

九州南部北薩地域の下部四万十層群佐伯亜層群に産する暗色球状粒

Dark spherical particles from a sandstone layer in the Saiki Subgroup of the Lower Shimanto Group, southern Kyushu, Southwest Japan

江上 椋也¹⁾・高吉 康平¹⁾・山本 啓司^{1)*}

Ryoya EGAMI¹⁾, Kohei TAKAYOSHI¹⁾, Hiroshi YAMAMOTO^{1)*}

¹⁾ 鹿児島大学大学院理工学研究科地球環境科学専攻

¹⁾ Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Kagoshima 890-0065

* 責任著者 e-mail address hyam@sci.kagoshima-u.ac.jp

Abstract: Dark spherical particles occur embedded in a fine- to medium-grained sandstone (feldspathic wacke) layer of the Late Cretaceous Saiki Subgroup of the Lower Shimanto Group in the Nishime area, southern Kyushu, and those have been investigated through a combination of techniques, including optical and scanning electron microscopy, electron probe microanalysis and Raman microscopy. The dark spherical particles are 10 to 50 μm across and look very much like “framboids”. The X-ray and Raman maps reveal that the dark spherical particles consist of iron oxide namely hematite. Therefore, the dark spherical particles should be identified as “framboidal hematite”. Previous studies proposed that the Fe-rich framboids represent replaced primary “framboidal pyrite”. However, we could not find framboidal pyrite in all of the samples investigated and there is no trace of iron sulfide in the framboidal hematite of this study. The results suggest that the framboidal hematite has not been replaced from pyrite but formed directly in the sandstone layer. The dark spherical particles of this study exhibit a newly found unique occurrence of framboidal hematite.

Keywords: hematite, spherule, framboid, sandstone, Shimanto Group

1. はじめに

九州南西部北薩地域西目地区 (Fig. 1) の下部四万十層群佐伯亜層群に相当する地層の砂岩は、多数の不透明な球状微粒子 (以下、「暗色球状粒」と呼ぶ) を含有している。碎屑性堆積岩は金属の酸化物または硫化物の粒子を含んでいることがある。金属質の粒子は、一般に磁鉄鉱 (マグネタイト), 赤鉄鉱 (ヘマタイト), 黄鉄鉱 (パイライト) などの酸化鉄鉱物または硫化鉄鉱物である。これらの鉱物は、風化した岩石から分離した碎屑物であることが多いが、堆積物中での化学反応, あるいは生物の代謝によって生成されることもある。極微細な黄鉄鉱が木イチゴの実 (フランボワーズ) のように密集した粒状体を呈しているものは、「フランボイダルパイライト (framboidal pyrite)」, あるいは「パイライトフランボイド (pyrite framboids)」と呼ばれる [たとえ

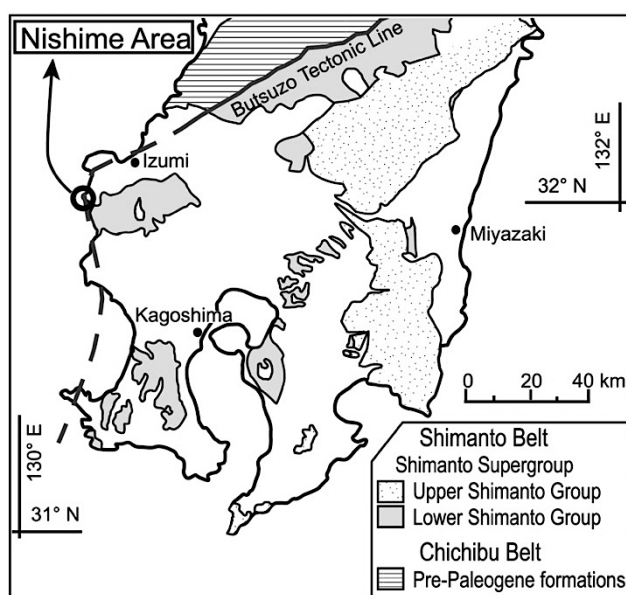


Fig. 1. Regional geological setting of southern Kyushu. Geologic boundaries are adapted and simplified from Teraoka [1].

ば, 2, 3, 4, 5 など]。同様に, 極微細な赤鉄鉱が密集した粒状体は「ヘマタイトフランボイド (hematite framboids)」と呼ばれることがある [6]。佐伯亜層群の砂岩から見つかる暗色球状粒の外観は, これらの「フランボイド」に類似している。

フランボイドと呼ばれる天然の球状微粒子は, 還元的環境下で生じた堆積物, 金属鉱床の鉱石, あるいは火山岩などの多様な岩石から見出されている [6, 7, 8, 9 及びそれらの引用文献]。しかし, 砂岩にフランボイドが含まれていることが報告された事例はないようである。そこで, 佐伯亜層群相当の砂岩に含まれる暗色球状粒を詳しく記載・分析し, 既報のフランボイド産出事例と比較検討する。

