

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：82617

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20540472

研究課題名（和文） 地球表層における重金属酸素酸塩鉱物の生成機構

研究課題名（英文） MECHANISM OF FORMATION OF HEAVY METAL OXYGEN SALT MINERALS ON THE ENVIRONMENT OF THE EARTH SURFACE

研究代表者

松原 聡 (MATSUBARA SATOSHI)

国立科学博物館・地学研究部・名誉研究員

研究者番号：40000137

研究成果の概要（和文）：バナジウム，クロム，マンガン，鉄，銅，亜鉛，ヒ素，アンチモン，鉛，ウランを主成分とする酸素酸塩鉱物を検討し，日本で初めて産出した以下の鉱物を確認した：ベンダダ石・ラドロック石・クレーベルスベルグ石・コカンド石・亜鉛ビーバー石（新種）・デューク石・スコロドウスカ石．また，リン酸塩およびヒ酸塩鉱物（例として，ミメット鉱・コニカルコ石・スコロド石・銀星石・緑鉛鉱・コバルト華・藍鉄鉱・毒鉄鉱・カコクセン石）について，それらの産出地が緯度経度情報を入力することにより，簡単にグーグル地図上に表示されるようにした．

研究成果の概要（英文）：After the study on oxygen salt minerals composed mainly of vanadium, chromium, manganese, iron, copper, zinc, arsenic, antimony, lead, and uranium, the following minerals have been recognized as first occurrence in Japan; bendadaite, ludlockite, klebelsbergite, coquandite, beaverite-(Zn) (new species), dukeite, and sklowdoskite. Also, the localities of phosphates and arsenates (for example; mimetite, conichalcite, scorodite, wavellite, pyromorphite, erythrite, vivianite, pharmacosiderite, and cacoxenite) are easily plotted on the Google map by input the data of latitude and longitude of their localities.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：元素分別濃集過程

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究代表者は，以前より鉱床露頭部あるいは鉱山廃棄物において生成される重金属の二次鉱物，特にヒ酸塩鉱物について研究を行ってきた．そのような研究を通じ，さらにいろいろな酸素酸塩鉱物の多様性と生成

過程の解明の必要性を感じていた．

(2) その頃に，我が国で初めて確認された亜セレン酸塩鉱物が，新種の「宗像石」として世界的に承認され，セレンの源がどこにも見られる方鉛鉱中に微量ないし少量含まれることも明らかにした．

2. 研究の目的

(1) この研究のまず第1の目的は、野外に存在するさまざまな重金属の酸素酸塩鉱物が、自然形成か人為的形成かを区別することである。人為的形成には、原料が単純に地表に放棄された掘り出したままの天然物である場合と、廃棄された天然物の加工あとの不要物による場合がある。第2は、どのような原鉱物からどのような酸素酸塩鉱物が形成されるのかである。第3は、原鉱物の母体である岩石・鉱床との関係、すなわち分布のパターン化である。対象とする鉱物群は、特に生物に悪影響を与えるであろうと思われる重金属（クロム・マンガン・銅・亜鉛・カドミウム・水銀・鉛・ウランなど）、や半金属（ヒ素・セレン・アンチモン・テルルなど）を主成分とするものである。研究の目標は、地表近くの鉱物群を環境指標として評価することである。さらには、「汚染」が自然形成か人為的なものかを明確にすることを、環境調査の報告に義務づける必要があると考える。世界各国においては、その国土を形成する地質母体が化学的に異なり、ある国の基準で有害基準を超える元素が、ある国ではすでに地質母体そのものに含まれていることもある。これは「汚染」ではなく、国土の母材に起因する自然現象である。たとえば、欧米の基準を日本に単純にあてはめるのは、学術的な観点から見れば、とうてい科学的とは言いがたい。自然現象なりの対策を考慮した日本の基準を独自に作るべきであろう。本研究は、このような目標に近づけるための基礎的なデータを集積し、社会にとって極めて有用性が高いことを明らかにすることである。

(2) 一般社会では、有害な元素は、その源がどのようなものであるか、あまり興味がないように思われる。たとえば、土壌中の有害金属は、全体の何 ppm あるか否かであって、それがどのような化学物質（あるいは鉱物）として存在しているかではない。しかし、有害金属は溶液中にイオンとして含まれているものを除き、何らかの固相形態で土壌、岩石中に存在しているはずである。たとえば、結晶構成元素の一部あるいは粘土のような鉱物の吸着相として存在する。このような源を明らかにしないかぎり、汚染対策の科学的なステップアップにはつながらない。源が判明すれば、迅速で効率的な除去が期待できる。本研究は、鉱物学的手法を使い、特定元素がどのような相に組み込まれているのかを徹底的に追求することに特色がある。また、長年に渡りおこなってきた野外調査の実績に基づき、我々の研究機関には「汚染鉱物」がどのような場所にあるかの情報と鉱物資料そのものがかなり集積されている。これを使うことで、大きなデータ量とすることができ

