

愛知県段戸山地域から産出した燐鉄鉱

丹羽美春*

Strengite from Dando-san area, Aichi Prefecture, Japan

Miharu Niwa*

はじめに

燐鉄鉱（ストレング石, strengite）は、 $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の理想化学組成を持ち、直方晶系でバリシア石グループに属する。

国内では、初めて長野県諏訪鉱山（湊, 1948）で発見され、以降、秋田県朱ノ又鉱山（椎川, 1964）及び京都府和束町石寺（白勢ほか, 2019）などから報告されている。

愛知県段戸山地域の領家変成帯中のマンガン採掘跡（第1図）から採取したサンプルについて分析したところ、燐鉄鉱であったので、その産出について報告する。なお、本文中の鉱物の和名は松原（2018）に

基づき、現地の地質詳細については丹羽（2020）を参照されたい。標本は豊橋市自然史博物館登録標本 TMNH-R-4625 として保管する。

燐鉄鉱

燐鉄鉱は、1877年にドイツの Eleonore 鉱山で August Nies により発見され、その名前は、ドイツの鉱物学者の Johann August Streng にちなむ（Nies, 1877）。アルミニウムイオンが鉄イオンを置き換えるとバリシア石（variscite, $\text{Al}^{3+}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）となる。単斜晶系の単斜燐鉄鉱（phosphosiderite, $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）とは同質異像の関係にある。また、結晶水の量が増えたものにコニク石（koninckite, $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4) \cdot$



第1図. 調査地域及びサンプル採取地点. 国土地理院電子地形図 25,000 を基に作成.

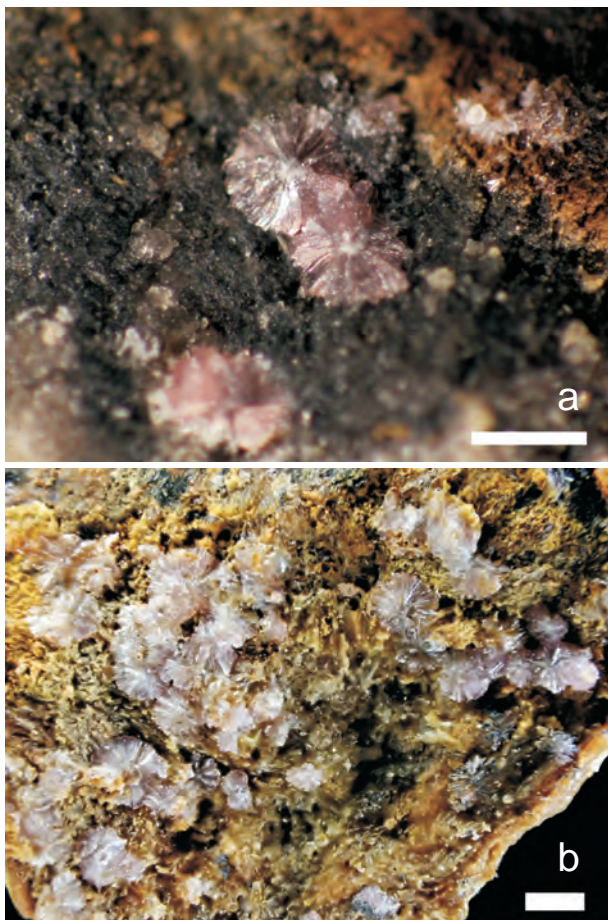
*豊橋市自然史博物館. Toyohashi Museum of Natural History, 1-238 Oana, Oiwa-cho, Toyohashi, Aichi 441-3147, Japan. E-mail: niwa-miharu@city.toyohashi.lg.jp

原稿受付 2020年11月30日. Manuscript received Nov. 30, 2020.

原稿受理 2020年12月27日. Manuscript accepted Dec. 27, 2020.

キーワード: 燐鉄鉱, ストレング石, 燐酸塩, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 顕微レーザー・ラマン分光分析, 段戸山地域, 領家変成帯.

Key words : strengite, phosphate, electron-microprobe analysis, micro-laser Raman spectroscopy, Dando-san area, Ryoke metamorphic belt.



第2図. 段戸山地域で産出した燐鉄鉱.

a, 鮮やかな紫色の結晶; b, ピンク色の結晶集合体. スケールバー: 1 mm.

3H₂O) がある.

