

## 北上山地の二疊紀登米層中の黄鉄鉱

遠藤 祐二\* 片田 正人\*\* 佐々木 昭\*

**Pyrite in the Permian Toyoma Formation  
of the Southern Kitakami Mountains, Japan**

By

Yuji ENDO, Masato KATADA and Akira SASAKI

## Abstract

The microscopic pyrite in the upper Permian Toyoma Formation of the southern Kitakami mountains has been examined on its mode of occurrence, morphological features and sulphur isotopic compositions. Samples used in the study were mainly collected from the areas near Toyoma-machi, Miyagi Prefecture, the type locality of this formation.

The Toyoma Formation is mostly composed of black-colored, fine-grained mudstones with slaty cleavages. Small amounts of calcareous sandstones and impure limestones are also seen. Pyrite can be seen in almost any of these rock facies, though its content is normally less than 5% in volume.

From microscopic examinations of thin and polished sections, the pyrite is classified morphologically into the following four types: (a) larger cubes from 10 to 100  $\mu$  in diameter, (b) minute cubes less than 1  $\mu$  scattered around framboids, (c) spherical aggregates of minute crystals—the so-called framboidal pyrite, and (d) irregular-shaped aggregates such as vienlets, lenses, replaced micro-organism, etc. The morphology of pyrite appears to be correlated with the type of host rocks as shown in Table 1. The type (c) pyrite may further be divided into three sub-types with respect to its mode of aggregation, i.e., homogeneous framboids, concentric framboids and framboidal framboids. SEM observation of these framboidal pyrites reveals that the first sub-type may be the basic form, and that concentric zonal bands in the second sub-type represent the differences in packing density of constituent crystals, while the third is a simple spherical aggregate of the first type framboids.

Sulphur isotopic data ( $\delta^{34}\text{S}$ ) obtained for eight pyrite-bearing rock specimens from the formation show a wide range of variation,  $-6.8$  to  $-32.2$  per mil, strongly indicating a biogenic sedimentary origin of these pyrites.

## 1. 緒 言

この報文の目的は、南部北上山地の二疊系最上位層登米層に産する、黄鉄鉱の産状とそのイオウ同位体に関する記載である。

登米層に関する予察的な岩石学的記載はすでになされているが、その中で神戸・片田ら (1968) は、登米層には黄鉄鉱は必ずしも多くないと述べている。その際検討

した登米層というのは、主として岩相から判断した、いわゆる登米相の泥質岩であり、したがって分布・岩質・地質時代とも、比較的広範囲にわたる泥質岩であった。しかしその後の調査によると、少なくとも宮城県登米町・雄勝町・歌津町の模式的登米層中では、鉄鉱物の大半が黄鉄鉱であり、地層によっては量が比較的顕著であることがわかった。そこで今回は、黄鉄鉱の量が比較的多く形状の変化に富む、模式地登米町北沢における例を中心に、その産状などを詳しく報告したい。

筆者らのうち、地質調査および岩石学的記載を片田

\* 鉱床部

\*\* 地質部

が、黄鉄鉱の形態的解析を遠藤が、イオウ同位体組成の検討を佐々木がそれぞれ担当した。

この報文をまとめるにあたり、顕微鏡観察に御援助いただいた千葉大学の兼平慶一郎博士、ならびにイオウ同位体比の測定に御協力いただいた岡山大学温泉研究所の松葉谷治博士に深く感謝の意を表する。

なお、薄片・研磨片は技術部村上正技官の作製に、写真の一部は企画室正井義郎技官の撮影によった。

## 2. 地質

登米町北沢の登米層は、西側の薄衣型山崎礫岩と、東側の中生代稲井層基底礫岩にはさまれて露出する。一般にN40—50°Eの走向と南東傾斜の単斜構造を示している。全体の層厚は1,200 m内外と考えられ、下位から、ナライ沢層・北沢層・小村沢層・入谷層の4層が区別されている(片山他, 未公表; 小貫, 1969)。ただしナライ沢層は岩質をやや異にしており、したがって登米層プロパーから除外する考えもある(佐藤, 1968)。岩相の概要は次の通りである。

ナライ沢層: シルト岩を主とし、砂岩をはさむ。

北沢層: シルト質粘土岩 (silty claystone) を主とし、ごく少量の砂岩・不純石灰岩・含化石礫岩の薄層をはさむ。

小村沢層および入谷層: 粘土岩 (claystone) を主とし、ごく少量の不純石灰岩・砂岩の薄層をはさむ。

ナライ沢層をのぞくと、全体のおそらく99%以上が粘土岩・シルト質粘土岩など細粒泥質岩の単調な連続であって、これが登米層の著しい特徴である。

歌津町は登米町東北東約30 kmの太平洋岸にあり、その登米層はシルト質粘土岩・粘土岩と少量の石灰質砂岩の互層である。この地層が登米層相当層であることは、岩相からみて確かであろう。しかし登米町の登米層のどの部分に対比されるかは明らかではない。

登米層堆積の地質時代は二疊紀末期である。その後白亜紀後期に広域的な軽度の動力変成作用をうけて、泥質岩は典型的なスレートになっている。スレート劈開面と層理面とは30—40°斜交している部分が多い。

劈開が発達しているため、登米層はきわめて風化しやすく、海岸以外の一帯の露頭で、完全に新鮮な試料を入手することはほとんど不可能である。少なくとも酸化作用を受けていない黄鉄鉱をみいだすことは困難である。しかし登米町では、古くから屋根用スレートやタイルのための採掘が盛んであり、そのため多くの坑道が掘られており、新鮮な試料をたやすく採取することができる。

## 3. 岩石

### 3.1 泥質岩

泥質岩の顕微鏡的および化学的性質に関しては神戸ら(1969)に記述してあるが、ここでも簡単に繰り返すことにする。

岩質(粒度)は粘土岩ないしシルト岩であるが、細粒質のものが多いのが特徴である(Plate 3-1) またスレート劈開の発達が著しい。碎屑鉱物は、斜長石>石英>黒雲母>その他、であり、マトリックスはおもに緑泥石>絹雲母である。その他、方解石・黄鉄鉱・炭質物が散在する。その特徴は、イ) 碎屑鉱物として斜長石が比較的多く、石英が少ない。ロ) マトリックスに緑泥石が多い。緑泥石と黄鉄鉱が多いため、新鮮な泥質岩は美しい黒色を呈する。ハ) 少量ながら方解石の認められる例が多い。この方解石の一部はおそらく生物起源であり、一部は続成作用の際に斜長石から生じたものである。ニ) 炭質物は反射顕微鏡下で、グラファイト様反射光を示している。

したがって化学組成では、イ)  $\text{SiO}_2$  が比較的少なく(58-63%)、ロ)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  (6-8%)、 $\text{MgO}$  (1.9-3.2%)が多く、ハ) 比較的粗粒の泥質岩では $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ である。ニ) Cはあまり多くない(0.6-0.8%)。

### 3.2 砂岩

ナライ沢層には中粒ないし粗粒で厚さ1 m以上の砂岩がみられるが、他の層では大半が細粒ないし中粒で厚さ10 cm以下の薄層である。灰色~暗灰色で級化層理がよく発達する。主として斜長石・岩片・石英からなるが(Plate 4-1)斜長石と岩片(多くは火山岩岩片らしい)のかなりの部分が方解石で交代されている。その他生物起源らしい方解石も認められる。このように方解石に富むことが特徴で、多い場合は50%以上の量に達する。石英は比較的少ない。その他ルチル・緑泥石なども見られる。化学組成は、当然のことながら、砂岩としては $\text{SiO}_2$ が少なく(63%以下)、 $\text{Na}_2\text{O} \gg \text{K}_2\text{O}$ であり、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CO}_2$ が多い。

