

茨城県高取地域より産したニオブ・タンタル含有鉄マンガン重石

村尾 智¹・五十公野裕也²・児玉敬義³・中島和夫²

1: 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門 〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

2: 山形大学 理学部 〒990-8560 山形市 小白川町1-4-12

3: 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 〒105-0001 東京都港区虎ノ門2-10-1 虎ノ門ツインビルディング

Niobium- and tantalum-bearing wolframite from Takatori area, Ibaraki Prefecture, Japan

Satoshi MURAO¹, Yuya IZUMINO², Yoshitaka KODAMA³ and Kazuo NAKASHIMA²

1: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Central 7, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567

2: Faculty of Science, Yamagata University 1-4-12 Kojirakawa, Yamagata, Japan 990-8560

3: Japan Oil, Gas and Metals National Corporation 2-10-1 Toranomon, Minatoku, Tokyo, Japan 105-0001

Abstract

Niobium- and tantalum-bearing wolframite crystals have been found from a drill core from Takatori area of Ibaraki Prefecture, Japan. The crystals are euhedral in hydrothermal quartz veinlets which are hosted by Permian to Cretaceous Kasama Formation in the proximity of a granitic intrusion. Electron microprobe analyses revealed that the crystals contain niobium and tantalum up to 4.8 wt% and 0.66 wt % respectively. The trace element analysis also indicated that a coupled substitution between Fe+Nb+Ta+Sc and W+Mn.

Keyword: Niobium, Tantalum, Wolframite, Takatori, Japan

はじめに

茨城県で 1988 年に得られたコア試料から、最近、ニオブとタンタルを含有する鉄マンガン重石を見出した。ニオブやタンタルは電子産業に欠かせないレアメタルだが、紛争を引き起こす元素でもあり (UN News Centre, 2014)、アメリカでは、紛争鉱物を規制するドッド・フランク法策定のきっかけになっている (U.S. Securities and Exchange Commission, 2014)。その記載や分布の把握は重要な社会的課題であるのでここに報告する。

ボーリングコア

試料を得たのは、茨城県七会村の佛国寺集落から西に 200m ほど入った通商産業省 (当時) のボーリング現場である。タングステンを採掘した高取鉱山跡が南東 1km に位置する。周辺は八溝山系で、ジュラ系～前期白亜系の笠間層 (脇田ほか, 1989) が広く分布し、後期白亜期～古第三紀の花崗岩類等が貫入しているほか、局所的に、グライゼン化を伴うアプライトが見られる。このアプライトは 57Ma の K-Ar 年代を示し、鉱化作用に関係があると考えられている (小笠原ほか, 1993)。

筆者らは深度 225.6m から 253.9m のコアに着目した。この部分を構成する母岩は暗灰色の珪質頁岩およびその角礫岩である。また、変質鉱物として、多量の絹雲母を伴う。蛍石、電気石、緑泥石等も認められる。石英脈が多く出現し、その頻度は、1m ごとに 1~2 条である。これらの石英脈中に、たびたび、鉄マンガン重石と黄鉄鉱が認められる。鉄マンガン重石の結晶は石英脈の外側に配列する傾向があり、

