

高知県佐川町鳥巢石灰岩から新たに見出されたストロンチアン石 Strontianite newly found in Torinosu limestone at the Sakawa-cho, Kochi prefecture

皆川鉄雄¹ 安岡利津子²
Tetsuo Minakawa and Ritsuko Yasuoka

¹ 愛媛大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering,
Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho
Matsuyama 790-8577, Japan

² 愛媛大学理学部地球科学科
Department of Earth Science, Faculty of
Science, Ehime University, 2-5
Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

Abstract

Calcian strontianite was newly found from Torinosu limestone distributed in the Nagano, Tokaji, Furu-hata, and Nishiyama areas other than the Shimomitogi (Minakawa, 1955). It occurs as authigenic mineral in cavities in limestone and calcite veins, associated with calcite, dolomite, fluorite, celestine, barite, quartz and oil. It is radial aggregates of acicular and short prismatic crystals up to 1cm length, colorless with vitreous luster. Chemical compositions of strontianite estimated by X-ray powder data of $d(132)\text{\AA}$ and EDS qualitative analysis varies from SrCO_3 75mol%, CaCO_3 25mol% to SrCO_3 85mol%, CaCO_3 15mol%. It is estimated that Sr derived from coral, calcareous algae and foraminifera which formed the coral reef.

Keywords: Strontianite, Torinosu limestone, Tokaji, Nishiyama, Furu-hata, Sakawa-cho

はじめに

石灰岩は様々な環境において堆積し、多岐にわたる構成要素からなる。構成粒子の多くは環境変化に敏感な生物の遺骸片である。またその構成炭酸塩鉱物の化学組成や同位体組成も表層環境を敏感に反映するため、石灰岩は過去の堆積環境や環境変動を解明する上で、極めて有用な試料となる。特に、石灰岩に含まれる微量元素の Sr は過去の堆積環境や環境変動を検討する際によく用いられる。しかしながら、この Sr が石灰岩中にストロンチアン石などの特殊な Sr 鉱物を形成し、存在する場合も知られており、正確なデータを得るためには Sr の局在の可能性を検討する必要がある。日本の石灰岩を構成している自生鉱物については多くの報告がある(例えば、日本の石灰石, 1983)。今回検討した鳥巢石灰岩中の自生鉱物についての検討は、これまでに 木村(1956)、河田(1955)、小原(1967)などの報告がある

が、これらには Sr 鉱物の記載はなく、皆川(1995、1996)が報告した高知県佐川町下美都岐石灰岩採石場産ストロンチアン石、天青石が Sr 鉱物としての最初の報告である。その後著者らは高知の鳥巢石灰岩体(Fig.1)を中心に、Sr 鉱物の産出調査を進めているが、下美都岐に加えて、新たに4箇所(戸梶、永野、西山、古畑)の鳥巢石灰岩体からストロンチアン石の産出を確認した。今回の調査によって、ストロンチアン石が佐川町一帯の鳥巢石灰岩体中に普遍的に生成していることが明らかになった。この結果は他産地の鳥巢石灰岩や同様の起源を持つ他の石灰岩体においてもストロンチウム鉱物が生成している可能性が高いことを示している。本研究では鳥巢石灰岩産ストロンチアン石の産状、共生鉱物、化学的特徴についての総括を行った。

ストロンチアン石含有石灰岩の分布

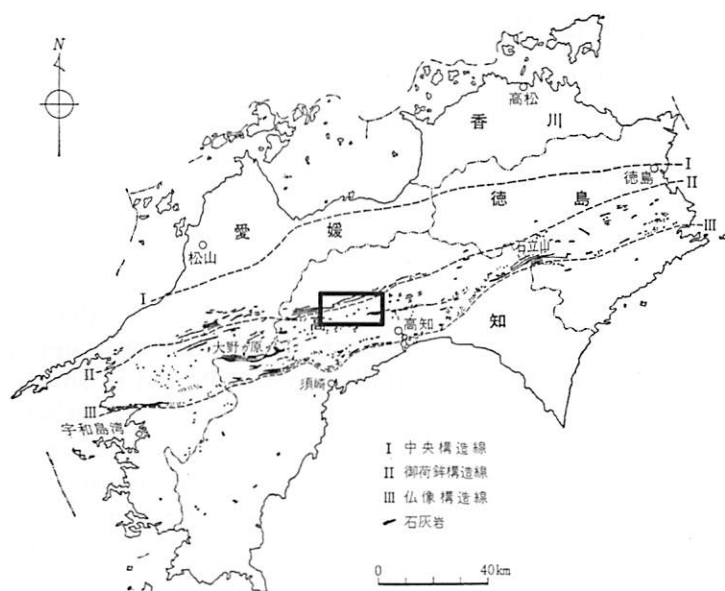


Fig.1. Location map of Sakawa area(□).
(四国地方石灰岩分布図, 沢村, 1973)