### 3.3 不純石灰岩

一見して石灰岩とは認められないような暗灰色~黒色のもので、厚さ数cm程度の薄層またはレンズである。典型的なものでは80%以上が方解石、他の大半は緑泥石であり、斜長石・石英・燐灰石などが少量散在する(Plate 4-2)。これと粘土岩との中間的岩相も少なくない。

## 4. 黄鉄鉱

以下に述べる黄鉄鉱の産状に関しては登米町北沢の試

料によるものであり、イウオ同位体比測定は登米町におけるもの以外に歌津町の試料を追加した。

登米町北沢およびその近傍で採取した岩石試料は、約150個で、その大半は薄片で観察し、数10個は研磨片を反射顕微鏡で観察した。これらからみいだされたフラムボイト状黄鉄鉱については、その集合様式をしらべるために、走査電子顕微鏡を用いてより詳細な観察を行なった。

#### 4.1 黄鉄鉱の分布

巨視的にみると、登米層中の黄鉄鉱は全域的に認められるが、その分布は必ずしも均一ではない。ナライ沢層(シルト岩および砂岩)に少なく、北沢層から小村沢層にかけて最も多い。

岩種別にみると、一般に砂岩中には泥質岩中よりも多く、不純石灰岩には泥質岩より多い層と少ない層とがある。つまり黄鉄鉱は、砂岩と一部の石灰岩に最も多く存在する。しかし最も多い地層の場合でも、黄鉄鉱の容量比が数%を越すことはほとんどなく、個々の結晶の大きさが100 $\mu$ を越すことはまれである。

一枚の地層、たとえば一枚の砂岩層・不純石灰岩層の中での黄鉄鉱の分布は、肉眼的には一様である傾向が強くと、偏在する例は少ない。しかし顕微鏡オーダーでは、密集部が常に存在する。この傾向はとくに泥質岩の場合に著しい。

#### 4.2 黄鉄鉱の形態的分類

試料研磨片の反射顕微鏡観察により、この地域の登米層に含まれる黄鉄鉱は、形態的につぎのようないくつかのタイプに分けることができる。

**a. 大型自形結晶:** 母岩中に普遍的に点在する10~100 $\mu$ 程度の粒度を持つ結晶で、外形は単一の六面体である(Plate 4-1,3)。研磨片を濃硝酸で10秒ほど腐食すると、結晶内部は累帯構造や不規則な粒状構造が現われる場合がしばしばみとめられる。

**b. 細粒結晶:** 粒度1 $\mu$ 以下の微結晶で、外形は一般に六面体であるが、反射顕微鏡下では形の不明瞭なものも少なくない。aとbとの間には粒度の点で明らかにギャップがある。この種の結晶は、母岩全体に散在しているのではなく、ある領域内に集まっていることが特徴で、とくに、次に述べる球状集合体の周辺にみられることが多い(Plate 4-4)。散在の密度は様々で、とくに密集した場所ではいくつかの星雲状の集団を形成する。また、この種の結晶がいくつか凝集して、径数 $\mu$ 程度の球とも多面体ともつかぬ不規則な集合体を形成している例もある。

**c. 球状集合体:** いわゆるフラムボイト状黄鉄鉱

(framboidal pyrite) と呼ばれるもので、黄鉄鉱微結晶が球状に集まったものである。登米層中のフラムボイト状黄鉄鉱は、微結晶が一様(均質)に集まった球状体( $c_1$ : Plate 5-1)、同心円状の累帯構造を示す球状体( $c_2$ : Plate 5-2)、および小球( $c_1$ と同質)がいくつか集まって全体として球状をなす集合体( $c_3$ : Plate 5-3)の3つに細分される。

最も典型的なフラムボイトである $c_1$ について、その集合体の大きさと頻度分布を各岩種ごとにしらべたのが第1図である。図から明らかのように、岩質の差によるフラムボイトの直径の差はなく、数 $\mu$ ~10 $\mu$ のものが最も多い。反射顕微鏡下でみかかけの球体の直径の平均値は、統計的に計算すると、実際の直径平均値の約0.8倍である。この点を考慮すると $c_1$ 型球状体の平均直径は約10 $\mu$ ということになる。 $c_2$ および $c_3$ の直径は一般に $c_1$ より大きく、最大100 $\mu$ 、平均数10 $\mu$ の大きさを持っている。

これら3者の間におけるより詳細な差異については、走査電子顕微鏡による観察の結果と合わせて後述する。

**d. 不規則な集合体:** 上記a, b, c以外の形態を示す黄鉄鉱をすべてここに一括した。すなわち、黄鉄鉱の微結晶が、フィルム状、細脈状、レンズ状などの種々の不規則な形として集合しているもの、および明らかに微化石などの有機物質を交代したと考えられるものなどが含まれる。これら不規則な黄鉄鉱集合体は、集合体の大きさ、構成結晶の粒度なども様々である。その1例をPlate 6-3, 4に示す。

#### 4.3 黄鉄鉱の形態と母岩との関係

上に分類した黄鉄鉱の形態と母岩の岩質との間には、ごく一般的にいえば第1表のような関係がみられる。

すなわち、不規則な集合体(d)を除けば、

イ) 泥質岩中の黄鉄鉱はほとんどがフラムボイト状集合体(c)である(Plate 3-1, 2)。フラムボイトの周辺にはb型の微結晶が共存する。

ロ) 砂岩中のものは大半が六面体の大型自形結晶(a)である(Plate 4-1)。

ハ) 不純石灰岩、石灰質粘土岩中では、大形自形結晶、フラムボイト状集合体のいずれもが存在する。

以上がかなり明瞭な通則である。なお、黄鉄鉱の不規則な集合体(d)は少量ながら3種の母岩中いずれにも普遍的にみられるが、どちらかといえば泥質岩に多い傾向がある。このように母岩の岩質と黄鉄鉱の形態との間にかんがりの規則性がみとめられることは、母岩の化学組成、堆積時の環境などの差に由来することが推定されるが、この点に関しては、問題は今後に残されている。