本邦の燐鉄鉱は長野県諏訪鉍山に見られるような沈殿褐鉄鉍床から見つかることが多いが(伊藤・湊, 1951; 櫻井, 1986), 京都府和東町石寺地域では変成堆積岩を貫く石英脈中に見られる(白勢ほか, 2019). 後者の産状は, 燐灰石の分解に伴い, 岩石の表面に沈殿付着した二次的なものとされている(鶴田ほか, 2008).

海外では, 紫・堇色・桃色の球状又は放射状の結晶を成し, 褐鉄鉍床, または燐酸塩ペグマタイト等で見られる.

産状

本報告の燐鉄鉱は, 透明感のある鮮やかな紫色~ピンク色を呈する最大約 1 mm の粒状, または, 板状結晶の放射状集合体をなして変成マンガン鉍床中の単斜

第1表. 化学組成.

wt. %	
this study	
Dand-san area (Japan)	
SiO ₂	0.00
TiO ₂	0.00
Al ₂ O ₃	0.34
Fe ₂ O ₃	38.94 ^{*1}
Mn ₂ O ₃	1.38 ^{*1}
MgO	0.00
CaO	0.00
Na ₂ O	0.00
K ₂ O	0.00
P ₂ O ₅	39.32
H ₂ O	20.02 ^{*2}
Total	100.00

*1 Assumed to be trivalent.

*2 Difference

末野閃石, 石英, 満礬石榴石, 及び少量のパイロクスマンガン石を伴い産する(第2図).

偏光顕微鏡による薄片観察では, オープンニコルでは鮮やかな紫色を確認した.

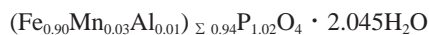
変成マンガン鉍床から産する本報告のような例は国内外問わず珍しい.

定量分析

日本電子製 JXA-8800R 型電子プローブ・マイクロアナライザー(EPMA, 名古屋大学)を用いて波長分散法によって定量分析を行なった. 測定条件は加速電圧 15 kV, 電流値 12 nA, ビーム径 2-3 μm である.

Fe 及び Mn は全て 3 価と仮定した. O の数を 6 とし陽イオン数を算出した. 代表的な測定結果を第1表に示す.

測定値から得られた実験式は,

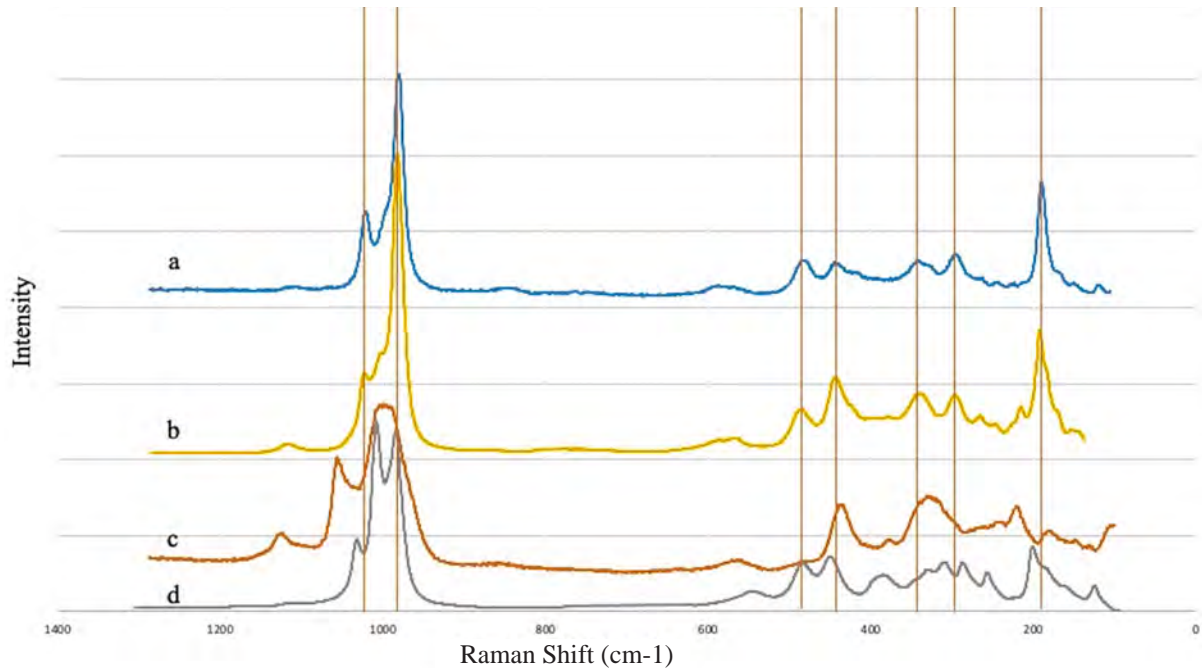


となる.

