

# 自然が作る奇妙な形(その1)

金井 豊<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

私達の周りの自然界の中には、「何でこんなにすばらしいものがあるのだろう」と感動するものや、不思議に思うものが数多くあります。マクロに見れば、四季折々の自然の景観そのものが感動的なこともありますし、山々の連なりや空の青さ、木々の緑が美しさのハーモニーを醸し出している場面もあります。一方、ミクロに見ても、鉱物結晶のその端正な形や艶やかな色合い、透き通って身体ごととろけて引き込まれるような透明感など、感動的なものがたくさんあります。顕微鏡で見るともっとびっくりするような、微化石の数々。その綺麗な形に、もしくはヘンチクリンな形に興味を誘われ、心奪われてしまいます。まさに造化の妙に畏敬の念が湧いてきます。

感動を与えるものは、自然のみならず、人工的な造形物や人間活動の結果として生じた景観も多く、例えば、日本各地に見られるすばらしい景観等について、2009年春に読売新聞社では「平成百景」として読者投票を元にして選定を行っています (<http://www.yomiuri.co.jp/feature/heisei100/>)。富士山や昇仙峡が1位と2位を占めたという結果ですが、このほかにも多くの地形が高い評価を受けており、日本は本当にすばらしい国だと実感させられます。「日本に生まれて良かった～」というのは、これだけが理由ではないでしょうが、多くの方の実感ではないでしょうか。また、地質学に関係したこのような感動的な景観や、地質事象、地形、岩石などを、例えばジオパーク活動の一環として (<http://www.geopark.jp/>)、また、「日本の地質百選」 (<http://www.gupi.jp/geo100/>) や冊子体の「地質百選」(全国地質調査業協会連合会/地質情報整備・活用機構, 2007) などとして紹介しています。

さて、これまでも様々な変わった地形や岩石が本誌で紹介されてきました。最近では、台湾のジオパークにある燭台石などの紹介(須藤, 2008a; 2008b) や閃亜鉛鉱ノジュール(高畑・Yokart, 2009) 等があります。今回ここで紹介するものは、ありきたりといえればありきたりなのですが、著者が独断的に感動したり、気に入ったノジュールについての話を、地球化学的な目を通して話題提供してみました。ご興味を持っていただいたり、逆にご教示いただけると幸いです。

## 2. ノジュールとは

ノジュールというのは、堆積岩中に見られる母岩より硬く膠結したものを指します。本論文中的「ノジュール(nodule)」は、化学成分によって固結したものと扱います。新版 地学事典(1996)で「ノジュール」を調べると、「堆積物中に形成された、小さくて硬い、球状・板状、または不規則状の塊。団塊とも。」となっていて、「表面にはしばしばこぶ状の突起があり、内部構造はない。周囲の母岩とは組成が異なり、明瞭な差がある。コンクリーション(concretion)とほぼ同義だが、相対的に小さなものを指す。」と続きます。

コンクリーションという言葉が出てきましたが、素人的には塊のイメージのあるノジュールの方が分かりやすいと思いますので、ノジュールで表現したいと思います。このノジュールというのは、一般に地下水の化学成分が例えば化石、砂粒などを中心核として岩石中に濃集沈殿しながら固まってできたものといわれています。濃集沈殿する化学元素によっていろいろなものが知られています。

化石も、特定の元素、例えばシリカのような成分が濃集したり置換して前の形を作っているものですから、ある意味ではノジュールといえるかもしれません。

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: 自然, 造形, ノジュール, 鉄, マンガン



第1図  
鉄ノジュールの一例。

しかし、ノジュールは決まった大きさ・形がないのに対し、化石には元となった原型があります。元の形のコピーみたいなものです。化石には化石としての特性・役割がありますので、ここでは化石はノジュールに含めないでよいと考えます。

### 3. 鉄のノジュール

まずはじめは、鉄のノジュールです。鉄ノジュールは、鉄を主成分とする「褐鉄鉱」の一種です。日本全国あちこちでも見られ、「高師小僧」<sup>たかしこぞう</sup>は特に有名です。豊橋市南部の「高師原」<sup>たかしがはら</sup>あるいは「高師ヶ原」<sup>たかしがはら</sup>から多く産出されたので、このように呼ばれますが、日本各地でも見いだされ、天然記念物となっているものもありますから、採取には注意しましょう。鉄ノジュールの小さなものや形の悪いものは、野山を歩いている時に見たことがあるかもしれませんし、もしかしたら注意深く地層を観察すると、場所によっては容易に見つかるかもしれません。この「高師小僧」はよく知られていますので、インターネット上でGoogleを用いて「高師小僧」を検索してみると、約4,310ものページがありました。

