逸見石の鉱物学的性質*

草地 功**

New Data on Mineralogical Properties of Henmilite

Isao KUSACHI**

Abstract: Henmilite was found in a calcite vein cutting gehlenite-spurrite skarns at Fuka, Okayama Prefecture. The mineral occurs as prismatic crystals up to 3 mm long. The occurrence is distinct from the type specimen originally described by Nakai *et al.* (1986); The associated minerals such as tenorite, sillenite, bultfonteinite, cuspidine and thaumasite are different from those by Nakai *et al.* (1986). The present paper reports on some new data on the mineralogical properties of henmilite, in addition to those reported by Nakai *et al.* (1986).

New data on henmilite are as follows; (1) Henmilite has the forms {100}, {010}, {101}, {102}, {110} major and {011}, {142} minor. (2) The wet chemical analyses give B_2O_3 19.49, CaO 29.24, CuO 21.56, $H_2O(+)$ 29.57 and total 99.86 %, yielding the empirical formula on the basis of (O) = 12 $Ca_{1.911}Cu_{0.994}B_{2.052}O_{12}H_{12.033}$. (3) The vickers microhardness is 193–206 kg/mm² on ten indentations (25 g load). (4) The density measured is 2.51 g/cm³. (5) The DTA curve has a strong endothermic peak at 237°C and a sharp exothermic peak at 589°C. (6) On heating the mineral at 900°C, tenorite (CuO) and calcium borate ($Ca_2B_2O_5$) appear as crystalline phases.

1. はじめに

岡山県川上郡備中町布賀地域には、石灰岩を主とする中村層が広く分布する。スカルンはこの石灰岩中に貫入した石英モンゾニ岩岩脈の周囲に生じており、石英モンゾニ岩—“汚染岩”—ゲーレン石帯—スパース石帯—結晶質石灰岩の帯状配列がある(草地, 1975)¹⁾。スカルンや汚染岩中には、それらの割れ目を充填している脈鉱物として、トバモライト(光田ら, 1972)²⁾、ジェンニ石(Kusachi *et al.*, 1989)³⁾などの含水カルシウムケイ酸塩鉱物をはじめ、ホウ素を含む大江石(Kusachi *et al.*, 1984)⁴⁾などが存在する。結晶質石灰岩中の脈鉱物としては、スカルンに近接した石灰岩を採掘している布賀鉱山において、五水灰ホウ石(藤原ら, 1982)⁵⁾などが報告されている。

逸見石はNakai *et al.* (1986)⁶⁾によって、布賀鉱山の結晶質石灰岩を切る五水灰ホウ石脈中に見いだされた。彼らが新鉱物として報告した逸見石は、結晶が小さく、し

かもごく少量しか産しなかったこともあって、その光学的性質、粉末X線回折値、赤外吸収スペクトルのデータの他には、単結晶法による空間群および格子定数の決定がなされているにすぎない。Nakai (1986)⁷⁾により、逸見石の構造解析がなされ、その結果から粉末X線回折値の計算値および化学式が決定されている。

今回、布賀のスカルン鉱物を調べている過程において、Nakai *et al.* (1986)⁶⁾とは異なる産状で、かなり多量の自形結晶をなす逸見石を見いだした。それらを使ってNakai *et al.* (1986)⁶⁾が報告した逸見石の鉱物学的性質以外に、新たに結晶形態をはじめ、化学組成、比重、硬度および熱的性質を明らかにすることができた。さらに、より精密な粉末X線回折値を求めることもできたので、それらの新データについて報告する。

2. 産 状

布賀の位置およびスカルンの一般的産状については、すでに報告しているので、ここでは省略する(草地, 1975)¹⁾。

今回報告する逸見石は、ゲーレン石・スパース石スカルンと結晶質石灰岩との境界部付近に見られる幅2–8 cm、走向N40°W、傾斜90°の方解石脈中の隙間に、最大長3 mmの自形結晶として産する。脈中の隙間には径2–3

