

松本北東地域の新第三紀海成堆積物中に見出される 微小パイライトについて

矢彦沢清允・加藤和彦・荒井智彦・上野満夫
山本満寿夫*・藤松 仁
信州大学繊維学部精密素材工学科, *応用生物科学科

On the Microscopic Pyrite in the Neogene Marine Sediments in the north - eastern Matsumoto Region,
Nagano Prefecture, Central Japan

Kiyochika, YAHIKOZAWA, Kazuhiko KATOH, Tomohiko ARAI, Mituo UENO
Masuo YAMOMOTO, and Hitoshi FUJIMATSU
Faculty of Textile Sci. and Tech., Shinshu Univ.

Abstract : The microscopic pyrite is most frequently found in the gray mudstone, gray sandstone and black shales which occur at Bessho-, Aoki-, and Uchimura formation in the north - eastern Matsumoto region. Forms and shapes of the pyrites have been investigated by electron microscopic measurements. The pyrites were made up of spherical aggregates of microcrystals termed framboid and single euhedral crystal containing mainly octahedron and truncated octahedron. The framboidal pyrites were composed of various shapes of single crystals. The crystal habits of microcrystals forming the framboids were octahedron and truncated octahedron. The framboids have various diameters ranging from 1 to 60 μm . The diameters of the microcrystals contained in the framboids were in various sizes from 0.5 to 5 μm , and it seems that the diameter of microcrystals increases with the diameter of framboids. Pyrite - sulfur of the unweathered mudstone, sandstone and shale is contained in the range of 0.01 - 1 %. Framboids in the weathered mudstone, sandstone and shales are composed of the limonite. The occurrence of microscopic pyrite suggests sign of strong reduction of the sediment at the early stage of diagenesis of mudstone, sandstone and shale in the north - eastern Matsumoto region.

Key words : Neogene marine sediment, Microscopic pyrite, framboidal pyrite, framboidal limonite, single euhedral pyrite

新第三紀海成堆積物, 微小パイライト, フランボイダルパイライト, フランボイダル褐鉄鉱, 単一自形パイライト

はじめに

北部フォッサマグナ地帯に位置する本地域の新第三紀海成堆積物は、主として松本地方の北東域に当たる犀川と千曲川に挟まれた山地に分布していることが知られている¹⁾。千曲川域の傾斜地や丘陵地で行われている大規模造成あるいは基盤圃場整備に伴ない新しく露出した新第三紀海成堆積物が、続成作用下で生成された微小パイライトの風化によって硫酸酸性を発現す

ること^{2,3)}、さらに千曲川域の瘠悪林地における酸性森林土壌生成に対して微小パイライト風化プロセスが関与すること^{4,5)}などを既に報告した。

この様な酸性硫酸塩土壌の発現は、新第三紀海成堆積物地帯の大規模造成地における土壌埋設水道管やガス管の腐食を促進することを明らかにしてきたが⁶⁾、植生に対する酸性害防止のためにも、海成堆積物地帯の深土層の組織的調査⁶⁾が重要と考えられている。一方、森林生態系に深刻な影響を与える酸性雨が地球規

模で問題になっており⁷⁾、この様な事情を反映して地上へ到達した後の硫酸の移動機構にも強い関心もなされている。⁹⁻¹¹⁾ 四方を山脈に囲まれた本地域もその例外ではなく、酸性雨が観測されはじめて⁸⁾。

従って、新第三紀系の海成堆積物地帯の森林土においては、今後酸性雨に起因する硫酸の影響をうける可能性が高まっている。植生などの環境に及ぼす影響を調べるには、地上へ到達した後の土層内の硫酸化合物の移動機構を明らかにすることが必要であるが、それには、先ず、海成起源の深層における微小パイライトの分布調査ならびにその形態特性を調べる事が重要である。しかし、本地域の微小パイライトの調査研究はほとんど行われていない¹²⁾。

そこで、本研究では、前報³⁾で対象地域とした千曲川域に連なる松本北東域の海成堆積物深層内に見出される微小パイライトの性状ならびに産出状態を調べ、若干の知見を得たので報告する。