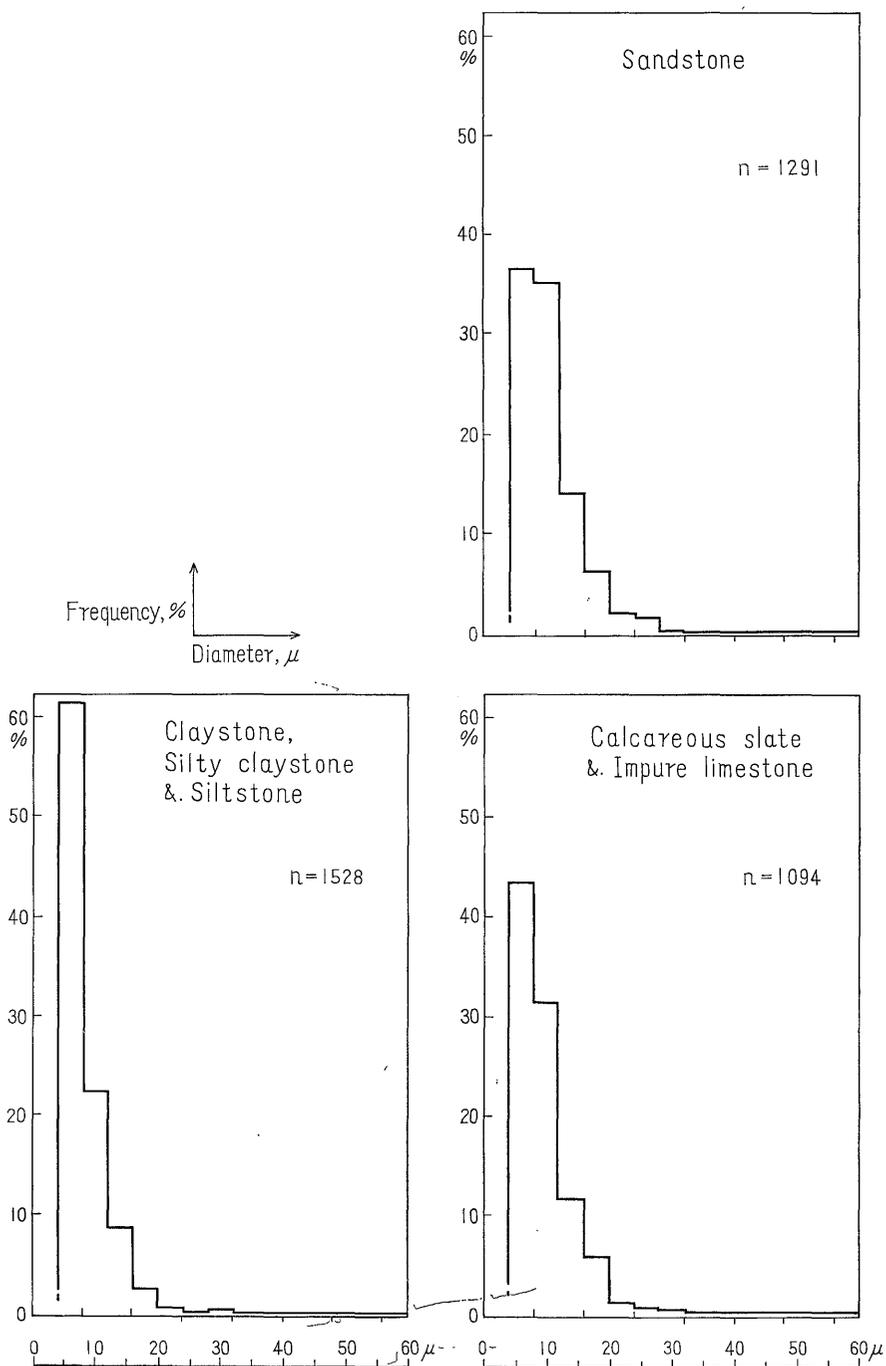


Fig. 1 Frequency diagrams of size distribution of framboidal pyrite in the Toyoma formation under the ore microscope

#### 4.4 フラムボイド状黄鉄鉱

登米層中にみられるフラムボイド状黄鉄鉱には、反射顕微鏡下の観察から、3種類の形態があることは先に述

べた。これらの間における黄鉄鉱微結晶の集合様式の差を走査電子顕微鏡下でしらべた。

c<sub>1</sub> (一様集合体) : この型の球状体は粒度の揃った黄

Table 1. The relation between morphology of pyrite and host rocks

Morphology of pyrite	a (larger cube)	b (minute cube)	c (framboid)	d (irregular)
mudstone	×	○	◎	○
sandstone	◎	×	×	×
impure limestone	○	○	○	×

◎ dominant ○ general × rare

鉄鉱微結晶の集合体である。構成結晶の晶相は、やや丸味を持った六八面体 (cubo-octahedron) であることが多く、六面体 (cube) あるいは八面体 (octahedron) のいずれか一方の面が特徴的に強く発達している場合もある。いずれにしても、ひとつの球状体の中での晶相は一定している。また、構成結晶の粒度は球状体間で若干の差がみとめられるが、少なくとも個々の球状体の中では一定しており、 $0.5\mu$  程度の結晶からなるものが最も多い。構成微結晶の集まり方は、時に配向性をもつ場合もあるが、大部分はまったくランダムで、個々の結晶は独立しており、結晶相互の噛み込み (penetrating) はない。結晶と結晶の間を埋める物質 (cementing material) があるかないかは明らかではないが、まれには不規則な形の微細な片状物質がみとめられることがある。

**c<sub>2</sub> (累帯集合体)**：構成結晶の本質的な性質は c<sub>1</sub> 型と全く同じであるが、反射顕微鏡下では同心円状の明暗の累帯配列がみとめられる。これを走査電顕下でみると、隣接した2つの zone の間には構成結晶の集合密度に差があることがわかる。すなわち、反射顕微鏡下でより明かるい zone は構成結晶が密に集まり、より暗い zone では集まり方が粗い。この差が研磨片では明暗の累帯構造として現われるのである。

**c<sub>3</sub> (小球の球状集合体)**：全体の球状体を構成する個々の小球は、比較的大きさが一様であり、それぞれが微結晶のランダム集合体である。小球の大きさ、構成結晶の特色など、c<sub>1</sub> 型と全く同じで、したがって c<sub>3</sub> 型は単に c<sub>1</sub> 型が球状に集まったものと考えてよい。

以上のような観察事実と、c<sub>2</sub> および c<sub>3</sub> 型が c<sub>1</sub> 型より大型で、とくに c<sub>3</sub> 型は c<sub>1</sub> 型の数倍の大きさを持つことから考えて、登米層中のフラムボイド状黄鉄鉱の生成過程には、c<sub>1</sub> 型の形成と、それに引き続く c<sub>1</sub> 型からの雪ダルマ式成長 (c<sub>2</sub> 型形成) および c<sub>1</sub> 型の球状集合 (c<sub>3</sub> 型形成) などの経過があったことが考えられる。すなわち、c<sub>2</sub> 型は c<sub>1</sub> 型を核として周囲の微結晶が集まる

ことによって形成されたものであり、同心円状の累帯構造はこのような雪ダルマ式成長が断続して行なわれたことを示している。また c<sub>3</sub> 型は c<sub>1</sub> 型が集まってより大きな球状体を形成したものである。

#### 4.5 黄鉄鉱の生成機構

堆積環境における黄鉄鉱の生成については古くから論議されている。最近の通説としては、嫌気性の環境で発生する H<sub>2</sub>S が生成の場に存在した Fe<sup>2+</sup> イオンと反応して非晶質の硫化鉄ないしは iron-monosulphide に近い組成の鉱物<sup>注1)</sup>として沈殿し、その後 iron-disulphide すなわち黄鉄鉱<sup>注2)</sup>に変わるといわれている。とくに FeS から FeS<sub>2</sub> へ変化する反応の過程では、BERNER(1970) は S<sup>0</sup> (elemental sulphur) の存在が不可欠の要因であることを、実験的および天然の場での地球化学的研究に基づいて主張している。Fe<sup>2+</sup> の起源は、鉄を含む鉱物の分解で生じた Fe<sup>3+</sup> が水溶液中の溶存イオンあるいは粘土鉱物に吸着された形で供給され、嫌気性の堆積環境下で還元されて Fe<sup>2+</sup> として存在したと考えられている。また、粘土鉱物中の Fe<sup>3+</sup> が海水中の Mg<sup>2+</sup> イオンとの置換反応で放出され、FeS<sub>2</sub> として固定されるとする考え方もある (DREVER, 1971)。一方、H<sub>2</sub>S または S<sup>0</sup> の起源は、Desulfovibrio 属などの嫌気性バクテリアの活動により、海水その他の水溶液中に含まれる SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンの還元から生じた、いわゆる生起源 (biogenic) のものと考えるのが一般である。