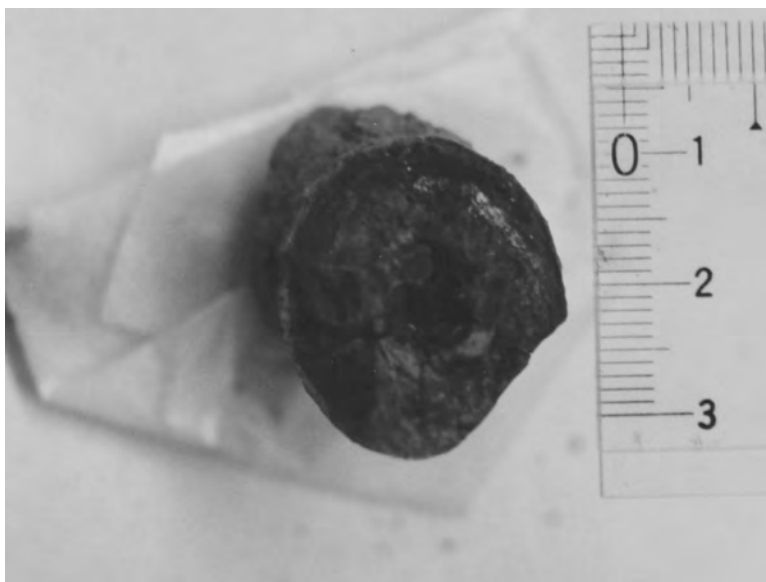
「高師小僧」については、小藤文次郎(1895)が今から1世紀以上も前に、地学雑誌(文脈からおそらく彼の執筆と考えられます)や地質学雑誌で「高師小僧」について記述しています。一種の鉱泉沈殿物とし

て以前から「高師小僧」と通称されていたようです。沼鉄鉱といわれていたようですが、原著では、草木の腐敗によって生じたフミン酸が周りのケイ酸塩鉱物を溶かし、生じたアルミナと酸化鉄がフミン酸を沈殿して付着し、外皮を形成して固結するという考え方を提示しています。現在では想定されない反応で、実際とは違うと思われるが、粘土・有機物が多く含まれていたことからこんな成因を考えたのでしょうか。ついでに、「実結核(concretion)又は空結核(secretion)ではないでしょう」と結ばれていますが、当時の用語の概念が違っていたのでしょうか。

「高師小僧」のほかにも、鉄ノジュールの呼び方はいろいろあって、山梨県茅ヶ岳山麓から産出するものは「饅頭石」と呼ばれており、そこには饅頭峠という峠の名称もあります(西原ほか, 1966)。

さて、今回最初に紹介するのは第1図に示した鉄ノジュールです。旧地質調査所が茨城県つくば市に移転して、研究学園都市周辺の地質調査研究が行われていた頃、つくば市の南西部、小貝川沿いでは新興住宅団地が造成中でした。そこで地層断面が見られるというので地質調査の随行をした時に見つけた鉄ノジュールです。当地域には上部更新統下総層群の地層が堆積しており、おそらく木下層から採取したと思われる。

この鉄ノジュールでは、表面がゴツゴツして周りの堆積物も付き、色合いも連続的に変化していることか



第2図  
鉄ノジュールの断面。

ら、堆積物中でノジュールの核となった中心部から鉄の濃集が起こっていったと推定されます。実際、このノジュールの欠けた部分の断面を観察してみると、その変化は明らかです。また、その中心部は未固結のシルトであったり空洞です。特に形の良さそうなノジュールの断面を第2図に示しました。

この独特の形状から、成因についても様々な空想が広がります。主な成因については、植物の枯れた根や茎などの回りに鉄の酸化物が付着し無機的に成長したものであるとか、水中の鉄イオンを鉄細菌が酸化させてできた酸化鉄が植物の根や茎の周りに沈積した、等の説があるようです。いずれも鉄の酸化・還元と水素イオン濃度 (pH) が鍵を握っており、二価の鉄は水に溶けやすく、酸化されて三価の鉄になると溶けにくくなって沈殿するという鉄の特質が目に見える形になったものです。有機物があると還元的なイメージが湧いてしまうのですが、有機物が関係している鉄が酸化状態であることから、有機物が主体というよりは鉄酸化細菌のような微生物が関与するのでしょうか。そのあたりは微生物の痕跡を探るしかありませんが、よく分かっていません。