試料および方法

調査地点と試料採取：調査地点は Fig.1 に示した10地点である。試料は Table 1 に示した様にそれぞれの

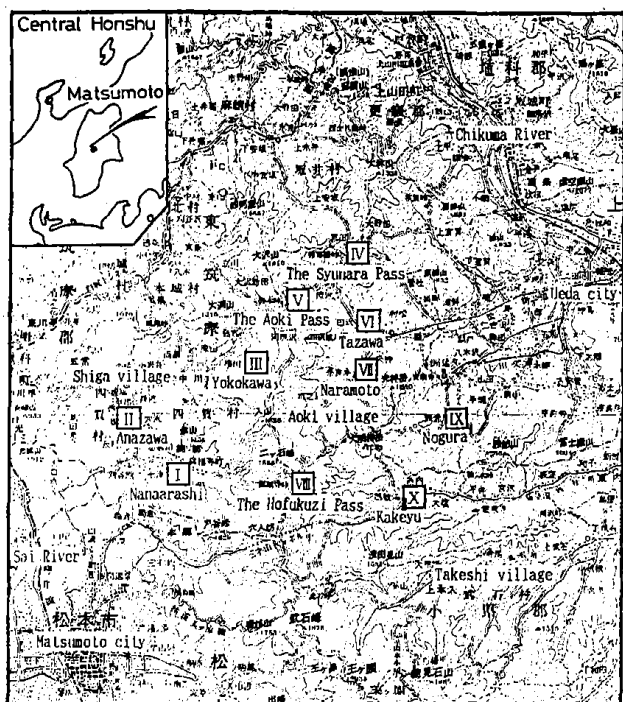


Fig.1. The sampling sites are indicated by symbols, I ~ X in the map (using the topographical maps of " Nagano " and " Takayama " of 1 : 200000 scale published by Geographical Survey Institute of Japan).

Table 1 Geological features of the picked sediments

Sample No.	Site No.	Sampling site	Formation	Lithology	Color	(Oursell)
1	I	Nanaarashi, Shiga village	Uchimura	Black shale	Black	7.5Y2/1
2			"	"	"	"
3	II	Anazawa, Shiga village	Besaho	Shall	Brownish black	2.5Y3/1
4			"	"	"	"
5			"	Mud	Yellowish brown	10Y2/2
6			"	Shall	Brownish black	10Y2/2
7	III	Yokokawa, Shiga village	Aoki	"	Bright yellowish brown	2.5Y3/1
8			"	Shall	Brownish black	2.5Y3/1
9	IV	The Syuwara pass, Aoki village	"	Black shale	Black	5Y2/1
10	V	The Aoki pass, Aoki village	"	"	"	N2/0
11			"	Shall	"	"
12			"	Sand	Gray	7.5Y6/1
13			"	"	Bright yellowish brown	10Y2/2
14	VI	Tazawa, Aoki village	Besaho	Black shale	Black	N2/0
15			"	"	"	"
16	VII	Naramoto, Aoki village	"	Mud	Dark gray	S2/0
17			"	"	"	"
18			"	"	"	"
19			"	"	Brownish black	10Y2/2
20	VIII	The Hofukuzi pass, Shiga village	"	"	"	"
21			"	"	Bright brown	7.5Y5/8
22			"	"	Brownish black	10Y2/2
23			"	"	Olive black	5Y2/1
24	IX	Nogura, Dede city	"	Sand	Gray	7.5Y5/1
25			"	Mud	Brownish black	10Y2/2
26	X	Kakeyu, Takeshi village	"	"	Yellowish brown	2.5Y5/8
27			"	"	"	"

露頭から地層、岩質、層位ならびに色調などを考慮して27ヶ所から採取した。

硫化態硫黄：王水可溶性硫黄は Lunge 法¹³⁾で測定し、これを全硫黄¹⁴⁾とした。また、塩酸可溶性硫黄を定量し、この値を全硫黄量から減じて多硫化態硫黄とした。塩酸可溶性硫化物は Smittenberg 法¹⁵⁾により単硫化態硫黄を定量することにより求めた。

硫化鉱物：硫化鉱物は試料をフッ化水素酸ならびに塩酸処理をした後、X線回折法^{14,16)}により同定した。

顕微鏡観察標本：採取試料はステンレス製ナイフをあて、槌で叩いて新しい破断面を露出させ、その面を標本とした¹⁷⁾。尚、その際に付着した塵はエアブラシで取り去った後、炭素を真空蒸着して走査電子顕微鏡用標本とした。

鉱物の元素組成と形態観察：鉱物の元素組成の分析および形態観察には、エネルギー分散型電子線マイクロアナライザー (EPMA) および走査型電子顕微鏡 (SEM) を、また鉱物の色調および形態観察には光学反射顕微鏡 (RLMS) を使用した。

結果および考察

先ず、Table 1 に示した試料に対する王水可溶性多硫化態硫黄、塩酸可溶性硫黄および塩酸可溶性硫化態硫黄を調べた。その結果を Table 2 に示す。表をみると、塩酸可溶性硫化態硫黄はいずれの試料にも検出さ

Table 2 Date of chemical analyses for sulfides in the sediments picked from outcrops at north - eastern Matsumoto region.

