

茨城県岩間町長沢産藍鉄鉱—泥質変成岩からの産出例—

坂野靖行* 豊 遙秋* 春名 誠** 河野雅英***

Yasuyuki BANNO, Michiaki BUNNO, Makoto HARUNA and Masahide KONO (1999) Vivianite from Nagasawa, Iwama-machi, Ibaraki Prefecture, Japan — new finding from meta-pelitic rocks —. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 50 (2), p. 117-121, 3 figs., 1 table.

Abstract: Vivianite was found along fractures in meta-pelitic rocks associated with meta-cherts from Nagasawa, Iwama-machi, Ibaraki Prefecture. The meta-pelitic rocks are rich in graphite, pyrite and pyrrhotite. Vivianite is intimately associated with pyrite and shows very thin tabular crystals, up to 10 cm in length. The unit cell parameters are $a=10.024(6)$, $b=13.436(3)$, $c=4.693(4)$ Å and $\beta=102.30(5)^\circ$. Decomposition of pyrrhotite and graphite is considered to have played a key role to produce reduced and Fe^{2+} -rich conditions favorable to the vivianite formation.

要 旨

茨城県岩間町長沢に分布する変成チャートを伴う泥質変成岩の割れ目に藍鉄鉱が見出された。泥質変成岩は石墨、黄鉄鉱及び磁硫鉄鉱に富んでいる。藍鉄鉱は黄鉄鉱と密接に共生する。藍鉄鉱は大変薄い笹葉状結晶を示し、その最大長径は約10cmである。格子定数は $a=10.024(6)$, $b=13.436(3)$, $c=4.693(4)$ Å, $\beta=102.30(5)^\circ$ である。磁硫鉄鉱及び石墨の分解によって還元的かつ Fe^{2+} に富む環境が実現し、その結果藍鉄鉱の生成が促進されたと考えられる。

1. はじめに

茨城県西茨城郡岩間町長沢付近に分布するチャート起源の変成岩に胚胎される層状マンガン鉱床からは、パイロクスマンガン石、マンガン透閃石、満ぼんざくろ石、ペンウイス石、クリプトメレンなどのマンガン鉱物が産することが知られている(勝, 1975)。最近の研究ではペントランド鉱、輝コバルト鉱、輝水鉛鉱などが新たに記載されている(春名ほか, 1998)。筆者らは、この地域の泥質岩起源の変成岩及びそれに伴うチャート起源の変成岩より、従来産出が知られていない藍鉄鉱(地質調査所地質標本館登録標本GSJ M33480)を見出した。日

*地質標本館 (Geological Museum, GSJ)