ところで、その化学的な組成はどのようになっているのでしょうか。そこで、ノジュールを内部、中間部、外側の3つに分けて化学分析を行いました。その結果は第1表のとおりです。第1表には、関東平野北東部でのローム層や鹿沼軽石層の化学分析値(金井ほか, 1988)

や地質調査総合センターで発行している岩石標準試料の内、土壌と堆積物の一部の化学組成推奨値もあわせて表示してあります (Imai *et al.*, 1996 ; Terashima *et al.*, 2002)。鉄の含有率が、幾分ではありますが外側から内側に向けて高くなっており、通常の堆積物のおおよそ3倍以上の濃度になっていることが、この表から分かります。また、鉄と同時にマンガンも濃度が高くなっていることが分かりました。マンガンも鉄と同様に酸化的な条件で沈殿物を形成するため、酸化的な条件が生成に不可欠であることを示唆しています。

一方、第3図は同じ鉄ノジュールですが、大きさが12cmもあるようなものでした。こちらは、茨城県那珂市額田近辺の台地を構成する更新統額田段丘レキ層の中から見つけたものです。写真1のノジュールと違って、周りの堆積物が付着しているわけでもなく、表面は滑らかです。初めてこれを見た時には、その大きさと形から何かのご神体か、子宝の神社に奉納すべきかと驚いたものです。残念ながらヒビが入っていたのか取り扱っている最中に2つに割れてしまったのですが(第4図)、中は中空で、内側の表面には砂粒が付着していました。これはレキ層の中に見いだされたことと表面が滑らかであることから、流水の作用下にあったと推定しています。両端が閉じている密室状態ではありますが、長い年月の間に中心部にあったものは溶けて無くなってしまったのでしょうか。中に入った何があったのでしょうか。

第1表 鉄ノジュールとGSJ地質標準試料の化学組成.

試料 成分	鉄ノジュール			関東平野北東部ローム*			GSJ標準試料**	
	内部	中間	外側	上部 ローム	鹿沼 軽石	下部 ローム	土壌 JSO-1	琵琶湖 堆積物 JLk-1
SiO <sub>2</sub>	29.66	32.52	32.49	32.24	40.11	42.88	38.37	57.16
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	0.89	0.33	0.91	1.23	0.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	23.46	28.17	22.26	18.06	16.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	8.89	2.38	8.68	8.58	4.25
FeO	—	—	—	0.85	0.65	1.05	2.52	2.19
MnO	1.40	0.17	0.07	0.17	0.08	0.13	0.20	0.27
MgO	0.23	0.26	0.24	1.35	0.57	1.28	2.11	1.74
CaO	0.11	0.11	0.11	0.41	3.17	0.48	2.55	0.69
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.03	0.03	0.68	1.49	0.64	0.67	1.05
K <sub>2</sub> O	0.14	0.17	0.13	0.94	0.38	0.89	0.34	2.81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	0.09	0.09	0.12	0.48	0.21
H <sub>2</sub> O(+)	—	—	—	24.38	21.91	20.28	24.38	6.37
H <sub>2</sub> O(-)	—	—	—	—	—	—	—	3.70
t-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.89	32.48	31.58	9.83	3.10	9.85	11.38	6.93
U(ppm)	1.09	1.05	1.25	2.1	1.3	1.6	—	3.83

\* : 金井ほか(1998) H<sub>2</sub>O(+) の値は強熱減量の値

\*\* : Imai *et al.* (1996) ; Terashima *et al.* (2002)



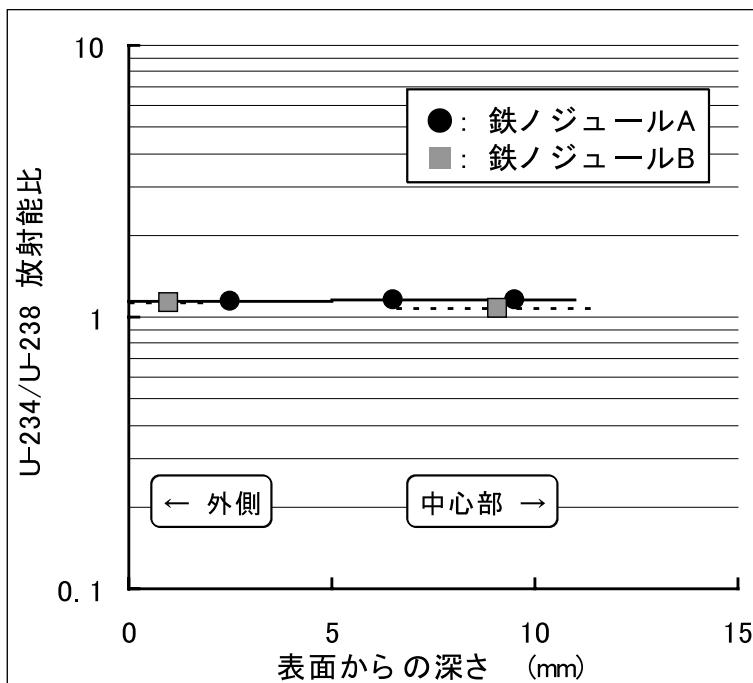
第3図  
レキ層の中から見つかった鉄ノジュール.

