

いわゆるベメント石について*

New Data on the so-called Bementite

加藤敏郎** (Toshio Kato)

1. ま え が き

ベメント石は neotocite (または penwithite) の結晶化物, tephroite の変質物などとして産出する鉱物で, 従来ジャモン石の Mn 置換体として考えられてきた。

ところで原産地のアメリカ New Jersey 州 Franklin Furnace 産のものと, 其後欧米および本邦の数ヶ所から産出したもの間には, 前者は底面およびそれに直交する三方向に劈開があるのに対し, 後者の大部分はいわゆる鱗節鉱の名前で示されるように主としてキヌン系様の微細劈開片の集合体状として産じ, また X 線粉末回折線においても底面反射以外の細部においてやや相違がみられるなど, polymorph の存在, もしくは異種の鉱物が同じベメント石の名前で呼ばれている可能性が残されてきた¹⁾。

筆者は, これらの原を追求するため, ベメント石および類似鉱物数試料について検討し, 結果これまでベメント石と呼ばれていたものが, 少なくとも二種の結晶構造未知の鉱物の間方もしくはどちらか一方からなるという結果を得た。

以下はこれまでに得られた結果の概要である。

2. 試 料

以下の 10 種の試料について検討した。

1. アメリカ New Jersey 州 Franklin Furnace, Trotter 鉱山産ベメント石 (König, 1887²⁾; Palache, 1915³⁾, Harvard 大学所蔵標本).

* 昭和 37 年 6 月 7 日東京での日本鉱物学会昭和 37 年度年會にて一部講演

** 東京大学理学部鉱物学教室

第1表 ペメント石の物理的および光学的性質

	Franklin N. J., U. S. A.	"Caryopillite" Pajsberg Sweden	"Ectropite" Långban Sweden	Olympic Range, Washington, U. S. A.	Apex Claim Washington U. S. A.	福島県徳沢	熊本県市俣
研究者	König (1887) Palache (1910)	Hamberg (1889) Pardee (1925)	Flink (1917) Larsen (1925)	Pardee et al. (1921)	同 左	白水・広渡 (1955)	吉村・白水 広渡(1958)
形態	斜方, 放射状, 劈開片	塊状, 放射	単斜(?) <i>b</i> に 伸びた (100) 板状	塊状, 放射, 板状	微粒鉱物の 集合塊状	キヌウンモ様 微粒鉱物の集 合塊状	同 左
劈開	互に直交する 三方向に完全	ウンモに似る	(001) に完全	キヌウンモに 似る	キヌウンモ に似る	キヌウン モに似る	キヌウン モに似る
硬度	5.5	3~3.5(?)	4(?)	6			5.5
比重	2.981	2.83~2.91	2.46(?)	3.106		2.80	3.13
2E	≒0	≒0	≒0	≒0			
光学的 方位	X ⊥ 劈開面	X ⊥ 劈開面	X ⊥ 劈開面	X ⊥ 劈開面			
α	1.624	1.603	1.608	1.624	1.625	n_1 1.62	α' 1.631
β	1.650	1.632	1.633	1.647	1.650		
γ	1.650	1.632	1.633	1.647		n_2 1.65	γ' 1.633
$\gamma-\alpha$	0.026	0.029	0.025	0.023		n_2-n_1 0.03	$\gamma'-\alpha'$ 0.002

— 16 —

2. スウェーデン Pajsberg 産 Caryopilite (Hamberg, 1889¹⁾; U.S.N.M. No. 85190).
3. スウェーデン Långban 産 Ectropite (Flink, 1917²⁾; Larsen, 1925³⁾; U. S. N. M. No. 94929).
4. アメリカ Washington 州 Olympic Range 産ベメント石 (Pardee et al., 1921⁴⁾; U. S. N. M. No. R4910).

