

## 紀伊半島西部, 四万十帯北帯におけるアンバーとマンガン鉱床の堆積環境と希土類資源

守山 武<sup>1</sup>・神谷雅晴<sup>1</sup>・寺岡易司<sup>1</sup>・奥村公男<sup>1</sup>・平野英雄<sup>1</sup>・村上浩康<sup>1</sup>・渡辺 寧<sup>1</sup>

Takeru Moriyama, Masaharu Kamitani, Yoji Teraoka, Kimio Okumura, Hideo Hirano, Hiroyasu Murakami and Yasushi Watanabe (2007) Umber and manganese deposits in the Northern Shimanto Belt, west Kii Peninsula, Japan, with special reference to sedimentary environment and rare earth resources. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 58(11/12), p.389 - 410, 13 figs, 3 tables.

**Abstract:** To evaluate resource potential of rare earth elements (REE), umber (ferromanganese sediment), manganese ore and associated rocks such as basalt, chert and shale in the Itogo, Misoigawa, Usugaokayama, Komoridani and Ryujin areas in the Northern Shimanto Belt, SW Japan were examined. The umber in the Itogo area and manganese ore in the Ryujin area occur between a basaltic footwall and a hanging wall shale.

The basalts from the five areas are altered, resulting in addition of water and alkaline elements. Chondrite-normalized REE patterns of the basalts have slightly LREE-depleted and flat-shaped patterns. The REE patterns and trace element compositions of the basalt indicate that they are Mid-Oceanic Ridge Basalt in origin. Chemical compositions of umber are characterized by enrichments in REE and negative Ce anomalies relative to post-Archean average shale (PAAS). Manganese ores are depleted in REE and show positive Eu anomalies. Geochemical features and geological evidences suggest that both the umber and the manganese ores were formed by precipitation of iron and manganese from submarine hydrothermal solution near the Mid-Oceanic Ridge.

The umber contains up to 1,441 ppm of total REE contents, while the manganese ores have less than 100 ppm in total REE. These umber are equivalent in HREE contents compared with those of the "ion-adsorption" deposits (weathered granite) in southern China, which is the present major HREE producer. Although the total amount of REE resources in the Itogo area is quite small, basalt-chert and basalt-shale successions are common in accretionary complexes of Japan, and REE potential of ferromanganese deposits deserve to be investigated.

**Keywords:** ferromanganese deposit, umber, manganese deposit, rare earth elements, REE resource, Shimanto belt, Kii Peninsula, Japan

### 要 旨

本研究では紀伊半島西部, 四万十帯北帯の玄武岩及び玄武岩質凝灰岩に伴って産するアンバー(鉄マンガン堆積物)及びマンガン鉱床の調査と化学組成分析を行い, 伊藤川・三十井川・白ヶ岡山・小森谷・竜神の5地区における希土類元素(REE)の資源としての検討を行った。伊藤川地区に分布するアンバーは玄武岩と黒色頁岩の境界部に胚胎する, 層厚約4 m, 走向方向へ約80 m伸長したレンズ状岩体である。一方, 竜神地区に分布するマンガン鉱床は玄武岩と赤色頁岩の境界部に胚胎する層状岩体で, 低品位部では部分的にマンガン脈による鉱染を受けている。また厚さ数~数10 cmの鉄とマンガンの比較的富む堆積物(アンバー様堆積物)が三十井川・白ヶ岡山両地区においても認められた。

伊藤川・三十井川・竜神の各地区から採取された玄武岩はほぼ平坦または軽希土類元素にやや枯渇したコンドライト規格化REEパターンをもち, Zrなどの枯渇

は認められなかった。これら玄武岩の微量元素及びREE組成の特徴から, 玄武岩は中央海嶺玄武岩(MORB)を起源とすると考えられる。アンバーのPAAS(post-Archean average shale)規格化REEパターンはCeを除いて平坦なパターンを示し, 顕著なCe負異常を持つ。またマンガン鉱石はEu正異常を持つ平坦なPAAS規格化REEパターンを持つ。玄武岩組成や, アンバーとマンガン鉱石の微量元素組成や現世海洋堆積物との組成比較などからアンバー及びマンガン鉱床は中央海嶺近傍における熱水活動に伴って生成されたと考えられる。

伊藤川地区のアンバーからは最大1,441 ppmの総希土類含有量( $\Sigma$ REE)が確認された。他方マンガン鉱石の $\Sigma$ REEは100 ppm以下であった。一部のアンバー様堆積物には200 ppm前後のやや高い $\Sigma$ REEが認められた。本調査域のMORB起源の玄武岩に伴うアンバーには, 重希土類鉱床として稼行されている中国南部のイオン吸着型鉱床に匹敵するREEが含有される。本調査

<sup>1</sup>地圏資源環境研究部門(AIST, Geological Survey of Japan, Institute for Geo-Resources and Environment)

域の岩体規模は小さく資源としての価値は低いものの、今後は他地域において同様の玄武岩に伴う鉄マンガンの富む堆積物の資源調査が望まれる。

## 1. はじめに

希土類元素 (REE) 資源の需要は従来、軽希土類 (LREE: La~Euの6元素) 中心であったが、1980年代後半から重希土類 (HREE: Gd~Luの8元素) の需要拡大が進んできた (例えば神谷, 1989)。特にハードディスクドライブや家電、ハイブリッド自動車などに利用される希土類磁石の需要が急増している。

ジスプロシウム (Dy) やテルビウム (Tb) は希土類磁石の重要な添加元素として用いられるが、これら Dy 及び Tb を含む HREE の生産は中国南部の花崗岩風化殻 (イオン吸着型鉱床) に限られている。REE 資源量の 90% 以上を占めるカーボナタイト鉱床は世界各地に分布するものの LREE に極端に富み HREE は極めて少ない。HREE 鉱床であるイオン吸着型鉱床が中国に偏在するために Dy や Tb の価格高騰や供給不安が生じており、その解決策の一つとして HREE に富む新規の鉱床探査が必要となって来た。

これまで、日本国内には REE 鉱床は存在しないとされてきたが、最近の海嶺玄武岩に関連する鉄マンガンの堆積物の研究 (藤永・加藤, 2001; Kato *et al.*, 2005a, b) によって、HREE に富む堆積物が報告された。そこで、地圏資源環境研究部門では「重希土類元素の資源ポテンシャル評価の研究」の一環として、紀伊半島西部の四万十帯北帯中の REE 資源に関する予察的現地調査を実施したので、ここにその結果を報告する。