Sample No.	Color (Munsell)	Sulfur (S, %) *		HCl soluble sulfide
		Aqua soluble	HCl soluble	
1	7.5Y2/1	0.80	0.04	none
2	"	0.83	0.02	"
3	2.5Y3/1	0.45	0.01	"
4	"	0.35	0.01	"
5	10YR5/8	0.00	0.03	"
6	10YR3/2	1.10	0.00	"
7	2.5YR3/1	0.00	0.02	"
8	2.5Y3/1	0.15	0.00	"
9	5Y2/1	0.09	0.00	"
10	N2/0	0.12	0.01	"
11	"	0.25	0.01	"
12	7.5Y6/1	0.17	0.00	"
13	10YR6/8	0.00	0.00	"
14	7.5Y4/1	0.11	0.00	"
15	N2/0	0.20	0.00	"
16	"	0.97	0.04	"
17	N3/0	0.00	0.00	"
18	"	0.11	0.01	"
19	10YR3/2	0.00	0.00	"
20	"	0.02	0.00	"
21	7.5YR5/8	0.00	0.00	"
22	10YR3/2	0.00	0.00	"
23	5Y3/1	0.05	0.00	"
24	7.5Y5/1	0.06	0.00	"
25	10YR3/2	0.01	0.00	"
26	2.5Y5/6	0.00	0.05	"
27	"	0.00	0.00	"

* : Dry matter basis

れていない。従って、含有される硫化物はほとんどが多硫化物と考えられる。化学分析による多硫化態硫黄含量は0.01%から1.10%までの範囲に分布していた。未風化堆積物試料では、多硫化態硫黄含量が0.3~1.0%の範囲にあり、その平均値は0.8%程度であった。これらの多硫化態硫黄は、X線回折によりパイライトであることが明らかとなった。(Fig.2)。海成堆積物中の多硫化物については、パイライト以外にマーカサイ

ト^{18,19)}の産出が明らかにされている。マーカサイトについては、極めて希ではあるが上田地方の鴻之巣において、パイライトと共存することが明らかにされている³⁾。しかしながら、後述するように、パイライトの形態には、自形の単結晶タイプとこれらが集合して形成されるフランボイドタイプとがある。しかし、両者の分離は困難であり、マーカサイトの形態のタイプは明らかにできなかった。