第2表 ベメント石の化学成分

	1	1'	2	3	4	5	6
SiO ₂	39.00	38.36	36.16	35.02	39.92	31.09	35.54
Al ₂ O ₃	—	0.96	0.35	0.75	1.32	2.55	1.74
Fe ₂ O ₃	—	0.71	1.33	—	—	0.10	—
FeO	(3.75)	4.92	—	5.80	4.15	1.47	1.06
MnO	42.12	39.22	46.46	37.20	41.58	50.75	47.00
O	—	—	—	—	—	0.30	—
MgO	3.83	3.35	4.80	7.20	4.46	1.65	3.76
CaO	—	0.62	0.28	3.59	0.40	1.13	1.25
ZnO	2.86	2.93	—	—	—	—	—
H ₂ O(+)	—	—	—	—	—	8.19	8.68
H ₂ O(-)	8.44	8.61	9.81	8.89	8.61	2.29	1.41
total	(100.00)	99.70	99.85*	99.89**	100.22	100.45	99.52

1. Tretter Mine, Franklin Furnace, N. J., U. S. A. 分析者 G. A. König (1887)¹⁾

1'. 同上, 分析者 G. Steiger (1910)²⁾

2. "Caryopilite" Pajsberg, Sweden. 分析者 A. Hamberg (1889)¹⁾

3. "Ectropite" Långban, Sweden. 分析者 G. Flink (1917)²⁾

4. Olympic Range, Washington, U. S. A. 分析者 G. Steiger (1910)²⁾

5. 福島県徳沢鉱山産. 分析者 広渡文利 (1955)¹⁾

6. 熊本県市俣鉱山産. 分析者 広渡文利 (1958)²⁾

* 他に PbO 0.37, Alkalies 0.20, Cl 0.09 を含む.

** 他に Na₂O 0.12, K₂O 1.13, S 0.19 を含む.

一応 SiO₂=4.00 として化学式を求めると以下のようなになる。

1. 4.78R''O · 4SiO₂ · 2.88H₂O

1'. 4.82R''O · 0.09R₂'''O₃ · 4SiO₂ · 3.00H₂O

2. 4.80R''O · 0.07R₂'''O₃ · 4SiO₂ · 3.62H₂O

3. 5.83R''O · 0.06R₂'''O₃ · 4SiO₂ · 3.38H₂O

4. 4.61R''O · 0.08R₂'''O₃ · 4SiO₂ · 2.88H₂O

5. 6.16R''O · 0.19R₂'''O₃ · 4SiO₂ · 3.51H₂O(+) · 0.98H₂O(-)

6. 5.35R''O · 0.12R₂'''O₃ · 4SiO₂ · 3.27H₂O(+) · 0.53H₂O(-)

5. アメリカ Washington 州 Apex Claim 産ベメント石 (Smitheringale, 1929⁹⁾; U. S. N. M. No. 94344).
6. 福島県徳沢鉱山産ベメント石 (白水・広渡, 1955¹⁾).
7. 熊本県市俣鉱山産ベメント石 (吉村・白水・広渡, 1958⁹⁾).
8. 高知県国見山鉱山産ベメント石 (同上)⁹⁾.
9. 埼玉県大蔵鉱山産ベメント石.
10. 京都府吉兆鉱山産ベメント石.

これらの試料の中, 1, 6~8 および 1, 9, 10 は夫々九州大学理学部地質学教室および東京大学理学部地質学教室の蒐集標本であり, また 2~5 はアメリカ国立博物館所蔵標本である。これらの試料の大部分についてはそれぞれ後尾に記したように報文が発表されている。それらによる, 各試料の物理的および光学的性質ならびに化学成分をそれぞれ第 1 表および第 2 表に示す。

3. 実験結果

上記の各試料について X 線粉末回折および電子回折 (制限視野法) によって検討した。また Franklin 産および国見山産の二試料について X 線単結晶法 (ワイゼンベルグおよびプリセジョン写真法) によって検討した。