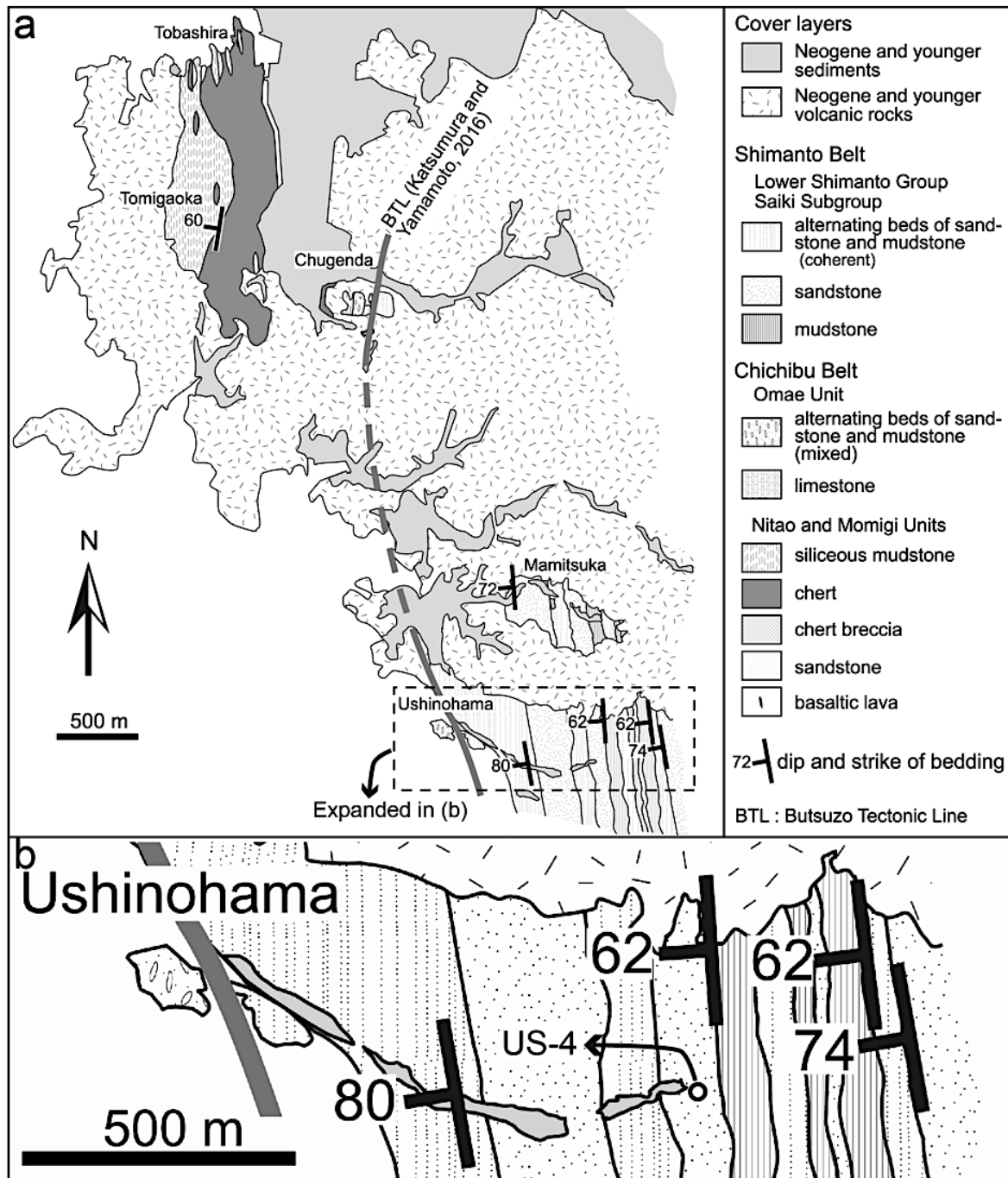


Fig. 2. Geologic map and cross-sections of the Nishime area. Modified after Katsumura and Yamamoto [10].

2. 西目地域の地質概要

西目地域の地質は、勝村・山本[10]に詳しく報告されている。ここでは、その記述から本研究に関連する事項を概略的に紹介する。西目地域には、東シナ海側の戸柱、遠見ヶ岡、牛之浜の沿岸部、及び内陸の中源田西方に砂岩層、泥岩層、砂岩泥岩互層、砂岩泥岩混在岩層、珪質泥岩層、チャート層、そして、石灰岩層が分布する。これらは、秩父帯に属する尾前ユニットと仁田尾・樅木ユニットに相当する (Fig. 2a)。中源田東方、馬見塚、及び牛之浜海岸から内陸に至る地域に砂岩層、泥岩層、砂岩泥岩互層から成る下部四万十層群佐伯亜層群に相当するの地層が分布する (Fig. 2a)。秩父帯に属する地層と四万十帯に属する地層の境界である仏像構造線は、中源田から牛之浜海岸を通過すると考えられている。これらの白亜紀以前の地層と仏像構造線は、新第三紀以降の火山岩類と堆積岩類に広く覆われている (Fig. 2a)。

3. 露頭と岩石の記載

暗色球状粒は西目地区南東部の Fig. 2b に示す佐伯亜層群に属する砂岩試料に含まれている。この領域の砂岩層、泥岩層、及び砂岩泥岩互層は、走向が概ね南北で、西に高角傾斜し、砂岩泥岩互層に認められる級化成層から西上位と判断できる。砂岩試料を採取した露頭 (Fig. 2b の US-4) の位置は北緯 31 度 58 分 17 秒、東経 130 度 13 分 1 秒である。US-4 の砂岩は塊状で、内部に葉理構造などは認められない (Fig. 3a)。砂岩は細粒から中粒で淘汰の悪い長石質ワッケである。碎屑粒子の主成分は石英、斜長石、カリ長石であり、微量成分として白雲母、ジルコン、角閃石、ザクロ石、不透明鉱物、泥岩片、チャート片、火山岩片を含む。露頭の中央部に厚さ数 cm の泥質薄層を挟んでいる (Fig. 3b)。この泥質薄層の走向傾斜は、N 10° W, 55° W である。砂岩の試料は、この泥質薄層の上位 (US-4U) と下位 (US-4L) からそれぞれ 1 kg 程度を採取した。