この地域のアンバーの産状については柳井 (1983)、藤永・加藤 (2001)、Kato *et al.* (2005b) などの報告がある。今回の調査は竜神地区のマンガングル床及び伊藤川地区や三十井川地区、白ヶ岡山地区のアンバー様堆積物を中心に調査した。アンバーは玄武岩に伴われる重金属に富む鉄マンガンの堆積物で、Elderfield *et al.* (1972)、Bonatti *et al.* (1976)、Ravizza *et al.* (1999) らによって地中海地域のオフィオライトにおいて記載されている。日本でも四万十帯、嶺岡帯などにおける産状と地球化学的特徴が報告されている (田崎ほか, 1980; 柳井, 1983; 藤永・加藤, 2001; Kato *et al.*, 2005b)。小論では「アンバー」を鉄及びマンガンの富む堆積物として使用する。また鉄やマンガンの比較的富む赤色のチャートや頁岩を「アンバー様堆積物」と呼称する。

## 2. 地質概説

紀伊半島西部の四万十帯については多くの研究があ

り、鈴木ほか (1987)、Kumon *et al.* (1988)、栗本ほか (1998)、紀州四万十帯団体研究グループ (2006) などによくまとめられている。それらによると、四万十帯北帯 (日高川帯) には白亜系日高川層群、同帯南帯の北縁部 (音無川帯) に古第三系音無川層群、同帯主部 (牟婁帯) には古第三系・下部中新統牟婁層群が分布し、それぞれ御坊・萩構造線と本宮断層によって画されている。

今回調査を行ったのは日高川層群中のマンガングル・アンバー産地であるが、この地層群は花園・湯川・寺杣・美山・竜神・丹生ノ川の6層からなる。これらの各層は断層で境され、北から南に向かって順次配列し、湯川層以南では年代的なオーバーラップがあるものの、全体として南の地層ほど若くなっている (第1図)。いずれの地層も主として頁岩と砂岩からなり、花園層、美山層及び竜神層では頁岩が卓越し、湯川層、寺杣層及び丹生ノ川層では砂岩もかなりよく発達する。玄武岩類、チャート及び赤色頁岩は花園層と美山層に多く、少量ながら玄武岩類及び赤色頁岩は竜神層及び丹生ノ川層にも含まれる。

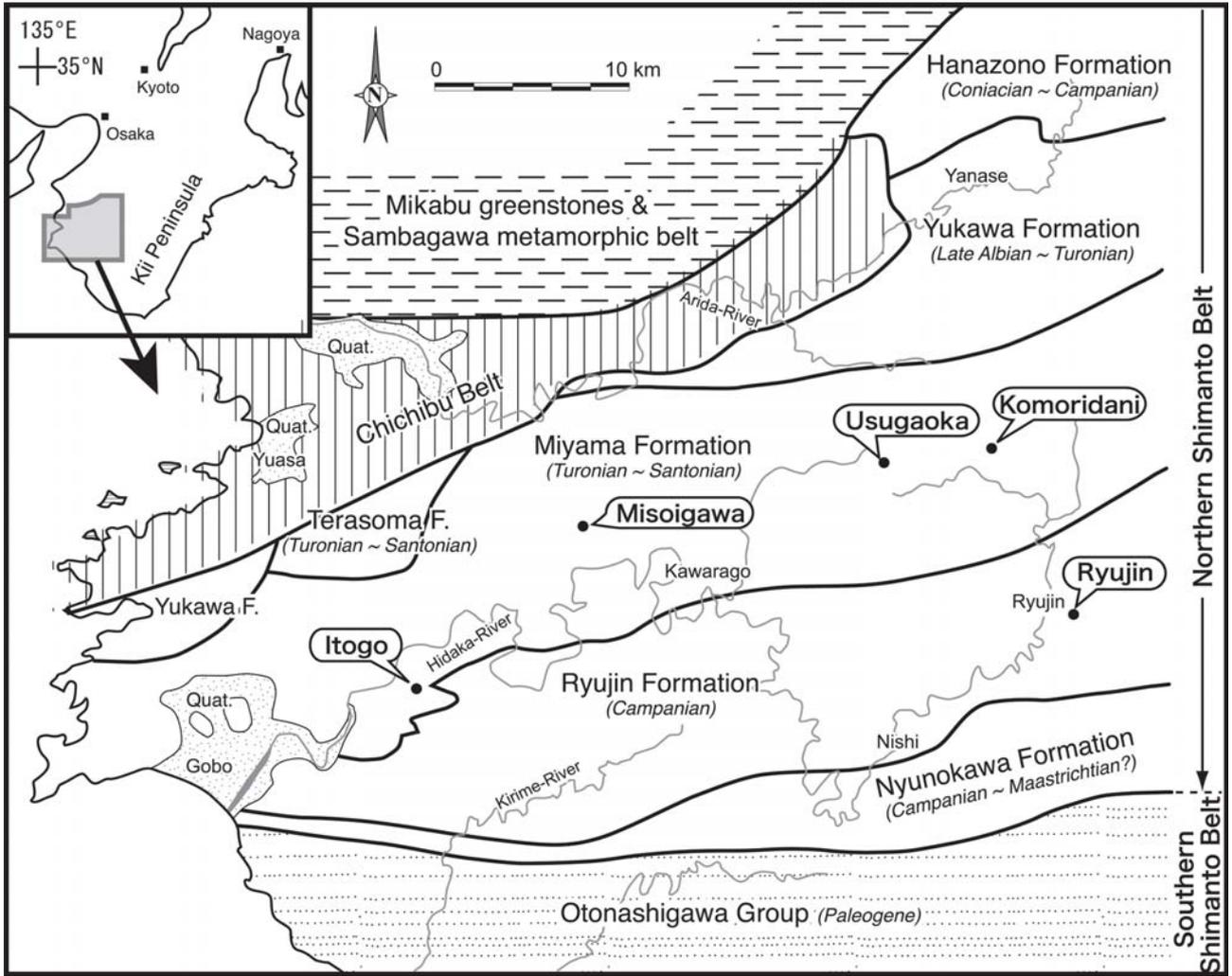
地層の年代決定は主として放散虫化石によるが、寺杣層の場合はアンモナイトやイノセラムスなどの大型化石によっても行われている。なお、第1図に記してある各層の年代は碎屑岩のそれであり、玄武岩やチャートなどの海洋起源の岩石は一般にまわりの碎屑岩より古い年代を示す。

## 3. アンバー及びマンガングル床の産状

日高川層群の竜神層や美山層には多くのマンガングル床 (鉱蝕地を含む) 及びアンバーが知られており、いくつかのマンガングル床では採掘の実績がある (吉村, 1967, 1969; 滝本・石垣, 1973)。鉱石の生産実績は竜神鉱床 (川向鉱床を含む) のみが知られており、1939年から1967年までの29年間に35,300 tを出鉱した。そのうち、約20,000 tは川向鉱床からの生産とされる (滝本・石垣, 1973)。その他の三十井川地区や折川鉱床などでは小規模の探査及び試掘は行われていたが、生産実績に関する資料は未確認である。マンガングル床の品位は竜神地区、桑畑鉱床下部鉱体 (1967年当時) において30.39~50.45 %Mn、川向鉱床では29.75~31.49 %Mnであり、Fe分が比較的少ない鉱石といえる (中村ほか, 1965, 1967)。

### 3.1 伊藤川地区

伊藤川地区は和歌山県御坊市の東北東約10 km、日高川の支流である伊藤川の上流に位置する (第1図: 和歌山県日高郡日高川町伊藤川)。この地区にはマンガングル床として採掘された箇所は知られていないが、当地



第1図 紀伊半島西部の四万十帯北帯地質概要図(栗本ほか, 1998; 紀州四万十帯団体研究グループ, 2006に基づく). 黒丸はマンガン鉱床及びアンバー調査地点.