ただし, 変成マンガン鉍床でありながら, マンガンは 1 wt% 程度しか検出されなかった.

ラマンスペクトル

Thermo Scientific 製 Nicolet Almega XR 顕微レーザー・ラマン分光分析装置(名古屋大学)を用いて, 室温条件で測定した. 波長 532 nm Nd-YAG レーザーで



第3図. 段戸山地域で産出した燐鉄鉱のラマンスペクトル. 縦のラインは this study の主なピーク位置.

a, this study ; b, 燐鉄鉱 (RRUFF・ID=R070590) ; c, 単斜燐鉄鉱 (RRUFF・ID=R 050459) ; d, コニク石 (長野県諏訪鉱山産).

ある.

本報告におけるサンプルのラマンスペクトル, the RRUFF project (Lafuente et al. 2015) に登録されている燐鉄鉱 (RRUFF・ID=R070590), 同質異像の単斜燐鉄鉱 (RRUFF・ID=R050459) 及び結晶水の量が異なるコニク石 (長野県諏訪鉱山産) のラマンスペクトルを第3図に示す. ピーク位置を比較すると, 今回の測定値は燐鉄鉱 (RRUFF・ID=R070590) と最もよく一致する.

まとめ

今回, 愛知県段戸山地域から採取したサンプルは, EPMA による定量分析及び顕微ラマン分光分析の結果, 燐鉄鉱と同定される. 本報告における燐鉄鉱は変成マンガン鉱床である点, 紫色を呈している点が特徴と言える. 成因については, 本地域は諏訪鉱山のような沈殿褐鉄鉱床ではないことから, 燐灰石の溶脱に伴い産出したとされる和束町石寺と同様であると推測される (鶴田ほか, 2008). ただし, 燐灰石の起源が, マンガン鉱石または, チャートのどちらかであるかについては, 今後の検討が必要である.

謝辞

本稿をまとめるにあたり, EPMA 及び顕微レーザー・ラマン分光分析装置の使用と薄片作成等に協力していただいた名古屋大学大学院環境学研究科の瀬谷佑衣氏及び富岡優貴氏に感謝申し上げます.

引用文献

- 伊藤貞市・湊 秀雄, 1951. 本邦褐鉄鉱床に伴う燐の存在状態について. 佐野秀之助 (編), 地質鉱床と物理探鉱, 下巻, 川田書房, 東京, 57-60.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H. and Stone, N., 2015. The power of databases: the RRUFF project. Armbruster, T. and Danisi, R. M.(ed.), *Highlights in Mineralogical Crystallography*, De Gruyter, Berlin, 1-30.
- 松原 總, 2018. 日本産鉱物種 第7版. 鉱物情報, 東京, 155p.
- 湊 秀雄, 1948. 本邦新産の燐酸塩及び硫酸塩鉱物の2, 3. 地学雑誌, (54) : 121.
- Nies, A., 1877. Strengit, ein neues Mineral. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaontologie*, Forgotten Books, Stuttgart, 8-16.

- 丹羽美春, 2020. 愛知県段戸山地域から産出した単斜末野閃石. 豊橋市自然史博物館研究報告, (30): 47-49.
- 櫻井欽一, 1986. 長野県諏訪鉄山石遊場の鉱物. 地学研究, (37): 7-9.
- 椎川 誠, 1964. 鳥海山産褐鉄鉱石中の燐の加熱変化. 鉱物学雑誌, (7): 71-82.
- 白勢洋平・延寿里美・鶴田憲次・下林典正, 2019. 京都府和東町石寺産ネバダ石. 鉱物科学会講演要旨, R1-13.
- The RRUFF™ Project. <https://rruff.info/strengite/display=default/R070590> (2020年11月1日閲覧).
- The RRUFF™ Project. <https://rruff.info/phosphosiderite/display=default/R050459> (2020年11月1日閲覧).
- 鶴田憲次・大西政之・大西 愛, 2008. 京都府和東石寺地域から産する燐酸塩, タングステン酸塩およびベリリウム鉱物. 地学研究, (57): 69-73.