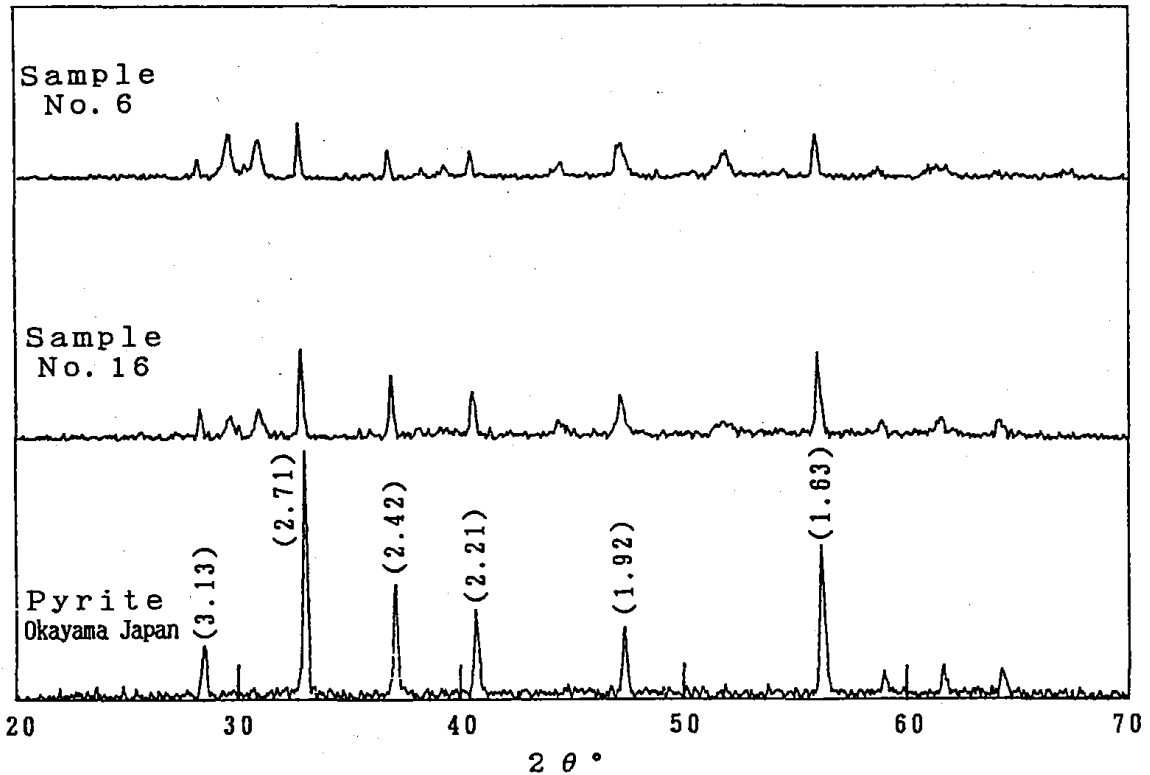


Fig.2 X-ray diffraction patterns of treated samples of the sediments picked from outcrops at north-eastern Matsumoto region.

海成堆積物の色調については、主に含有量の多い鉄の酸化状態と濃度によって色調が支配されるために、堆積物の露頭を直接観察することが重要であると指摘されている²⁰⁾。パイライトの産出状態と堆積物の色調の間には明らかな関係があり、黒色および黒褐色の堆積物中に、パイライト含有量の高いことが明らかとなった。しかし、黒褐色のものでも黄色味が大きなるものはパイライト含量が低くなる傾向があった。

次に、硫化鉱物ならびにその仮像鉱物の性状を顕微鏡下で観察した。まず、RLMS でクリーム白色を示すパイライトあるいはオレンジ色を示す褐鉄鉱(武石)²¹⁾に着目して微小鉱物を調べた。さらに、パイライトならびに褐鉄鉱の同定と、その形態観察にはSEMとEPMAを併用した。Plate I - 1はRLMS下でクリーム白色を示した微小鉱物のSEM像であり、Plate I - 2, 3, 4, 5はそれぞれFe, S, Si, およびAlのK α に対するEPMA像である。これらの像をみると、主要元素は鉄と硫黄であることが分かる。EPMAによる化学元素組成に対する半定量分析の結果から、この微小鉱物の組成は鉄と硫黄のモル比が1:2であることが分かった。従って、この組成比と前述の形態別硫黄の化学分析およびX線回折の結果を考慮すると、この微小物はパイライトであることが明らかである。Plate

II - 1は、RLMS下でオレンジ色を示したフランボイ

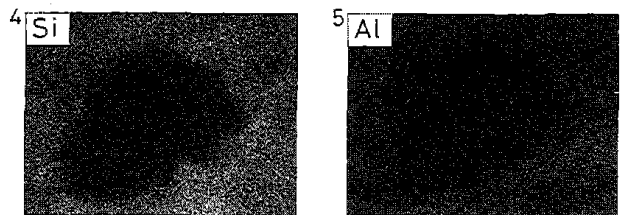
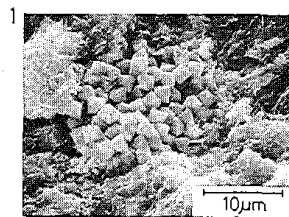
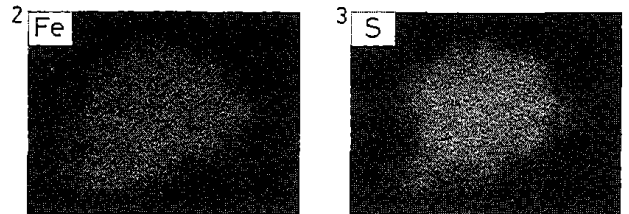


Plate I 1 : SEM Photograph of euhedral pyrite
 2 : Fe K α image 3 : S K α image
 4 : Si K α image 5 : Al K α image