登米層における黄鉄鉱の生成もこうした一般的なプロセスと本質的に変わるところはないであろう。ただし、砂岩の場合の Fe<sup>2+</sup> 起源は碎屑性の鉄鉱物 (砂鉄) が主体であることが推定される。野外での観察や砂岩層の分布からみて、本来海浜近くの比較的浅所に堆積した砂鉄を含む砂質層が、乱流流として泥質層の堆積の場に移動

注1) たとえば hydro-troilite (FeS), mackinowite (Fe<sub>1+x</sub>S), greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) などがある。

注2) Iron-disulphide には pyrite の他に marcasite があるが、ここではその差は問題にしない。

し、黄鉄鉱を生成しうる環境におかれたものと考えられる。この場合、現在みられる黄鉄鉱は砂岩中で特定の濃集層を形成していないので、鉄鉱物は再堆積の過程で分解し、可溶性の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンとして層全体に拡散したのであろう。イオウの起源もまた、その同位体組成(後述)から明らかのように、生物活動に由来するものと考えて矛盾しない。泥質岩や石灰質岩の中には、その起源のひとつと推定される生物遺骸が、方解石、炭質物、黄鉄鉱などに交代されて存在している (Plate 6-3)。

このように、登米層中の黄鉄鉱は、その形態的差異や母岩の岩質にかかわりなく、堆積場に存在した  $\text{Fe}^{2+}$  イオンとバクテリア活動に由来する  $\text{H}_2\text{S}$  および  $\text{S}^0$  との反応によって生成したものといえる。各岩質とその中に含まれる黄鉄鉱の形態との間にはある種の相関性のあることは先に触れた。しかしながら、このような傾向は全体としていえることであって、1個の薄片や研磨片のオーダーでは、種々の形態の黄鉄鉱が混然としていることもまれではない。こうした事実は、同じような条件下で同じ生成機構で結晶化したと思われる黄鉄鉱が、一方ではフラムボイド状集合体を形成し、一方では六面体の大形自形結晶として成長する点にとくに興味がある。

フラムボイド状黄鉄鉱は、登米層のような泥質の堆積岩中ばかりでなく、石灰岩、層状硫化物鉱床などからもしばしばみいだされる。最近では、鉱染された火山角礫岩中 (Love ら, 1969) や現世の温泉沈殿物 (遠藤, 1971) からもその産出が報告され、産状が広がってきている。したがって、そのでき方についても古くから多くの論議がなされてきた。これまでの成因説を大別すると、有機説と無機説に分けることができる。微結晶の球状集合体というこの種黄鉄鉱の形態的特異性に対して、前者は微化石ないし有機物組織が黄鉄鉱で交代された結果だとし、後者は硫化物コロイド溶液からのゲル状沈殿の結果だと説明している。しかしながら、最近相ついで、黄鉄鉱のフラムボイド状組織が純粋に無機的に合成できることが明らかになり (BERNER, 1969; FARRAND, 1970; SUNAGAWA ら, 1971)、有機物組織の存在は不可欠の要因ではあり得なくなった。また、SUNAGAWA らは、合成実験の結果から、コロイド溶液を考えなくとも真性溶液からの結晶成長としてこの種黄鉄鉱の形態を説明できると主張した。つまり、従来の有機説・無機説のいずれもが、黄鉄鉱の晶出と形態的特異性をひとつのプロセスで説明しようとしたのに対して、SUNAGAWA らは微結晶の晶出→球状集合体形成という一連のプロセスとして把えようとしたのである。

登米層中の黄鉄鉱の場合、従来の有機説に従えば、フ

ラムボイド状黄鉄鉱は微化石を交代したもので、六面体結晶は通常の結晶成長によるものということになるであろう。しかし上に述べたように、現在では形態的特色に関する限り有機説は本質的なものではなく、事実、走査電顕の写真からも明らかのように、有機物を交代したような証拠は見られない。またゲル状沈殿を考えるとすると、フラムボイドと自形大型結晶との共存は説明困難になる。したがって、残る可能性としては、先に述べた反応によって晶出した黄鉄鉱結晶が、一方では通常の結晶成長によって大形の六面体結晶になり、一方では何らかの作用(成長表面における不純物吸着層の形成がそのひとつの可能性である)によって臨界以上に成長できなくなった微結晶群が、未固結状態の堆積の場でのわずかな流動や微結晶間の表面張力などの物理的作用によって球状の集合体を形成したことが考えられる。単独大型結晶が多いか球状集合体が多いかの全体としての傾向が岩質によって特徴づけられることは、黄鉄鉱の結晶成長の進行と停止の均衡が母岩の性質(主として化学組成)に依存していることを示すものであろう。

#### 4.6 イオウの起源

堆積岩に含まれる硫化物が生起源のイオウによりつくられたものか否かの判定には、近年イオウの同位体組成を検討する方法が広く用いられている。バクテリアによる  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$  の還元において、イオウが顕著な動的同位体効果 (kinetic isotope effect) を示すことは早くから注目された (THODE ら, 1951) が、この効果はバクテリアの代謝速度 (metabolic rate) に支配され、温度・代謝物質の濃度その他の環境変化にきわめて敏感であるために、単純な無機的還元の際に生ずる同位体効果にくらべ著しく複雑な様相を呈する (HARRISON・THODE, 1958)。その結果、このような生起源のイオウによってつくられた堆積成硫化物は、一般に地球の平均イオウに比べ軽い同位体に富む上、ほぼ同時に類似の堆積環境下に生成されたものでも、その同位体組成に著しい変動のあることが特色である (例えば、THODE, 1963; JENSEN, 1965)。そこでここに記載した登米層の黄鉄鉱についても、そのイオウ同位体組成を予察的に検討してみた。

試料は顕微鏡観察の結果、比較的多量の黄鉄鉱が認められるもの8コ(第2表)を選んだ。試料の性質上、黄鉄鉱としての濃縮がきわめて困難なので、イオウの抽出は全岩粉末試料の化学処理による。すなわち、それぞれ約7gの粉末試料を臭素を加えた濃硝酸により湯煎上で処理し、含まれる硫化物イオウを酸化してから硫酸バリウムとして固定した。次いでこれらの硫酸バリウムを THODE ら (1961) の方法により再び還元して硫化銀

Table 2. Sulphur isotopic composition of pyrite in the Toyoma Formation

Specimen No.	Locality	Formation (Member)	Rock facies	Morphology of pyrite	Sulphur isotope ratio $\delta^{34}\text{S}$ (‰)*
K T 104	Kwabukuro, Toyoma-machi (登米町皮装)	Iriya M. (入谷層)	Sandstone	a $\geq$ c	-6.8
142A	Kitazawa, Toyoma-machi (登米町北沢)	"	Claystone	c	-25.6
110A	"	Kitazawa M. (北沢層)	Sandstone	a	-9.9
110G-1	"	"	Silty claystone	c $\geq$ a	-9.3
110G-2	"	"	"	c	-28.4
143A	"	"	"	c > b $\geq$ a	-28.4
276A	Natari, Utazu-machi (歌津町名足)	—	"	c	-32.2
276E	"	—	Impure limestone	c > b > a	-17.7

\*  $\delta^{34}\text{S}$  (‰) =  $\left\{ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_X}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{ST}} - 1 \right\} \times 1000$ , where X means specimen and ST means stadard.  
 $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{ST} = 0.045005$  (for troilite sulphur in Cañon Diablo meteorite)

( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) とし、最後に SAKAI・YAMAMOTO (1966) に従い窒素・酸素混合気流中で約 1,200°C に加熱、質量分析のための亜硫酸ガス ( $\text{SO}_2$ ) を調製した。

同位体比の測定には岡山大学温泉研究所のMcKINNEY型質量分析計 (酒井ら, 1970) を用い、測定値は Cañon Diablo 隕石中の troilite イオウを標準にとった場合の  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  比の千分偏差、すなわち  $\delta^{34}\text{S}$ ‰ (パーミル) 値で表現した。得られた結果を第 2 表にまとめた。同一岩石試料の繰返し実験から求めた総合分析精度 (測定値の再現性) は  $\pm 0.5\%$  であった。

今回測定した登米層の黄鉄鉱はいずれも負の  $\delta^{34}\text{S}$  値を示している。すなわち地球の平均イオウに近いと考えられる Cañon Diablo 標準イオウにくらべ各試料とも軽いイオウ ( $^{32}\text{S}$ ) に富んでいる。また測定試料数がわずか 8 コであるにもかかわらず、その値は -6.8% から -32.2% とほぼ 25% の幅で変化している。これは現在天然のさまざまな存在状態のイオウ間に知られている  $\delta^{34}\text{S}$  値の総変動幅がほぼ 100% である (THODE, 1963) ことからみて、かなり大きな変動であるといえよう。要するに、第 2 表に示された観測結果はいずれも、これらイオウの生起源説に有利である。おそらくこれら黄鉄鉱をつくったイオウの主要な供給源は、嫌気性バクテリアの活動に伴い堆積盆内の海水中に含まれていた  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの還元から生じた  $\text{H}_2\text{S}$  にあった、と結論してよいであら

う注<sup>3)</sup>。

全体としてみた場合の登米層の堆積環境が、かつて考えられていた (KOBAYASHI, 1941; 湊, 1944) ほどには選元的なものとはみられない点についてはすでに指摘されている (石原・関根, 1968; 神戸ら, 1969)。しかし、少なくともこれら黄鉄鉱の晶出した場所は嫌気性バクテリアの活動に好都合な条件下におかれたはずで、それはおそらく海底の未固結堆積物の表層部付近であったと思われる。

予察的性格の現在のデータからは同位体値の意味につきこれ以上の議論を進めることは難しい。今のところ堆積岩の種類、層位、黄鉄鉱の形態的特徴などと同位体データとの間に何らかの関連があるかどうかについても不明である。しかし将来、層位学的データを基礎にさらに詳しいサンプリングを行なえば、イオウ同位体組成の変化にもとづき登米堆積盆の古地理学的・古生態学的考察を試みることもある程度可能になるかも知れない。

#### 4.7 その他の事実

今までの事実と直接関連性はないが、最後に、鏡下で

注3) 全岩の化学処理により抽出されたイオウのすべてが硫化物 (黄鉄鉱) イオウであるといつてよいかどうかについては問題がないわけではない。しかし仮りに一部に硫酸塩イオウその他の混入があったとしても、一般にそれらはいずれも、硫化物イオウにくらべ軽い同位体に乏しいと考えてよい (例えば THODE, 1963) ので、真の硫化物イオウの同位体組成はここに得られた値よりもさらに軽くなり、この結論には大きく影響しない。

認められる2つの事実を加えよう。

イ) 前記のように登米層の泥質岩はスレート化しており、スレート劈開がみごとに発達している。そしてこのスレート化の際に長石などの碎屑鉱物粒が回転運動をした証拠が鏡下で明瞭である。黄鉄鉱の場合は、フラムボイド状集合体の周囲に pressure shadow (SPRY (1969) によれば pressure fringe) の発達する例が多い。Shadowの伸びの方向は層理面方向ではなくて、スレート劈開の方向をむいているから、この組織がスレート化に際して形成されたものであることは間違いない。Shadowの部分は大半緑泥石によって埋められている (Plate 3-2)。

ロ) これも前記のように、登米層泥質岩はきわめて風化作用を受けやすい。鏡下で観察してみると、黄鉄鉱は構成鉱物中でもとくに変質しやすく、外形はそのままでもそっくり針鉄鉱によって交代されている例が多い (Plate 5-4)。登米層が風化作用を受けると特有の赤褐色を呈するが、この色は黄鉄鉱の酸化のためである。

## 5. 結 語

模式地における登米層中にみられる黄鉄鉱について、その産状、形態的特色、イオウ同位体組成がしらべられた。黄鉄鉱の形態にはいくつかの型があり、それと母岩の岩相との間にある種の相関性のあることがみいだされた。また、イオウの同位体組成の測定から、これまでばく然と考えられていたイオウの生起源が実証された。これらの観察、測定の結果から、登米層の形成の場とその中での黄鉄鉱の生成機構について若干の考察が試みられた。

今回は、登米層の模式地における記載に目的を限ったが、登米層全般をみると、黄鉄鉱の多い部分と少ない部分、黄鉄鉱以外の鉄鉱物がみられる部分とみられない部分などがあり、場所によって黄鉄鉱の産状が異なっている。したがって、今後はより広範囲の登米層について、層位学的データに基づく詳しいサンプリングを行ない、黄鉄鉱の量・形態・随伴する鉱物などについて観察し、それに対応したイオウ同位体比の測定がなされる必要があろう。それらの結果から、登米層の堆積条件や堆積相の地域差、さらには登米堆積盆の古地理学的・古生態学的考察に新しい知見がもたらされる可能性がある。

## 引用文献

- BERNER, R. A. (1969): The synthesis of framboidal pyrite. *Econ. Geol.*, vol. 64, p. 383-384.  
 —— (1970): Sedimentary pyrite formation. *Amer. Jour. Sci.*, vol. 268, p. 1-23.

DREVER, J. I. (1971): Magnesium-iron replacement in clay minerals in anoxic marine sediments. *Science*, vol. 172, p. 1334-1336.

遠藤祐二 (1971): Framboidal pyrite の形態. 鉱物学雑誌, vol. 10, Special Issue, no. 2, p. 1-9.

FARRAND, M. (1970): Framboidal sulphides precipitated synthetically, *Mineral. Deposita*, vol. 5, p. 237-247.

HARRISON, A. G. and THODE, H. G. (1958): Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, p. 84-92.

石原舜三・関根節郎 (1968): 古生代粘板岩と新第三紀シルトストンのウラン量 (演旨). 岩石鉱物鉱床学会誌, vol. 59, p. 163-164.

JENSEN, M. L. (1965): Bacteriogenic sulfur isotopic ratios in geology. *Beitr. Mineral. Petrogr.*, Bd. 11, p. 405-414.

神戸信和・片田正人・大森貞子 (1969): 南部北上帯の二疊系登米粘板岩の化学組成および堆積環境. 地質調査所月報, vol. 20, p. 1-11.

KOBAYASHI, T. (1941): The Sakawa orogenic cycle and its bearing on the origin of the Japanese Islands. *Jour. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, sec. 2, vol. 5, part 7, p. 218-578.

LOVE, G. L. and AMSTUTZ, G. C. (1969): Framboidal pyrite in two andesites. *N. Jb. Miner. Mh.*, Jg. 1969, p. 97-108.

湊 正雄 (1944): 薄衣礫岩の層位的位置及び登米海に就いて. 地質学雑誌, vol. 51, p. 169-187.