る。「汚染鉱物」が排除すべき物質としての危険度の面から評価するのも本研究の特色である。本研究は自然科学に足場を持つものの、社会科学的側面を持つことも確かである。

3. 研究の方法

(1) 国立科学博物館に所蔵されている鉱物資料の中から本研究にあったものを選定し、データとして整理し、次にその中から化学分析すべきもの、その資料の産地を調査すべきかどうかの判断などを行う。

(2) 上記の判断あるいは新しい情報に基づく産地の調査を行い、産状調査や鉱物資料を収集する。調査区域は年度によっておおまかに別ける。

(3) 鉱物資料に対し、定量化学分析（エネルギー分散型 EPMA、波長分散型 EPMA、蛍光分析）、結晶構造解析（ガンドルフィーカメラ、粉末回折装置、4軸単結晶解析装置）などを行い、種の特異性、特性などを決定する。

4. 研究成果

(1) 砒鉄鉱 (FeAs_2) や硫砒鉄鉱 (FeAsS) から生成される鉄のヒ酸塩鉱物を日本各地で調査し、特に大分県佐伯市木浦鉱山からは、日本初産のベンダダ石 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$)、ラドロック石 ($\text{PbFe}^{3+}_4\text{As}_{10}\text{O}_{22}$) を確認した。また、スコロド石 ($\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に次いで多く生成される二次鉱物の亜砒藍鉄鉱 ($\text{Fe}^{2+}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) は空気中ではやや不安定であり、しだいに酸化され、砒藍鉄鉱 ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_n\cdot (8-n)\text{H}_2\text{O}$) (従来は三斜晶系の $\text{Fe}^{2+}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ とされ、単斜晶系の亜砒藍鉄鉱の多形と考えられていた)、ベンダダ石、フェリ砒藍鉄鉱 ($\text{Fe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を経て非晶質の含水ヒ酸鉄になることが考えられる。

(2) 鹿児島県奄美大島の大和鉱山において、マンガン鉱石中に含まれるバナジウムの変動について調査した。その結果、すでに報告されている東京石 ($\text{Ba}_2\text{Mn}^{3+}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$)、パレンツォーナ石 ($\text{Ca}_2\text{NaMn}^{2+}_2(\text{VO}_4)_3$) の他にメダ石 ($(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_6(\text{V}, \text{As})\text{Si}_5\text{O}_{18}(\text{OH})$) 類似鉱物などを確認した。これらの主成分であるバナジウムは特定の鉱物からもたされたものではなく、マンガンノジュールと同時に沈積した有機物の可能性が高いことが推定された。

(3) 愛媛県西条市の市ノ川鉱山は輝安鉱 (Sb_2S_3) の産地として知られていたが、この輝安鉱を作った鉱液の最終沈殿物として、日本初産の含水アンチモン硫酸塩鉱物であるクレーベルスベルグ石 ($\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SO}_4$) とコカンド石 ($\text{Sb}_6\text{O}_8\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$) が生成しているのを確認した。

(4) 新潟県阿賀町の三川鉱山から収集した

方鉛鉱、閃亜鉛鉱、黄銅鉱の分解物（特に明礬石スーパーグループ）を研究し、新種の亜鉛ビーバー石（ $\text{Pb}(\text{Fe}^{2+}_2\text{Zn})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ）を発見した。この鉱物は、国際的な明礬石スーパーグループの再検討委員会において、ビーバー石が独立種としての地位を確立する大きな要因となった。

(5) 長野県茅野市の金鶏鉱山におけるクロム鉄鉱の分解による含クロム二次鉱物の研究により、世界2例目で日本初産のデューク石（ $\text{Bi}^{3+}_{24}\text{Cr}^{6+}_8\text{O}_{57}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）を確認した。この鉱物は三波川変成岩中の超苦鉄質岩に含まれていたクロム鉄鉱が、ビスマス、テルル、金、コバルト、ニッケル、ヒ素、レアアースなどに富む鉱液と反応して分解し、石英、含クロム白雲母、含クロム滑石、フローレンス石などと共に生成されたものである。

(6) 福島県郡山市の採石場に露出する超苦鉄質岩を貫く花崗岩ペグマタイトのウラン、トリウム酸化鉱物とそれらが分解してできた二次鉱物を研究した。その結果、トロゴム石（ $(\text{Th,U})(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ ）のほか、日本初産のスコロドウスカ石（ $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）の産出を確認した。また、これに伴いマッシュイ石（ $\text{PbUO}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）類似鉱物も産出する。これについては今後さらなる検討が必要である。これら二次鉱物は閃ウラン鉱（ $(\text{U,Th})\text{O}_2$ ）やオキシカルシオベタフォ石（ $(\text{Ca,U})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_7$ ）が分解して生成されたものである。