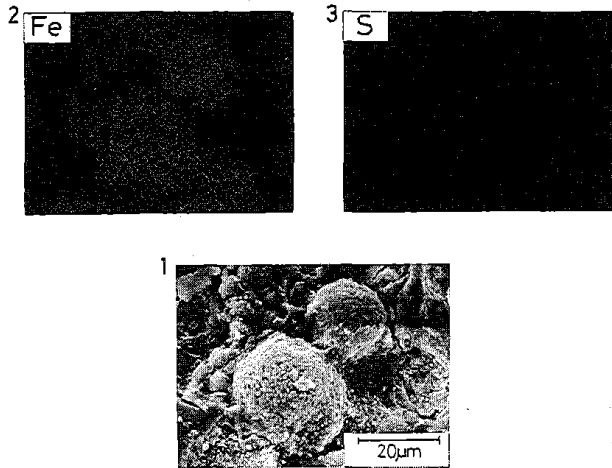


Plate II 1 : SEM photograph of orange framboid
2 : Fe K α image 3 : S K α image

ダル鉱物の SEM 像であり、Plate II - 2, 3 はそれぞれ Fe, および S の K α に対する EPMA 像である。これらの像を比較すると、主要元素は鉄のみであることが分かる。このオレンジ色のフランボイダル鉱物は、土層内の風化域に産出するのに対し、未風化域には認められなかった。以上、この様な鉱物の産出状態、性状、RLMS の色調観察および EPMA の測定結果などから、この微小鉱物はパイライト後の仮像フランボイダル褐鉄鉱（武石）と判別した。また、オレンジ色の単結晶体の場合は、パイライトの晶相と同じで、しかも明確なもののみを仮像褐鉄鉱（武石）とした。

これらの微結晶および集合状況をさらに詳細に調べた。Plate III - 1 に、その結果の一例として球状体鉱物の破断面を示した。写真をみると明らかな様に、球状体鉱物は独立した微結晶からなるいわゆる木苺様組織のフランボイドであることが分かる。フランボイドを構成する微結晶の典型的晶相には六面体、八面体、八面体変形および五角十二面体のものが従来報告されている^{22,23)}。これまでに、千曲川域のフランボイドを構成する微結晶の典型的な晶相は、八面体および八面体変形のものが多いとあり、まれに五角十二面体のものがあることを観察している³⁾。しかし、Plate III - 2 および 3 に示す様に、本研究で採取した試料の範囲では、{111} 面のみより八面体および {111} {011} 面よりなる八面体変形が観察されるのみで、六面体および五角十二面体は全く観察されなかった。また、Plate III - 4 に示す様に、構成微結晶体の晶相の判別できないものがほとんどであった。単結晶集合体の全体的形状は球状のものがほとんどであった。また、単結晶の集合状態には、フィルム状、細脈状、レンズ状、および楕円状のものが知られているが、Plate III - 5 に示す様に、

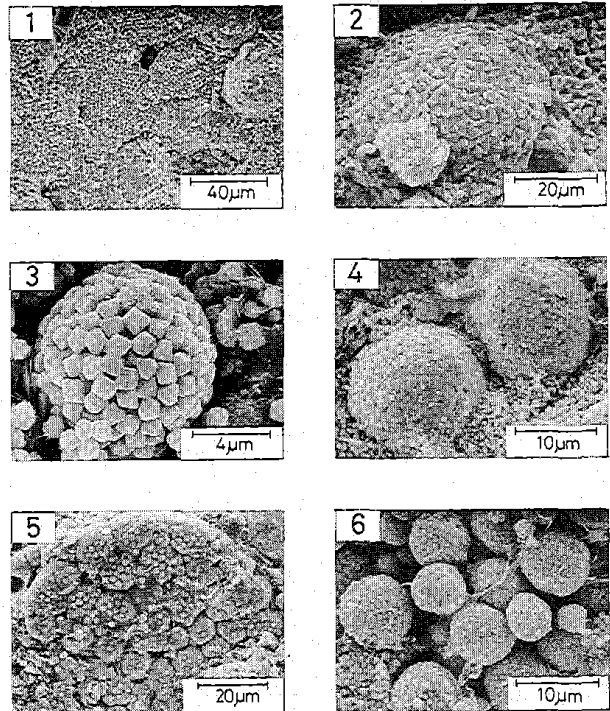


Plate III Crystal habit of microcrystals forming framboidal pyrites

- 1 : Texture of framboids
- 2 : Octahedron
- 3 : Truncated octahedron
- 4 : Frambooid of indistinguishable crystal habit
- 5 : Polyframbooid
- 6 : Aggregate of framboids

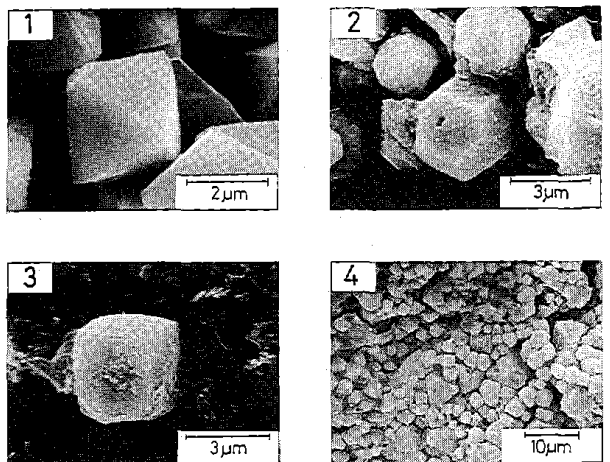


Plate IV SEM photographs of some single crystals

- 1 : Single crystals of octahedron
- 2 : Single Crystals of Truncated octahedron
- 3 : Single crystal of hexahedron
- 4 : Aggregate of single crystals