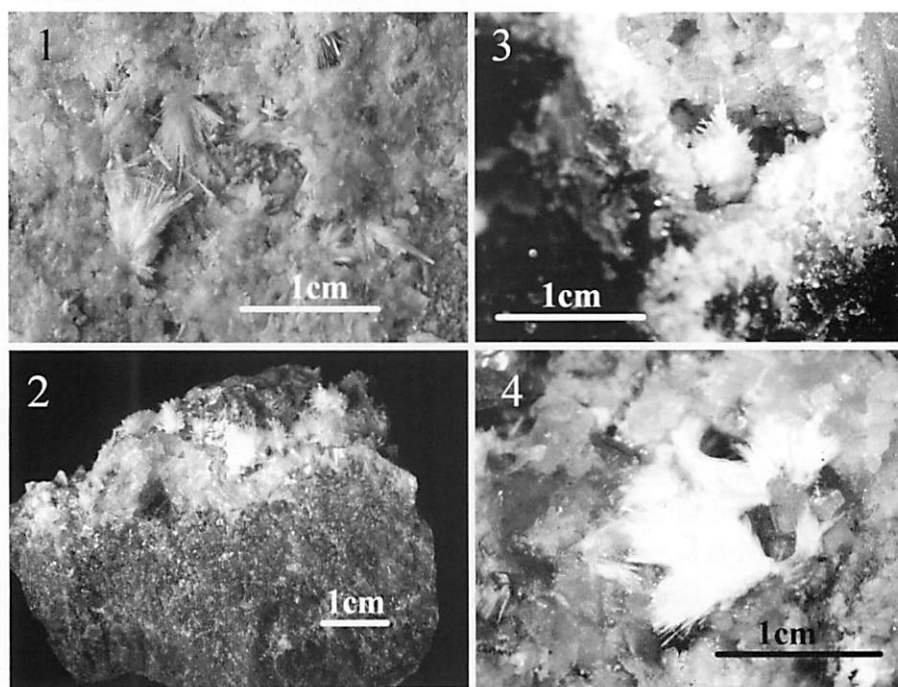


Fig.2 Photographs of strontianite from the Sakawa area
1:Tokaji, 2:Nagano, 3:Nishiyama,4:Furuhata.

鳥巢石灰岩はジュラ紀末期から白亜紀最前期に生成した暗黒～暗灰色を呈する還元条件下で生成した造礁性石灰岩である。大型化石、炭質物、有機物質

に富み、特徴的に石油臭があり、稀に小孔が軽質油で満たされている特徴を持つ。鳥巢石灰岩は直径1 km 以下の岩体として泥岩、砂岩などの碎屑岩中に

存在しており、岩体周辺部は oolitic 組織が発達し、あるいは多量の碎屑物が混入している。いずれも数 100m~数 10m のレンズ状岩体であり、鳥巢層群谷地層の細粒碎屑岩中に胚胎している。

このような石灰岩は四国の秩父累帯鳥巢層群に特徴的に見出されるが、その分布は広く、木村他(1993)においては九州から関東地方にかけての鳥巢石灰岩の分布が示されている。佐川町一帯における鳥巢石灰岩の分布、石灰岩の概要については蔵田(1941)の報告があり、含油晶洞の存在を記載している。皆川(1995, 1996)は高知県佐川町下美都岐岩体から石灰岩空孔に晶出したストロンチアン石を初めて報告した。その後の佐川町一帯に分布する石灰岩の調査で戸梶、永野、西山、古畑地域の4ヶ所の岩体からストロンチアン石の産出を確認した。また高知市東部の物部川流域に分布する鳥巢石灰岩の調査を現在薦めているが、Sr 鉱物の産出は確認していない。