Fig. 1 Geological sketch map of the Northern Shimanto Belt in west Kii Peninsula (Kurimoto *et al.*, 1998; Kishu Shimanto Research Group, 2006). Solid circles indicate the study areas of manganese deposit and amber.

区に分布するアンバーには10 wt.%前後のMnO及び40 wt.%前後のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を伴う.

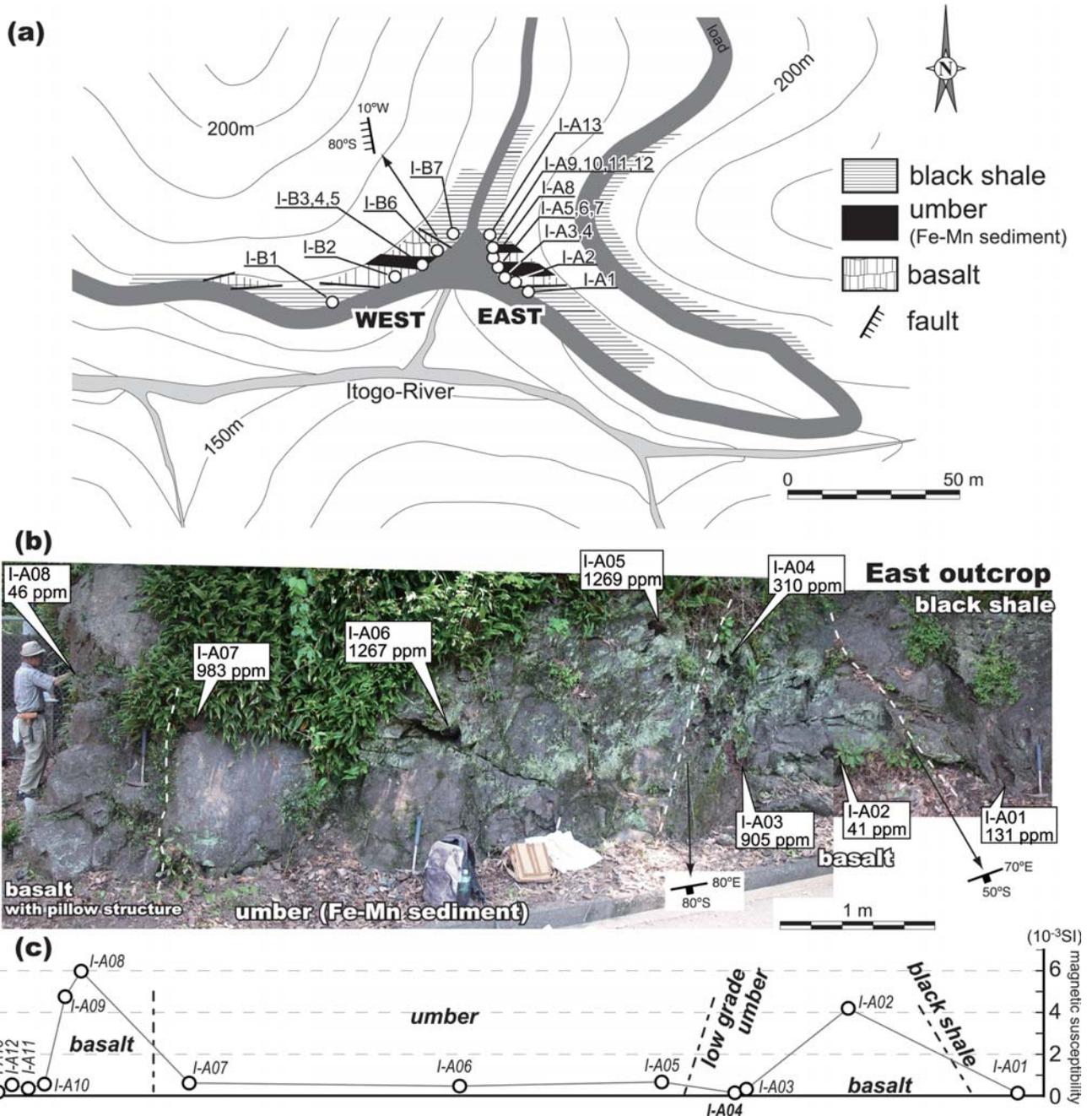
伊藤川地区には美山層の玄武岩, アンバー, 黒色頁岩が分布する(第2図a). 本露頭は伊藤川の北側の道路に沿って, ほぼ150 mにわたって認められるが, その中間は南北方向の谷によって削剥されているため, 連続露頭とはなっていない.

玄武岩は暗緑色の変質かんらん石玄武岩で, 上部と下部の岩体から構成され, その多くは枕状構造を示し, しばしば方解石やドロマイトの細脈を伴う. 東側露頭では下部玄武岩体及び上部玄武岩体が露出する. 下部の玄武岩体はSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富む層厚数十cmの低品位アンバーと層厚約2 mのアンバーに, 上部の玄武岩体は層厚約2 mのアンバーにそれぞれ覆われる(第2図b). 一方, 西側の露頭では下部玄武岩体は層厚数十cm

の低品位アンバーに被われ, その上位には層厚約3.5 mのアンバーが累重する. 枕状構造を呈す上部玄武岩体は黒色頁岩層に被覆される(第3図). この西側露頭から更に西へ延びる玄武岩体は道路切割りで観察できたものの, アンバーは確認されない.

露頭において帯磁率測定(Exploranium社製KT-9を使用)を行った(第2図c). この測定値は試料採取地点の露頭において3~4回測定を行い, その平均値を用いた. その結果, 玄武岩では4~6×10<sup>-3</sup> SIの比較的高い帯磁率を示した. 一方アンバーにおいては0.5×10<sup>-3</sup> SI程度の帯磁率を示し, 黒色頁岩では0.1×10<sup>-3</sup> SI程度の低い帯磁率を示した.

このアンバーの走向はほぼ東西方向で傾斜は垂直に近い. 走向延長は少なくとも80 m程度と推定されるが, 西側ではその厚さをかなり減少しているものと思



第2図 (a)伊藤川地区のルートマップ (WGS86 33° 55′ 26″N, 135° 15′ 30″E). (b) 東露頭の写真及び試料採取位置. 試料番号の下の数字は各試料のΣREE濃度を示す. (c) 構成岩石の帯磁率.