X 線粉末回折の結果および電子回折の結果を夫々, 第 3 表, 第 4 表および第 1 図~第 4 図に示す。

これらの結果は, 以下のように要約される。

1. 原産地の Franklin 産のものは単一の鉱物ではなく, 少なくとも二種の鉱物の集合物である。その大部分は, $a=14.5 \text{ \AA}$, $b=17.5 \text{ \AA}$, $c=7.28 \times 4=29 \text{ \AA}$, $\beta=90^\circ$ の単位格子をもつ鉱物で, ab 面の net pattern には第 2 図に示されるように擬六方性があらわれている。この鉱物を 500°C に 3 時間加熱したが a が 14.0 \AA に, b が 16.0 \AA に収縮した以外 ab 面の net pattern には変化がなかった。このものをとりあえず "Franklin" 型と呼ぶ。

2. ところで, Franklin 産のものは, 上のもの以外に, 後記のように chamosite のような二層構造の層状珪酸塩鉱物と考えられるものを少量含んでいる。ワイゼンベルグ写真の結果によると, 両者の間には, $cs//cc$, $bc//[520]_F$ の epitaxy が認められる。このものを "chamosite" 型とよぶ。

3. 検討した試料の中, 国見山産のものは純粋な "Franklin" 型 (この場

第3表 ベメント石のX線粉末回折線

No. 1			No. 2			No. 3		No. 4	
<i>hkl</i> *	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
004	7.25	90	001	7.31	10	7.31	m	7.31	6
310, 230	4.60	2							
131	4.40	2							
320	4.06	3							
311	3.97	4							
400	3.66	100							
008	3.58	90	002	3.63	8	3.68	s	3.65	6
510, 150	3.43	9							
420	3.30	6							
250	3.09	5							
430	3.01	2							
350	2.823	4	130						
520	2.722	4	201	2.797	4	2.849	m	2.822	8
			131						
152	2.436	14	202	2.508	7	2.556	m	2.522	10
			132						
	2.212	2	201	2.308	2	2.380	m	2.392	2b
280	2.113	7	132, 208	2.108	2b	2.099	w	2.103	4b
532	2.099	6							
560, 362	2.058	2	135, 202	1.978	1b	1.961	m	1.973	2b
660, 642	1.869	2							
682	1.852	2							
00, 16	1.828	4							
			310, 312	1.800	1b			1.794	2b
820, 580	1.759	2							
			133, 207	1.728	1b	1.722	w	1.728	2
	1.639	2	331, 060	1.634	2	1.618	s	1.642	4
	1.621	2							
	1.478	2							

"Norelco" X線回折装置による。CuK α 35 KV-15 mA。

No. 1. アメリカ New Jersey 州 Franklin 産ベメント石 ("Franklin" 型)

No. 2. スウェーデン Pajsberg 産 "Caryopilite" ("Chamosite 型")

No. 3. スウェーデン Långban 産 "Ectropite" (同上)

No. 4. アメリカ Washington 州 Apex Claim 産ベメント石 (同上)

* 最終的なものではない。

第 4 表 ベメント石の底面反射強度

“Franklin” 型		“Chamosite” 型		
	$ F_0 $		$ F_c $	$F_0 $
004	78	001	80	38
008	72	002	150	71
00.12	44	003	52	26
00.16	24	004	85	24
00.20	10	005	93	38
00.24	11	006	95	23
00.28	8	007	61	13

合にも $c=7.28 \times 4=29 \text{ \AA}$) であったが、それ以外のものは、Caryopilite および Ectropite を含め、すべて “chamosite” 型に属するものであった。

4. この “chamosite” 型のベメント石は、底面に劈開があるため、電子回折像はすべて底面についてのものが得られる。これらの結果の一例は第 2 ~ 4 図に示すとおりであるが、すべて特異な回折像を与える点が特に注目される。

すなわち得られる回折像にあらわれる回折点の中、最も内側の (110), (020) に相当する擬六方の 6 回折点は常にぼやけて広がっており、また (200), (060) およびそれらの高次の反射の周囲には常に [010], [110] および [110] 方向へのほぼ $2b$ の大きさの長週期の存在によると思われる六角形の satellite を伴っている。これらの satellite は特に高角度側が強くあらわれる。また第 4 図に示すように、ある場合にはこの satellite は連り合って半円弧状を示すことがある。この場合には、同時に最内側の (110), (020) の回折点が分裂様を呈してくる。また最も著しい場合には第 5 図のように完全に分裂してしまうことがある。