**地質標本館 (Visiting researcher in Geological Museum, GSJ)

***株)タカタ (Takata Co. Ltd.; 4303 Inada, Kasama, Ibaraki, 309-1635 Japan)

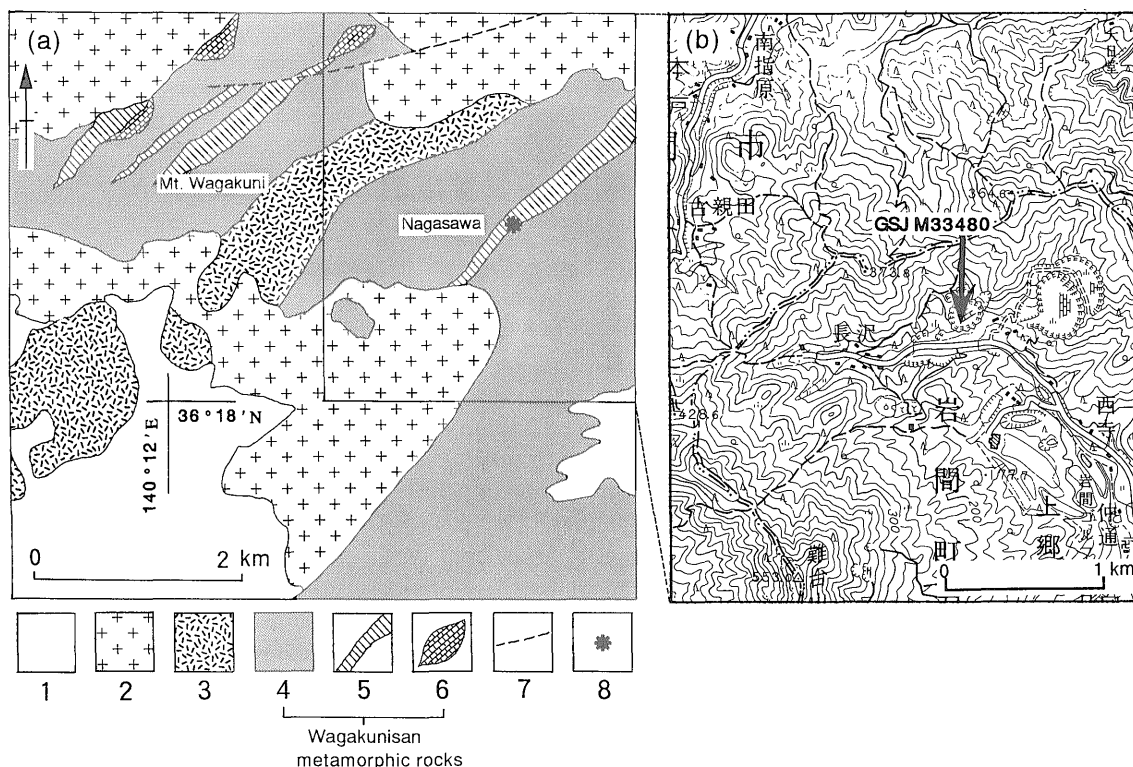
本において熱変成を被った泥質岩からの藍鉄鉱の産出は初めてである。この論文では、長沢産藍鉄鉱の産状及び鉱物学的な記載をおこない、成因について考察をおこなう。

2. 産 状

試料は岩間町長沢にある霞工業の採石場より採集された(第1図)。この付近には、高温低圧型の吾国山変成岩類(宮崎ら, 1992)が分布する。この変成岩類は吾国山周辺では花崗岩類のルーフペンダントであり、接触変成岩類であると考えられている(通商産業省・資源エネルギー庁, 1987)。吾国山変成岩類は、約10km以北に分布するジュラ紀末期—白亜紀前期の堆積岩コンプレックスである八溝層群を原岩とし(柴, 1979; 通商産業省・資源エネルギー庁, 1987; 宮崎ら, 1992)白亜紀末期から古第三紀前期の花崗岩類の貫入によって変成されたと考えられている(宮崎ら, 1992)。宮崎ら(1992)は泥質ないし砂質岩を原岩とする変成岩の鉱物組み合わせから、吾国山変成岩類は堇青石が出現する堇青石帯と、これが出現しない黒雲母帯に分帯できることを示した。上述の採石場付近の変成岩類は堇青石帯に属する。採石場では、主に吾国山変成岩類のチャート起源の変成岩が採掘されている(宮崎ら, 1996)。以下チャート及び泥質岩を原岩とする変成岩を、それぞれ変成チャート及び泥質変成岩と呼ぶことにする。

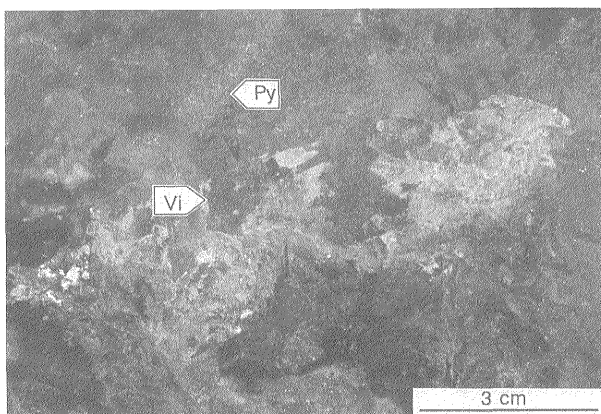
藍鉄鉱を含む試料は採石場内の転石より採集されたため、詳細な産状は不明である。藍鉄鉱は泥質変成岩及び

Keywords: Vivianite, Wagakunisan metamorphic rock, Nagasawa, Ibaraki Prefecture, Japan