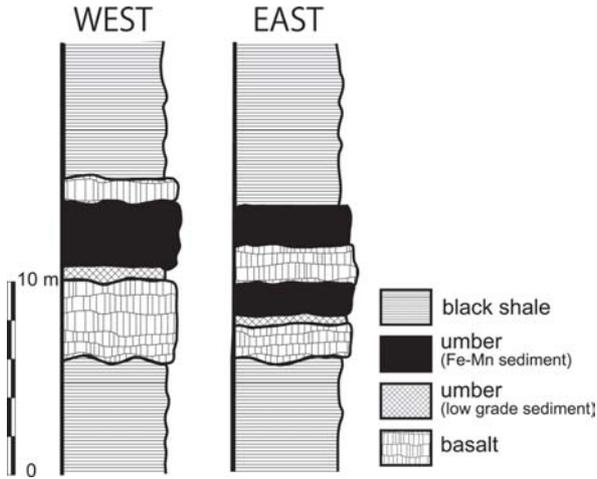
Fig. 2 (a) Route map of the Itogo area (WGS86 33° 55′ 26″N, 135° 15′ 30″E). (b) Photograph of east outcrop of the Itogo umber. Localities of analyzed samples and their ΣREE contents are displayed on the photograph. (c) The magnetic susceptibility of the rocks.

われる。なお、この地区を調査した柳井 (1983) によれば、アンバーの最大層厚は約6 m、その延長は80 m以上に達しているとしている。

### 3.2 みそいがわ 三十井川地区

三十井川地区は日高川中流域に位置する (第1図: 和歌山県日高郡日高川町三十井川)。調査露頭は美山層に

属するもので日高川町姉子付近へ流入する三十井川の左岸に沿って約2.5 km北上した道路の切割りに露出している (第4図)。その切割では約40 mにわたって玄武岩、赤色チャート (アンバー様堆積物)、赤色頁岩及び黒色頁岩が観察され、それらの走向はほぼ東西方向で南に急傾斜している (第4図)。アンバー様赤色チャートの厚さは約2 mで、その上位の玄武岩とは北東-南

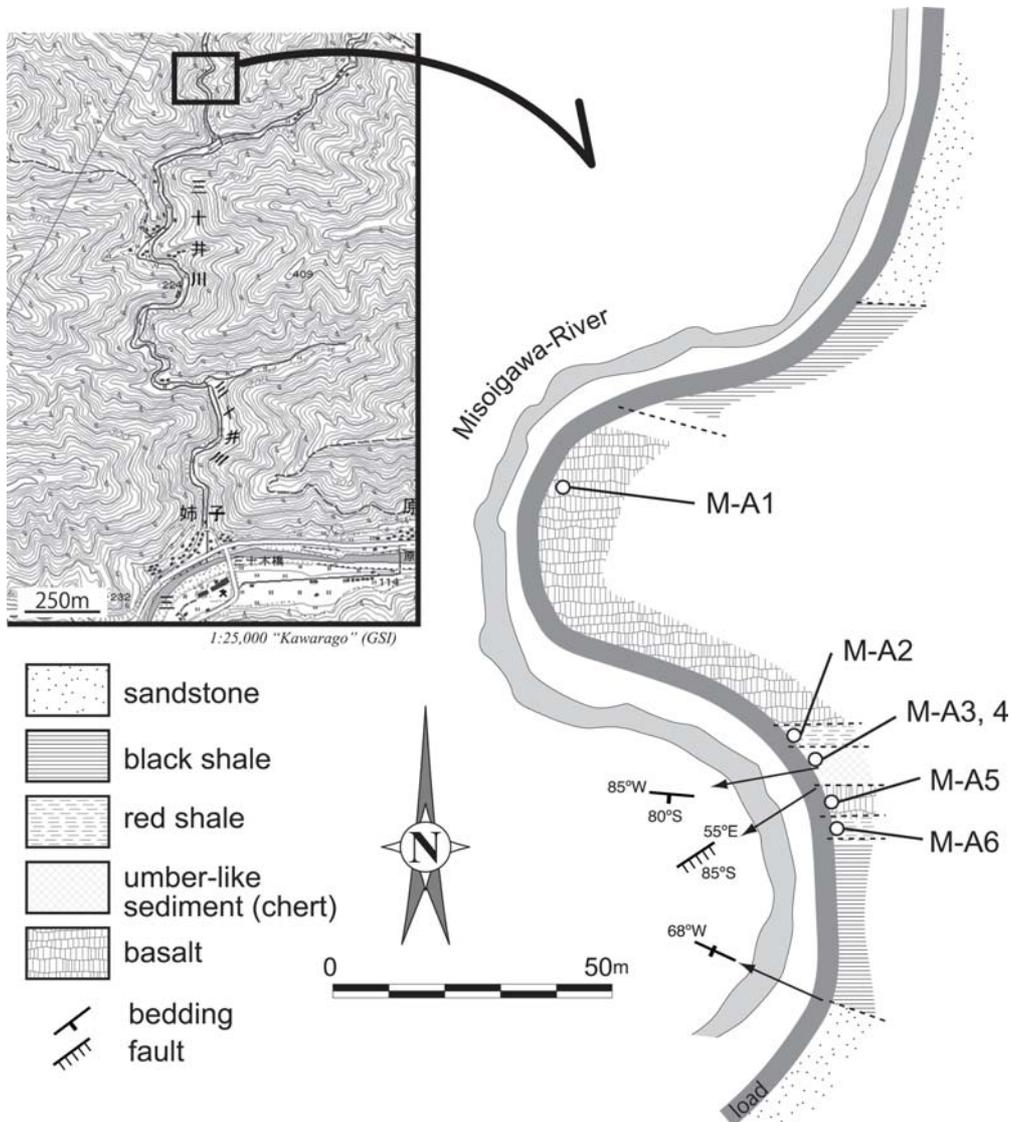


西方向の断層で接する。下位赤色頁岩層(厚さ0.5 m)の下盤側には枕状構造を持つ厚い玄武岩が現れる。一方, 上位赤色頁岩層(厚さ2.0 m)の上盤側では黒色頁岩と砂岩及びその互層が発達する。

