^{-1} などの吸収が特徴的である。また $1,440 \text{ cm}^{-1}$ に弱いながら CO_2 による吸収が観察される。水晶谷産大江石は微細結晶集合体であるため、方解石などの混入も考えられる。しかしながら、布賀産のものには 0.4%, Crestomore 産には 1.6% の CO_2 が検出されており (草地ら, 1981), 水晶谷産の CO_2 も構造中のものであろう。300°C に加熱すると、最大吸収値である 965 cm^{-1} が 970 cm^{-1} に変化する。さらに $1,390 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が出現する。以上の結果は草地ら (1980) の布賀産大江石とはほぼ一致している。ただし布賀産データは、 650 cm^{-1} 以下がなく、また $1,440 \text{ cm}^{-1}$ 付近については議論されていない。

(4) 熱分析

トバモライト族鉱物の熱的性質については Miyake (1973), Cliff *et al.* (1975), Mitsuda and Taylor

Table 2 Chemical compositions of oyelite

	1			2	3
	wt%*	wt%**	(O=29) numbers of ions	wt%	wt%
SiO_2	35.76	36.06	8.05	35.3	37.85
B_2O_3	4.44	4.55	1.74	4.8	3.5
Al_2O_3	1.21	0.75	0.19	0.3	0.3
MgO	0.02	0.02	0.00	0.0	0.1
CaO	41.60	41.82	10.01	41.2	43.21
Na_2O	0.01	0.01	0.00	0.1	-
K_2O	0.01	0.01	0.00	0.0	-
H_2O^+	16.53	16.78	25.00	16.7	13.43
H_2O^-				0.7	
CO_2				0.4	1.6
F	0.00	0.00	0.00		
Total	99.58	100.00		99.5	99.99

*sample contaminated by about 2% hydrogrossular

**corrected data

1: Suisho-dani (this study)

2: Fuka, 3: Crestomore (Kusachi *et al.*, 1981)

(1978) などの報告がある。大江石については草地ら (1980) により、1,000°C までの加熱脱水の挙動、ならびに加熱相変化が報告されている。

水晶谷産大江石については、示差熱分析 (DTA)-熱重量分析 (TG) を行った。実験は理学電機製示差熱天秤を使用し、自由空気中で行った。DTA 感度は $\pm 10 \mu\text{V}$, 昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ である。結果を Fig. 4 に示した。DTA 曲線において、大江石は他のトバモライト族鉱物とはほぼ同じパターンであり、減量および $9.3 \text{ \AA}$ トバモライトへの変化を伴う 800°C 付近の発熱反応が認められた。他のピークは加水ざくろ石によるものである。

TG 曲線に関しては、混入している加水ざくろ石の影響のため、大江石の特徴をつかみにくいが、草地ら (1980) の結果と同様に、 200°C 付近の急激な減量が認められる。

V. 大江石の化学的性質

化学分析は湿式法によって行った。またホウ素は磯崎ら (1967), フッ素は Terashima (1974) の方法による。分析試料には加水ざくろ石の混入があり、(X線チェックにより 2%), 加水ざくろ石の化学組成を $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2.08}(\text{O}_4\text{H}_4)_{0.92}$ (TG データによる) として分析値の補正を行った。これらの結果を布賀, Crestomore の分析値と共に Table 2 に示してある。補正值から得られた実験式は、 $\text{O}=29$ として、 $\text{Ca}_{10.01}\text{B}_{1.74}\text{Al}_{0.19}\text{Si}_{8.05}\text{O}_{29} \cdot 12.25\text{H}_2\text{O}$ となり、大江石の理想式 $\text{Ca}_{10}\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=9.5 \sim 12.5$) と良く一致する。

(草地ら, 1980, 1981)。IR 分析から CO_2 の存在が予想される。またタカラナイト, あるいは異常型トバモライトにおいて著しい Al 置換は, 大江石においてはわずかである。

VI. 大江石の生成環境

蛇紋岩体に包有されている斑れい岩質ペグマタイトの原鉱物は, 斜長石, 角閃石, 斜方輝石, チタン鉄鉱などである。これらはマイロナイト化作用, 曹長石, ぶどう石, 加水ざくろ石, ペスブ石化が著しい。

大江石が生成している外縁部は, さらに著しい Ca 交代作用を受けており, 原鉱物はほとんど認められない。この部分の構成鉱物, およびその生成順序は, 加水ざくろ石→ゾノトラ石→11 Å トバモライト→大江石→バルトフォンティン石→エトリンジャイト族鉱物→魚眼石→方解石である。最も早期と考えられる加水ざくろ石の生成温度は, 含水量 (7.7 wt%), 格子定数 (12.124 Å) から 250°C ~ 300°C と推定される。これらの生成は, 蛇紋岩体中における熱水条件下での Ca 交代作用, いわゆるロジン岩化作用によるものである。大江石および共生鉱物である含 B, 含 F 鉱物は, ロジン岩化作用末期に蛇紋岩体の割れ目を上昇した含 BF_3 熱水溶液の影響を強く受けて生成したと考えられる。