第1図 (a)長沢地域周辺の地質図。(地質調査所5万分の1地質図「真壁」を簡略化。) 1, 第四系; 2, 花崗岩類; 3, 斑れい岩類; 4, 泥質及び砂質変成岩; 5, 変成チャート; 6, 結晶質石灰岩; 7, 推定断層; 8, 藍鉄鉱産出地点。(b)藍鉄鉱の産出地点。(国土地理院5万分の1地形図「真壁」を使用。)

Fig. 1 (a)Geological map of the Nagasawa area. (simplified from the geological map "Makabe", scale 1:50,000, by the Geological Survey of Japan.) 1, Quaternary; 2, Granitic rocks; 3, Gabbroic rocks; 4, Meta-pelitic and psamitic rocks; 5, Meta-chert; 6, Meta-limestone; 7, Inferred fault; 8, Locality of vivianite. (b)Map showing a locality of vivianite. (using the topographical map "Makabe", scale 1:50,000, by the Geographical Survey Institute of Japan.)



第2図 藍鉄鉱の産状。藍鉄鉱は笹葉様結晶として泥質変成岩中に産する。Vi, 藍鉄鉱; Py, 黄鉄鉱。

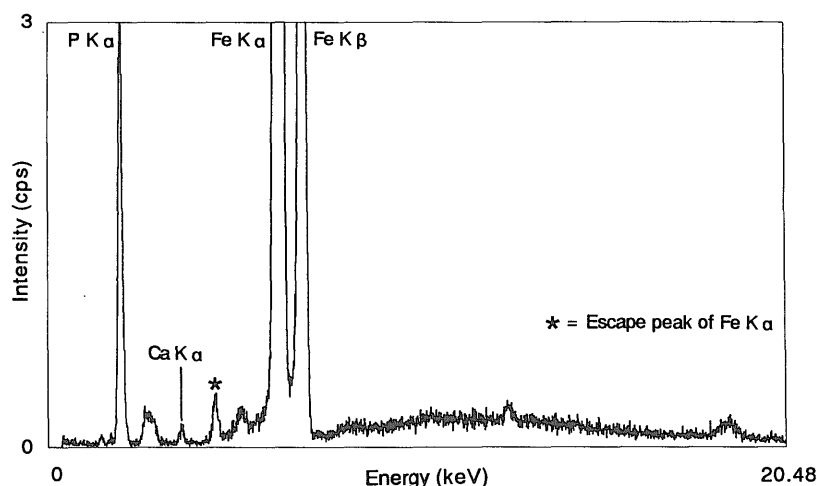
Fig. 2 Typical mode of occurrence of vivianite. Vivianite occurs as thin tabular crystals in meta-pelitic rock. Vi, vivianite; Py, pyrite.

泥質変成岩と互層する変成チャートの割れ目に産し、黄鉄鉱と密接に共存する。藍鉄鉱は肉眼では暗緑青ないし青黒を示し、最大長径約10cm, 厚さ約0.2mm以下の極

めて薄い笹葉状結晶を示す(第2図)。泥質変成岩は黒色を呈し、石墨及び硫化鉱物に富むのが特徴である。変成チャートは灰白色を呈する。変成チャートと泥質変成岩の互層部分の透過・反射顕微鏡及びSEM (JEOL JSM-6400)-EDS (Phillips PV9900)を用いた観察によれば、泥質変成岩は主に石墨、ざくろ石(スペサルティン、アルマンディン成分に富む)、黒雲母、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱よりなり、少量の石英、白雲母、黄銅鉱、ルチル、燐灰石、モナズ石、閃亜鉛鉱を伴う。また変成チャートは主に石英よりなり少量の黒雲母、磁硫鉄鉱、黄銅鉱を伴う。

3. 化学組成

微小部蛍光X線分析装置 (HORIBA XGT2000W)を用いて定性分析を行った。測定電圧、電流、ビーム径はそれぞれ30kV, 1mA, 100 μ mである。藍鉄鉱結晶から削り取った長径1.5mm程度の小片を測定用試料として用いた。蛍光X線エネルギースペクトルを第3図に示す。強いFeK α , K β 及びPK α のピークと非常に弱い



第3図 藍鉄鉱の蛍光X線エネルギースペクトル。
Fig. 3 Energy-dispersive spectrum from vivianite.