ストロンチアン石の産状

戸梶岩体は少量の大型化石を含む緻密質の暗灰黒色の石灰岩である。最大幅 10cm に達する方解石脈が岩体全体に派生しており、ストロンチアン石は方解石脈の空隙に少量の重晶石を伴い白色~無色、最長 1cm の針状~毛状集合体をなし生成している (Fig.2-1)。永野岩体は大型化石に富む暗灰黒石灰岩であり、ストロンチアン石 (Fig.2-2) は珊瑚、層孔虫化石に富む石灰岩の空孔に、また方解石脈中の空隙に生成している。極少量ながら Sr 鉱物である天青石を伴う。産状は下美都岐産 (皆川, 1995, 1997) と酷似している。また共生鉱物は下美都岐産と同様であり、重晶石、ドロマイト、水晶、軽質油、タールである。西山岩体は緻密質暗灰色の石灰岩であり大型化石は少ない。ストロンチアン石 (Fig.2-3) の生成は極少量であり、小孔に水晶を伴い 1mm 以下の自形結晶集合体をなし産出する。古畑岩体は小孔に富む岩体であり、少量の大型化石を伴う。ストロンチアン石は、石灰岩中の空孔を埋め生成している (Fig.2-4)。共生鉱物は方解石、水晶のみである。また、空孔中の晶出ではなく、産状をやや異にする数 cm 大の白色結核状~塊状をなすストロンチアン石が (Fig.3)、下美都岐、永野の両石灰岩体から確認された。少量の天青石を伴い、やや伸びた短柱状結晶集合体からなり、その空隙には数 100 ミクロンのス

トロンチアン石の微細結晶が生成している。このレンズの偏光顕微鏡写真を Fig.4 に示している。無色、

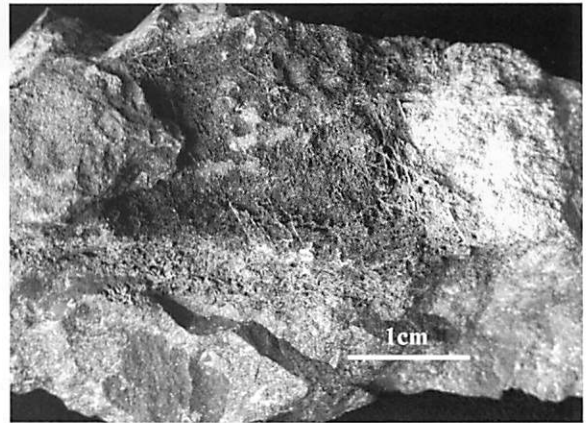


Fig.3 Strontianite concretion from the Nagano limestone mass.

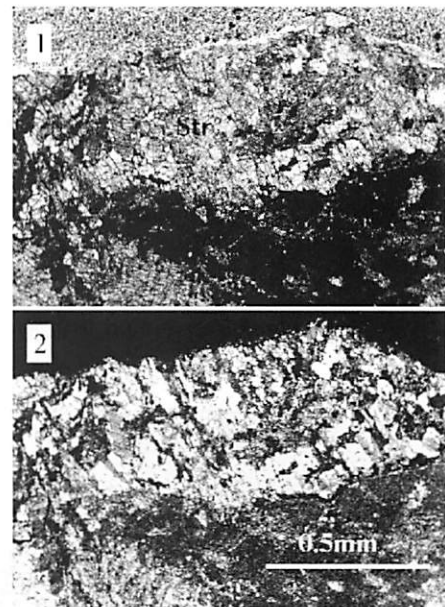


Fig.4 Photomicrographs of concreted strontianite from the Nagano limestone mass. 1: open nicol, 2: crossed nicol.