(7) 岡山県高梁市の布賀鉱山では、含ホウ素鉱物脈を研究し、日本初産で世界の2例目となるジャックスディートリッヒ石（ $\text{Cu}_2\text{BO}(\text{OH})_5$ ）を確認した。斑銅鉱などの銅硫化物の分解とカルシウムホウ酸塩鉱物との反応で生成された。なお、この研究過程で新種のカルシウムホウ酸塩鉱物である「島崎石」（ $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）が国際的な承認を受け、結晶構造解析などの詳しい研究を継続している。

(8) レアアースの鉱物の炭酸塩などを研究する過程で、三重県菰野町に産する花崗岩ペグマタイト中から新種の苦土ローランド石（ $\text{Y}_4(\text{Mg,Fe})\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{F}_2$ ）およびその化学分析値が疑問視されていたイフティシ石（ $(\text{Y,Dy})_4(\text{Ti,Al})(\text{SiO}_4)_2\text{O}(\text{F,OH})_6$ ）の化学組成と結晶構造を確定した。

(9) 鉱物産地名とその所在する緯度経度を入力することにより、グーグル地図上にその場所がバルーン表示されるソフトを作成した。例として本研究の目的とする鉱物群のうち、ミメット鉱・コニカルコ石・スコロド石・銀星石・緑鉛鉱・コバルト華・藍鉄鉱・毒鉄鉱・カコクセン石でおこなってみた。なおこの作業と表示はネット上につながっていることが必要である。

(10) 重金属の酸素酸塩鉱物の生成には、初生鉱物の生成過程の最末期におこなわれ

たもの（多くは閉鎖系の環境、すなわち石英の晶洞などにやや粗粒な結晶群として現れ、周囲の硫化物がほとんど分解していない）、初生鉱物生成が完全に収束した後に、鉱脈や母岩の隙間に微細な粒あるいは皮殻状の形態で見られるもの、初生的な硫化物が分解して褐鉄鉱化した部分に見られるもの、露頭や鉱山廃棄物（ズリ）で現在生成が進行中のもの、など生成機構は多様である。硫酸塩、ヒ酸塩、亜セレン酸塩、亜テルル酸塩はその源が初生鉱物中に確認できるが、リン酸塩やバナジン酸塩の源は確認できることはほとんどない。これらのリンやバナジウムは無機的な硫化物からではなく、鉱液が運ばれてくる途中に有機物を取り込んだと解釈せざるを得ない。銅、鉛、亜鉛鉱床の近くには、しばしばモットラム石（ PbCuVO_4OH ）やデクロワゾー石（ $\text{Pb}(\text{Zn,Cu})\text{VO}_4\text{OH}$ ）などが薄い皮殻状で岩石の割れ目を満たしている。例えば、栃木県日光市の銀山平では坑壁の割れ目から噴出する地下水からモットラム石が生成されつつある状況を観察できる。源鉱物中にバナジウムは全く含まれていないので、明らかにこのバナジウムは現在の地下水に含まれている有機起源のものである。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計11件）

① E. Sato, I. Nakai, Y. Tsutsumi, K. Yokoyama, R. Miyawaki, and S. Matsubara. Beaverite-(Zn), $\text{Pb}(\text{Fe}_2\text{Zn})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, a new member of the alunite group, from the Mikawa mine, Niigata Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine*, 査読有, 75, 2011, 375-377.

② R. Miyawaki, H. Shimazaki, M. Shigeoka, K. Yokoyama, S. Matsubara, H. Yurimoto, Z. Yang, and P. Zhang. Fluorokinoshitalite and fluorotetraferriphlogopite: new species of fluoro-mica from Bayan Obo, Inner Mongolia, China. *Clay Science*, 査読有, 15, 2011, 13-18.

③ T. Sano, T. Sakuyama, S. Ingle, S. Rodriguez, and T. Yamasaki. Petrological relationships among lavas, dikes, and gabbros from Integrated Ocean Drilling Program Hole 1256D: insight into the magma plumbing system beneath the East Pacific Rise. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 査読有, 12, 2011, Q06013.

DOI: 10.1029/2011GC003548

④ T. Moriyama, R. Miyawaki, K. Yokoyama, S. Matsubara, H. Hirano, H. Murakami, and Y. Watanabe. Wakefieldite-(Nd), a new neodymium vanadate mineral in the Arase stratiform ferromanganese deposit, Kochi Prefecture, Japan. *Resource Geology*, 査読有, 61, 2010, 101-110.