CaK α のピークが認められた。

ICP発光分光分析装置(セイコー電子工業SPS7000A)を用いてFe, Mg, Mn, Ca, Pの分析を行った。母岩より藍鉄鉱を削り取り、実体鏡下で不純物である黄鉄鉱を取り除いたものを測定用試料(2.74mg)とした。各元素の原子比はP=2に対して、Fe=3.038, Mg=0.017, Mn=0.0006, Ca=0.061であり、微量のCaとMgを含む藍鉄鉱であることが分かった。Pに対してFe, Mg, Mn, Caがつくる正電荷のトータルが4%程度過剰となる原因として、微量の硫化鉄の混入が疑われる。

4. X線回折値

長沢産藍鉄鉱のX線粉末回折値を第1表に示す。X線粉末回折装置JEOL JDX-8030Wを使用し、測定条件は、走査速度0.24°/分、発散スリット1°, 受光スリット0.2mm, 散乱スリット1°で、モノクロメーターの種類はグラファイトである。フォルダーは無反射試料板を使用し、内部標準物質としてシリコンを用いた。格子定数は $a=10.024(6)$, $b=13.436(3)$, $c=4.693(4)$ Å, $\beta=102.30(5)^\circ$ である。合成藍鉄鉱(JCPDS Card No. 30-662)の格子定数は $a=10.034(3)$, $b=13.449(3)$, $c=4.707(2)$ Å, $\beta=102.65(3)^\circ$ であり、長沢産藍鉄鉱の格子定数はそれよりも小さい値を示す。イオン半径がFe $^{2+}$ より小さい元素(例えばMg)がFe $^{2+}$ のサイトを置き換えることにより、格子が収縮する可能性があるが、長沢産藍鉄鉱についてはMg含有率はFe $^{2+}$ が入るサイトの1%以下にすぎず、格子定数が小さい原因はなお不明である。

5. 考 察

藍鉄鉱は多様な産状を持つ鉱物である。我が国において今まで報告された藍鉄鉱の産状は以下のようにまとめられる。

- (1) 金属鉱脈中(伊藤・桜井, 1947)
- (2) 粘土, 頁岩, 亜炭, 菱鉄鉱層中(伊藤・桜井, 1947)
- (3) 湖底の沈澱物(伊藤・桜井, 1947; Nakano, 1992)
- (4) 火山の噴火口附近に付着(伊藤・桜井, 1947)
- (5) 花崗岩ペグマタイト, いわゆる磷酸塩ペグマタイト中(松原・加藤, 1980)
- (6) 変成チャート中(松原, 1965; 野村, 1989)

我が国においては、藍鉄鉱は(2)の粘土や頁岩中など非変成堆積岩中に産することが多い。長沢産藍鉄鉱は泥質変成岩及び泥質変成岩と互層する変成チャートの割れ目に産するものであり、泥質変成岩からは我が国初めての産出例となる。変成チャート中に産する例としては、愛知県犬山市入鹿(松原, 1965)と愛知県春日井市西尾(野村, 1989)とがある。いずれの場合でも藍鉄鉱は花崗岩による接触変成作用を被っているチャート中に産する点が長沢産のものと類似する。

今回研究を行った藍鉄鉱を含む泥質変成岩は、黄鉄鉱, 磁硫鉄鉱及び石墨を多く含んでいる。これらの鉱物が分解することにより系が還元的に保たれ、藍鉄鉱の生成を促したと考えられる。黄鉄鉱は、地下水系の酸化還元状態を還元的に保つのに重要な役割を果たす(例えばOhmoto, 1998)。しかしながら本研究の場合、母岩中に黄鉄鉱と磁硫鉄鉱が存在しており、磁硫鉄鉱は黄鉄鉱に比べて酸化的環境でより不安定であることと、黄鉄鉱は藍鉄鉱と共存し、黄鉄鉱を交代して藍鉄鉱が生成したことを示す組織が見られないことから、磁硫鉄鉱が選択的

第1表 藍鉄鉱の X 線粉末回折値.

Table 1 X-ray powder diffraction data for vivianite.