やや高い干渉色を持ち、(110)方向のヘキ開が顕著に発達しており、一部にはラメラ双晶が観察される。

SEM 観察

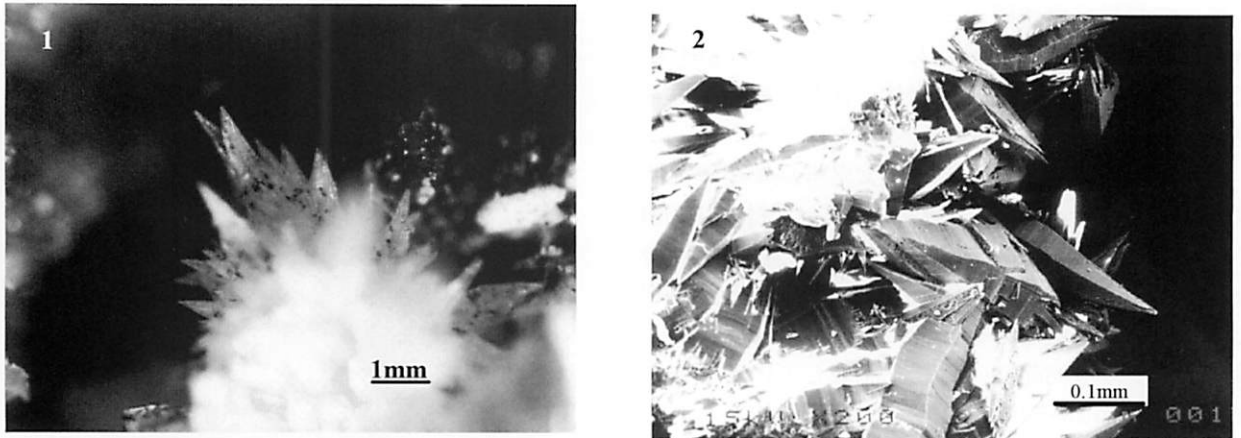


Fig.5 Photomicrographs of strontianite from the Nagano limestone mass.
1: Stereoscopic photograph. 2: SEM image.

EDS 装置を使用しストロンチアン石の走査電子像観察(SEM 像)を行った。佐川町産ストロンチアン石は様々な結晶形態をなす。ストロンチアン石の実体鏡写真を Fig.5-1 に示している。一般にはストロンチアン石特有の槍状結晶をなす。SEM 像を Fig.5-2 にしめしている。平面的な明瞭な結晶面の発達を観察されず、C 軸を鋭角で切る幾つかの煩雑な面の繰り返しで結晶が形成されている。その他、細柱状、針状結晶として観察される。

ストロンチアン石の共生鉱物

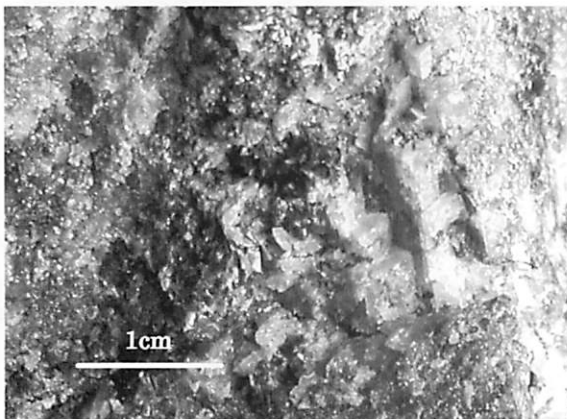


Fig.6 Celestine from the Nagano limestone mass

ストロンチアン石と密接に共生している鉱物は皆川(1995)とほぼ同様である。共生鉱物の種類、

晶出順序は 1:方解石 calcite CaCO_3 , 2:ドロマイト dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 3: 天青石 Celestine SrSO_4 , 4: 重晶石 Barite BaSO_4 , 5: 蛍石 Fluorite CaF_2 , 6: 石英 Quartz SiO_2 , 7: oil である。空孔を埋める方解石は 1cm 以下の無色、釘頭状、犬牙状、板状結晶をなす。紫外線(短波)で青色の蛍光を放つことがある。苦灰石は、2cm 大、無色から淡褐色、鞍馬状結晶集合体をなす。ほぼ端成分に近い組成を持つ。天青石は灰色～白色、2 方向にへき開の発達した結晶をなす。石灰岩中に小塊状をなすことがある。永野産試料(Fig.6)の格子定数は $a=8.377(1)$, $b=5.360(1)$, $c=6.877(1)$ Å であり、JCPDS 5-593 の値 $a=8.359$, $b=5.352$, $c=6.866$ Å と比べ明らかに大きい値を持っており、Ba → Sr 置換が推定される。Barite は数 mm の白色板状結晶から粒状集合体をなす。同じく永野産 barite の格子定数は $a=7.159(1)$, $b=8.888(3)$, $c=5.455(3)$ Å であり、JCPDS 24-1035 の値 $a=7.1565$, $b=8.8811(4)$, $c=5.4541$ Å とほぼ一致していることから、重晶石への天青石成分固溶はほとんど無いものと推定される。蛍石は無色～濃黒褐色、最大 1cm の六面体結晶をなす。Quartz は空孔、割れ目にあるいは変質した粘土中に最長 2cm、無色から褐色の自形結晶をなす。割れ目に晶出したものは著しい晶癖を持つ。また紫外線(短波)で青白色の強い蛍光を発する。結晶内にはしばしばタール物質の混入が認められる。その他岩体中には少量のフッ素燐灰石が伴われる。

