

Pb-Bi-Sb 系硫塩鉱物カニツァライトのオリジナル記載

山本真司*・村尾 智**

YAMAMOTO Shinji and MURAO Satoshi (1995) The first description of a Pb-Bi-Sb sulfosalt, Cannizzarite. *Bull. Geol. Surv. Japan*. vol. 46(12), p.687-690.

Su un solfobismutito di piombo di Vulcano (Isole Eolie). —Nota del socio F. Zambonini e dei Dollori O. De Fiore e G. Carobbi

まえがき

カニツァライトは火山噴気口で昇華物として生成する Pb-Bi-S 系希産鉱物である。EPMA が普及した現在でも公表された分析値は少なく (例えば Mozgova *et al.*, 1988¹⁾) 正確な組成はいまだ不明である。1000 ページ近い情報量を誇る Van Nostrand Reinhold 社の「Encyclopedia of Minerals」でも本鉱物は “Cannizzarite = $Pb_4 Bi_6 S_{13}$ (?)” と疑問符つきで記載されている。火山噴気口の昇華物は鉱床を構成する元素の起源やその挙動の解明に不可欠な存在だが、特にピスマスは昇華物の研究から「マグマ的」起源が強く示唆される元素なので、火山環境における存在様式は鉱床学者、火山学者にとって重要である。また環境に優しく応用範囲が広いため 21 世紀の鉱業界を活性化させる鍵と言われており、鉱山関係者にとっても見過ごしにできない元素である (村尾・内田 1994²⁾)。

ところがカニツァライトのオリジナル文献は 1925 年にイタリアで出版されたため入手が大変むづかしく、ピスマスに興味を持つ研究者ですら目を通した人はほとんどいないと言われている。そこで全訳を御紹介する事にしたい。出典は *Rend. Acad. Sci. Fis. Nat. Napoli*, ser. 3, 31, 24-29 である。

Su un solfobismutito di piombo di Vulcano (Isole Eolie). —Nota del socio F. Zambonini e dei Dollori O. De Fiore e G. Carobbi

1924 年 11 月 8 日 F. Zambonini は他の 2 名と連名でヴルカノ島から発見した珍しい鉱物についてナポリ科学・物理学・数学アカデミーに対し短い報告を行った。本鉱物は硫塩鉱物に属し定性分析によると主成分はピスマス、鉛、硫黄である。これまで鉛ピスマス硫塩鉱物が火山噴気生成物中で観察された事は、少なくとも我々が知る限りないのでこの事実は重要である。更に今回の事例は筆者らの一人 (O. De Fiore) のフィールドワークによって生成条件が明らかにされているので一層興味深いものである。

既に定量分析も終了しているので予察的ではあるがヴルカノ島産新鉱物の記載をここで行う。

研究対象となった鉱物は噴気口に見られるが筆者らの一人が行った研究 (O. De Fiore, 1922) の言う第 2 グループに属し、N-S 系で北に傾く長い断裂中に不規則に分布している。この断裂は 1890 年の噴火口の北端を切り、かつ E-W 系の断裂に隣接している。他の噴火口も全て調査したが結果はおもわしくなかった。

本鉱物は 1921 年から成長を始めたらしい。噴気により N-S 系断裂中において始めはぼんやりした薄膜だったのがやがて硬い殻に成長した。1924 年初頭から詳しい記録があるが地質調査及び採集が始まったのは 9-10 月になってからである。

本鉱物は噴気口の中でもガス噴出が最も強く空気の届かない深部にのみ産する。現地でガスを採集して分析したところ、その組成は酸性で KOH に吸収された割合が

* 東京外国語大学欧米第 2 課程

** 鉱物資源部

Keywords : Cannizzarite, bismuth, sulfosalt, mineralogy, Isole Eolie, Italy

95.0%で残りの5%はN(及び恐らく希ガス)だった。空気の届く噴気口外部になると鉛灰色の薄膜が(訳者挿入:本鉱物の作る殻と)置き換わる。更に内部から外部へ向けて塩化アンモニウム、鶏冠石、硫黄がこの順に出現する。硫黄は噴気口の縁に一番近い部分ではペースト状、濃褐赤色である。これは1916年に我々のうちの1人が採集し分析したセレン、テルル、暗色硫黄³のクラストに似ている。割目は外から流入した土砂と溶解度の小さい硫酸塩によって充填されている。

本鉱物の生成する噴気口から採取したガスはヴルカノ島に特設した研究室にて滴定と容量分析法を併用して分析した。分析結果は次の通りである。

SO ₂	32.9
CO ₂	62.1
その他 ⁺	5.0
	<hr/> 100.0

⁺恐らく N や希ガスが含まれる。

電子高温計で測定した噴気口深部の温度は550°Cである。以上はサンプル採取地点であるN-S系断裂で観察された事実である。しかしE-W系断裂でも(問題の鉱物が)生成しており、その地点の温度は最高615°Cである。運搬⁴・沈澱条件は問題となっている鉱物も他の鉱物もN-S系断裂の条件と同じである。