1			2			h	k	l
l	d(Å)obs.	d(Å)calc.	l	d(Å)	l			
8	7.91	7.91	13	7.93	1	1	0	
100	6.72	6.72	100	6.73	0	2	0	
7	4.90	4.90	12	4.90	2	0	0	
2	4.538*	4.541	5	4.558	-1	0	1	
			2	4.341	0	1	1	
9	4.073*	4.073	12	4.081	1	3	0	
5	3.849*	3.850	7	3.849	1	0	1	
			<1	3.768	-1	2	1	
			1	3.361	0	4	0	
			2	3.343	1	2	1	
11	3.204*	3.204	16	3.210	0	3	1	
8	2.972	2.976	10	2.985	-3	0	1	
		2.965	8	2.960	2	1	1	
4	2.768*	2.770	4	2.770	-2	4	0	
			9	2.728	-3	2	1	
8	2.703*	2.700	9	2.706	-1	4	1	
3	2.638*	2.638	6	2.637	3	3	0	
4	2.591*	2.591	4	2.593	-1	5	0	
6	2.528*	2.531	8	2.530	1	4	1	
			3	2.514	2	3	1	
			1	2.448	4	0	0	
3	2.428*	2.426	6	2.421	3	0	1	
6	2.318*	2.318	7	2.321	0	5	1	
			1	2.296	0	0	2	
			1	2.279	3	2	1	
4	2.228*	2.227	5	2.233	-3	4	1	
4	2.188*	2.189	5	2.194	-2	5	1	
			2	2.173	0	2	2	
			1	2.108	1	1	2	
4	2.074*	2.075	4	2.075	-3	5	0	
			<1	2.039	2	6	0	
			2	2.012	-1	6	1	
			2	1.964	3	4	1	
			2	1.936	1	6	1	
			2	1.886	1	7	0	
			2	1.816	4	3	1	
			1	1.793	-3	6	1	
			3	1.786	-4	5	1	
			2	1.772	0	7	1	
6	1.680*	1.680	6	1.6809	0	8	0	
a=10.024(6) Å			a=10.034(3) Å					
b=13.436(3) Å			b=13.449(3) Å					
c= 4.693(4) Å			c= 4.707(2) Å					
β=102.30(5)°			β=102.65(3)°					

1. Vivianite. Nagasawa, Ibaraki Prefecture, Japan. Cu/Mono. radiation. Diffractometer method. The present study.

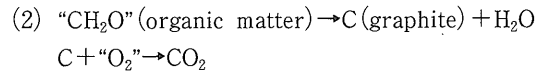
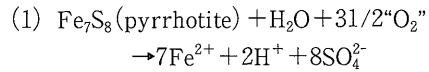
* Peaks using for calculation of unit cell parameters.

2. Synthetic vivianite. Cu/Mono. radiation. Diffractometer method. JCPDS Card No. 30-662.

に分解したと考えられる。

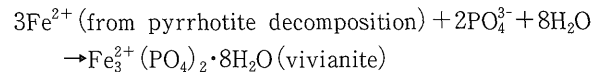
泥質変成岩の原岩は、チャート中に挟まれていた重金属や有機物に富む黒色泥質岩であったと考えられる。重金属や有機物に富む黒色泥質岩が付加体のチャートに伴

われる例は多く知られている (例えば浜地・坂巻, 1961 ; 山口ほか, 1995 ; 小室, 1998)。このような岩石が熱変成を受け、磁硫鉄鉱及び有機物が分解することにより、例えば以下のような2つの反応に従って系が還元的に保たれる。



ただしこれらの反応式において、“O₂”及び“CH₂O”は、それぞれ酸化剤及び有機物を代表しており、CH₂Oという組成を持つ特定物質や遊離酸素の存在を意味しない。また磁硫鉄鉱は、ハンドスペシメンサイズの試料において磁性が強く、黄鉄鉱と共存することから単斜型を主とすると考えられるので、その組成式をFe₇S₈で代表させた (Scott, 1974)。

藍鉄鉱の鉄の起源は上述の(1)式で示されるような磁硫鉄鉱の分解によって生じたFe²⁺であると考えられ、このようなFe²⁺が以下のような反応にしたがって藍鉄鉱を生成したと考えられる。