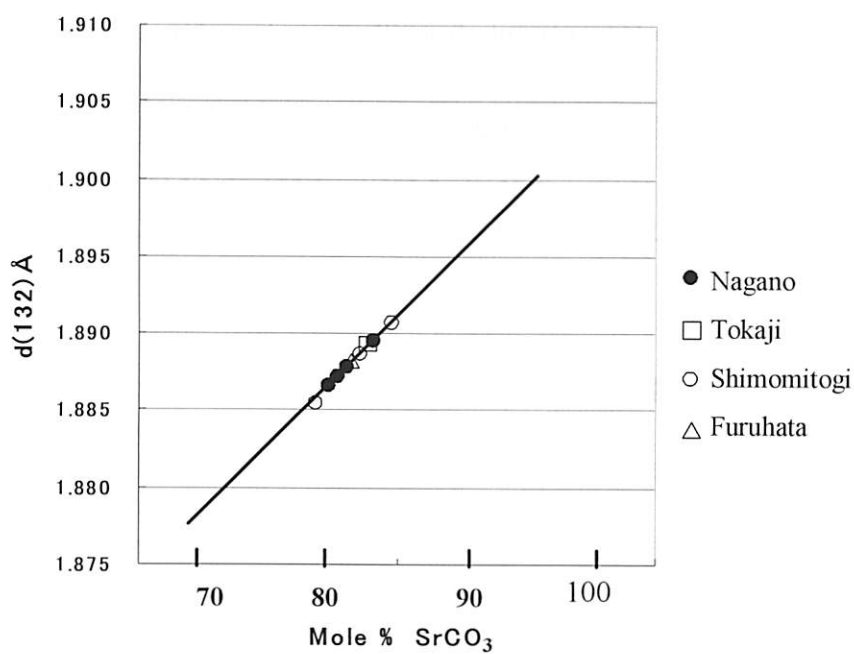


Fig.7 Relationship SrCO₃ mole% and d(132)Å value

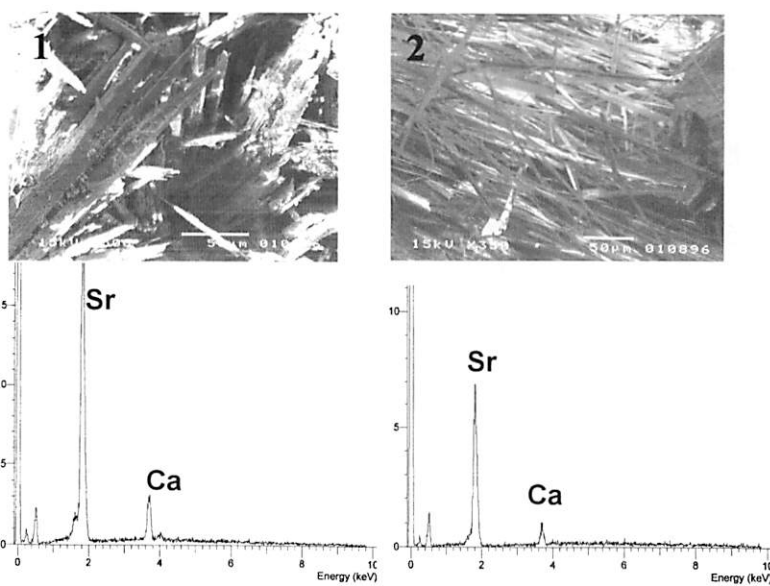


Fig.7 EDS qualitative analysis patterns and SEM images of strontianite.
1:Nagano, 2:Furuhata.

Table 1 Cell dimensions of strontianite from Torinosu limestones in the Sakawa area

	JCPDS 5-418	Tokaji	Nagano	Shimomitogi	Furuhata	
a(Å)	5.107	5.08(1)	5.077(5)	5.076(6)	5.089(4)	5.090(2)
b(Å)	8.414	8.36(2)	8.33(1)	8.371(9)	8.342(9)	8.348(4)
c(Å)	6.029	6.00(1)	5.995(7)	5.97(1)	5.987(9)	5.988(2)