新第三紀海成堆積物中に見出される微小パイライト

希にはフランボイドがさらに球状に集合したポリフランボイドタイプのものが観察された。しかし、Plate III-6に示す様に、そのほとんどは単にランダムな密集状況のものであった。フランボイドを形成しない単結晶体の産出状態の写真をPlate IVに示した。Plate IV-1および2には、それぞれ八面体と八面体変形のものを示したが、いずれも密集状態の分布状況であることが分かる。これに対し、Plate IV-1に示す様に、希には六面体の結晶の場合、微結晶体ではあるが、単一な分布をするものが観察された。また、Plate IV-4に示した写真は、単一微結晶体が密に集合したものであるが、よく見ると、六面体、八面体変形の微結晶が混在していることが分かる。この様な産出状態は極めて希にしか観察されていないが、異なった晶相の結晶が混在することは大変興味深い。

フランボイダルパイライトは、その特異な結晶集合体の形態に関する関心と、堆積環境を指示する鉱物であると考えられることから、古くから関心がもたれ²⁴⁾、多くの注目が集められている^{25,26)}。この様な微小パイライトが産出する堆積物の堆積環境は、強い還元状態であったことが推定されるが、これら単一微結晶がフランボイドをおよび、六面体、八面体および五角十二面体を形成する化学的な条件^{27,28)}は何であるかは興味

深いことであるが本論では言及しない。

フランボイダル褐鉄鉱（武石）の産出状態は、今までに述べたパイライトとほとんど同じ傾向が観察された。Plate V-1および2にそれぞれフランボイドの風

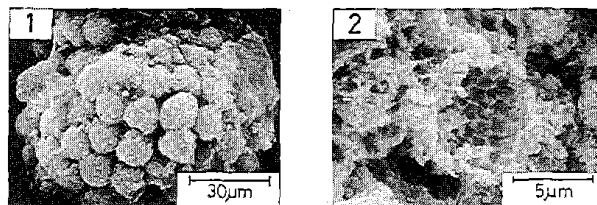


Plate V SEM photographs of orange framboid

- 1 : Framboidal limonite pseudomorph after pyrite
- 2 : Replica of framboidal limonite pseudomorph after pyrite

化状況を示した。前者はフランボイダルパイライトの形態を残した仮像物であるのに対して後者はパイライトが風化溶出したいわゆるレプリカである。Table 3に基盤地層別微小パイライトおよび褐鉄鉱の産出状況を示した。表に示す様に、内村層、青木層ならびに別所層において、微小パイライトが産出した。これら微小パイライトの晶相はほとんどが不明確であり、明確

Table 3 Distribution of microscopic pyrites in Neogene marine sediment of north - eastern Matsumoto region.

Formation	Site No.	Framboid						Euhedral						
		Pyrite				Limonite		Pyrite			Limonite			
		□	⊠	⊕	?	⊠	?	⊠	⊕	?	□	⊠	⊕	?
Uchimura	I	△	△	△	⊙			⊙	△	⊙				
Aoki	III				△		△	△		△				
	IV				△	△	△			○	△	△	△	○
	V				○									
Bessho	II				⊙			△		△				
	VI				⊙		○			○				
	VII				○		○			△				
	VIII						△	△		△				
	IX		△		○		△	○		○				
	X						△							

□ : Hexahedron, ⊠ : Octahedron, ⊕ : Hexoctahedron, ? : Crystal habit was indistinguishable
 ⊙ : abundant, ○ : medium, △ : poor

なものは内村層の七嵐に六面体、八面体および八面体変形、別所層の野倉に八面体が認められた。また、自形パイライトでは、内村層の七嵐に八面体と八面体変形、青木層の修那羅に八面体、別所層の穴沢、保福寺および野倉にそれぞれ八面体が認められた。フランボイダル褐鉄鉱は、その構成微結晶の晶相は不明確であり、青木層の修那羅にのみ八面体微結晶で構成されたフランボイドが、また単一結晶体として六面体、八面

体および八面体変形が観察された。この様に、地層や堆積場所によって形態ならびに分布状況に顕著な違いが見出された。特に、微小パイライトのみならずフランボイダル褐鉄鉱の産出状態を知ることは、堆積物の堆積および風化の過程を知る一つの手がかりとして重要である。フランボイド鉱物の形状分布をフランボイドの大きさと、それを構成する微結晶の大きさの関係で示したのが Fig.3 である。両者の間には正の相関関