燐の起源としては、チャート中のコノドント化石、泥質岩中の有機物、花崗岩マグマ等が考えられる。長沢産泥質変成岩及び変成チャートについて藍鉄鉱が含まれていない部分のPの含有率を、ICP発光分光分析により求めたところそれぞれ0.033wt.%及び0.013wt.%である (P₂O₅に換算するとそれぞれ0.074wt.%, 0.031wt.%)。本研究地域の北方約10~26kmに分布する、花崗岩の影響を受けていない八溝層群の泥質岩 (8 < 石墨化度 < 14) とチャートのP₂O₅含有率はそれぞれ0.12wt.% (9試料の平均値), 0.04wt.% (1試料) である (通商産業省・資源エネルギー庁, 1987)。泥質変成岩のP₂O₅含有率は原岩である八溝層群の泥質岩のそれより小さな値を示す。また世界各地の頁岩とチャートのP₂O₅含有率はそれぞれ0.16wt.% (277試料の平均値), 0.9wt.% (10試料の平均値) (Wedepohl, 1969) であり、長沢産泥質変成岩のP₂O₅は通常の頁岩のそれに比べて小さな値を示す。これらのことから長沢地域において熱水変質作用による泥質岩からの燐の溶脱と、藍鉄鉱としての再沈澱がおこったことが示唆される。

謝辞 本研究を進めるにあたり、地質調査所資源エネルギー地質部の青木正博氏には、原稿を読んでいただき有益な御助言をいただくとともに、ICP発光分光分析装置及びX線回折装置の使用に際して御指導頂いた。同地質標本館の奥山康子氏にはSEM-EDSの使用に際して御

指導頂いた。

また、同地質標本館の野神貴嗣氏には研磨薄片を作製していただいた。記して謝意を表します。

文 献

- 浜地忠男・坂巻幸雄 (1961) 愛知県栗栖鉱山の含ウラン鉱床。地調報告, no. 190, 390-393.
- 春名 誠・豊 遙秋・坂野靖行・河野雅英 (1998) 茨城県岩間町長沢の変成層状マンガングン鉱床産鉱物について。日本鉱物学会・日本岩石鉱物鉱床学会1998年合同年会要旨, GP20.
- 伊藤貞一・桜井欽一 (1947) 日本鉱物誌 第三版上巻。中文館書店, 東京, 368p.
- 勝 宗平 (1975) 岩間町長沢の採石場。鉱物情報, no. 5, 5-6.
- 小室光世 (1998) 美濃勝山ジュラ紀層状マンガングン鉱床近傍の元素ゾーニング。資源地質学会第48回年会要旨, P-15.
- 宮崎一博・笹田政克・服部 仁 (1992) 筑波山塊周辺の変成深度 (圧力) の異なる Low P/T 変成岩類。地質雑, **98**, 713-722.
- 宮崎一博・笹田政克・吉岡敏和 (1996) 真壁地域の地質。地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅), 地質調査所, 103p.
- 松原 聰 (1965) 愛知県犬山市入鹿の藍鉄鉱について。地学研究, **16**, 364-367.
- 松原 聰・加藤 昭 (1980) 茨城県雪入産ペグマタイト磷酸塩鉱物。鉱物雑, **14**, 269-286.
- Nakano, S. (1992) Manganoan vivianite in the bottom sediments of Lake Biwa, Japan. *Mineral. J.*, **16**, 96-107.
- 野村松光 (1989) ゴルフ場に化けた砕石場・春日井砕石。地学研究, **38**, 111-113.
- Ohmoto, H. (1998) Kinetics of important redox reactions in groundwater systems. 資源地質学会第48回年会要旨, O-02.
- Scott, S. D. (1974) The Fe-S system. In Ribbe, P. H., ed., *Sulfide Mineralogy*. Reviews in Mineralogy, Mineral. Soc. America, **1**, CS21-40.
- 柴 正敏 (1979) 茨城県, 筑波変成岩類の層序と変成分帯。岩鉱, **74**, 339-349.
- 通商産業省・資源エネルギー庁 (1987) 昭和61年度希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書 (笠間地域), 175p.
- Wedepohl, K. H. (1969) Composition and abundance of common sedimentary rocks. In Wedepohl, K. H., Correns, C. W., Shaw, D. M., Turekian, K. K. and Zemann, J., eds., *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, **1**, 250-271.
- 山口勝透・中野孝教・小室光世・田沢孝一・梶原良道・梶田民夫 (1995) 野田玉川鉱山, 東新坑におけるマンガングン鉱床層準の地球化学。資源地質学会第45回年会要旨, P-29.

(受付: 1998年9月4日; 受理: 1998年12月11日)