4. 暗色球状粒の観察と分析

暗色球状粒は、US-4U の砂岩試料を粉碎・水篩して抽出した重鉱物の中に不透明の丸い粒として見出された (Fig. 4)。US-4U は風化が進んで非常に脆弱になっているので、厚手のビニール袋で二重に包んでハンマーで軽く打撃すると容易に砂状にすることができる。粉碎装置は使用せず、金属製の容器内での打撃も行っていないので、人為的な鉄粉などの混入はな

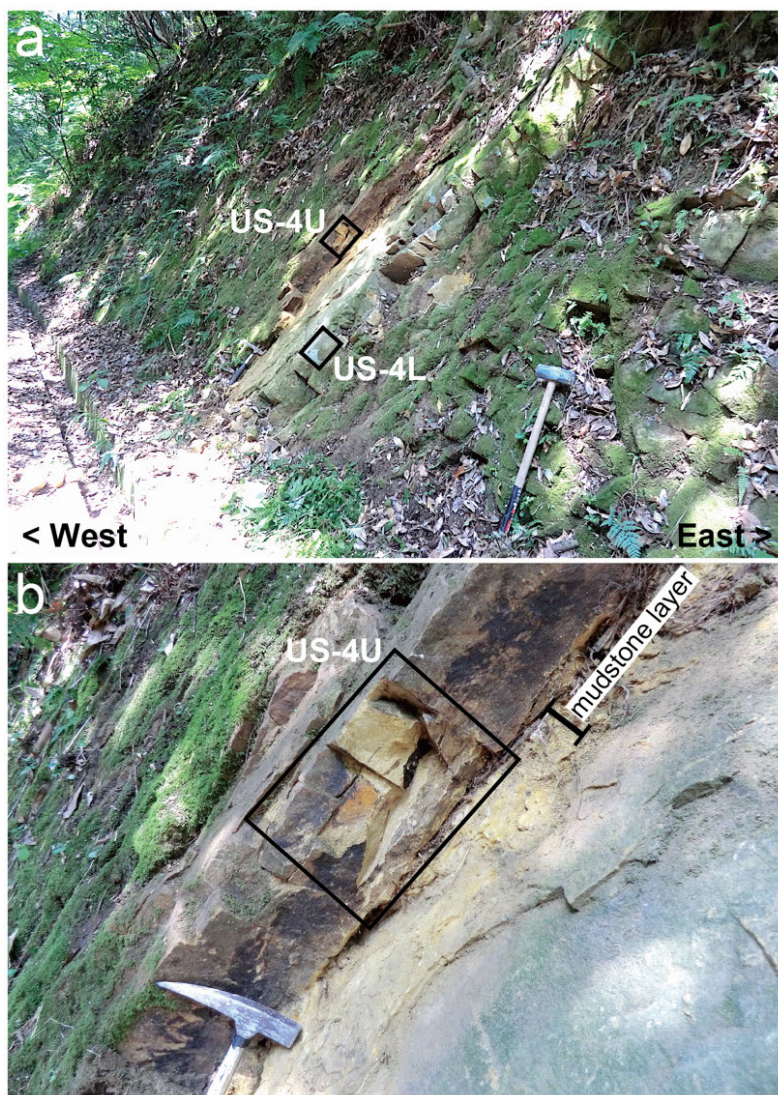


Fig. 3. (a) Field photograph of the outcrop "US-4". Black frames indicate the positions of the samples, US-4L and US-4U. (b) Close-up photograph of central part of the outcrop US-4.

いはずである。暗色球状粒は砂岩中の不透明鉱物としては異質な形状であるので、水簸で抽出した重鉱物を双眼実体顕微鏡で観察してピンセットで取り出す（ハンドピック）ことができる。暗色球状粒は重鉱物濃集物から単体で見つかることが多く、それらの直径は10 μmから50 μm程度である。カーボンテープで暗色球状粒をスライドガラスに固定し、鹿児島大学研究支援センター設置の日本電子製電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）JXA-8230 Superprobeに付属する走査電子顕微鏡を用いて二次電子像と反射電子像を観察した。暗色球状粒の外形は球体に近く、表面に数 μm 間隔の凸状の構造が認められる（Fig. 5a）。暗色球状粒は葡萄の房のように集合固結していることもある（Fig. 5b）。

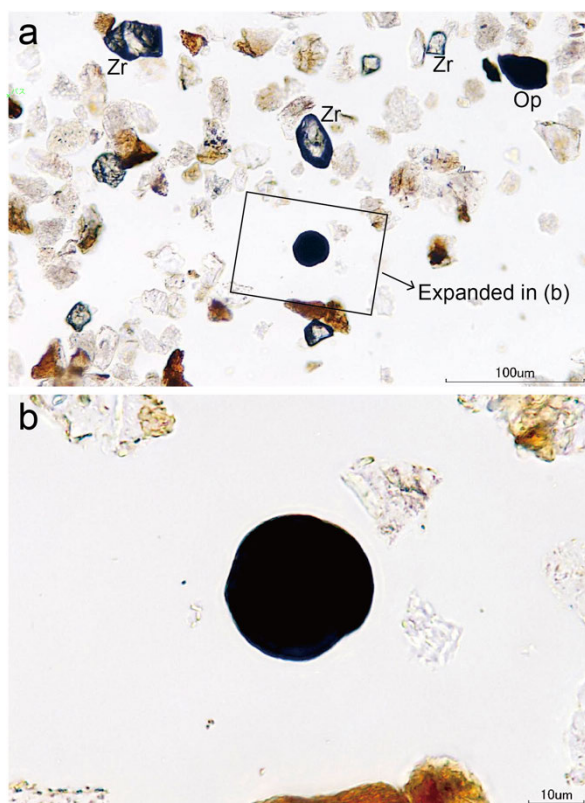


Fig. 4. (a) Photomicrograph of heavy mineral concentrate. Abbreviations: Op = opaque mineral, Zr = zircon. (b) Enlarged image of a dark spherical particle.