本鉱物はSO₂及びCO₂噴気中の空気との接触がない温度範囲550-615°Cくらいの場所で塩化アンモニウム、鶏冠石、硫黄及び、恐らくセレン、テルル、砒素の存在の下に生成したと結論できる。

問題の鉱物は針状のことが多いが、平行な2枚の結晶面を持つ板状結晶となる事もある。板状結晶は極めてまれに2mmほどの大きさを持つ事がある。長さとおきの比は一定でない。すなわち長さ:太さはある場合は15:1だがある場合は25:1と薄くなる。よく成長してはいるが非常に薄く葉片状の形態を示すものもある。筆者らのサンプルでは真に単一の結晶から成っているものはなかった。サンプルは常に微結晶の集合体である。まれに結晶が平行に配列している様子が肉眼で確認できるが、不規則に組みあわさっている事が普通である。板状結晶も再結晶した個々の多数の粒子から成っている。結晶面がよく発達した粒子はさまざまな晶癖を呈する。更に記しておく必要があるのは、輝安鉱⁵やmeneghinite⁶によくみられるようなすべりによる変形⁷が見られる事である。周期的な結晶の繰り返し、つまり伸長方向に平行な深い条線もひんぱんに見られる⁸。以上のような性質のため結晶の正確な測定は不可能である。よく成長した晶帯軸において把握できたいくつかの特徴は値に幅があるがこの

軸が輝蒼鉛鉱の[001]と同価である事を示している。輝蒼鉛鉱は輝安鉱と同様、擬等軸晶系であることはよく知られている。ヴルカノの鉱物では成長した軸は[001]であると考えられるが同じ事が起きている。全結晶で確認できたのはb{010}とm{110}である。a{100}はまれ、n{210}とq{130}はもっとまれである。計測した角度は以下の通りである。

$$(010) : (110) = 44^{\circ}47' \quad 45^{\circ}11' \quad 45^{\circ}22' \quad 45^{\circ}30' \quad 45^{\circ}40' \\ 45^{\circ}46' \quad 46^{\circ}4' \quad 46^{\circ}5' \quad 46^{\circ}40'$$

$$(010) : (130) = \text{約 } 20^{\circ}$$

$$(010) : (210) = 64^{\circ}34'$$

結晶の隅に出ている小さな面も測定したが誤差が大きいと思われるので考察には加えない。得られた結果からするとヴルカノ島の鉱物は恐らく斜方晶系で輝蒼鉛鉱や輝安鉱と等価な晶帯軸[001]を持っている。色は黒っぽい鉛色で金属光沢を有する。条痕色は黒である。0.64gの試料を用いて10°Cの水で決定した密度は6.54である。硬度は石膏よりやや硬い程度で、ロウソクの炎で簡単に溶かせる。

定性分析では主要元素としてPbとBi、微量成分としてFeと検出限界に近いCuが検出された。定量分析はルーペで観察しながら一粒一粒選び可能な限り純粋にした試料、合計0.64gを用いて行った。結晶が小さいためこの作業には長時間を要した。試料は稀硝酸で処理した。すなわちPbとBiはニトロ化合物の形で溶かしTreadwellのTrattatoにしたがってLowe法で分離した。結果は以下の通り。

Bi	66.00
Pb	15.79
Fe	0.51
Cu	微量
S (トータル100からの差)	17.70
	<hr/> 100.00

以上よりこのPb-Bi-S系鉱物はPbS・2Bi₂S₃なる化学式で表わせその重量百分率の理想値は次のようになる。

Bi	65.95
Pb	16.34
S	17.71
	<hr/> 100.00

この値は実測値に極めて近い。

筆者らの知る限りPbS・2Bi₂S₃あるいはPbBi₄S₇に対応する天然の鉛ビスマス硫化物は報告されていない。そこで新鉱物としてカニツァライトの名前を提唱する。これは偉大なイタリア人化学者スタニスラオ カニツァーロ(Stanislao Canizzaro)に因むものである。研究者たち

はその天才的業績を称え、近々その誕生 100 年を祝おうと準備をしている。

カニツァライトは極めて興味深い鉱物である。X₂R₄S₇ (R=Sb, As) の形で合成された硫塩は色々知られており、例えば K₂S·2Sb₂S₃·3H₂O, (NH₄)₂S·2Sb₂S₃, Na₂S·2Sb₂S₃·2H₂O, Li₂S·2Sb₂S₃, Na₂S·2As₂S₃·6H₂O などが挙げられるが、天然でこの化学式に対応する鉱物としては dognacskaite⁹ と livingstonite (最もこれは HgSb₄S₇ としてよいかどうかははっきりしていない) が知られているだけだからである。