1992年3月18日受理

* 1991年日本鉱物学会にて講演

** 岡山大学教育学部地学教室

Department of Earth Sciences, Faculty of Education,
Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama 700

mm の方解石の自形結晶がみられ、逸見石はこれらの結晶上に散在して産している。約 1 mm 以下の逸見石の結晶は赤紫色、透明であるが、それより大きい結晶では、結晶中に黒銅鉱が包有されており、肉眼的には黒色を呈している。逸見石の結晶は、結晶表面のみならず結晶全体が青色の非晶質物質に変質しているものが多い。

方解石脈中の逸見石との共生鉱物は、黒銅鉱以外にシレナイト(Kusachi and Henmi, 1991)⁸⁾、バルトフォンテイン石、クスビディン、トーマス石であり、Nakai *et al.* (1986)⁶⁾の報告した模式標本の産する五水灰ホウ石脈が、方解石と少量のブルース石を伴うのとは異なっている。

逸見石の合成はまだ報告されていないので、その生成条件は明かではないが、逸見石を伴う五水灰ホウ石脈および方解石脈の産状、およびそれらの脈中の共生鉱物などから、逸見石は低温の熱水溶液から比較的低 f_{O_2} 環境下で初生的に生成されたものと思われる。

3. 物理的性質

今回報告する逸見石はC軸方向にやや延びた厚板状の結晶形態を示しており、{100}、{010}、{110}および{101}面がよく発達したもの(Fig. 1A)と、小さい{011}および{142}面を伴ったもの(Fig. 1B)などが見られる。

未変質の逸見石は赤紫色、透明でガラス光沢を呈し、条痕色は淡紫色である。鏡下では著しい多色性を示す。比重瓶を用いて測定した密度は2.51 g/cm³、明石製作所微小硬度計、MVK-Eによる10測定点のピッカース微小硬度は193–206 kg/mm² (25 g 荷重)である。光学的には二軸性負、2V=56°、屈折率は $\alpha=1.584$ 、 $\beta=1.609$ 、 $\gamma=1.618$ である。逸見石の測定密度および光学的性質は、Nakai *et al.* (1986)⁶⁾が報告した密度2.523 g/cm³ (計算値)、2V=58°、屈折率 $\alpha=1.585$ 、 $\beta=1.608$ (計算値)、 $\gamma=1.615$ とよく一致している。

4. 化学組成

逸見石結晶を50–100メッシュに粉碎し、実体顕微鏡下で精選した後、細粉化したものをX線回折計により不純物の混入がないことを確認して分析試料とした。分析は湿式法によった。試料を希塩酸に溶解した後、イオン交換樹脂を用いてカルシウム、銅およびホウ素を単独に分離し、カルシウムおよび銅はキレート滴定法、ホウ素は蛍光光度法で定量した。試料を900°Cに加熱してもホウ素含有量は変化しなかったため、H₂O(+)の値は強熱減量から求めた。なお、フッ素およびリチウムは検出されなかった。得られた分析結果はTable 1に示されて

Fig. 1 Typical crystal drawing of henmilite from Fuka.

Table 1 Chemical analyses of henmilite.

	1.	2.
Weight percentages		
B ₂ O ₃	19.49	18.85
CaO	29.24	30.36
CuO	21.56	21.53
H ₂ O(+)	29.57	29.26
H ₂ O(–)	0.00	—
Total	99.86	100.00
Numbers of ions (O=12)		
B	2.052	2
Ca	1.911	2
Cu	0.994	1
H	12.033	12

1. Henmilite. Fuka, Okayama prefecture, Japan. The present study.
2. Theoretical Ca₂Cu(OH)₄[B(OH)₄]₂.

いる。(O)=12として分析値から求めた実験式はCa_{1.911}Cu_{0.994}B_{2.052}O₁₂H_{12.033}となり、Nakai *et al.* (1986)⁶⁾が構造解析の結果から求めた理想式Ca₂Cu(OH)₄[B(OH)₄]₂とよく一致している。