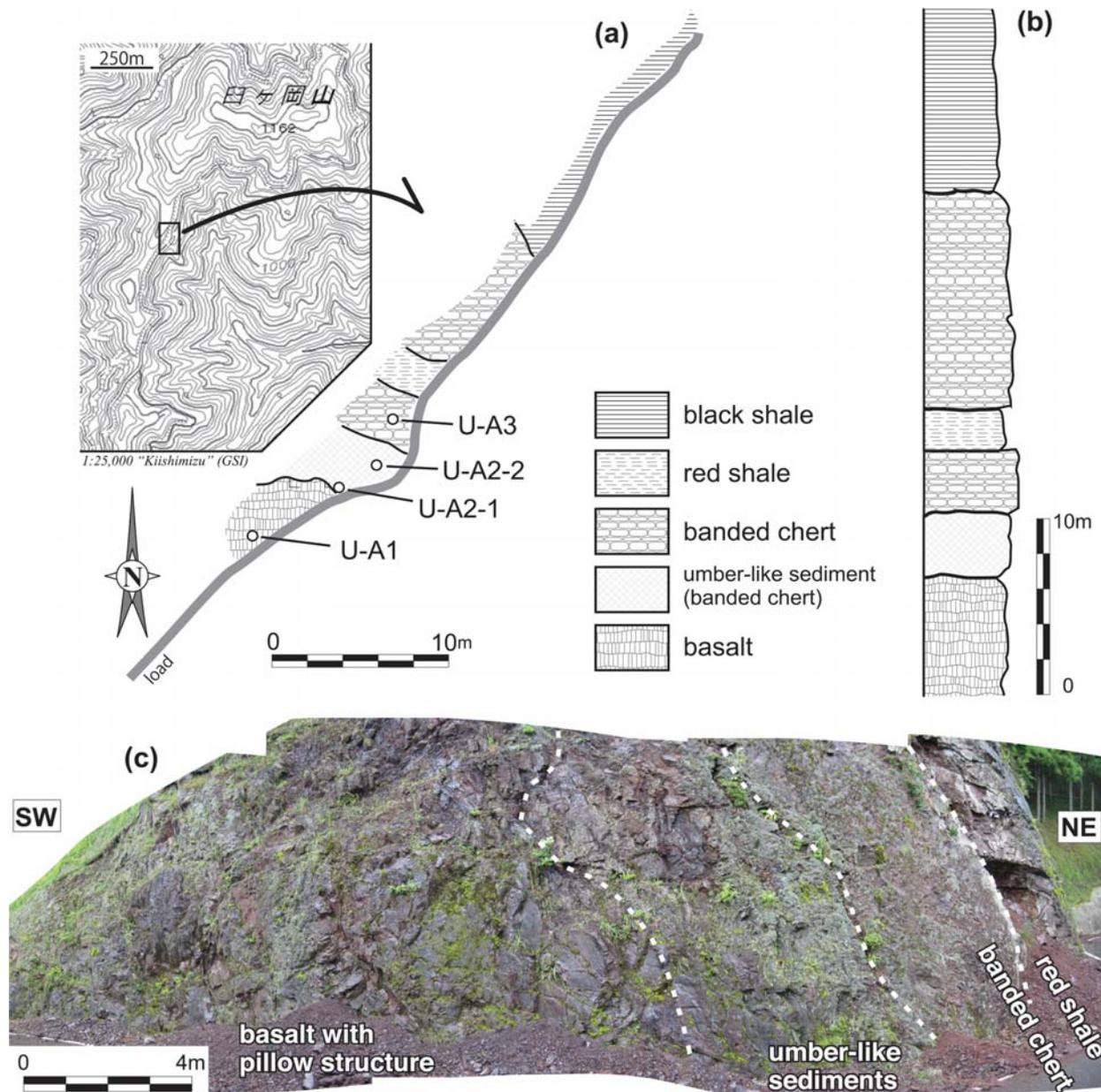
当地区の帯磁率も伊藤川地区と同様の傾向を示した。すなわち玄武岩(M-A5)は $10.1 \times 10^{-3}$  SIの比較的高い帯磁率を示し, 赤色頁岩M-A2及びM-A6の帯磁率はそれぞれ $0.12 \times 10^{-3}$  SI及び $0.18 \times 10^{-3}$  SIであった。アン

第3図 伊藤川地区の地質柱状図。

Fig. 3 Geological columnar sections of the Itoya area.



第4図 三十井川地区のルートマップ (WGS86 33° 59' 35"N, 135° 19' 33"E). 国土地理院発行 1:25,000 「川原河」の一部を使用。  
Fig. 4 Route map of the Misoigawa area (WGS86 33° 59' 35"N, 135° 19' 33"E). The topographic map "Kawarago" at 1:25,000 in scale by the Geographical Survey Institute, Japan.



第5図 (a)白ヶ岡山地区のルートマップ (WGS86 34° 01' 13" N, 135° 28' 55" E). 国土地理院発行 1:25,000「紀伊清水」の一部を使用。(b)地質柱状図。(c)露頭写真。

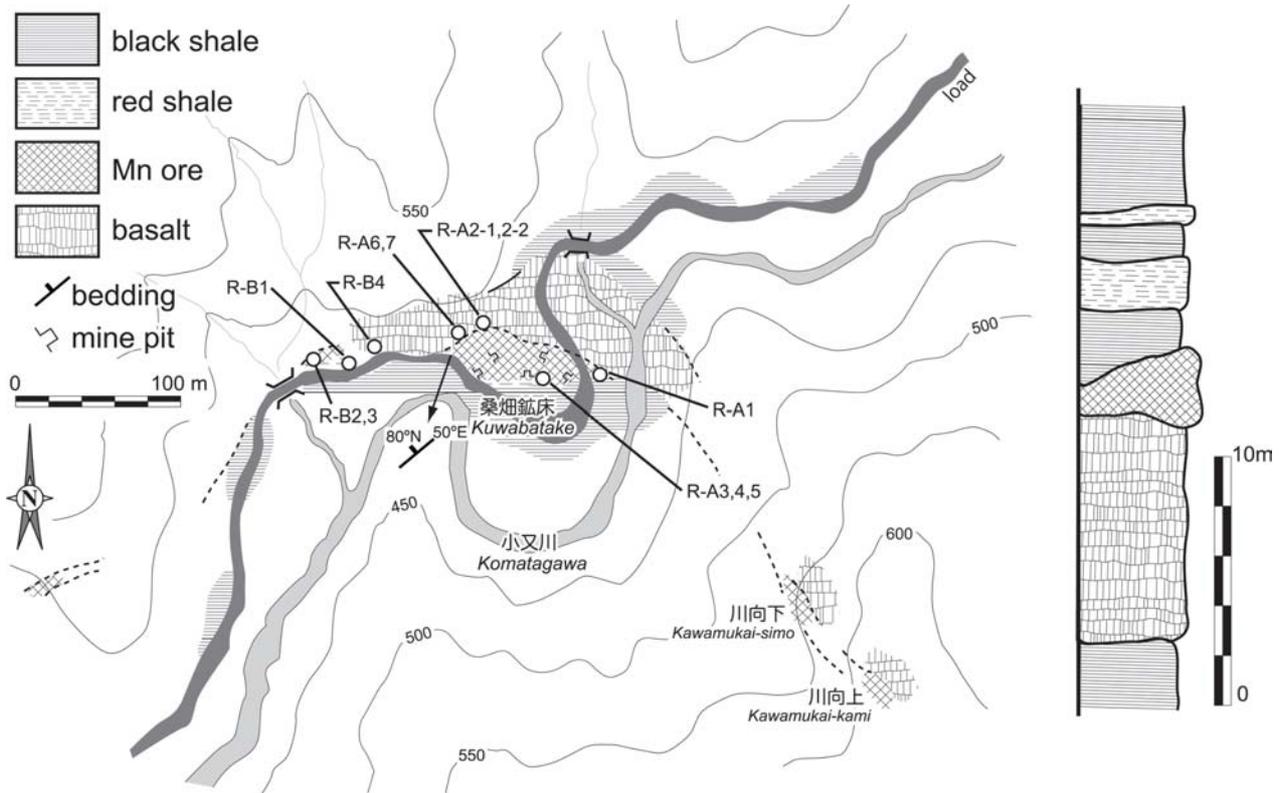
Fig. 5 Route map (a), geological columnar section (b) and photograph of an exposure (c) in the Usugaoka-yama area (WGS86 34° 01' 13" N, 135° 28' 55" E). The topographic map "Kiishimizu" at 1:25,000 in scale by the Geographical Survey Institute, Japan.