鉄ノジュールの化学分析値を示した第1表には、ウランの濃度も示しておきました。ウラン濃度(1.05-1.25ppm)は琵琶湖底質堆積物(JLk-1)の3.83ppmよりも濃度は低く、大陸地殻平均2.7ppm(Taylor, 1964)や関東ローム層の平均含有量1.84ppm(金井ほか, 1988から計算)よりも幾分低めです。ウランは水和酸化鉄に吸着しやすいと考えられており、もっと高いと

期待していたので、ちょっと予想外でした。また、ウランにはU-238とその娘核種U-234という同位元素があります。そのU-234/U-238放射能比はウランの挙動を解明するのに役立つので、測定を行ってみました。その結果、U-234/U-238放射能比は1.07-1.15の範囲で、いずれの部分でも1よりも大きな値であることが分かりました。これは外部からのウランの付加を意味して



第4図  
レキ層の中から見つけれられた鉄ノジュールの断面。



第5図  
鉄ノジュールに見られたU-234/U-238放射能比。

おり、放射能比が1よりも大きいウランイオンが地下水に運ばれてきて、鉄に吸着固定されたものと考えられます。2種類の鉄ノジュール(A, B)におけるU-234/U-238放射能比の測定結果を第5図に示しましたが、第3章で示すようなノジュールの成長速度(第8図参照)を綺麗に示すことはできませんでした。鉄ノジュールの生成において、ウランの起源と付加を示すことはできたのですが、供給される地下水中のウランの

初期U-234/U-238放射能比が常に一定という環境下であったかどうかは不明です。しかし、鉄ノジュールの成長速度は、マンガンノジュールよりも圧倒的に早く成長しているものと推測されます。

#### 4. パイライトノジュール

次は、第6図に示したように外見が真ん丸い形をし



第6図  
パイライトノジュールの一例。

たパイライトです。先に述べた鉄のノジュールは酸化鉄(三価の鉄)でしたが、これは二価の鉄からなる硫化鉄です。硫化鉄( $\text{FeS}_2$ )には結晶形の異なる黄鉄鉱と白鉄鉱があり、これは黄鉄鉱(パイライト)の方で、文字どおり黄色で真鍮のような光沢を持った綺麗な色をしています。その結晶は等軸晶系で、主に立方体や八面体、五角十二面体の結晶形を示します。しかしこれは外見が丸いのです。炭質物を含む還元的な堆積層から採取されました。採取した時は綺麗だったのですが、時間がたって表面が酸化して少し汚くなってしまいました。このほかにノジュール状の黄鉄鉱には、コインのような円盤を作る「黄鉄鉱の太陽」と呼ばれるものもあるようです(ポネウィッツ, 2007)。

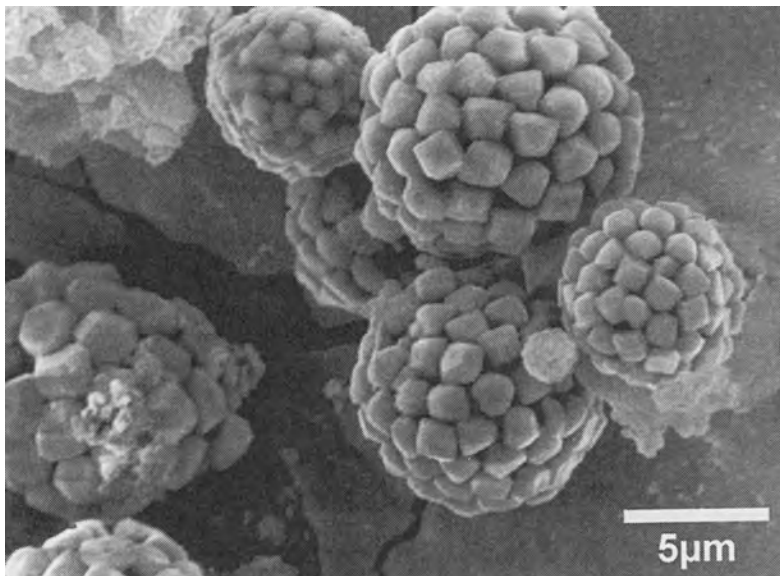
同じ丸い形をした黄鉄鉱でも、第7図に示したようなマイクロメータオーダーの微細なものは「フランボイダルパイライト」と呼ばれ、1935年にRust (1935)が発見してから多くの研究者の興味を引き、様々な議論がされてきました。古くはLove and Amstutz (1966)、Richard (1970)やOhfuji and Richard (2005)によるレビュー等もあります。本誌でも、片田ほか (1971)が顕微鏡下で登米層スレート中に存在するフランボイダルパイライトの観察の仕方を解説しています。このようなフランボイダルパイライトは、堆積岩・現世の堆積物中のほかにも還元的な水中、火山岩、熱水鉱床等でも見いだされています。珪化木中や古代の本のセルロース中から見いだされたという報告もあります