柱状の自形で、最大 0.3×2.5mm に達する (通商産業省資源エネルギー庁, 1989)。

特に深度 251.85m には、鉄マンガン重石が目立つので、サンプルを持ち帰り、解析する事にした。

分析

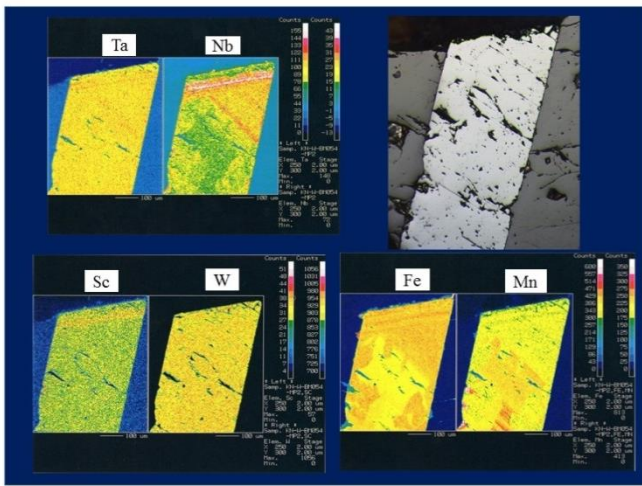
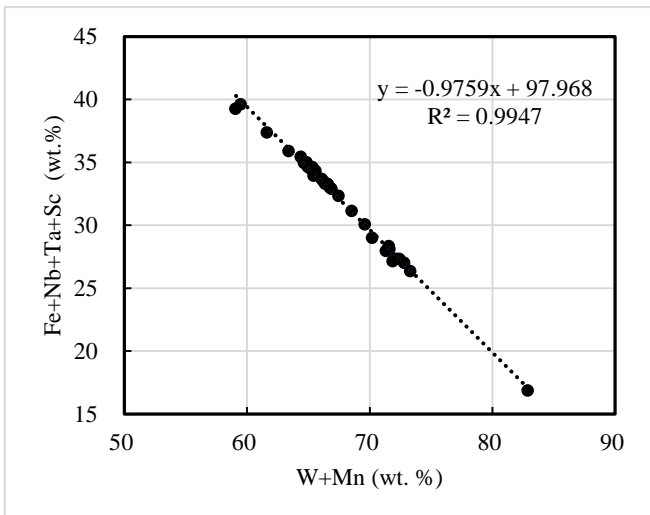
上記のコアから、鉄マンガン重石を含む部分を切り出し、樹脂に埋込み、ダイヤモンドペーストによる表面研磨と炭素蒸着ののち、山形大学理学部の波長分散型 EPMA (JEOL 8600S) で分析を行った。使用電圧は 20 kV、電流は 20 nA、で、ビーム径は 3 μm である。標準試料としては、Fe₂O₃ (Fe Kα), MnO (Mn Kα), W (W Lα), SiO₂ (Si Kα), Nb (Nb Lα), Sn (Sn Lα), MgO (Mg Kα), CaSiO₃ (Ca Kα), Ta (Ta Lα), Y (Y Lα), SrTiO₃ (Ti Kα), Mo (Mo Lα) を使用した。カウント時間は、ピークが 10 秒、バックグラウンドが 5 秒である。得られた信号の定量化には ZAF 補正を利用した。

結果として、結晶には、平均で、ニオブ (Nb₂O₅) が 1.5 wt.%, タンタル (Ta₂O₅) が 0.4 wt.% 含まれていた。範囲はニオブが 0.02~4.8 wt.%, タンタルが 0~0.66 wt.% である。分析値を Table 1 に示す。

元素濃度マッピングでは結晶が複雑な成長過程を示すことが分かる (Fig. 1)。結晶成長の早期 (内側) には中心から一様に成長せず、不規則な累帯構造を示している。しかし後期 (写真の上端部) には規則的な濃度変化となっている。これは結晶成長の早期には、結晶の成長と溶解を繰り返すような複雑な環境変化が起こり、その後成長の末期には比較的単調な変化によって oscillatory な変動パターンになったと考えられる。また、Nb と Ta, Sc, Fe は濃度パ

Table 1 Chemical composition of wolframite from a polished section No.BM054.

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4	C-1	C-2	C-3	Average
FeO	18.79	16.86	12.91	16.8	12.88	16.11	16.37	14.36	8.16	16.98	16.23	16.38	15.23583
MnO	7.13	9.06	12.4	9.52	12.95	10.17	9.89	11.86	17.54	8.55	9.96	9.31	10.695
WO ₃	70.41	67.94	70.72	69.66	73.6	71.41	73.32	73.98	73.71	64.36	71.61	73.38	71.175
MoO ₃	0	0	0.083	0	0	0.019	0.015	0.086	0	0.064	0	0	0.02225
Nb ₂ O ₅	1.256	3.987	1.481	2.3	0.024	1.172	0.579	0.099	0.323	4.827	1.328	0.859	1.519583
Ta ₂ O ₅	0.354	0.657	0.283	0.557	0.11	0.205	0.124	0.099	0	1.896	0.072	0.088	0.370417
SnO ₂	0.086	0.137	0.059	0.012	0.017	0	0.008	0.048	0.007	0.123	0.045	0.016	0.0465
TiO ₂	0.208	0.343	0.248	0.355	0.132	0.065	0.038	0.276	0	0.727	0.139	0.009	0.211667
Sc ₂ O ₃	0.247	0.506	0.254	0.285	0	0.078	0.027	0.023	0	0.745	0.225	0.249	0.219917
CaO	0.15	0.033	0.044	0.018	0.017	0.038	0.011	0.036	0.022	0	0.041	0.023	0.036083
MgO	0.011	0.041	0	0	0.01	0	0.033	0.017	0.055	0.037	0.066	0.065	0.027917
Total (wt%)	98.64	99.56	98.48	99.51	99.74	99.27	100.42	100.88	99.82	98.31	99.72	100.38	