バー様赤色チャートは $0.4 \times 10^{-3}$  SI程度のやや高い帯磁率を示した。

本調査域周辺には赤色チャートにはさまれたマンガ - 鉄鉱床が、約1.3 kmの間に6箇所点に点在し、かつて小規模に稼行された。その周辺にはマンガ - 鉄鉱床と同一層準に小塊状の含銅硫化鉄鉱体も存在するという報告(岩橋, 1954)がある。それによれば、マンガ鉄床を胚胎する赤色チャート(アンバーを含む?)と同じ層準には含銅硫化鉄鉱床も数箇所存在する。

### 3.3 白ヶ岡山地区

この露頭は美山層に属するもので、竜神からゆるやかに西へ遡る日高川の最上流域の白ヶ岡山(1,162 m)の南からその東を通って、高野 - 龍神スカイライン(国道)へ至る林道の切割りで見いだされた(第1図:日高郡日高川町)。この露頭では、下位から上位に向かって赤鉄鉱の鉱染した枕状構造を呈す玄武岩(5 m以上)、アンバー様堆積物(縞状チャート:4 m)、赤色縞状チャート(4 m)、赤色頁岩(3.5 m)、縞状チャート(13



第6図 竜神鉱床付近のルートマップ及び地質柱状図 (WGS86 33° 57' 13" N, 135° 34' 28" E).

Fig. 6 Route map and geological columnar section of the Ryujin manganese deposit (WGS86 33° 57'13"N, 135° 34'28"E).

m) 及び黒色頁岩層 (30 m 以上) が 60 m 以上にわたって観察される (第5図)。それらの走向は東西から東北東 - 西南西, 傾斜は 70 - 90°N あるいは S を示す。アンバー様チャートには赤鉄鉱 (フィルム状の鏡鉄鉱) が含まれる。

### 3.4 小森谷地区

この露頭は竜神から西へ大きく遡る日高川から分岐して護摩壇山 (1,382 m) に至る小森谷の林道に露出しており (第1図: 日高郡日高川町), 美山層の玄武岩と赤色チャートから成る。玄武岩に近接している赤色チャートは比較的赤鉄鉱に富んでいるため, 赤褐色を呈している。

### 3.5 竜神地区

竜神地区は和歌山県の中部・奈良県との県境に近い日高川の上流域, その支流である小又川の下流に位置する (第1図: 田辺市龍神村小又川)。この地区には竜神鉱山のほかに, 玉谷鉱床や折川鉱床 (日高鉱山) などの分布が知られている (岩橋, 1954; 滝本・石垣, 1973)。

この地区には竜神層が広く分布する。竜神層は主と

して頁岩, 砂岩頁岩互層及び酸性凝灰岩から成り, 玄武岩を伴う (徳岡ほか, 1981)。マンガン鉱床・マンガ - 鉄鉱床あるいはアンバー様堆積物は玄武岩に密接に関連した産状を示す。

#### 3.5.1 竜神鉱床

竜神鉱床は竜神温泉の東約 1 km 付近, 小又川に沿った標高 470 ~ 600 m に位置し (第6図), 昭和 14 年 (1939) の鉱床発見から同 40 年代までの間に, 桑畑鉱床を始めとして数鉱床に対して小規模な露天・坑内採掘が行われた。その総採掘量は 16,000 t である (中村ほか, 1965, 1967)。

竜神鉱床は竜神層中の玄武岩と頁岩との境界に胚胎しており, 6箇所以上のレンズ状ないしは不規則な塊状のマンガン鉱体から構成される。すなわち, 主要鉱床である桑畑鉱床を中心としてその南東側には砂防堤・川向下・川向上鉱床が並び, 更にその西側に仏谷鉱床が存在する (中村ほか, 1965, 1967)。

竜神鉱床については小又川に沿う国道 425 号の切割り, 河床及び旧坑付近の露頭などを主に調査した (第6図)。マンガン鉱床は枕状構造を示す玄武岩の上位に生じており, 更に赤色頁岩または黒色頁岩に被われる。玄武岩の下位には厚い頁岩及び頁岩・砂岩の互層が発

達する。これらの地層は直立ないし北へ急傾斜を示す。桑畑鉱床付近の地層の走向はほぼ東西であるが、その東側では南東方向、西側では南西方向へとそれぞれ走向を転じる。すなわち竜神鉱山付近の竜神層は桑畑鉱床付近で北へ凸の構造を示している。

現在の桑畑鉱床及びその周辺の地質については、付近の地形が鉱山の露天及び坑内採掘終了後、40年近くを経て荒廃しているため、その詳細な検討は困難である。しかし、中村ほか(1965, 1967)によって当時の稼行坑道を中心に詳しい調査が行われているので、マンガン鉱体の産状を読み取ることができる。それによると、桑畑鉱床は走向方向に約20 m、傾斜方向に少なくとも50 m以上、鉱体の幅は4~5 mである。

桑畑鉱床の南東に分布する鉱床は砂防堤、川向下、川向上鉱床であり、川向上・下鉱床はかつて小規模な坑内採掘が行われた。更に、桑畑鉱床の南西1 km付近に仏谷鉱床があり、探鉱されたことがある。また、桑畑鉱床と仏谷鉱床との間にもマンガン鉱床の分布が知られている。

### 3.5.2 折川鉱床(日高鉱床)

川向上鉱床から東に約1.2 kmに位置し、竜神鉱山桑畑鉱床の東方延長と推測される竜神層中の折川鉱床では、2箇所においてマンガン鉱床が探鉱・採掘された。今回、この旧坑の調査はできなかったが、岩橋(1954)によれば、鉱床は玄武岩とそれを被う赤色チャートとの間に胚胎しており、100 mの間隔で東と西に賦存している。いずれの鉱床の規模も長さ・幅とも数m以内のレンズ状鉱体とされる。なかでも、東側の鉱床は赤鉄鉱に富むもので、いわゆる鉄マンガン鉱を主とした小規模鉱体とされている。