カニツァライトには弱い放射能がある。ウラン酸化物である U₃O₈ のそれと比べると 1 : 86.7 である。筆者らはカニツァライト中の Bi と Pb の放射能を調べる決意である。

今までに知られているさまざまな天然の鉛ビスマス硫化物のうち組成がカニツァライトに最も近いのは chiviatite¹⁰ である。これは PbS·3Bi₂S₃ に近いものだが密度とミラーの結晶学的諸特徴がカニツァライトと異なる。

重要なのは、天然の鉛ビスマス硫化物の多くが輝蒼鉛鉱に似ている点である。Dana の教科書では chiviatite と cuprobismutite の場合がはっきりと述べられているし、emphletite や aikinite についてもこれはあてはまる。カニツァライトについても同様である。既に述べたようにヴルカノ島から産した本鉱物は aikinite と同様に輝蒼鉛鉱と同価の晶帯軸 [001] を持っている。輝安鉱、輝蒼鉛鉱で確認されているように天然の硫塩鉱物の中には a : b が 1 : 1 に近いものがある。この観点からすると次の表は示唆に富んでいる。

(010) : (110) = 45°13'	輝安鉱
45°27'	輝蒼鉛鉱
46°50'	bournonite
45°49'	aikinite
47°26'	cosalite
46°50'	dufrenoyseite

これはあきらかに isolipia¹¹ の好例である。

カニツァライトの成因についてはさまざまな仮説を立てることができる。最も単純なものは高温条件下で鉛のクロロ錯体に硫化水素が作用したという考えである。ただし入念な調査にもかかわらず噴気口から出るガス中に硫化水素は検出されていない。しかしながらこの調査結果に基づいて噴気口深部に硫化水素が存在しないと断言できない。硫化水素は大気と接触すると分解する可能性がある。カニツァライトが存在する噴気口は高温条件にあるから硫化水素は燃焼して H₂O と SO₂ になってしまう

と想像される。若しくは完全な酸化に必要な酸素がない場合は H₂O と S が生成するであろう。そのうえ SO₂ が卓越した環境であるから H₂S と SO₂ の反応が起こりうる。こうした考えでガス中の硫化水素の欠如が説明できるかもしれない。

また、カニツァライトの成長は Bi₂S₃ の蒸気と PbS の蒸気の反応によるものとも考えられる。高温下では両者ともかなりの蒸気圧を持っているからである。

筆者らはしかるべき合成実験によってカニツァライトの生成機構を明確にできると期待している。

なお、ヴルカノでは、ビスマスは水に可溶性化合物の形で発見されている。発見者はコッサ (A. Cossa) である。

訳者注

- 1 N. Jb. Mineral. Abh., 158, 293-309.
- 2 ぼなんざ 1994 年 4 月 221 号, 39-49.
- 3 原語は zolfo nero (黒い硫黄)。
- 4 原語は esalazione. ガスとしての状態。
- 5 原語は antimonite. 今の stibnite のことなので輝安鉱と訳した。
- 6 Pb₁₃CuSbS₂₄ の組成を持つ鉱物。
- 7 原語は scorrimento. 引戸を横にすべらせてあけるような動きが scorrere. その名詞が scorrimento. 金属学では層状構造で接する合金が互いにずれる事で起きる変形を意味する。
- 8 原語は "Combinazionii oscillatorie". oscillatorie は形容詞 oscillatorio (大きさや現象が周期的に変化する) の女性複数形。先行する語 combinazioni (組合せ) を修飾する。原文中で後続する profonde striature parallelamente alla direzione di allungamento と同格に置かれているとすれば「周期的な変化による組合せ、すなわち、伸長方向に平行な深い条線」と訳す事ができる。
- 9 Cu₂Bi₄S₇ と考えられていた鉱物。タイプ標本は輝蒼鉛鉱、輝銅鉱、及びいくつかの銅鉱物の集合体であることが判明している。したがって現在では使われない名前。
- 10 当時 Pb₃Bi₈S₁₅ の独立鉱物と考えられていた物質。輝蒼鉛鉱と銅鉱物の集合体ではないかと疑われている。
- 11 原著では isolipia となっているが意味をなさない。ここでは isotopia (同じタイプ) の誤植と考えるのが妥当。

謝辞：エリザベト音楽大学の内田アンジェラ講師にはロ
ーマで文献検索をしていただいたうえ、翻訳作業の一部
をお手伝いいただいた。記して御礼申しあげる。 (受付：1995年9月18日；受理：1995年11月2日)