5. X線の性質

理学電気製ディフラクトメーター、RAD-1B (Cu/Ni)による逸見石の粉末X線回折値の結果が、Nakai *et*

Table 2 X-ray powder data for henmilite

1.			2.				
I	d(obs.)	d(calc.)	I	d	h	k	l
15	7.47	7.4705	w	7.50	0	1	0
		5.7309	vw	5.71	1	0	0
47	5.31	5.3184	vs	5.25	0	0	1
100	5.24	5.2362			0	1	1
13	4.80	4.8012	w	4.81	1	1	0
34	4.32	4.3294	m	4.35	1	1	0
25	3.921	3.9175	m	3.931	1	0	1
12	3.742	3.7460			1	1	1
28	3.696	3.6904	s	3.709	0	2	1
60	3.297	3.2942	s	3.302	1	2	0
7	3.245	3.2462			1	1	1
15	3.068	3.0694	m	3.070	1	1	1
15	2.984	2.9869	m	2.993	1	2	0
22	2.583	2.5856	m	2.587	2	1	1
		2.5009			1	1	2
27	2.490	2.4902	sb	2.494	0	3	0
51	2.483	2.4818			1	3	1
14	2.448	2.4474	sb	2.427	2	1	1
17	2.422	2.4212			1	0	2
17	2.401	2.4032			1	0	2
15	2.379	2.3785	vw	2.394	1	3	0
		2.3799			2	2	1
14	2.344	2.3469	s	2.346	1	2	1
10	2.287	2.2883	m	2.294	1	3	1
8	2.228	2.2256	m	2.230	0	3	2
12	2.165	2.1647	m	2.166	2	2	0
		2.1623			2	2	1
14	2.084	2.0867	m	2.090	1	1	2
		2.0439	m	2.045	2	3	1
13	2.039	2.0407			2	1	2
		2.0120	w	2.013	0	3	1
14	1.984	1.9809			0	4	1
		1.9806	m	1.987	2	1	2
12	1.889	1.9000	wb	1.894	3	1	0
		1.8888			0	2	2
11	1.871	1.8730			2	2	2
		1.8472			1	3	1
		1.8452	w	1.845	0	4	2
16	1.787	1.7872	m	1.786	1	1	3
9	1.779	1.7795			3	2	0
18	1.749	1.7481	m	1.752	3	1	1
10	1.745	1.7454			0	3	3
a(Å)	5.766(2)			5.7617(5)			
b(Å)	7.973(4)			7.9774(6)			
c(Å)	5.644(3)			5.6488(4)			
$\alpha(^{\circ})$	109.55(5)			109.611(6)			
$\beta(^{\circ})$	91.58(3)			91.473(7)			
$\gamma(^{\circ})$	83.70(4)			83.686(7)			

1. Henmilite. Fuka, Okayama Prefecture, Japan. Diffractometer method. Cu/Ni radiation. The present study.
2. Henmilite. Ditto. Gandolfi camera method. Cu/Ni radiation. After Nakai *et al.*, (1986)⁶⁾.

Fig. 2 DTA and TG curves of henmilite under atmospheric pressure.

Fig. 3 X-ray powder patterns of henmilite after heated in air. Abbreviations; T: tenorite (CuO), C: calcium borate ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$).

al. (1986)⁶⁾による測定値と共に Table 2 に示されている。今回の結果から求めた格子定数は $a=5.766(2)$, $b=7.973(4)$, $c=5.644(3)\text{Å}$, $\alpha=109.55(5)$, $\beta=91.58(3)$ および $\gamma=83.70(4)^{\circ}$ である。これらの値は Nakai *et al.* (1986)⁶⁾ が単結晶法で求めた $a=5.7617(5)$, $b=7.9774(6)$, $c=5.6488(4)\text{Å}$, $\alpha=109.611(6)$, $\beta=91.473(7)$ および $\gamma=83.686(7)^{\circ}$ とよく一致している。Nakai *et al.* (1986)⁶⁾ は逸見石の試料が少ないこともあって、粉末 X 線回折値をガンドルフィーカメラ法で求めているため、接近しているピークの未分離および強度の記載が不十分であるが、これら以外は今回求めた値とよく一致している。