## 4. 岩石・鉱物

今回の調査で採取した岩石・鉱物は45試料であり、それらについて顕微鏡観察及びX線回折を実施した(第1表)。一部の試料は電子プローブ・マイクロアナライザ(EPMA)による観察を行なった。以下に顕微鏡観察及びX線回折結果に基づいた岩石記載を行なう。

### 4.1 玄武岩

玄武岩の大半はかんらん石玄武岩(第7図a)で、伊藤川・三十井川・白ヶ岡山・小森谷・竜神の5地区に認められる。玄武岩は暗緑色を呈し塊状あるいは枕状構造を示す緻密で堅硬な岩石で、全体に変質しているが、もとの火山岩組織は大部分保存されている。弱・やや強い磁性が認められる。アンバーを伴う個所では、全体的に褐色・暗褐色・赤褐色を呈する。変質の進んだ玄武岩には幅0.1~2.0 mm程度の白色の細脈(炭酸塩鉱物、曹長石、方沸石など)が生じている。

鏡下では、2 mm程度の斑晶を含む斑状組織が見られ、斑晶鉱物としてかんらん石、輝石、斜長石の仮像が認められるが、サンプルによっては無斑晶状を示すこともある。斑晶のほとんどは変質を受けて、かんらん石が緑泥石、輝石が緑泥石や炭酸塩鉱物、斜長石が曹長石、方解石、ドロマイト、白雲母などを主体とする細粒鉱物の集合体にそれぞれ置換されている。石基は一般に填間状・ハイアロオフィティック組織を示し、ラス状斜長石、苦鉄質鉱物を主とし、ときに自形褐色のクロムスピネル及びガラスからなる(第7図a)。磁性のやや強い玄武岩の石基中には、微粒の樹枝状磁鉄鉱が認められる。一部の石基中には二次鉱物で充たされた空隙や気孔が見られる。初生鉱物やガラスを交代する二次鉱物として、緑泥石、曹長石、方解石、ドロマイト、絹雲母、白チタン石が生じている。一部の玄武岩には脈状Fe-Mn鉱物が見られる(第7図b)。

### 4.2 アンバー(鉄マンガン堆積物)

伊藤川地区のアンバーの産状は第2図に示したように玄武岩に挟まれるかあるいは玄武岩を覆って産出する。アンバーは赤褐色・暗褐色の細粒の堆積岩で、弱い葉理構造を示し、玄武岩や頁岩に比べ重い。ときに赤色頁岩や赤色チャートへと移化する(第7図c)。

通常の薄片の厚さ(約0.03 mm)では不透明であるが、反射光の観察から、主に細かな赤鉄鉱・針鉄鉱(基質)やベメント石などからなり、火山性碎屑物(結晶片や火山ガラス片、径0.05~0.2 mm)や放散虫化石などの破片を5~10%程度含む(第7図c, d)。基質の葉片状赤鉄鉱は碎屑粒子の長径とほぼ平行に配列した堆積構造が認められる(第7図d)。

### 4.3 マンガン鉱石

マンガン鉱石は竜神鉱山桑畑鉱床の旧坑付近で採取したもので、黒色、緻密、塊状であり、弱い磁性を有する。マンガン鉱床は伊藤川地区のアンバーと同様に層状・レンズ状の産状を示す。一部のマンガン鉱石(ズリ)からは葉理・層状構造が認められず、塊状である。

鏡下では、カリオピライトなどを主体とするマンガン鉱石に赤色頁岩やアンバー様堆積物が堆積した構造が認められる(第7図e, f)。多くのマンガン鉱石は母岩の玄武岩や玄武岩質凝灰岩、赤色頁岩を脈状に切って鉱染状に交代しているのが観察される(第7図g)。赤鉄鉱はアンバー中のものと比べると、一般に再結晶が進み結晶は大きく成長しており、無方向を示す。Fe-Mn鉱物を囲み、炭酸塩鉱物(ドロマイト、菱マンガン鉱)や絹雲母、カリオピライトがみられるが、粒子の大きさは様々で、その形状は不規則である。マンガン鉱石の内部や周辺には、炭酸塩脈、バライト脈(第2表:R-A1)、絹雲母脈、石英脈などが発達している(第7図h)。

第1表 採取試料の岩石記載とX線回析結果.

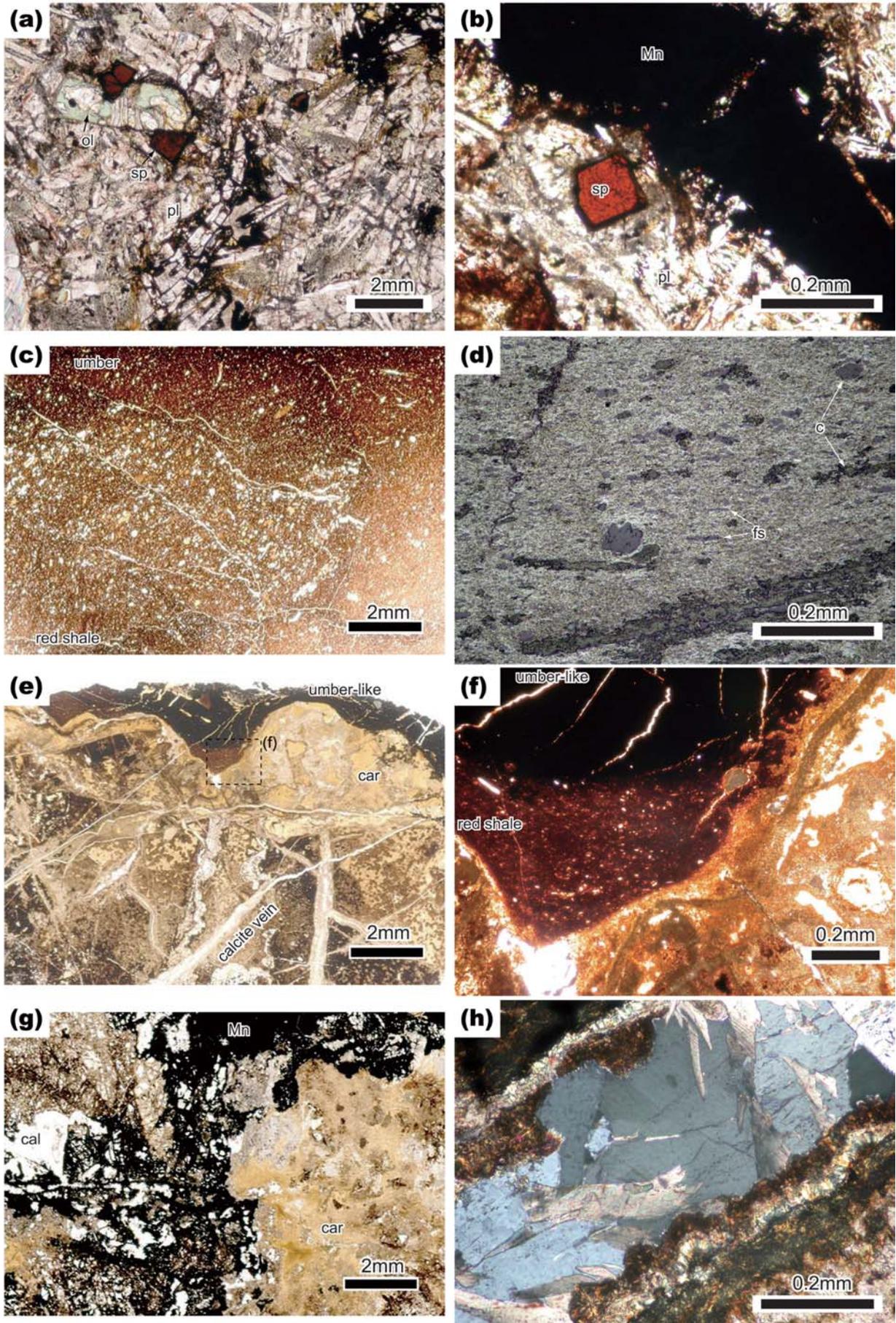
Table 1 Sample descriptions and results of XRD analysis.

