

日本で数ヶ所目となる「ローゼン石 Rozenite (FeSO₄ · 4H₂O)」の産地を発見!

舟木冨子

(兵庫県立人と自然の博物館地域研究員・大阪シニア自然大学OB 会鉱物クラブ)



はじめに

ローゼン石 Rozenite とは鉄の含水硫酸塩鉱物で、理想化学組成は FeSO₄ · 4H₂O . 単斜晶系 (空間群: $P2_1/n$) に属し、1963年に確立した鉱物名。比重は 2.2、硬度は 2-3、水に可溶である。硫化鉄を含む岩石や鉱床の酸化帯に、硫化鉄鉱物の分解によって二次的に生成される産状が知られている。原産地はポーランドの Ornak 山および “Staszic” 鉱山であり、硫化金属鉱床の黄鉄鉱、白鉄鉱および磁硫鉄鉱の分解に伴って生成されたものが、Kubisz により 1960 年に報告された。鉱物名はポーランドの鉱物学者 Zygmunt Rozen (1874-1936) に因む。日本では北海道亀田郡七飯町の精進川鉱山産 (清水・松尾, 1972a) と京都府福知山市の富国鉱山産 (清水・松尾, 1972b ; 南部ほか, 1974) のものが報告されて以来、数箇所での記載がある。精進川鉱床産のものは、硫黄-硫化鉄鉱床の硫化鉄鉱の表面に、透明淡青色または半透明白色を呈して霜柱状に簇出する産状である。富国鉱山産のものは磁硫鉄鉱からなる露頭の表面に、淡黄緑色を帯びた透明ないし半透明のブドウ状や華状の集合体で産する。いずれも鉄の硫化鉄鉱物の分解に伴って生成されたものである。同じ系列として FeSO₄ · H₂O =ゾモルノク石, FeSO₄ · 4H₂O =ローゼン石, FeSO₄ · 5H₂O =シデロチル石, FeSO₄ · 6H₂O =鉄へキサハイドライト, FeSO₄ · 7H₂O =緑礬が知られる。(出自 ; 和歌山県立自然博物館館報 (2018年11月) 第36号の公益財団法人 益富地学会館 石橋 隆研究員報文)

2017年11月、試料(写真①)を和歌山県田辺市で採取。翌年3月、カートン光学(株)双眼実体顕微鏡×40の画像(写真②)に“What?” 公益財団法人益富地学会館へ、同館研究員の石橋 隆氏並びに香山壽克氏、和歌山県立自然博物館の諸先生方の御尽力により「ローゼン石」と同定される。

以下、産地の地質・産状・同定の方法並びにX線粉末回析実験・組成分析の結果については、前述の石橋隆氏報文を転載する。



写真①田辺市産 ローゼン石



写真②試料

1 地質の概略

田辺市下川上の安川林道付近には、牟婁付加シークエンス (鈴木ほか, 2012) の市鹿野構造ユニットを構成する安川層の始新世の砂岩泥岩互層や泥岩層がみられるほか、それらを切る中期中新世の結晶質凝灰岩や石英斑岩の火成岩岩脈がみられる (紀州四万十帯団体研究グループ, 2012)。この地域は八丁瀨変質帯 (原田ほか, 1967) の一角であり、原岩には顕著な変質が認められる。火成岩中や周囲の堆積岩中には、火成岩の貫入とそれに続いてもたらされた熱水によるものと推定される鉱化作用によって形成された、鉄の硫化鉄物を含む石英-氷長石 (正長石) - 緑泥石の細脈を胚胎するほか、泥質岩中には鉄の