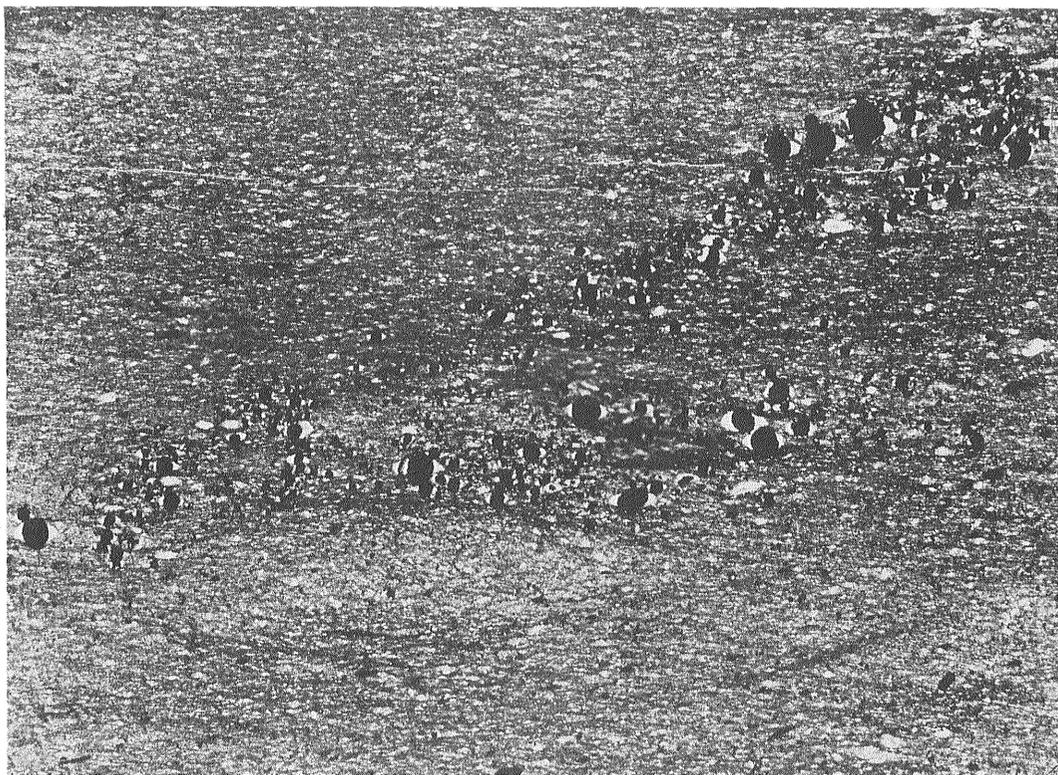
小貫義男 (1969): 北上山地地質誌. 東北大学地質古生物研報, no. 69, p. 1-239.

酒井 均・松葉谷治・中島康雄 (1970): 岡山大学温泉研究所に設置した McKinney 型質量分析計について. 質量分析, vol. 18, p. 1195-1204.

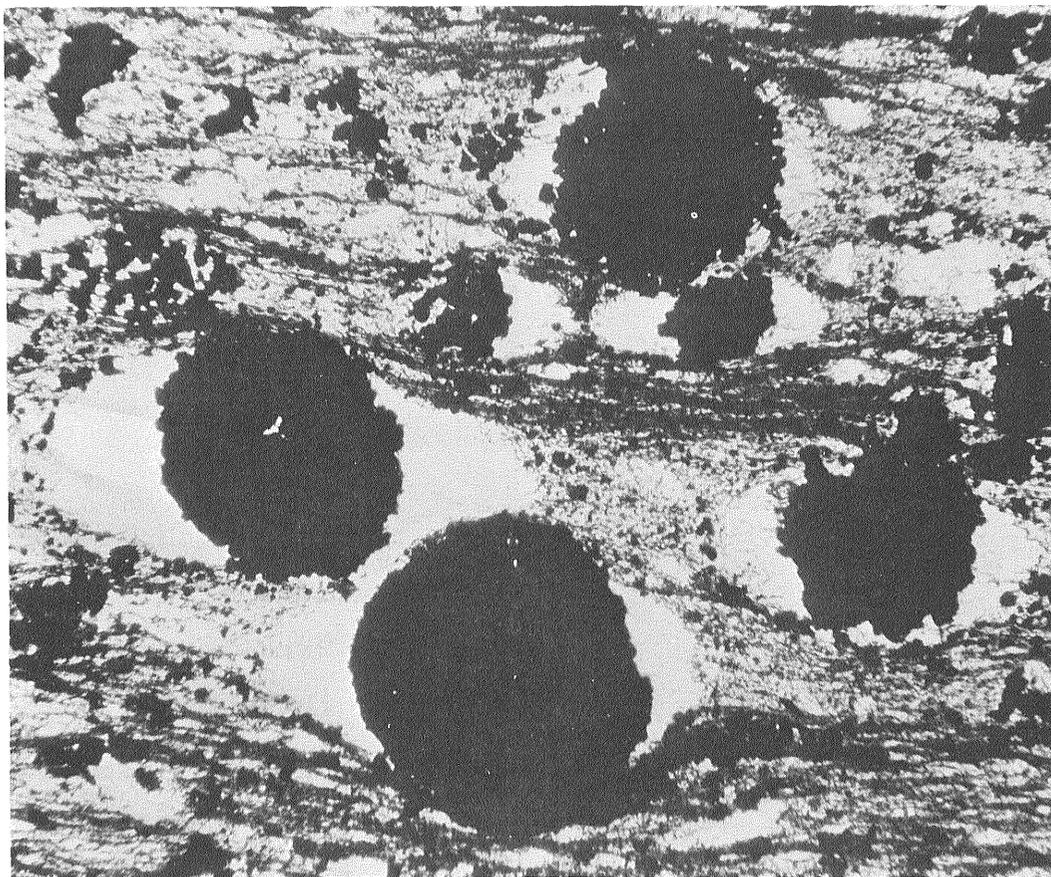
SAKAI, H. and YAMAMOTO, M. (1966): Fractionation of sulfur isotopes in the preparation of sulfur dioxide. An improved technique for the precision analysis of stable isotopes. *Geochem. J.*, vol. 1, p. 35-42.

佐藤 浩 (1968): 南部北上山地、宮城県登米町周辺の二疊系の層位学的研究. 地質学雑誌, vol. 75, p. 555-570.

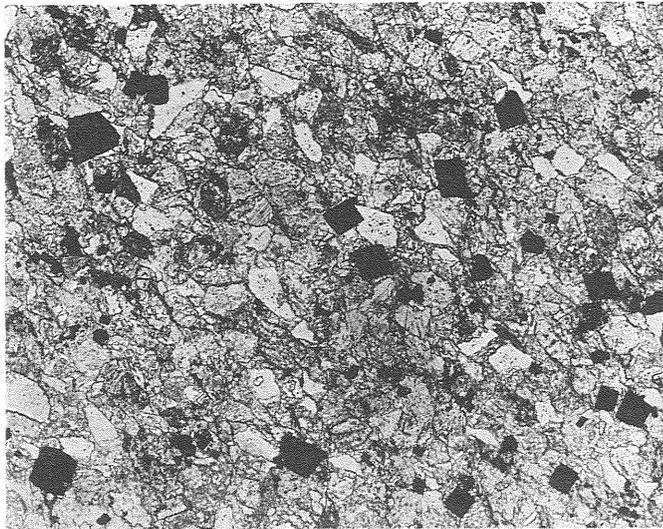
- SPRY, A (1969): Metamorphic textures, Pergamon Press, Oxford, 350 p.
- SUNAGAWA, I., ENDO, Y. and NAKAI, N. (1971): Hydrothermal synthesis of framboidal pyrite. *Proc. IMA-IGOD Meetings '70*, Soc. Mining Geol. Japan, Special Issue no. 2, p. 10-14.
- THODE, H. G. (1963): Sulphur isotope geochemistry: in *Studies in Analytical Geochemistry*, edited by SHAW, D. M., Univ. Toronto Press, Toronto, p. 25-41.
- , KLEERKOPER, H., and McELCHERAN, D. E. (1951): Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate. *Research*, vol. 4, p. 581-582.
- , MONSTER, J., and DUNFORD, H.B. (1961): Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 25, p. 159-174.



