

兵庫県生野鉱山産ザッカーニャ石の高水和物

大西政之*, 下林典正 (京大・院理), 浜根大輔 (東大・物性研),
小林祥一 (岡山理大・理), 久野 武 (関西学院大)

The higher hydrated analogue of zaccagnaite from the Ikuno mine, Hyogo Prefecture, Japan

Masayuki Ohnishi*, Norimasa Shimobayashi (Kyoto Univ.),
Daisuke Nishio-Hamane (ISSP, Univ. of Tokyo), Shoichi Kobayashi (Okayama Univ. of Sci.)
and Takeshi Hisano (Kwansei Gakuin Univ.)

兵庫県朝来市に位置する生野鉱山 (例えば, 青木・吉川, 2005) から, ハイドロタルサイトスーパーグループに属するザッカーニャ石 $Zn_4Al_2(OH)_{12}[CO_3] \cdot 3H_2O$ の高水和物に相当する鉱物を見出したので, その鉱物学的性質を報告する.

本鉱物は方解石の表面に“褐鉄鉱”を伴う皮膜として産出し, 最大直径 80 μm , 厚さ 3 μm の六角薄板状結晶の集合体をなす. 肉眼的には淡青~淡青緑色で, 真珠~ガラス光沢を呈する. モース硬度は約 1, 劈開は {0001} に完全である. 重液法による測定密度は 2.26(1) g/cm^3 , 計算密度は 2.17 g/cm^3 である. 光学的には二軸性負, 屈折率 $\omega = 1.547(3)$, $\varepsilon = 1.533(3)$ である.

TEM (200 kV) による電子回折 (SAED) パターンは, 六方晶系または三方晶系の対称を示した. ディフラクトメーター (CuK α 線, 40 kV, 160 mA) による粉末 X 線回折パターン [d_{meas} , \AA (l , hkl)] は, 10.94 (100, 003), 5.46 (27, 006), 3.63 (15, 009), 2.616 (4, 012), 2.457 (4, 015), 2.225 (2, 018), 1.972 (2, 011), 1.512 (2, 113), 1.474 (1, 116) で, ハイドロウッドワード石 (Witzke, 1999) とよく一致するが, ザッカーニャ石とは異なる. 最小二乗法によって精密化した格子定数は $a = 3.058(2)$, $c = 32.63(9)$ \AA で, 本鉱物は空間群 $R\bar{3}m$ のいわゆる“グローコセリン石型構造”であると推定される.

KBr 法による FTIR では, 3443 cm^{-1} に O-H 伸縮振動, 1642 cm^{-1} に H-O-H 変角振動, 1400 cm^{-1} に CO_3 , 1119 cm^{-1} , 984 cm^{-1} に CO_3 および SO_4 の伸縮振動, 615 cm^{-1} に SO_4 変角振動による吸

収が認められた.

化学分析は EPMA によって行った. 本鉱物を炭素蒸着したのち WDS で定性分析を行ったところ, Zn, Cu, Al, S, O, C および少量の Si が検出され, 原子番号が 5 以上の他の元素は検出されなかった. 定量分析は EDS (15 kV, 0.8 nA, <1 μm) によって行った. FTIR によって存在が確認された H_2O および CO_3 は, ハイドロタルサイト超族のストイキオメトリーから求めた. すなわち, H_2O は $2OH + 3x/2H_2O$ (層間水の最低値) として, CO_3 は電気的中性なるよう $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2[A^{n-}]_{x/2}$ ($M^{2+} = Zn, Cu$; $M^{3+} = Al$; $A^{n-} = CO_3, SO_4, SiO_4$) として, それぞれ計算した. 38 点の分析値は, ZnO 39.86 (34.53~44.81), CuO 11.64 (8.38~16.81), Al_2O_3 17.84 (15.30~21.10), SO_3 3.95 (2.45~5.89), SiO_2 0.74 (0.19~1.45), CO_{2calc} 4.45, H_2O_{calc} 27.22, 合計 105.70 wt% である. 合計が高いのは, 電子線照射による脱水の影響とみられる. S および少量の Si は常に検出され, BSE 像では他の相は認められなかったことから, 層間アニオンとして含まれていると考えられる. $Zn + Cu + Al = 6 apfu$ として計算した実験式は, $(Zn_{2.98}Cu_{0.89})_{\Sigma 3.87}Al_{2.13}(OH)_{12.00}[(CO_3)_{0.62}(SO_4)_{0.30}(SiO_4)_{0.07}]_{\Sigma 0.99} \cdot 3.19H_2O$ である. 本鉱物は希塩酸に発泡しながら容易に溶ける.

本鉱物の理想化学式は $Zn_4Al_2(OH)_{12}[CO_3] \cdot nH_2O$ ($n > 3$) と示すことができ, ザッカーニャ石の高水和物およびグローコセリン石の CO_3 置換体に相当するハイドロタルサイトスーパーグループの一員であると考えられる. このような鉱物種は, これまでに知られていない.

Keywords: zaccagnaite, glaucocerinite, hydrotalcite supergroup, Ikuno mine

*Corresponding author: czshh118a@yahoo.co.jp