硫化鉍物がパッチ状に含まれる。ローゼン石は脈中の硫化鉄鉍物に密に伴って産する。

2 産状

下川上産のローゼン石は、結晶質凝灰岩または泥岩に胚胎する白鉄鉍[FeS₂, 直方]および黄鉄鉍[FeS₂, 立方]の微細結晶の不定形集合体に密に伴って、白色で絹糸光沢の長さ 1 mm 未満の繊維状または霜柱状の結晶集合体や白色粉末状ないし土状の集合体として産する。ローゼン石が直接共存する白鉄鉍と黄鉄鉍の集合体は、天水によると推定される変質が著しく、その表面は黒色の土状に変化している。この産状からローゼン石は鉄の硫化鉍物の分解によって次成的に生成されたものと考えられる。結晶質凝灰岩中と泥岩中では、ローゼン石の産状と共生する二次鉍物に相異が認められる。結晶質凝灰岩中のものは、母岩を切る脈幅 2 mm 未満の含硫化鉄鉍物石英—氷長石—緑泥石脈の微小晶洞空隙に、分解が進行した鉄の硫化鉍物に直接共存して主に霜柱状の集合体で産する。共生する二次鉍物は石膏 [CaSO₄·2H₂O, 単斜]のみであり、産出量はローゼン石に対して石膏はかなり少量である。泥岩中のものは、母岩を切る幅 2 mm 未満の含硫化鉄鉍物石英脈の硫化鉄鉍物の分解溶脱によって生じた空隙に、硫化鉄鉍物に直接共存して粉末ないし土状で産する。共生する二次鉍物としては、周囲の泥岩の裂罅に生成された淡黄色粉末状を呈する鉄明礬石 [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆, 六方]と無色透明の放射状集合体をなす石膏が認められる。産出量は、鉄明礬石>石膏>>ローゼン石である。鉄の硫化鉍物の分解により生じた成分が泥岩中に豊富に存在するアルミニウムやカリウムと反応することによって、泥岩中の含鉄硫酸塩鉍物ではローゼン石よりも鉄明礬石の方がより多量に生成されると考えられる。ローゼン石は水に可溶であるために、直接的に水に触れるような転石の表面などには認められず、岩石の裂罅などの空隙に析出する。

3 同定の方法並びに X 線粉末回折値と組成の分析

下川上産ローゼン石の同定のために益富地学会館の X 線粉末回折計、島津製作所製 XRD-6000 が用いられ、X 線粉末回折実験が行われた。粉末にした試料をシリコン製の無反射板に塗布し、X 線回折パターンを測定。測定条件は CuK α (波長は 1.5418 Å), 管電圧 40.0 kV, 管電流 30.0 mA。得られた回折値は ICDD 19-632 のローゼン石のカードデータとの良い一致を示す。下川上産ローゼン石の最小二乗法によって精密化された単斜晶系の格子定数は、 $a = 5.963(2)$, $b = 13.619(5)$, $c = 7.966(4)$ Å, $\beta = 90.36(4)^\circ$, $V = 646.9(5)$ Å³である。組成の分析は益富地学会館の電子顕微鏡、日立ハイテクノロジー製 S-3000H に装着されているエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS)、堀場製作所製 EMX-7000 で半定量分析が行われた。検出された元素は鉄 (Fe) と硫黄 (S) および酸素 (O) であり、それ以外の元素は装置の検出限界以下の量である。鉄と硫黄の量比は、Fe > S である。これはローゼン石と同定するにあたって矛盾しない。

4 考察

下川上産のローゼン石は、産状から鉄の硫化鉍物の分解に伴って二次的に生成されたものと推定される。ローゼン石は第一鉄の四水和硫酸塩鉍物であるが、FeSO₄·nH₂O 系鉍物には他にも n=1, 5, 6 および 7 の計 5 種が知られている (表 2)。これらは温度や湿度によって結晶水が変化しやすく、脱水や加水によって種が変わることがある。鉄の硫化鉍物の分解に伴って生成され、最も多産するのは七水和物の緑礬であるが、緑礬が脱水して五水和物のシデロチル石や四水和物のローゼン石に変化することが知られている。また、この現象は可逆的でローゼン石が吸湿によって加水し、緑礬へと変化した例も報告されている (e. g., 南部ほか, 1974)。下川上産のローゼン石は他の FeSO₄·nH₂O 系鉍物との共存は認められないが、緑礬やシデロチル石から変化した可能性が考えられるほか、緑礬が安定的に生成される条件よりも低湿度の環境において、硫化鉄起源の成分から直接的に析出することも考えられる。室温で緑礬またはローゼン石が安定的に生成される湿度条件は Ehlers and Stiles (1965) によって明らかにされており、ローゼン石の安定相は相対湿度が 70—80%未満であり、一方の緑礬はより高い湿度条件のもとで安定とされている。本報文のローゼン石は、12 月末の比較的降水量が少なく低湿度

の時に採取されたものであるが、多雨湿潤のときなどには緑礬をはじめ他の種が生成されるなど、環境の変化に連動して析出物に変化がみられる可能性がある。

5 結果

ローゼン石は、和歌山県では報告のない鉱物種であることから、石橋 隆先生により和歌山県自然博物館館報（2018年11月）第36号で産状が報告され、試料は同館に保管された。なお、前述の「多雨湿潤のときなどには緑礬をはじめ他の種が生成されるなど、環境の変化に連動して析出物に変化がみられる可能性がある」の可能性の確証を求め、現地在梅雨に入るのを待ち、2019年7月に再訪したが緑礬生成は認められず今後の課題とした。