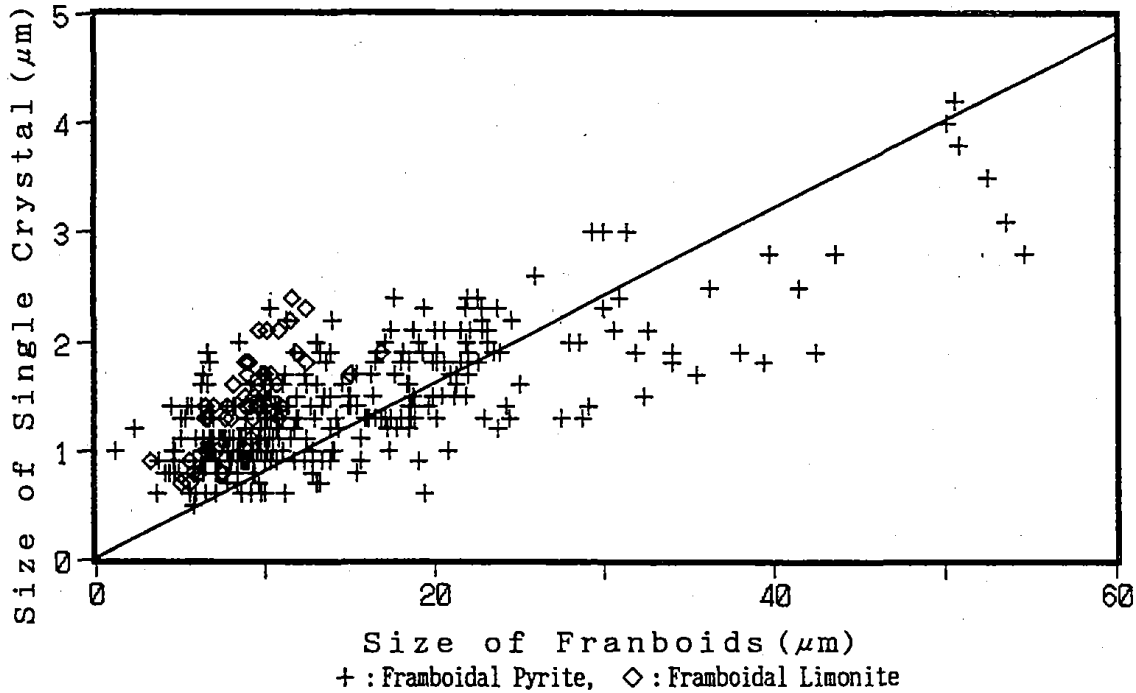


Fig.3 Relation between size of framboids and size of their constituent single crystals.

係が認められることから、当地域のフランボイドは大きさの大きい程構成単結晶も大きい傾向にあると言える。しかし、この傾向は点のバラ付きからみられる様に大まかな傾向としか言えない。フランボイドの大きさの範囲は1-60 μm であり、平均の大きさは10 μm であった。自形単結晶の大きさは0.5- μm の範囲にあり、ほとんどのものは1-2 μm であった。また、パイライトに比べて褐鉄鉱は若干小さい傾向がみられた。このようなフランボイドの大きさの分布は、千曲川域のものとはほぼ同じであった。

要 約

松本北東地域の海成堆積物中に微小パイライトを見出し、その産出状態、形態および晶相などの特徴を調べた結果、次の事柄が明らかになった。

1) 松本北東地域の新第三紀の内村層、青木層および別所層に産出する黒色頁岩、黒褐色泥岩ならびに灰色砂岩からなる堆積物中には微小パイライトが存在

する。

2) 微小パイライトの形態にはフランボイドと自形単結晶とがある。

3) フランボイドの大きさは、1-60 μm の範囲にあり、10 μm 程度のものがもっとも多く産出した。また、自形単結晶の大きさは、0.5-5 μm の範囲にあり、1-2 μm のものが最も多く産出した。