引用文献

- Cliff, G., Gard, J.A., Lorimer, G.W. and Taylor, H.F.W. (1975), Tacharanite. *Mineral. Mag.*, **40**, 113-126.
- Fleischer, M. (1983), Glossary of Mineral Species 1983, Mineralogical Record Inc.
- Gross, S. (1977), The mineralogy of the Hatrurim formation. *Israel. Bull. Geol. Surv. Israel*, **70**, 1-80.
- Heller, L. and Taylor, H.F.W. (1956), Crystallographic Data for calcium silicates, H.M.S.O. London.
- 磯崎昭徳, 内海 諭 (1967), 岩石中のホウ素のメチレンブルー-テトラフルオロホウ素酸錯塩による抽出吸光度定量. 日化, **88**, 741-744.
- Kato, A. and Matsubara, S. (1983), Tacharanite from Noaki, Yaizu City, Shizuoka Prefecture, Japan. *Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser. C*, **9**, 85-90.
- Kato, A., Matsubara, S., Tiba, T. and Sakata, Y. (1984), A barium-bearing Tobermorite from Heguri, Chiba Prefecture, Japan. *Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser. C*, **10**, 131-140.
- Kobayashi, S. and Shoji, T. (1983), Infrared analysis of the grossular-hydrogrossular series. *Mineral. J.*, **11**, 331-343.
- 小林祥一, 三宅 寛, 正路徹也 (1984), 岡山県大佐町産 jadeite. 三鉱学会昭和 59 年秋期連合学術講演要旨集, 86.
- 小林祥一, 正路徹也 (1985), 千葉県嶺岡山地に産するローディングイト中のハイドログロッシュラー, 日本鉱物学会 1985 年年会講演要旨集, 73.
- 草地 功, 逸見千代子, 逸見吉之助 (1980), 岡山県備中町布賀産 10 Å トバモライト. 鉱物誌, **14**, 314-322.
- 草地 功, 逸見千代子, 逸見吉之助 (1981), 新鉱物大江石. 日本鉱物学会 1981 年年会講演要旨集, 132.
- Kusachi, I., Henmi, C. and Henmi, K. (1984), An Oyelite-bearing vein at Fuka, the Town of Bitchu, Okayama Prefecture. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **79**, 267-275.
- 松原 聡 (1980), 神奈川県西丹沢の沢産ブロンビエル石, 神奈川自然誌資料, 1 号, 39-41.
- 皆川鉄雄, 野戸繁利, 宮久三千年 (1981), 愛媛県越智郡小大下島及び西宇和郡鳴山口産 Tacharanite. 三鉱学会昭和 56 年秋期連合学術講演会講演要旨集, 178.
- 皆川鉄雄, 野戸繁利 (1985), 高知県円行寺産タカラナイト及び共生鉱物. 日本鉱物学会 1985 年年会講演要旨集, 90.
- 光田 武, 草地 功, 逸見吉之助 (1972), 天然産 11 Å tobermorite と 14 Å tobermorite の共産関係ならびに鉱物学的諸性質について. セメント技術年報, **26**, 64-68.
- Mitsuda, T. (1973), Paragenesis of 11 Å tobermorite and poorly crystalline hydrated magnesium silicate. *Cem. Concr. Res.*, **3**, 71-80.
- Mitsuda, T. and Taylor, H.F.W. (1978), Normal and anomalous tobermorites. *Mineral. Mag.*, **42**, 229-235.
- 光田 武 (1982), $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の熱水反応と出発物質. 岩鉱特別号 (3), 317-329.
- 三宅 寛 (1973), 菅島産 tobermorite-saponite-natrolite 脈. 梅垣嘉治先生退官記念文集, 149-157.
- 南部松夫, 谷田勝俊 (1980), 東北地方から産する鉱物の種類. 日本岩石鉱物鉱床学会 50 周年記念論集, 123-132.
- 南平秀生 (1982), 鳥羽市内地学のガイド, 23-26.
- Parry, J., Williams, A.F. and Wright, F.E. (1932), On bultfonteinite, a new fluorine-bearing hydrous calcium silicate from South Africa. *Mineral. Mag.*, **23**, 145-162.
- Taylor, H.F.W. (1953), Crestomoreite and riversideite. *Mineral. Mag.*, **30**, 155-165.
- Terashima, S. (1974), Spectrophotometric determination of chlorine and fluorine in the standard silicate rocks. *Bull. Geol. Surv.*, **25**, 175-179.