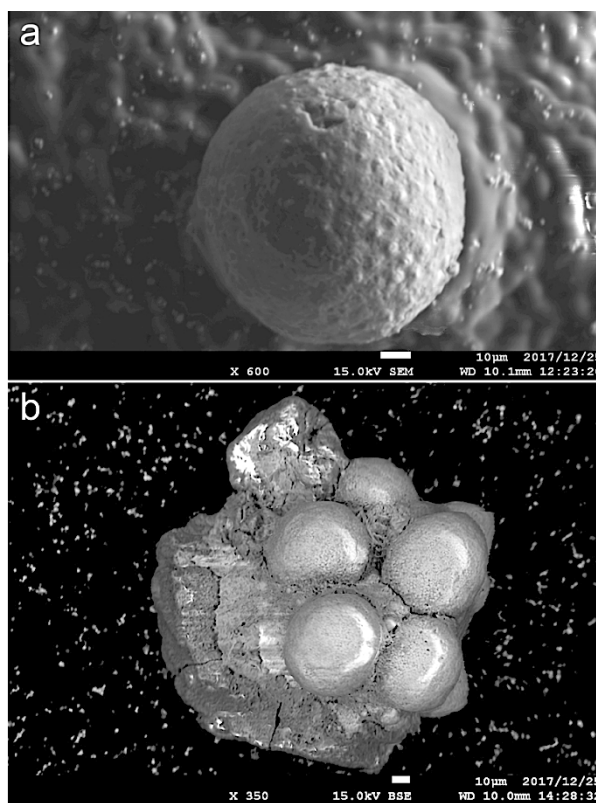


Fig. 5. (a) Secondary electron image of a dark spherical particle. (b) Reflected electron image of an aggregate of dark spherical particles.

砂岩試料を粉砕する場合には、試料の表面に付着している人工の微粒子が混入することがあり得る。球状で不透明、かつ天然の重鉱物並に大きい比重の人工の微粒子としては、溶接を行うときに生じる溶接スラグや、火災または金属類を含むゴミの焼却で生じる粉塵などが考えられる。また、粉砕した試料から暗色球状粒をハンドピックした場合は、それがどのような状態で砂岩中に存在しているのかについての情報を得ることができない。暗色球状粒が砂岩に含まれる天然のものであることと、その存在状態を確認するためには、砂岩試料の内部組織を観察する必要がある。そこで、風化作用で脆弱化している試料（US-4U）にエポキシ樹脂を浸潤固結させて補強した上でスラブ状に切断し、鏡面研磨を施した。泥質薄層の下位から採取した砂岩試料（US-4L）は十分に新鮮であるので、そのまま切断・整形して薄片を作成し、鏡面研磨を施した。US-4Uの研磨スラブ、及びUS-4Lの研磨薄片を反射顕微鏡で観察した画像をFig. 6に示す。研磨面を反射光源で観察すると、暗色球状粒は光をよく反射して明るく見えることが多い。暗色球状粒は、砂岩中の泥質薄層に沿って散在（Fig. 6a）、あるいは泥質薄層内に集中して分布（Fig. 6b）していたり、石英や斜長石などの碎屑粒子の隙間を埋めるように密集している（Fig. 6cd）。暗色球状粒子の密集部に石墨が隣接していることがある（Fig. 6d）。以上のように