4) フランボイドを構成する微結晶では、八面体と八面体変形のもののみがみられたが、晶相の不明なものがほとんどであった。

5) パイライトの仮像鉱物である微小褐鉄鉱は頁岩、泥岩および砂岩の風化域のみに産出し、その大きさの分布は微小パイライトと同範囲であった。

6) 未風化堆積物のパイライト態硫黄含量は、0.3-1.0%の範囲にあり、平均含量は0.8%程度であった。

7) 当堆積物に微小パイライトが産出したことは、続成作用下の堆積環境が還元状態であったことを示唆している。

文 献

- 1) 植村武・山田哲雄編：日本の地質4—中部地方I, pp. 75-77, 共立出版 (k.k), 東京, 1988.
- 2) 矢彦沢清允・上野満夫・藤松仁：上田地方の新第三紀海成堆積物中に見出された酸性硫酸塩土壌について, 信州大学環境科学論集, 第11号, 32-41, 1988.
- 3) 矢彦沢清允・上野満夫・藤松仁：上田地方の新第三紀海成堆積物中に見出される微小パイライトについて, 環境科学年報—信州大学, 第11号, 33-42, 1989.
- 4) 矢彦沢清允・荒井智彦・藤田隆之・上野明寛：上田地方の瘠悪林地発現に関する土層環境化学からの一考察, 日本化学会, 第18回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予講集, 3 I 08, p.542, 1987.
- 5) 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・山本満寿夫・藤松仁：上田地方に見出された酸性硫酸塩堆積物の生成過程と粘土鉱物組成との関係, 環境科学年報—信州大学, 第12号, 78-85, 1989.
- 6) 三土正則：わが国の土壌資源調査の現状と将来, 土壌調査・分類の現状と今後の課題, 農業技術, 45, 145-149, 1990.
- 7) 大喜多敏一：世界の酸性雨—現状分析と対策, 現代化学, No. 231, 16-21, 1990.
- 8) 長野県生活環境部：平成元年版環境白書, p.59, 長野, 長野県生活環境部, 1989.
- 9) Reuss, J. O., and D.W. Johnson : Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition, J. Environ. Qual., 14, 65-69, 1985.
- 10) Nordstrom, D. K., and J. W. Ball : The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. Science, 232, 54-56, 1986.
- 11) Khanna, P. K., J. Prenzel, K. J. Meiwes, B. Ulrich, and E. Matzner : Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment. Soil. Soc. Am. J., 51, 466-452, 1987.
- 12) 東筑摩郡・松本市郷土資料編纂会：東筑摩郡・松本市誌, 第1巻自然, pp.31-109, 松本, 東筑摩郡・松本市郷土資料編纂会, 1957.
- 13) Tredwell, F. P. and Hall, W. T. : Analytical Chemistry II, 9thed, pp. 315-316, John Wiley & Sons, New York, 1942.
- 14) Sugawara, K., Koyama, T. and Kozawa, A. : Distribution of various forms of sulfur in lake-, river-, and sea - muds (II), J. Earth Sci., Nagoya Univ., 1, 17-23, 1953.
- 15) Smittenberg, J., Harmsen, G. W., Quispel, A. and Otzen, D. : Rapid methods for determining different types
- 16) ASTM : Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File, ASTM Pub., 1968.
- 17) Love, L. G., C. D. Curtis and H. Brockley : Framboidal pyrite morphology revealed by electron microscopy of external surfaces, Fortschr. Miner., 48. 259-264, 1971.
- 18) Katou, G. : Biogenic pyrite from cretaceous formations of Sakhalin and Hokkaido, Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geology, Vol. XX, No. 1, 73-84, 1970.
- 19) Pugh, C. E., L. R. Hossner, and J. B. Dixon : Pyrite and marcasite surface area as influenced by morphology and particle diameter, Soil Sci. Am. J., 45, 979-982, 1981.
- 20) 破屑性堆積物研究会：堆積物の研究法—礫岩・砂岩・泥岩, pp. 246-248, 地学団体研究会, 東京, 1983.
- 21) 矢彦沢清允・荒井智彦：上田地方の造成地に見出されたフランボイダル武石とその意義, 長野経済論集, 第26号, 71-92, 1987.
- 22) Love, G. L. and G. G. Amstutz : Review of microscopic pyrite, Fortschr. Miner., 443, 273-309, 1966.
- 23) 遠藤裕二：鉱物の微細構造・組織と生成条件, (1)-Framboidal pyrite 形態, 鉱物学雑誌, 10, 特別号(2), 1-9, 1971.
- 24) Thiessen, R. : Occurrence and origin of finely disseminate sulfur compounds in coal, Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 63, 913-931, 1920.
- 25) Rickard, D. T. : The origin of frambooids, Lothos, 3, 269-293, 1970.

- 26) 矢彦沢清允・荒井智彦：上田市東南の第三紀青木層のフランボイダル黄鉄鉱，長野経済論集，第27号，87-100，1988.
- 27) Raiswell, R. : Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron, *Am. J. Sci.*, 282, 1244-1263, 1982.
- 28) Lin, H. and L. Chen : Significance of authigenic microspheroid pyrite by scanning electron microscope, *Scientia Sinica, Ser. B*, 36, 971-982, 1982.