6. 熱的性質

Fig. 2 には、毎分 10°C の割合で室温から 900°C まで加熱した時の DTA および TG の結果が示されている。

DTA では237°Cに強い吸熱ピークがあり、脱水による大きな重量減少を伴っている。また、589°Cには結晶化によると思われるシャープな発熱ピークが認められる。900°Cまで加熱したものの粉末X線回折値では、黒銅鉱(CuO)とカルシウムホウ酸塩(Ca₂B₂O₅)のみの回折が見られる。このことは逸見石は900°Cまでの加熱では、

の反応が起こり、水分のみを失うことを示している。

Fig. 3 には、室温、450°Cおよび900°Cに加熱した時の粉末X線回折パターンが示されている。

7. ま と め

新しく得られた逸見石の鉱物学的性質を以下にまとめる。

(1) 今回見いだされた逸見石は、ゲーレン石・スパー石スカルンと結晶質石灰岩との境界部にみられる方解石脈中の隙間に、大部分が自形結晶(最大長3 mm)として産する。共生鉱物は黒銅鉱、シレナイト、バルトフォンテイン石、クスビディン、トーマス石である。

(2) 結晶はC軸方向にやや伸長した厚板状である。{100}, {010}, {101}, {102}, {110}面がよく発達しており、小さい{011}, {142}面を伴うものも見られる。

(3) 密度は2.51 g/cm³、ビッカース微小硬度は193–206 kg/mm² (25 g 荷重)である。

(4) 化学組成は湿式分析から、(O)=12のときCa_{1.911}Cu_{0.994}B_{2.052}O₁₂H_{12.033}と得られ、理想式Ca₂Cu(OH)₄[B(OH)₄]₂とよく一致する。

(5) 熱分析では237°Cに強い吸熱ピーク、589°Cにシャープな発熱ピークを示す。

(6) 強熱すると黒銅鉱(CuO)とカルシウムホウ酸塩

(Ca₂B₂O₅)及び水分に分解される。

謝辞：本研究を行うにあたり、岡山大学名誉教授の逸見吉之助先生には、結晶図作成において御指導いただき、岡山大学理学部地学教室の逸見千代子博士には、種々の有益な御指摘と御助言をいただいた。島田和昌、岸成具の両氏には、産状調査において御協力いただいた。これらの方々に心から謝意を表する。

文 献

- 1) 草地 功(1975): 岡山県川上郡備中町布賀北露頭におけるスカルンの産状とその成因, 岡大教研究集録, **43**, 71–105.
- 2) 光田 武, 草地 功, 逸見吉之助(1972): 天然産11Å tobermorite と 14Å tobermorite の共生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.
- 3) Kusachi, I., Henmi, C. and Henmi, K. (1989): Afwillite and jennite from Fuka, Okayama Prefecture, Japan, Mineral. J., **14**, 279–292.
- 4) Kusachi, I., Henmi, C. and Henmi, K. (1984): An oyelite-bearing vein at Fuka, the Town of Bitchu, Okayama Prefecture, Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., **79**, 267–275.
- 5) 藤原 卓, 高田雅介, 益富寿之助, 磯部敏雄, 岡田久, 中井 泉, 長島弘三(1982): 岡山県布賀産五水灰ホウ石, 地学研究, **33**, 11–20.
- 6) Nakai, I., Okada, H., Masutomi, K., Koyama, E. and Nagashima, K. (1986): Henmilite, Ca₂Cu(OH)₄[B(OH)₄]₂, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan I. Occurrence and description, Am. Mineral., **71**, 1234–1236.
- 7) Nakai, I. (1986): Henmilite, Ca₂Cu(OH)₄[B(OH)₄]₂, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan II. Crystal structure, Am. Mineral., **71**, 1236–1239.
- 8) Kusachi, I. and Henmi, C. (1991): Sillenite from Fuka, Okayama Prefecture, Japan, Mineral. J., **15**, 343–348.