に、暗色球状粒は砂岩の内部に、砂岩の構造と調和的に存在しているので、溶接スラグや粉塵などが人為的に混入したものではない。

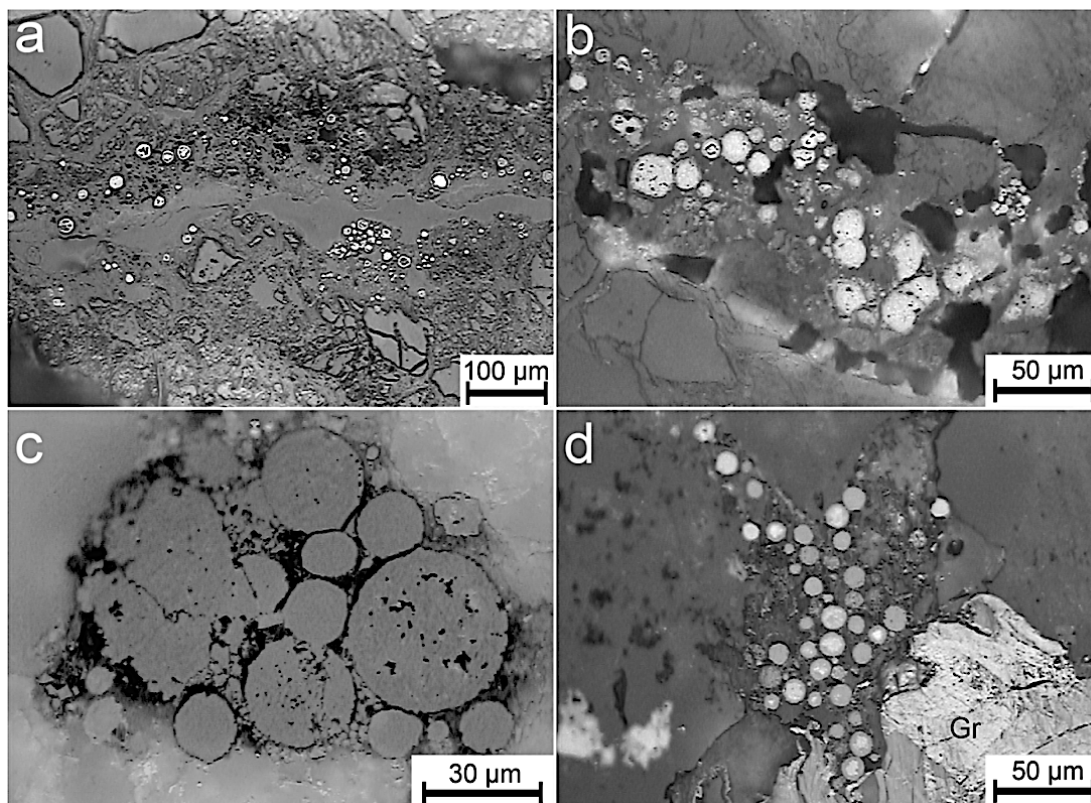


Fig. 6. Photomicrographs taken by a reflecting microscope indicating occurrence of dark spherical particles. (a) Scattered along a thin argillaceous layer (US-4U). (b) Embedded in a thin argillaceous layer (US-4U). (c) Embedded in a space among the clasts (US-4U). (d) Embedded in a space among the clasts. Graphite (Gr) seen in the bottom right of the view (US-4L).

4. 1. EPMA 分析

暗色球状粒の元素構成を知るために、前述の EPMA を使用して US-4L の元素濃度マッピングを行なった。US-4L の研磨薄片には、電子ビームの導通のために、鹿児島大学研究支援センター設置のメイワフォーシス製ネオオスミウムコーター Neoc-ST によって四酸化オスミウム (OsO_4) をコーティングした。測定条件は、加速電圧 15 kV、照射電流 9 nA、ワーキングディスタンス 11 mm、電子ビーム径は spot、スキャンスピードは 10 ms に設定した。EPMA 付属のエネルギー分散形蛍光 X 線分析装置 (ドライ SD タイプ) で暗色球状粒とその周辺を定性分析し、C, O, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe を検出したので、元素濃度マッピングは、C, O, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe の 9 元素について実施した。硫黄 (S) は EDS では検出されなかったが、硫化物の有無を確認するために追加した。Fig. 7 にその結果を提示する。暗色球状粒の本体は鉄と酸素の濃度が高く、他の成分をほとんど含まないので鉄の酸化物である。粒間にはマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウムを含み、局所的にカルシウムが存在する。これらの元素は砂岩の泥質基質及び膠結物に含まれる成分である。暗色球状粒集合体の周囲にはアルミニウム、ケイ素、及びカリウムの高濃度領域が認められる。これらは、それぞれ碎屑物としての斜長石、石英、カリ長石の成分と考えられる。Fig. 7a の暗色球状粒の集合領域に近接する炭素の高濃度領域は、反射顕微鏡画像 (Fig. 6d) で確認されている石墨である。また、Fig. 7a と b とともに暗色球状粒に接して炭素のカウントレベルがやや高くなっている場所が認められる。Fig. 7b の各マップ右下の、マグネ

シウム, アルミニウム, ケイ素, 鉄, 及び部分的にカリウムを含む領域は, 緑泥石あるいは変質した黒雲母である。硫黄の濃度は Fig. 7a 及び b に共通してノイズ程度の低レベルである。