5. この “chamosite” 型のベメント石の c 方向への長週期構造の有無は最終的には c 方向への逆格子を含むような電子回折像を得ないと決定できない。これは試料の傾斜によっても、試料をてきとうな樹脂に埋めこんだ後マイクロームで切断し、劈開片の断面について電子回折を行なう方法¹⁰⁾¹¹⁾ のいづれによっても可能である。たまたま小野田セメント中央研究所において後者による方法¹²⁾¹³⁾ が開発されていたので、数試料について検討する機会を得たが、それらの結果はいづれも多層構造の存在を否定するものであった。

6. また、“chamosite” 型の試料を 500°C に 3 時間加熱したところ $a=$

5.2 Å, $b=9.0$ Å のふつうの粘土鉱物にみられるような六方の N-pattern にかわってしまった。

7. なお, Franklin 産および市俣産のものの一部には antigorite に似た a 方向に長週期を示すもの, また chrysolite に似た b 軸方向にのびた管状のものが認められたが, 格子常数はいずれもふつうのジャモン石系のそれに一致するものであった。

4. 考 察

これらの鉱物の結晶構造の詳細については目下検討中であるが, これまでに得られた実験結果と, 既に記載されているデータを総合すると次のようなことが考えられる。

1. “Franklin” 型ベメント石。検討した資料の中, Franklin 産のもの大部分と, 国見山産の二試料がこの型に属する。格子常数は $a_0=14.5$ Å, $b_0=17.5$ Å, $c_0=7.28 \times 4=29$ Å, $\beta=90^\circ$ (斜方晶系)。空間群は P_{2121} または P_{222} 。純粋なものについての化学成分は未だ得られていないことになるが, 化学式を近似的に $Mn_xSi_4O_{10}(OH)_2$ とすると $Z=18$ となる。“Chamosite” 型との epitaxy や, ab 面において擬六方性が存在することは, ある程度層状構造との関連性を予想させるが, 根本的にはむしろ pyrosmalite 系の鉱物との類似性を考えるべきであろう。この点に関して, Schaller (1954)¹²⁾ は X 線粉末線が schallerite のそれに類似していることから “ベメント石は pyrosmalite 系鉱物の一変種であろう” とし, また Frondel (1956)¹³⁾ は “ベメント石はカオリン構造を有し, c 軸方向への長週期による種々の polymorph. が存在するであろう” としている。共に真実の一面をついたものといえよう。

2. “Chamosite” 型ベメント石。格子常数 ($a=5.65$ Å, $b=\sqrt{3}a=9.78$ Å, $c=7.50$ Å, $\beta=104.5^\circ$) および化学成分 (近似的に $Mn_{4-x}Si_4O_{10}(OH)_{2-2x}$) の類似性, また底面反射の強度測定の結果 (第 5 表) などから chamosite 類似の二層構造の珪酸塩鉱物の一種であると考えられる。これまでベメント石とよばれている鉱物の大部分がこの型に属することは, ベメント石は Mn ジャモン石であるとするこれまでの考えに一致する。

ところでカオリナイトのような極性をもつ二層構造の鉱物においては, すでに 1930 年代に Pauling によってしてきされたように, 四面体層の大きさ

と八面体層の大きさにくいちがいがある場合には、層の彎曲、もしくは層内での波動構造といった妥協を考えないと層構造を作ることができなくなる。

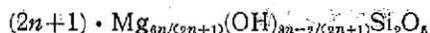
ベメント石が、理想的に Mn ジャモン石 $Mn_6Si_4O_{10}(OH)_8$ であるとする、理論的な b の大きさは、八面体層では 10.2 \AA 、四面体層では 9.0 \AA となってかなりのくいちがいを生ずる。したがってこの鉱物が二層構造を維持するためには、何らかの妥協が行なわれなければならないのであって、ベメント石に存在する長週期は、こういったことに由因する $[010]$ もしくは $[110]$, $[1\bar{1}0]$ 方向への波動構造によって生じたと説明できよう。