(Garcia-Guinea *et al.*, 1998)。

通常は、肉眼では識別困難で、顕微鏡などの手段を用いないと観察できないもので、その内部構造やマイクロクリスタルについては、大藤・赤井 (2005)が解説しています。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察によって、立体構造に関する知見も飛躍的に得られるようになりました。第7図を見てもお分かりのように、 $\mu\text{m}$ レベルの微小な球形からなる集合体で、木イチゴを意味するフランス語の「framboise」から「フランボイダルパイライト」と呼ばれているようです。一方、第6図のノジュールは、径が数ミリ、大きいものでは1cmほどもある大きさをしているノジュールです。

このようなフランボイダルパイライトは、続成作用に伴う化学的沈殿によるとか、微生物が関与しているとか、その成因についてはまだ議論のあるところですが、バクテリアやそのコロニーが化石化したものとする説、無機的に非生物学的な過程を経て形成されたとする説、等の成因説があげられているようです。いずれにしても、丸くなることはおもしろいことです。

生成プロセスを解明する手法として、実際に合成実験で生成シミュレーションを行う研究があります。これによると、現世の湖底堆積物や海底堆積物からグリグ鉱 (greigite,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ )が見いだされたことから (Nuhfer and Pavlovic, 1979; Roberts and Turner, 1993)、フランボイダルパイライト生成にグリグ鉱 (greigite,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ )が関与しており、非晶質 $\text{FeS}$  ( $\text{Fe}_{1.11}\text{S-Fe}_{1.09}\text{S}$ )に



第7図  
 フランボイダルパイライトのSEM画像。  
 大藤・赤井(2005)の第1図(地団研  
 の許可を得て掲載)。



第8図  
 いろいろな形のマンガンジュール。

硫黄が付加し、マッキノー鉱 (mackinawite,  $\text{FeS}_{0.93}$ - $\text{FeS}_{0.96}$ )、グリグ鉱 (greigite,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) を経て  $\text{FeS}_2$  になるという説 (Schoonen and Barnes, 1991a ; 1991b) があります。このような無機的合成反応がうまく進むためには条件が微妙です。自然界では、微妙な条件にうまく適合した環境下に存在している硫化鉄だけが、フランボイダルパイライトとして産出しているのかもしれませんが。また、このような微妙な酸化還元環境のインジケータとして、フランボイダルパイライトの大きさを利用する研究もなされています (Wilkin *et al.*,

1996)。

## 5. マンガンジュール

今回の最後は、第8図に示したマンガンジュールです。マンガンジュールは、1873年にチャレンジャー号が初めて見つけてから多くの調査研究がなされてきました。海の底にこんな丸い固まりがゴロゴロとしているなんて、いつ眺めてみても不思議なことです。

マンガンジュールには、よく知られているようにマ

第2表 マンガンノジュールと各種GSJ地質標準試料の化学組成. \*\*

成分 (%)	試料	マンガンノジュール	花崗岩	玄武岩	東京湾底質	南太平洋底質
		JMn-1	JG-1	JB-1	JMS-1	JMS-2
SiO <sub>2</sub>		14.11	72.3	52.37	53.74	41.78
TiO <sub>2</sub>		1.06	0.26	1.32	0.70	1.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.30	14.24	14.53	15.82	14.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		—	0.38	2.33	4.54	10.96
FeO		—	1.61	5.99	2.12	< 0.04
MnO		33.09	0.063	0.153	0.102	2.26
MgO		3.12	0.74	7.71	2.87	3.24
CaO		2.91	2.2	9.25	2.13	4.68
Na <sub>2</sub> O		2.80	3.38	2.77	4.07	5.79
K <sub>2</sub> O		0.94	3.98	1.43	2.24	2.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.54	0.099	0.255	0.18	1.26
H <sub>2</sub> O(+)		7.90*	0.54	1.02	6.79	7.13
H <sub>2</sub> O(-)		—	0.07	0.95		
t-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		14.40	2.18	8.99	6.90	10.96
Th(ppm)		11.7	13.2	9.3		
U(ppm)		5.0	3.47	1.67	—	—