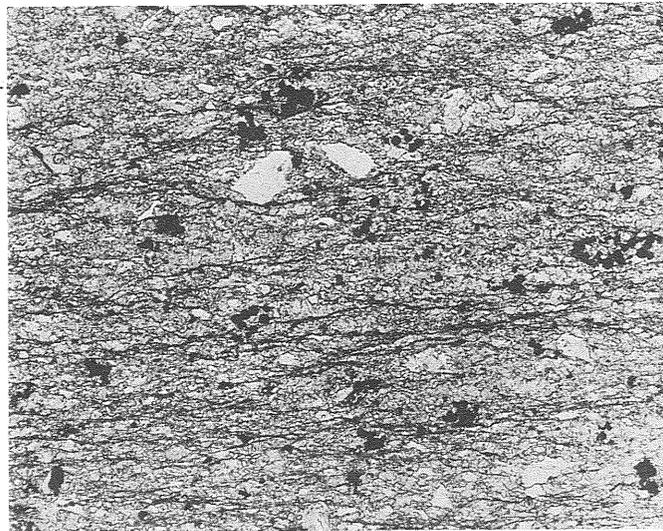
1. Photomicrograph of typical slate (silty claystone) bearing  $c_1$ -type pyrite in thin section. Open polars. × 50



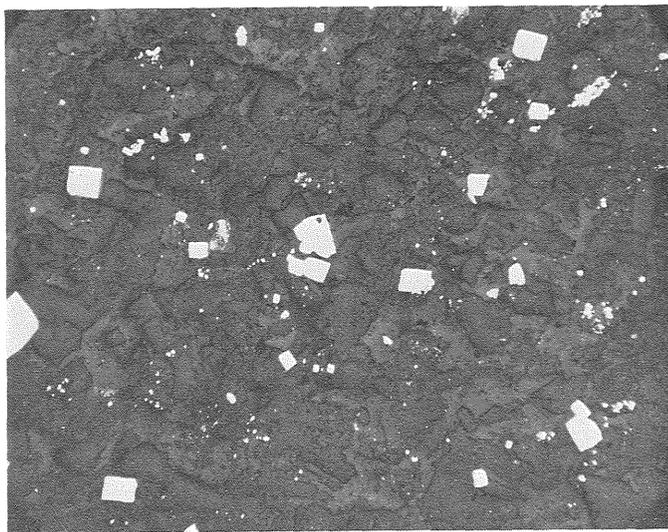
2. Higher magnification photomicrograph of a part of the above. Pressure shadows (fulfilled with chlorite) are clearly seen. Open polars. × 500



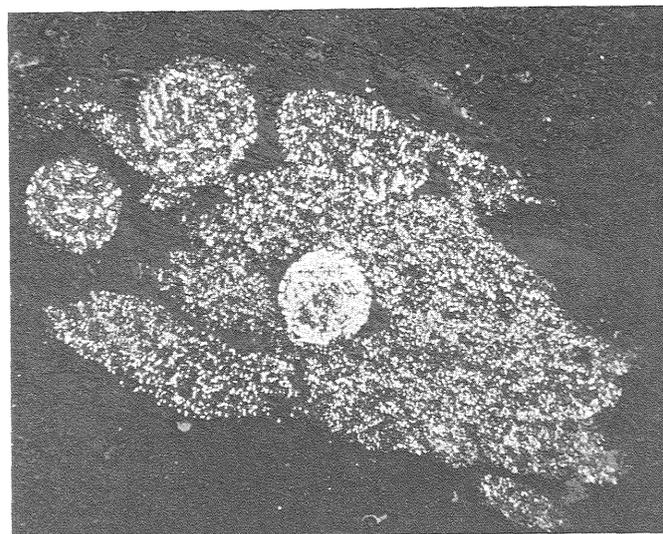
1. Photomicrograph of calcareous sandstone bearing a-type pyrite in thin section. Open polars.  $\times 50$



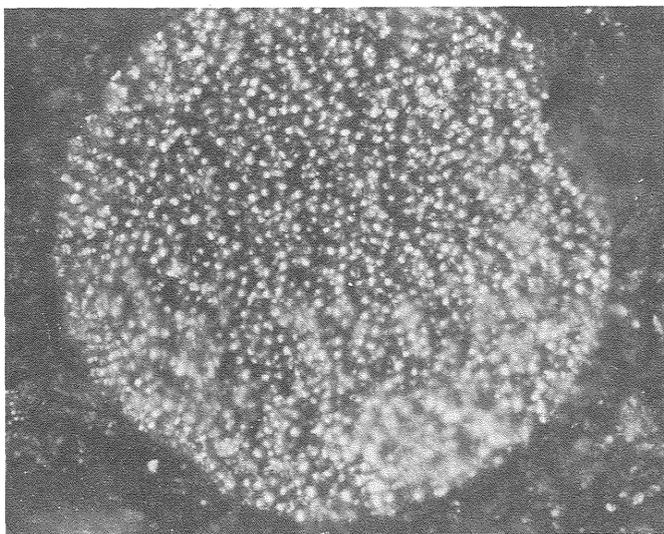
2. Photomicrograph of impure limestone in thin section. Open polars.  $\times 100$



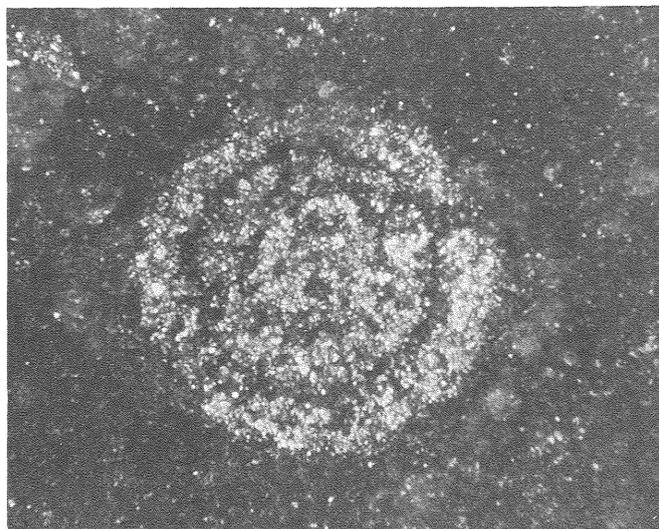
3. Reflection photomicrograph of a-type (larger cubic) pyrite.  $\times 60$