粉末 X 線回折実験

マックスサイエンス社製 X 線粉末回折装置(Cu ターゲット, 40kV-80mA)によって、下美都岐、永野、戸梶、古畑産ストロンチアン石の精密測定を行った。得られた格子定数は Table 1 に示す通りである(西山産は試料が少なく同定のみにとどまった。いずれの試料もほぼ同様の値を示した。その値は JCPDS 5-418 に示されたデータと比較して小さく、霰石成分 aragonite CaCO_3 を固溶していることを示唆している。Spear et al.(1976)はストロンチアン石中のあられ石固溶量と $d(132)\text{Å}$ の値が直線的な関係にあることを報告している。今回得られた $d(132)\text{Å}$ の値をこの関係図にプロットしストロンチアン石の組成の推定を行った(Fig.6)。その結果、下美都岐産 SrCO_3 が 78.84 mol%、永野産 80.85mol%、戸梶産 82 mol%、古畑産 83mol%の値を得た。

EDS 定性分析

日本電子製 EDS 分析装置を使用し SEM 像観察後、定性分析を行った。Fig.7 にその分析パターンを示している。検出された主要元素は Sr, Ca であり、含まれている可能性のある Ba は検出外であった。Sr, Ca の強度比はほぼ同じであり、ほぼ同様の組成を持っていると推定され、この結果は X 線実験の結果と一致する。

まとめ

高知県佐川町一帯に分布する鳥巢石灰岩体から、今回新たなストロンチアン石の産地(4箇所)を確認し、鉱物学的検討を行った。これらの多くは皆川(1995)と同じく石灰岩中の空孔、大型化石に生じた

空孔に晶出しているが、方解石脈の空孔からの産出も確認した。特に戸梶岩体に著しい。永野岩体からは下美都岐産(皆川,1955, 1996)と同じく天青石との共生が認められた。ストロンチアン石は無色、針状、槍状、繊維状集合体を形成しているが、その組成は SrCO_3 固溶量 75.85%、 CaCO_3 (aragonite 成分)25.15%のほぼ同じ組成を持つ。いずれの石灰岩も軽質油、様々な形態の炭質物に富むこと、また石灰岩体を伴っている堆積層はほとんど非変成であることから、石灰岩化の後、著しい変成変質作用は受けていないことが判る。ストロンチアン石は化石中の再結晶方解石、脈状方解石の空孔に晶出していることから、低温熱水作用による珊瑚礁形成動物 Ca 生物(アラレ石構造)の方解石化により Sr が溶脱、移動、濃縮過程を経て生成したと推定される。レンズ状のストロンチアン石は初期生成の天青石レンズを交代し生成したと推定される。天青石レンズは化石を交代し、より早期に生成したと考えられる。

謝辞

本研究を行うに当たり、高知市在住の田村芳信氏には戸梶および古畑岩体の情報を教えて頂き、調査に同行して頂いた。また愛媛大学地球科学科の方々には有益な助言を頂いた。これらの方々に心から感謝致します。

文献

藤貫正, 1983, 石灰石の化学的性質. 日本の石灰石 石灰鉱業協会, 43-73.
河田茂磨, 1955, 石灰岩の不溶解残渣の研究(1)-東京 都下氷川町付近に分布する秩父系及び鳥ノ巢統の

- 石灰岩. 資源研報, No 23, 87-95.
- 木村敏雄, 1956, 鳥巢層群の層序および鳥巢石灰岩に関する研究. 地質雑, 62, 515-526.
- 蔵田延男, 1941, 斗賀野盆地付近の鳥巢石灰岩について(予報). 地質雑, 48, 336-350.
- 松原聰・加藤昭, 1977, 東京都白丸鉱山産ストロンチアン石. 地学研究, 28, 61-64.
- 小原浄之介, 1967, 鳥巢石灰岩の含有鉱物. 佐々保雄教授還暦記念論文集, 149-158.
- Matsubara, S. and Kato, A., 1988, Cymrite from the Niro mine, Shikoku, Japan. Bull. Natn. Sci., Tokyo, Ser C, 14, 143-149.
- 皆川鉄雄, 1995, 高知県佐川町鳥巢石灰岩の空孔中に生成するストロンチアン石. 岩鉱, 90, 288-293.
- 皆川鉄雄, 1996, 高知県佐川町鳥巢石灰岩小孔中の自生鉱物. 地学研究, 45, 155-159.
- Mitchell, R.S. and Pharr, R.F., 1961, Celestite and Calciostrotrianite from Wise county, Virginia. Amer. Mineral., 46, 189-195.
- Speer, J.A. and Hensley-Dunn, M.L., 1976, Strontianite composition and physical properties. Amer. Mineral., 61, 1001-1004.
- 内田義信・沢村武雄, 1973, 石灰石. 日本地方鉱床誌 四国地方、朝倉書店, 313-328.