DOI: 10.1111/j.751-3928.2010.00151.x

⑤ S.J. Mills, U. Kolitsch, R. Miyawaki, F. Hatert, G. Poirier, A.R. Kampf, S. Matsubara, and E. Tillmanns. $Pb_3Fe^{3+}_2(PO_4)_4(H_2O)$, a new octahedral-tetrahedral framework structure with double-strand chains. *European Journal of Mineralogy*, 査読有, 22, 2010, 595-604.

⑥ R. Miyawaki, K. Yokoyama, S. Matsubara, H. Furuta, A. Gomi, R. Murakami. Huanzalaite, $MgWO_4$, a new mineral species from the Huanzala mine, Peru. *Canadian Mineralogist*, 査読有, 48, 2010, 105-112.

DOI: 10.3749/canmin.48.1.105

⑦ K. Nishikubo, T. Yamada, A. Harada, M. Takizawa, K. Tange, Y. Kosuge, R. Miyawaki, and S. Matsubara. Rambergite from the Hirogawara mine, Urayama, Chichibu City, Saitama Prefecture, Japan. *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci. Ser. C*, 査読有, 35, 2009, 7-10.

⑧ S. Matsubara, R. Miyawaki, K. Yokoyama, A. Harada, and M. Sakamoto. Sb-bearing dugganite from the Kawazu mine, Shizuoka Prefecture, Japan. *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci. Ser. C*, 査読有, 35, 2009, 1-5.

⑨ 松原 聡・宮脇率郎・山田滋夫. 愛媛県市ノ川鉱山産クレーベルスベルグ石とコカンド石. *地学研究*, 査読無, 58, 2009, 103-108.

⑩ E. Sato, I. Nakai, R. Miyawaki, and S. Matsubara. Crystal structures of alunite family minerals: beaverite, corkite, alunite, natroalunite, jarosite, svanbergite, and woodhouseite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 査読有, 185, 2009, 313-322.

DOI: 10.1127/0077-7757/2009/0128

⑪ S.J. Mills, I.E. Grey, W.G. Mumme, R. Miyawaki, S. Matsubara, P. Bordet, W.D. Birch, and M. Raudsepp. Kolitschite, $Pb[Zn_{0.5}, \square_{0.5}]Fe_3(AsO_4)_2(OH)_6$, a new mineral from the Kintore opencut, Broken Hill, New South Wales. *Australian Journal of Mineralogy*, 査読有, 14, 2008, 63-67.

[学会発表] (計 5 件)

① 松原 聡ほか 4 名. 三重県菰野町産花崗岩ペグマタイト中のローランド石 (rowlandite-(Y)) Mg 置換体. 日本鉱物科学会年会, 2011. 9.9 (茨城大学)

② 松原 聡ほか 8 名. 長野県茅野市向谷鉱山産 Bi-Te 系鉱物. 日本鉱物科学会年会, 2010. 9.23 (島根大学)

③ 松原 聡ほか 5 名. 大分県木浦鉱山産 bendadaite と鉄砒酸塩鉱物. 日本鉱物科学会年会, 2009. 9.8 (北海道大学)

④ 宮脇率郎ほか 5 名. 中華人民共和国内モンゴル自治区バイアンオボ産の新種のカリウム四ケイ素フッ素雲母, yangzhumingite (揚主明雲母), $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$. 日本鉱物科学会

年会, 2009. 9.10 (岩手大学)

⑤ 佐野貴司ほか 1 名. 上部海洋地殻のホウ素と塩素含有量. 地球惑星科学関連学会, 2009. 5.17 (幕張メッセ)

[図書] (計 1 件)

W.W. Sager, T. Sano, J. Geldmacher, and the IODP Expedition 324 Scientists. *Proceeding of the Integrated Ocean Drilling Program Volume 324: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International Inc.)*, 2011. 1284p. DOI: 10.2204/iodp.proc.324.2010.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原 聡 (MATSUBARA SATOSHI)
国立科学博物館・地学研究部・名誉研究員
研究者番号 : 40000137

(2) 研究分担者

研究者番号 :

(3) 連携研究者

横山一己 (YOKOYAMA KAZUMI)
国立科学博物館・地学研究部・部長
研究者番号 : 40126628

宮脇律郎 (MIYAWAKI RITSURO)
国立科学博物館・地学研究部・グループ長
研究者番号：80290865

佐野貴司 (SANO TAKASHI)
国立科学博物館・地学研究部・研究主幹
研究者番号：40329579

門馬綱一 (MONMA KOICHI)
国立科学博物館・地学研究部・研究員
研究者番号：30552781