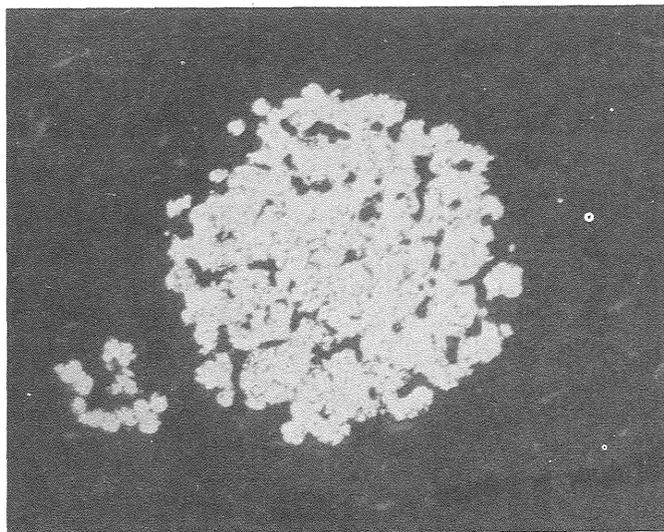
4. Reflection photomicrograph of a crowd of b-type (minute cubic) pyrite coexisting with framboids.  $\times 320$



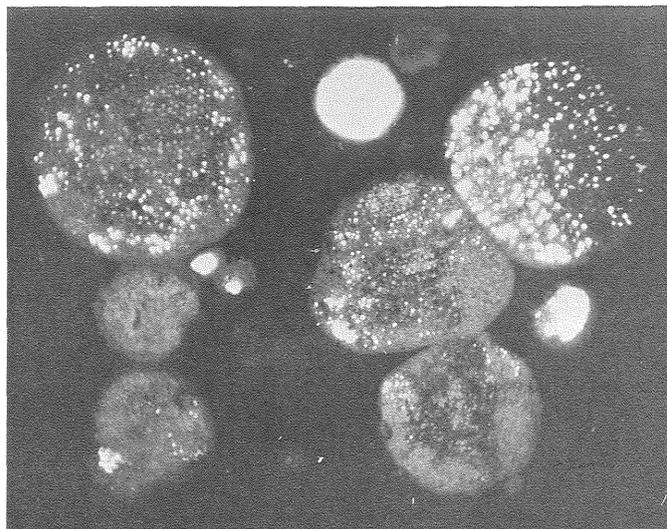
1. Reflection photomicrograph of  $c_1$ -type (homogeneous framboid) pyrite.  $\times 1800$



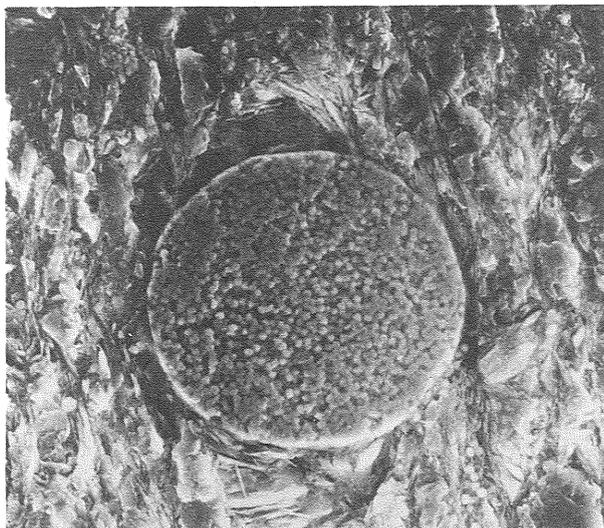
2. Reflection photomicrograph of  $c_2$ -type (concentric framboid) pyrite.  $\times 1000$



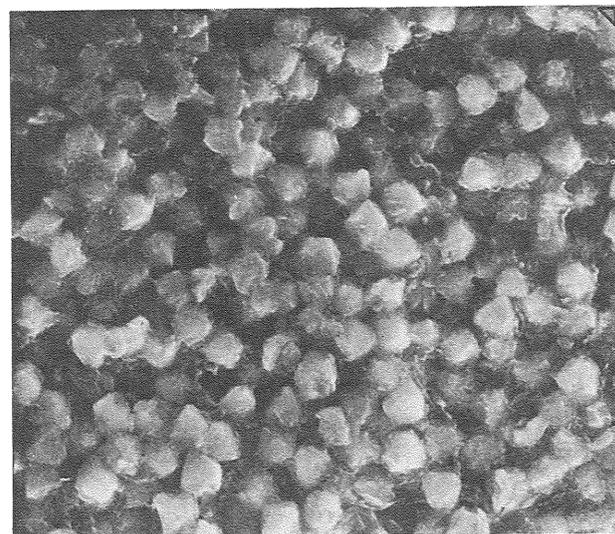
3. Reflection photomicrograph of  $c_3$ -type (framboidal framboid) pyrite.  $\times 600$



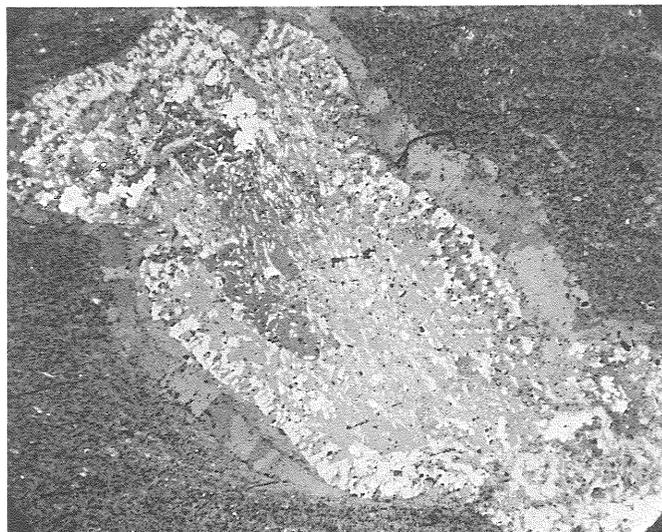
4. Reflection photomicrograph of framboidal pyrite replaced with goethite. Gray is goethite and white is residual pyrite.  $\times 300$



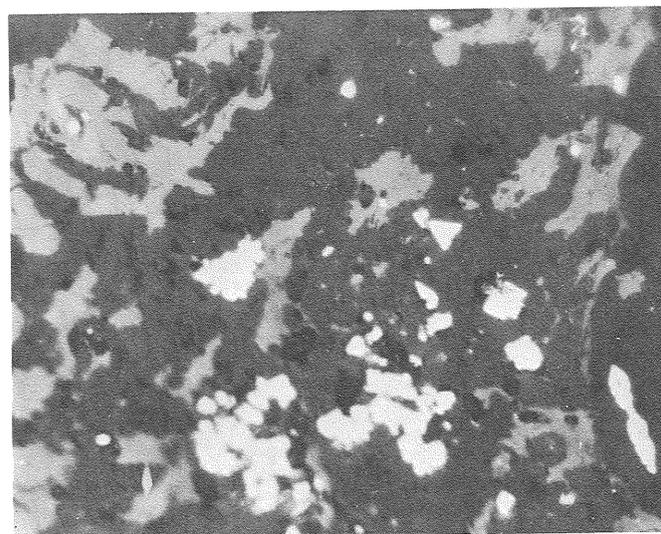
1. Scanning electron photomicrograph of typical framboidal pyrite.  $\times 1500$



2. Scanning electron photomicrograph of constituent crystals in framboidal pyrite.  $\times 10,000$



3. Reflection photomicrograph of an example of an organic remain replaced with pyrite, calcite and carbonaceous matter.  $\times 60$



4. Higher magnification photomicrograph of a part of the left. White is pyrite, lighter gray is graphitic carbonaceous matter and darker gray is calcite.  $\times 1000$