なお、アンチゴライトのような a 方向への長期構造、クリソタイトのような管状構造の存在も考えられる。実際にも Franklin 産や市俣産の試料中にこの種のものが認められるが、格子常数がふつうの Mg-ジャモン石系のものに一致するので、Mn-ジャモン石中に行わば Mn-アンチゴライト乃至 Mn-クリソタイトといったものが存在するかどうかについては未だ確認されていない。

次にベメント石の化学式は理想的には $Mn_6Si_4O_{10}(OH)_8$ であらわされるが、実際には第 2 表下欄に示すように多くの場合 $Mn(OH)_2$ の少量が不足していて近似的には $Mn_{6-x}Si_4O_{10}(OH)_{8-2x}$, $x=0.5\sim 1$ であらわされる。

最近 Kunze⁽⁴⁾ は antigorite の結晶構造について詳細な研究を行なっているが、それによると antigorite では層内に正弦波に似た彎曲が交互に上下し、結局山と谷とで一長週期を作るような波動構造が考えられる。そして四面体層と八面体層の大きさのちがいのために、一長週期中に含まれる四面体層と八面体層はその数において、理想的な対応を生ぜず、常に $Mg(OH)_2$ の一部が足りなくなるような構造になっているとしている。そして a

軸の長週期が a の $\frac{1}{2}\left\{n + \left(n + \frac{1}{2}\right)\right\}$ 倍である場合に構造式は



で表わされるとしている。

このような考えは原理的には、ベメント石の場合にも適用できると考えられる。特にベメント石の長週期は約 18 \AA 前後であり、層の彎曲の程度は更に著しくなっているわけであり、したがって化学式が理想式からはづれる程度も特に著しくなると思われる。

次に、ベメント石に存在する長週期構造の詳細については、尚今後の検討にまたねばならないが、直観的に次のような場合が考えられる。

i. 同じ層の中で同時に $[010]$, $[110]$, $[\bar{1}10]$ の三方向に波動構造 (格子変調および振巾変調の両者を含む) が存在する場合。

ii. 同じ層内で ab 方向は同一であるが、それらの異なる部分で、別個に夫々 $[010]$, $[110]$ および $[\bar{1}10]$ 方向に波動構造が存在する。この場合にはいわば domain 構造を呈すると考えられる。

iii. ある層内で $[010]$ 方向に波動構造があり、その上下の層で、もとの方向と 120° づつまわった各方向に波動構造を生じている場合。

このような現象を解釈するにあたって、もっとも適確な方法は、電子顕微鏡下で長週期による回折縞を観察することであるが、ベメント石では薄い試料を得ることが困難なために、まだ moiré pattern しか得ていない。しかし、他の多くの観察結果などから考えると、上記の三つの場合の中、(ii) の場合が最も確かではないかと推察される。

なお、これらの satellite の中、高角度側のものが常に明瞭に見られるのは、構造因子の影響によると考えられる。また最内側の (020) , (110) 点が常にぼやけているのは、ラウエ函数のひろがりによるとも考えられるが、むしろ点の分裂の過程にあるのではないかと思われる。ある場合に、これらの点が極めて明瞭に分裂していることは、そのような考えを裏付けるものであり、その場合にはかって antigorite の長週期を説明するために Chapman および Zussman¹⁹⁾ によって提案された S_1O_3 網平面上での一種の out of step (ふみはずし) 構造のようなものを原理的には導入することが可能である。特にどのような out of step と、先の波動構造が共存している場合も予想されるのである。