\* : preferable value      \*\* : Imai *et al.* (1995 ; 1996 ; 1999) ; Terashima *et al.* (2002)

マンガンのほかにも鉄・銅・鉛・亜鉛・コバルト・ニッケルなど多くの重金属類が含まれており、資源として重要です。化学組成の一例として、産総研で発行されている岩石標準試料の一つJMn-1の推奨組成値を、ほかの火成岩標準試料JG-1, JB-1や底質標準試料JMS-1, 2の推奨組成値と共に第2表に示しました (Imai *et al.*, 1995 ; 1996 ; 1999 ; Terashima *et al.*, 2002)。ほかと比べ、シリカやアルミナの濃度がかなり低く、マンガンや鉄の濃度が高いことがよく分かります。

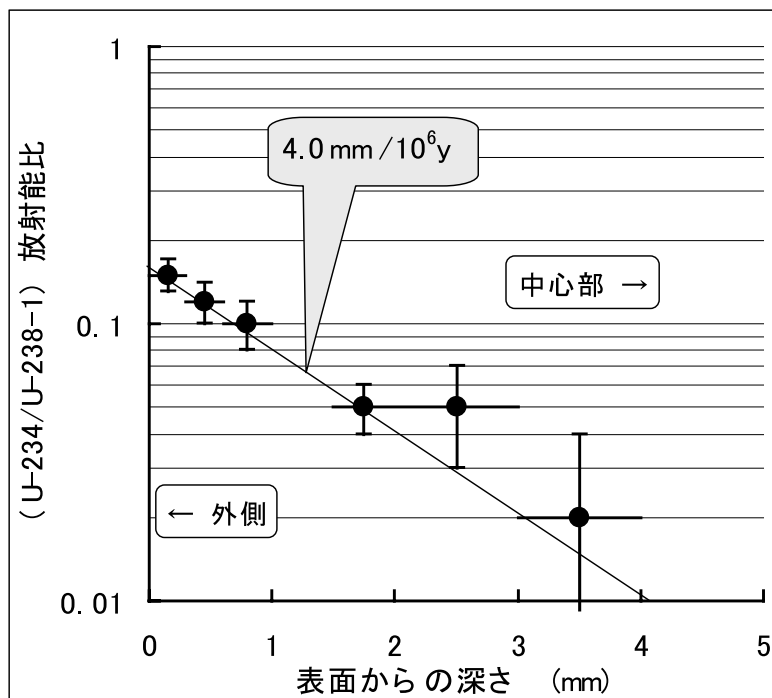
マンガンノジュールの大きさや表面の特徴、結晶構造・内部構造等の違いは多様であり、地域的な相違があることも分かってきました。一般には、日本近海ではMn Nodule Beltとも呼ばれる北東赤道地域、中央太平洋海盆北部、南太平洋タヒチ西方の深海盆、南東太平洋ペルー海盆が高濃集域とされていますが、このほかにもインド洋中部にも濃集域が認められ、南極大陸の周辺の深海盆にも中規模ながら濃集域が確認されているそうです (臼井, 1995 ; 菱田, 2006)。

マンガンノジュールの成因には幾つかの説があります。形状では、内部に岩石片、燐灰石、化石などがあり、ほぼ同心円状の層構造を示すことから、これらを核にして成長していることが窺えます。その生成環境によって、海水から酸化物粒子が直接供給される

海水起源、海底の表層部でマンガンが溶解と再沈殿を繰り返しながら二次的に濃集する(酸化的・亜酸化的)続成起源、海底熱水活動に伴う熱水起源等に分類されています (臼井, 1995 ; 竹松, 1998)。酸化・還元というメカニズムが元素の移動と濃集の鍵となっていることは、鉄ノジュールの場合と同様です。