**Fig. 1** Elemental mapping of wolframite in this study.**Fig. 2** Plots in terms of two groups of selected elements for wolframite which indicates a coupled substitution.

ターンが類似し、Mn、Wとは逆の関係が見られる。Fig. 2にはFe+Nb+Ta+ScとW+Mnの相関を示した。直線で近似したところ $y = -0.9759x + 97.969$ ($R^2 = 0.9947$) となり、非常

により相関を示した。Feには2価と3価、Mnには2価、3価、4価があるが、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Sc^{3+} 、 W^{6+} などの電気的中和を取りながら複合置換していると考えられる。

おわりに

Novak et al. (2008) は、チェコ共和国、Dolni Bory-Hate pegmatite産の鉄マンガン重石に、 Nb_2O_5 が最大18.74 wt.%、 Ta_2O_5 が最大2.20 wt.%含むものと報告している。タンタルに富む花崗岩に関連するグライゼン型鉱床では、鉄マンガン重石中に Nb_2O_5 が5 wt.%、 Ta_2O_5 が0.8 wt.%平均的に含まれることも報告されている (Moller et al. 1986)。pegmatite産では最大で Nb_2O_5 31.6 wt.%、 Ta_2O_5 が4.2 wt.%という記録もある (Sarli et al. 1968)。従って、報告した鉄マンガン重石のニオブ、タンタルは、世界的には平均的な値に属し、異常に値が高いわけではないが、本邦産結晶がこれらの元素を含む例は珍しい。また、本研究を行った場所の至近に位置した高取鉱山の鉄マンガン重石を分析した報告にも、このような組成は掲載されていないので (Sakamoto, 1985)、記録として残しておきたい。

引用文献

- Moller P., Černý, P., Saupé, F., 1986, Lanthanides, tantalum and niobium, Special Publication No. 7 of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits 7, Springer, 380pp.
- Novak, M., Johan, Z., Škoda, R., Černý, P., Šrein, V., Veselovský, R., 2008, Primary oxide minerals in the system $WO_3-Nb_2O_5-TiO_2-Fe_2O_3-FeO$ and their breakdown products from the pegmatite No. 3 at Dolní Bory-Hatě, Czech Republic. *European Journal of Mineralogy*, vol. 20, 487-499.
- 小笠原正継・関陽児・村尾智・児玉敬義・月村勝宏・中島輝允, 1993, 高取スズタングステン鉱床鉱化帯から見出されたアプライトの特徴と鉱化作用の関係。岩鉱, 88巻, 239-246.
- Sakamoto, M., 1985, Internal structures and compositional variation of wolframite in the Takatori mine. *Mining Geology*,

- vol. 35, 317-329.
- Sarri, E., von Knorring, O., Sahama, Th. G., 1968, Niobian wolframite from the Nuaparra pegmatite, Zambezia, Mozambique. *Lithos*, vol. 1, 164-168.
- 通商産業省資源エネルギー庁, 1989, 昭和 63 年度 希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書 笠間地域. 通商産業省資源エネルギー庁, 177p.
- 脇田浩二・寺岡易司・中島輝允・滝沢文教, 1989, 鶏足山塊の八溝層群の放散虫化石. 日本地質学会第 95 年学術大会講演要旨, 156.
- UN News Centre, 2014, On International Day, UN urges protection of environment from ravages of war. <http://www.un.org/apps/news/story.asp?NewsID=49266#.V4HjyDIkrIU> (Retrieved Jul. 10 2016)
- U.S. Securities and Exchange Commission, 2014, Fact Sheet, Disclosing the Use of Conflict Minerals. <https://www.sec.gov/News/Article/Detail/Article/1365171562058> (Retrieved Jul. 10 2016)