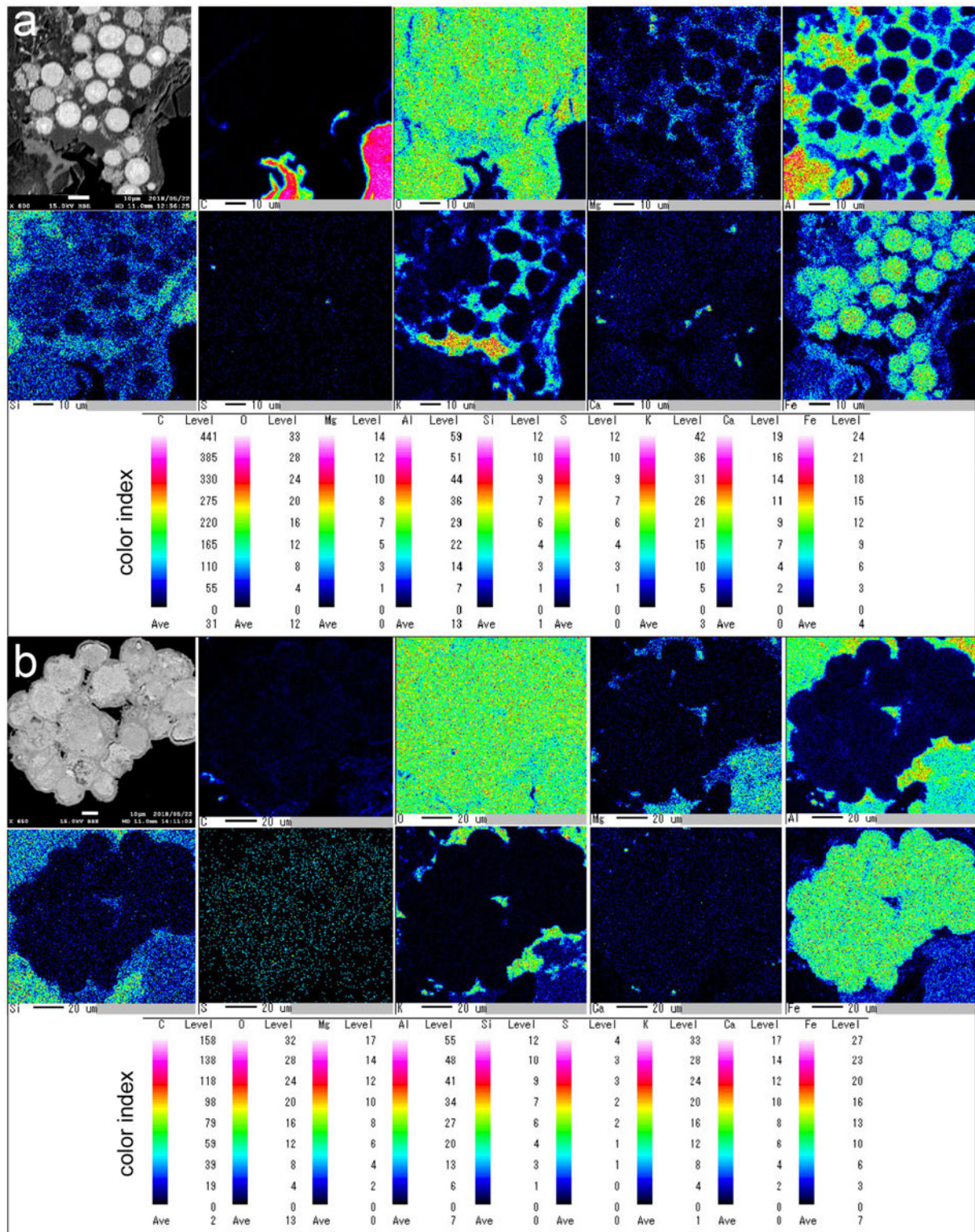


Fig. 7. Reflected electron image (top left of each set) and X-ray colour maps (for C, O, Mg, Al, Si, S, K, Ca and Fe) of dark spherical particles in the sample US-4L. (a) Particles accompanied by graphite (See Fig. 6d). (b) Closely packed particles.

4. 2. ラマン分光分析

鹿児島大学研究支援センター設置のナノフォトン製レーザーラマン顕微鏡 RAMAN basic PS-KU を用いて暗色球状粒のラマンスペクトルを測定した。励起レーザー光源の波長は 532 nm, レーザービームはライン照明, スリットは 600 gr/mm, 対物レンズは 100 倍 (NA0.9) を使用した。Fig. 8a に示す領域はレーザー出力約 0.038 mW, 1 ラインあたりの照射時間は 18 秒, Fig. 8b に示す領域はレーザー出力約 0.035 mW, 1 ラインあたりの照射時間は 20 秒で測定した。測定データをナノフォトンの解析ソフトウェア RAMAN Viewer V3 を用いてバックグラウンド補正 (background subtraction) とラマン散乱光の強度の規格化を施した上で, テキストファイルに変換してマイクロソフトの表計算ソフトウェア Excel for Mac バージョン 16 でグラフ化した。ラマン散乱光強度値のピークは, Fig. 8 の b と d に共通して波数 227, 約 300, 約 400, 約 660, 及び 1310 付近に認められる。インターネット上に公開されている鉱物のラマンデータベース[11]と比較すると, 約 660 のピークを除いて, これらのピークは赤鉄鉱のものとはほぼ一致する。ラマンデータベース[11]によると 660 付近にピークを有する鉄質鉱物は磁鉄鉱またはゲータイトである可能性がある。磁鉄鉱であれば 660 付近の強度が最も高く, 他のピークは低い。ゲータイトであれば, 380 付近の強度が最も高く, 他のピークは低い。暗色球状粒のラマンスペクトルには 380 付近のピークが認められないので, 約 660 のピークはマグネタイトの存在を示唆する。ただし, 約 660 のピークはグラフ上での裾野が広く, 複数の物質に由来する散乱