ノジュールの成長速度に関しては、放射性核種を利用した手法が使用されています。トリウム-230(半減期: 7.52×10<sup>4</sup>年)やプロトアクチニウム-231(半減期: 3.28×10<sup>4</sup>年)、ウラン-234(半減期: 2.45×10<sup>5</sup>年)、ベリリウム-10(半減期: 1.5×10<sup>6</sup>年)など、半減期が3-150万年程度の核種が使用されており、おおよそ100万年で数ミリという遅い成長速度が算出されています。分析の一例 (Ku *et al.*, 1967)を第9図に示しました。海水中には、ウラン(U-238)がほぼ一定の濃度(約3.3ppb程度)で存在しており、また、海水でのU-234/U-238放射能比もほぼ一定(約1.144-1.145: Chen *et al.*, 1986 ; Henderson, 2002)となっています。この例では、海水中に一定の放射能比で存在するウランがマンガンと共にノジュールに取り込まれ、その後は海水のウランとは隔離されてしまうため、時間とともにウランの半減期で壊変していきます。U-238の半減期(4.47×10<sup>9</sup>年)はU-234の半減期と比べると十分に長いので、過剰なU-234はU-238と放射平衡に





第9図  
マンガンノジュールにおける放射能比の変化と成長速度の一例 (Ku et al., 1967の測定データによる)。

なるまで(放射能比が1になるまで)U-234の半減期で減少していきます。したがって、(=ウラン放射能比-1)は時間(=ノジュールの深さ/成長速度)とともに自然対数的に減少していくのです(第9図参照)。ややもすれば嫌われがちな放射能・放射線ですが、この例のような放射性核種を用いた速度解析は、放射能・放射線を利用したすばらしい技術だと思います。

マンガンの溶解・沈殿という形態変化では、マンガン酸化細菌が、水中のマンガンイオンを酸化して固定するのに関与しているのではないかという議論があります。深海底のマンガンノジュールについても実際に細菌が検出されており、いろいろな考えがまだあるようです(竹松, 1998)。これに関連して、北海道の雌阿寒岳にあるオンネトウ湯の滝では、マンガン濃度の高い温泉水が湧出してマンガン酸化細菌の働きで現在でも二酸化マンガンが生成しており(Mita et al., 1994)、国の天然記念物にもなっています(2000年制定)。

マンガンノジュールは深海底のほかにも沿岸域や湖底でも存在しており(竹松, 1998)、また、陸上でも見られます。福井県の山地にある美濃帯の頁岩中からもマンガンノジュールが見いだされています(梅田・田賀, 2005; 服部, 1989)。この陸上で産出したマンガン

ノジュールは、過去において海洋プレート上の堆積物中で生成したものと推定されています。

## 6. 終わりに

ノジュールには、このほかにも炭酸塩ノジュール(上田ほか, 2005)やリン酸塩ノジュールなど、堆積物粒子を固結させる働きをするノリ成分として炭酸塩であったり、リン酸塩であったりするものがあります。これらもそれぞれコンクリーションとしてあちらこちらで見いだされるでしょう。これらについては次回以降に回し、本拙文では割愛しましたが、これらを生成する力やエネルギーは、化学的な反応、微生物活動、物質・成分の移動や拡散現象、等々、自然界の大きな複雑な作用が働いているのでしょう。そして、それは現実的にはこの世界が「非平衡状態」であることの証であろうと考えています。

今回紹介した自然が作り出した変わった形は、ほんの一例に過ぎません。また、浅学を顧みずに書き記したため、不正確な点もあったかもしれません。しかし、本拙文が身近な自然への興味・関心を高める一助になれば幸いです。