なお、satellite の高角度側が通って半円弧状を呈する理由については、ある場合には正規点の二次反射と長週期による satellite が通なり合っている場合も考えられるが、一方先の波動方向の domain 構造において、domain の大きさが小さくなり、電子線に対して非協進的に干渉するためとも考えられる。satellite が分離している場合にも、円弧状に尾を引くことのあるのもやはり同じ理由によるとも考えられる。

5. 命名の問題

上記のようにこれまでベメント石と呼ばれてきた鉱物中に 2 種の鉱物が存在する以上、どちらか一方の鉱物は別の名前で呼ばれるべきである。

この場合 priority をとるならば、原産地の Franklin 産の底面およびそれに直交する三方向に劈開があり、 $a_0=14.5\text{\AA}$, $b_0=17.5^\circ$, $c_0=7.28\times 4=29\text{\AA}$ の鉱物 (ここでは "Franklin" 型と呼んできた。) をベメント石と呼び、"chamosite" 型と呼んだ鉱物を別の名前 (たとえば "caryopilite) で呼ぶべきであろう。

しかし、いわゆるベメント石の大部分は、"chamosite" 型であり、また一般にはベメント石は Mn-ジャモン石であるとする考えが行なわれているから、この方をベメント石とし、むしろ "Franklin" 型の鉱物を別の名前 (たとえば発見者に因んで Königite) で呼ぶことも可能であると考えられる。

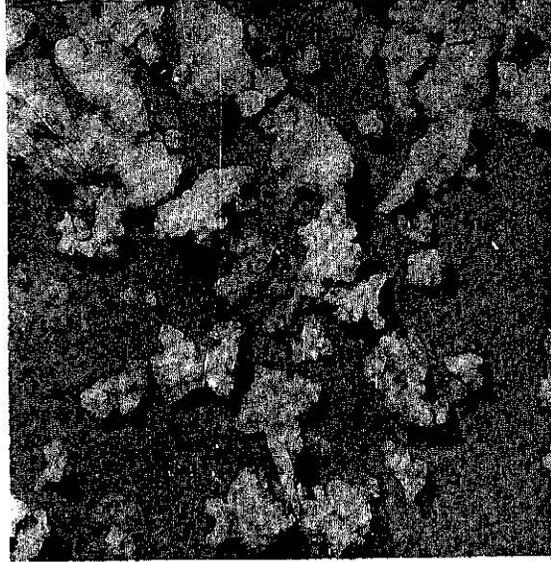
謝辞: 本研究にあたって種々御指導頂いた東京大学理学部鉱物学教室定永両一教授、竹内慶夫助教授、中平光興講師に深謝する。また試料について御配慮頂いた東京大学理学部地質学教室渡辺武男教授、加藤昭博士、九州大学理学部地質学教室白水晴雄助教授、アメリカ国立博物館 Dr. A. C. Smith, Dr. Paul E. Desautels, ペンシルヴェニア地質調査所 Dr. Davis M. Lapham に感謝する。特に白水助教授からは色々御教示頂いた。