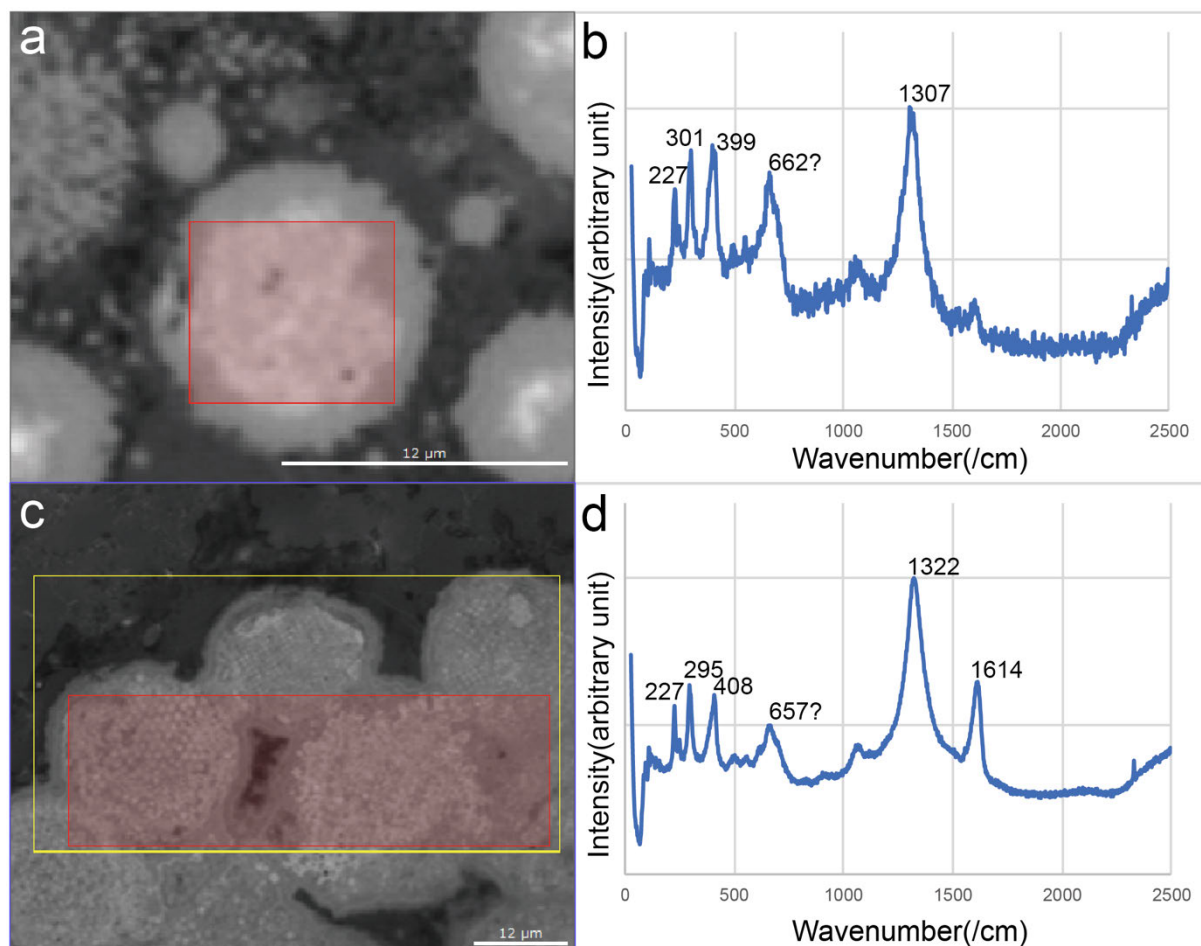


Fig. 8. Representative results of Raman spectroscopy. (a) Reflecting microscope image of dark spherical particles in the sample US-4L (See Fig. 6d and 7a). (b) Raman spectra from an area indicated by a reddish box in (a). (c) Reflecting microscope image of dark spherical particles in the sample US-4L (See Fig. 7b). A thin yellow box indicates scanned area. (d) Raman spectra from an area indicated by a reddish box in (c).

光の重なり合いで生じた見かけ上のものの可能性もある。それらを分離して物質名を特定することは難しい。Fig. 8d のラマンスペクトルには 1614 のピークがあり、それは炭質物を示すものと考えられる。炭質物には 1350 付近の緩やかなピーク（バンド）が認められるはずだが、1322 の赤鉄鉱による高いピークの裾野に収まっているようである。EPMA による元素濃度マップでは、密集する暗色球状粒の近傍において局所的に炭素が存在することがわかっている。

5. 考察

走査電子顕微鏡で観察した暗色球状粒の外観上の特徴はフランボイドと呼ばれるものに極めて類似する[4, 6, 12, 13]。Fig. 6 の反射顕微鏡画像で明らかなように、暗色球状粒は砂岩の内部に、砂岩の構造と調和的に存在している。また、その産状から見て暗色球状粒はそれ自体が碎屑物として堆積したものではなくて、砂岩の基質または砂岩中の泥質薄層に含まれる成分から析出したものと考えられる。これは、フランボイドが水中または堆積物中で自生する[4, 5]と考えられていることと調和的である。これらの観察結果に加えて元素濃度マッピングとラマン分光分析のデータを総合すると、暗色球状粒は微細な赤鉄鉱（ヘマタイト）のフランボイド状集合体であると判断できる。ただし、磁鉄鉱が僅かに混在する可能性がある。

この種の鉱物集合体の呼称については明確に統一されていないようであるが、黄鉄鉱の場合はフランボイダルパイライトとしている文献が多数派である。それに倣って以下では微細赤鉄鉱の粒状集合体を「フランボイダルヘマタイト（framboidal hematite）」と呼ぶことにする。フランボイダルパイライトの天然における産出事例は多数報告されているが、フランボイダルヘマタイトについて、その産出を明示している文献は現時点で 2 件しか見つからない[6, 14]。それらにおいては、フランボイダルヘマタイトはフランボイダルパイライトを置換（酸化）して生じるとされている。フランボイダルヘマタイトは、縞状鉄鉱層[6]、もしくは炭化水素を伴う還元的環境下で生じた堆積物[14]に含まれている。Merinero et al. [12]は、炭化水素を湧出する炭質チムニーにゲータイト（鉄の水酸化鉱物）のフランボイド状集合体を見出している。