謝辞:本拙文をまとめるに当たり,青木正博前標本館長から貴重なご助言をいただいた。ここに記して感謝申し上げます。

### 文 献

- ボネウィッツ, R.L. (2007): 岩石と宝石の大図鑑。(訳) 青木正博, 誠文堂新光社, 東京, 360p.
- Chen, J.H., R. Lawrence Edwards, R.L. and Wasserburg, G.J. (1986):  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 80, 241-251.
- Garcia-Guinea, J., Martinez-Frias, J. and Harffy, M. (1998): Cell-hosted pyrite framboids in fossil woods. *Naturwissenschaften*, 85, 78-81.
- 服部 勇 (1989): 福井県南条山地3地点におけるマンガンノジュールからのジュラ紀放射散虫について(資料). 福井大学教育紀要 II, 39, 47-134.
- Henderson, G.M. (2002): Seawater ( $^{234}\text{U}$ / $^{238}\text{U}$ ) during the last 800 thousand years. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 199, 97-110.
- 菱田 元 (2006): 深海底鉱物資源(1) JOGMECの深海底鉱物資源調査への取り組み, 金属資源レポート, 119-128.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995): 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996): 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series". *Geostandards Newsletter*, 20, 165-216.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999): 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: The "instrumental analysis series". *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 23, 223-250.
- 金井 豊・坂本 亨・安藤 厚 (1988): 関東平野北東部における第四紀後期テフラの主成分及び微量成分組成. *地調月報*, 39, 783-797.
- 片田正人・村上 正・正井義郎 (1971): 顕微鏡下の岩石 16 登米層スレート中の黄鉄鉱~研磨薄片による観察例~. *地質ニュース*, no.204, 18-21.
- 小藤文次郎 (1895): 高師小僧. *地質学雑誌*, 2, 238-240.
- Ku, T.L. and Broecker, W.S. (1967): Uranium, thorium, and protactinium in a manganese nodule. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2, 317-320.
- Love, L.G. and Amstutz, G.C. (1966): Review of microscopic pyrite. *Fortschr. Miner.*, 43, 273-309.
- Mita, N., Maruyama, A., Usui, A., Higashihara, T. and Hariya, Y. (1994): A growing deposit of hydrous manganese oxide produced by microbial mediation at a hot spring, Japan. *Geochemical Journal*, 28, 71-80.
- 西原文彦・篠原 博・石田 高 (1966): 茅ヶ岳産マンジュールの化学的ならびに地質学的研究-結核体の研究(その3)-. 山梨大学教育学部研究報告, 17, 281-288.
- Nuhfer, E. B. and Pavlovic, A. S. (1979): Association of kaolinite with pyritic framboids. *J. Sediment. Petrol.*, 49, 321-323.
- 大藤弘明・赤井純治 (2005): フランボイダルパイライトの20面体ドメイン構造 - ミクロスケールにおける粒子の特異な自己組織化の一例-. *地球科学*, 59, 103-110.
- Ohfuji, H. and Richard, D. (2005): Experimental syntheses of framboids - a review. *Earth-Science Review*, 71, 147-170.
- Richard, D.T. (1970): The origin of framboids. *Lithos*, 3, 269-293.
- Roberts, A. P. and Turner, G. M. (1993): Diagenetic formation of ferromagnetic iron sulphide minerals in rapidly deposited marine sediments, South Island, New Zealand. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 115, 257-273.
- Rust, G.W. (1935): Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, southeastern Missouari. *Jour. Geol.*, 43, 398-426.
- Schoonen, M.A.A. and Barnes, H.L. (1991a): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS<sub>2</sub> below 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1495-1504.
- Schoonen, M.A.A. and Barnes, H.L. (1991b): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1505-1514.
- 新版 地学事典 (1996): 地学団体研究会・新版地学辞典編集委員会編, 平凡社, 東京, 1443p.
- 須藤 茂 (2008a): 野柳, 北投温泉, 台湾のジオパーク. *地質ニュース*, 648, 1-4.
- 須藤 茂 (2008b): 野柳, 大屯火山群, 北投温泉など, 台湾のジオパークめぐり. *地質ニュース*, 648, 6-19.
- 高畑裕之・Yokart, B. (2009): 珊瑚礁産の化石を含む閃亜鉛鉱と閃亜鉛鉱ノジュール. *地質ニュース*, 657, 7-8.
- 竹松 伸 (1998): マンガン団塊-その生成機構と役割-. 恒星社厚生閣, 東京, 188p.
- Taylor, S.R. (1964): The abundance of chemical elements in the continental crust - a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1273-1285.
- Terashima, S., Imai, N., Taniguchi, M., Okai, T. and Nishimura, A. (2002): The preparation and preliminary characterisation of four new GSJ geochemical reference materials: Soils, JSO-1, JSO-2 and marine sediments, JMS-1, JMS-2. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 26, 85-94.
- 上田庸平・ジェンキンズ, ロバート G.・安藤寿男・横山芳春 (2005): 常磐堆積盆外側陸棚におけるメタン起源の炭酸塩コンクリーションと化学合成群集: 茨城県北部中新統高久層群九面層の例. *化石*, 78, 47-58.
- 梅田美由紀・田賀秀子 (2005): 福井県南条山地における放射散虫化石産地ノート-その9-燧. 福井市自然史博物館研究報告, 52, 67-73.
- 白井 朗 (1995): 海底マンガン鉱床の研究-その現状と展望. *地質ニュース*, 493, 30-41.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L. and Brantley, S.L. (1996): The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 3897-3912.
- 全国地質調査業協会連合会/地質情報整備・活用機構 (2007): 日本列島ジオサイト地質百選. オーム社, 東京, 181p.

KANAI Yutaka (2009): Strange shapes formed by nature (part 1).

<受付: 2009年6月18日>