また電子回折実験にあたり御援助頂いた小野田セメント中央研究所未野梯六博士、竹本國博博士、高木茂栄氏、東京大学医学部小森宏治氏に感謝する。

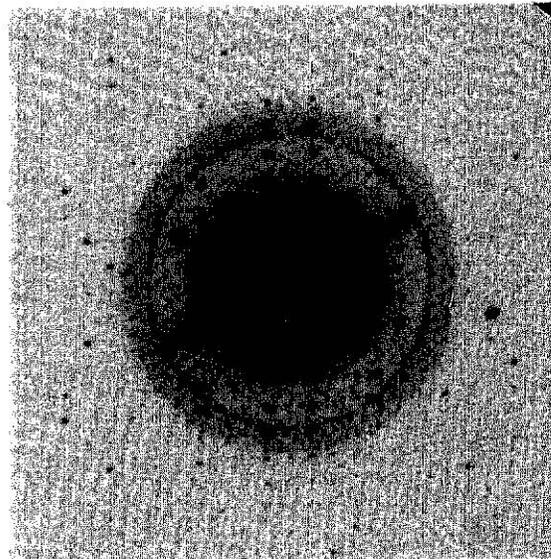
文 献

- 1) 白水晴雄, 広渡文利: 岩鉱, 39, 241 (1955).
- 2) König, G. A.: Proc. Acad. Philad., 310 (1887).
- 3) Palache, Ch.: Zeit. Krist., 47, 581 (1910).
- 4) Hamberg, A.: Geol. Fören Förh., 11, 27 (1889).
- 5) Flink, G.: ibid., 39, 426 (1917).
- 6) Larsén, H. S.: Amer. Miner., 10, 418 (1925).
- 7) Pardee, J. T., E. S. Larsén and G. Stelger: J. Wash. Acad. Sci., 11, 81 (1921).
- 8) Smitheringale, W. V.: Econ. Geol., 24, 81 (1929).
- 9) 吉村豊文, 白水晴雄, 広渡文利: 鉱物雑, 3, 457 (1958).
- 10) Maser, M., R. V. Rice and H. P. Klug: Amer. Miner., 45, 680 (1960).
- 11) Eckhardt, F. J.: Zeit. Krist., 116, 36 (1961).
- 12) Uchikawa, H. and S. Takagi: Zement-Kalk-Gips 4, 153 (1961).
- 13) Strunz, H.: Mineralogische Tabellen, 3 Auflage, Leipzig (1957).
- 14) Kunze, G.: Fortschr. Miner., 38, 209 (1961).
- 15) Chappman, J. A. and J. Zussman: Acta Cryst., 12, 550 (1959).

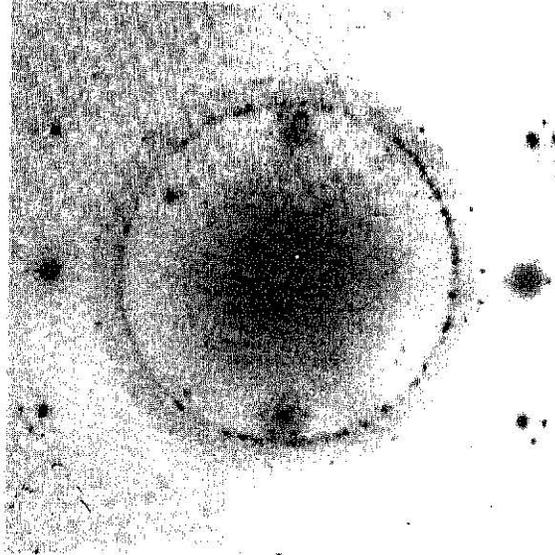
(1962年7月20日受理)



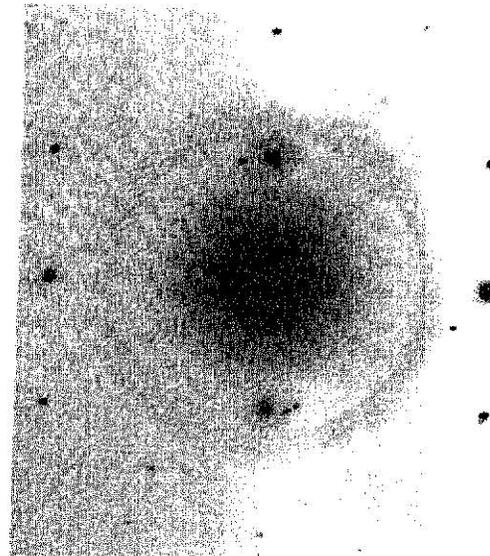
第1図 埼玉県大蔵産ベント石 (“chamosite” 型)
の電子顕微鏡写真 (×15,000)



第2図 アメリカ New Jersey 州 Franklin 産ベント石 (“Franklin” 型)
の電子回折像 (支膜に平行でないためやや斜交している。回折環は Al による。)



第3図 埼玉県大蔵産ベメント石 (“chamosite” 型) の電子回折像。



第4図 “Ectropite” の電子回折像。