佐伯亜層群の砂岩層に含まれるフランボイダルヘマタイトについては、元素マップでは硫黄はノイズレベルであり、ラマン分光分析では黄鉄鉱等の硫化鉱物を示す波数のピークは認められない。粉碎した砂岩試料から分離した暗色球状粒、および砂岩試料を切断研磨した面においても、フランボイダルパイライトは見つからないし、フランボイダルパイライトからフランボイダルヘマタイトへの置換の中途段階のものも見つかっていない。これらの事実は、フランボイダルヘマタイトがフランボイダルパイライトを置換したものではなくて、堆積物中で直接形成されたことを示唆している。

フランボイダルヘマタイトを含む地層はごく普通の砂岩層であり、それ自体が鉄に富むものではない。この砂岩層の周辺には鉄鉱や炭化水素を胚胎する地層は認められない。フランボイダルヘマタイトの集合体は炭質物を伴うことがある。しかしそれは僅かな量であり、この砂岩が還元的環境にあったことを示すものではない。砂岩に球状の赤鉄鉱が含まれている事例としては、ナバホヘマタイトコンクリーション（Navajo hematite concretions）と呼ばれるものがあり、米国ユタ州南部のジュラ系ナバホ砂岩層（the Jurassic Navajo Sandstone）に多産する [たとえば、15, 16 など]。このコンクリーションは砂岩を構成する碎屑物が赤鉄鉱によって膠結されて生じるので、その内部は碎屑粒子で充填されている。赤鉄鉱そのものの球状体であるフランボイダルヘマタイトとは異なる。

フランボイダルパイライトを経由することなくフランボイダルヘマタイトを生じるメカニズムは不明である。このような産状を呈するフランボイダルヘマタイトの形成過程を理解するには、フランボイダルヘマタイトとそれを含む砂岩層、及び周辺地域の地質についてのより詳細な研究が必要である。

謝辞

鹿児島大学研究支援センター機器分析施設の大倉寛一氏には、EPMA 分析とラマン分光分析について多大なご協力をいただいたことを、ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] 寺岡易司, 九州の四万十累層群, 地質ニュース No. 599 (2004) 40–48.
- [2] G. W. Rust, Colloidal primary copper ores at Cornwall mines, southeastern Missouri, *Jour. Geol.*, 43 (1935) 398–426.
- [3] R. T. Wilkin and H. L. Barnes, Formation processes of framboidal pyrite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (1997) 323–339.
- [4] Z. Sawlowicz, Framboids: from their origin to application. *Prace Mineral.* 88 (2000) 1–80.
- [5] H. Ohfuji, D. Rickard, Experimental syntheses of framboids – a review, *Earth Sci. Rev.*, 71 (2005) 147–170.
- [6] M. S. Lougheed, J. J. Mancuso, Hematite Framboids in the Negaunee Iron Formation, Michigan; evidence for Their Biogenic Origin, *Econ. Geol.* 68 (1973) 202–209.
- [7] L. G. Love, G. C. Amstutz, Framboidal pyrite in two andesites, *News Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 3 (1969) 97–108.
- [8] B. M. England, J. Ostwald, Framboidal-derived structures in some Tasman fold belt basemetal sulphide deposits, New South Wales, *Ore Geol. Rev.*, 7 (1993) 381–412.
- [9] G. Chen, W. Gang, Y. Liu, N. Wang, C. Jiang, J. Sun, Organic matter enrichment of the Late Triassic Yanchang Formation (Ordos T Basin, China) under dysoxic to oxic conditions: Insights from pyrite framboid size distributions, *Jour. Asian Earth Sci.* 170 (2019) 106–117.
- [10] 勝村敏史, 山本啓司, 九州南部北薩地方西目地域の仏像構造線相当の地体構造境界, 地質学雑誌 122 (2016) 37–42.
- [11] California Institute of Technology, RRUFF Project website, <http://minerals.caltech.edu/files/raman/Caltech_data/>.
- [12] R. Merinero, R. Lunar, J. Martínez-Frías, L. Somoza, V. Díaz-del-Río, Iron oxyhydroxide and sulphide mineralization in hydrocarbon seep-related carbonate submarine chimneys, Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula), *Mar. Petrol. Geol.* 25 (2008) 706–713.
- [13] D. Gallego-Torres, M. Reolid, V. Nieto-Moreno, F. J. Martínez-Casado, Pyrite framboid size distribution as a record for relative variations in sedimentation rate: An example on the Toarcian Oceanic Anoxic Event in Southiberian Palaeomargin, *Sediment. Geol.* 330 (2015) 59–73.
- [14] B. Cavalazzi, R. Barbieri, S. L. Cady, A. D. George S. Gennaro, F. Westall, A. Lui, R. Canteri, A. P. Rossi, G. Gabriele Ori, K. Taj-Eddine, Iron-framboids in the hydrocarbon-related Middle Devonian Hollard Mound of the Anti-Atlas mountain range in Morocco: Evidence of potential microbial biosignatures, *Sediment. Geol.* 263–264 (2012) 183–193.
- [15] M. A. Chan, B. Beitle, W. T. Parry, J. Ormö, G. Komatsu, A possible terrestrial analogue for hematite concretions on Mars, *Nature* 429 (2004) 731–734.
- [16] M. A. Chan, S. L. Potter, Brenda B. Bowen ; W.T. Parry, L. M. Barge, W. Seiler, E. U. Petersen, J. R. Bowman, Characteristics of Terrestrial Ferric Oxide Concretions and Implications for Mars, *Sedimentary Geology of Mars*, SEPM Spec. Publ. No. 102, (2012) 253–270.