Sample	Locality	Rock name	Q	Ab	Chl	Bem	Ser	Cc	Dol	Rc	brn	Hem	Note
<b>umber</b>													
I-A05	Itogo	umber	○	-	+	-	-	-	-	-	-	◎	
I-A06	Itogo	umber	○	-	+	-	-	-	-	-	-	○	
I-A07	Itogo	umber (+ hyaloclastite)	○	-	+	-	+	○	-	-	-	○	
I-A09	Itogo	umber	○	-	+	-	-	-	-	-	-	○	
I-A11	Itogo	umber	○	+	+	-	+	-	-	-	-	○	
I-A12	Itogo	umber	+	-	+	+	-	-	-	-	-	◎	
I-B5	Itogo	umber	○	-	+	○	-	+	○	○	-	◎	
I-A03	Itogo	umber (+ red shale)	○	+	-	-	○	-	-	-	-	○	
I-A10	Itogo	umber (+ red shale)	○	+	+	-	+	+	-	+	-	○	
I-B3	Itogo	umber (+ red shale)	○	+	+	-	○	+	-	-	-	◎	
<b>Mn ore</b>													
R-A1	Ryujin	Mn ore (+ hyaloclastite)	-	-	○	-	○	+	○	-	○	+	
R-A3	Ryujin	Mn ore	○	-	○	○	-	-	○	○	○	○	
R-A5	Ryujin	Mn ore	○	-	○	○	-	-	+	+	○	○	*
R-B2	Ryujin	Mn ore (+ hyaloclastite)	○	-	○	○	-	-	○	○	○	○	*
R-B3	Ryujin	Mn ore	+	-	○	+	+	-	+	○	○	◎	
<b>basaltic rock</b>													
I-A02	Itogo	olivine basalt	+	○	○	-	+	○	+	+	-	-	
I-A08	Itogo	olivine basalt	○	◎	+	-	-	+	○	+	-	+	
I-B2	Itogo	basalt (hyaloclastic)	+	+	○	-	+	○	○	-	-	○	○ Analcime
I-B4	Itogo	basalt (+ Mn & umber)	+	○	+	○	-	○	+	◎	-	+	*
I-B6	Itogo	olivine basalt (+ Mn)	○	○	+	-	-	○	○	+	-	○	
M-A1	Misoigawa	basalt	+	○	+	-	+	+	-	○	-	○	*
M-A5	Misoigawa	basalt	+	○	+	+	-	○	+	+	-	+	
U-A 1	Usugaokayama	basalt	+	○	○	○	-	+	+	○	-	+	+ Stilpnomelane?, *
K-A1	Komoridani	basalt	+	◎	○	-	+	○	+	-	-	+	*
R-A2-1	Ryujin	basalt	○	◎	+	○	+	○	+	-	-	○	*
R-A2-2	Ryujin	basalt	+	◎	○	○	○	-	+	-	-	○	*
R-A4	Ryujin	hyaloclastic (+ Mn & umber)	+	◎	-	○	○	+	+	+	-	○	
R-A6	Ryujin	basalt (+ calcite vein)	○	○	○	-	+	○	+	-	-	○	*
R-A7	Ryujin	basalt (partly hyaloclastic)	○	-	○	-	◎	+	+	-	-	○	+ Halloysite, *
R-B4	Ryujin	olivine basalt	○	○	+	-	+	+	+	-	-	○	*
<b>chert</b>													
M-A3	Misoigawa	red chert	◎	-	+	-	+	+	-	-	-	○	
M-A4	Misoigawa	red chert	◎	-	-	-	-	+	-	-	-	○	
U-A2-1	Usugaokayama	red chert (+ umber)	○	-	+	-	-	○	-	-	-	+	
U-A2-2	Usugaokayama	red chert (+ umber)	◎	-	-	-	+	-	-	-	-	◎	
U-A3	Usugaokayama	red chert (+ umber)	◎	-	+	-	-	-	-	-	-	○	Goethite?
K-A2-1	Komoridani	red chert	◎	-	+	-	-	○	-	-	-	+	
K-A2-2	Komoridani	red chert	◎	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
<b>red shale</b>													
M-A2	Misoigawa	red shale	○	-	+	-	◎	+	-	-	-	+	
M-A6	Misoigawa	red shale	○	○	+	-	○	-	-	-	-	○	
R-B1	Ryujin	red shale	○	-	+	-	○	-	-	-	-	○	*
<b>black shale</b>													
I-A01	Itogo	black shale	◎	○	+	-	○	-	-	-	-	-	*
I-A04	Itogo	black shale	○	○	+	-	○	-	+	-	-	-	*
I-A13	Itogo	black shale	○	○	+	-	○	+	-	-	-	+	*
I-B1	Itogo	black shale	○	○	+	-	○	+	-	-	-	+	*
I-B7	Itogo	black shale	○	○	+	-	◎	-	-	-	-	-	

Ab, Albite; Bem, Bementite/Caryopillite; brn: braunite; Cc, Calcite; Chl, Chlorite; Dol, Dolomite; Hem, Hematite; Ser, sericite; Q, Quartz;

Rc, Rhodochrosite. \*: unknown peak

Peak intensity: ◎>○>+>-



#### 4.4 赤色チャート

赤褐色細粒緻密な岩石で、白色の脈が生じている。顕微鏡下では、塊状または、色調の違いによる葉理構造が認められ、褐色の基質中に放散虫化石(径0.12 mm)や角張った結晶片が認められる。微粒の赤鉄鉱集合体が基質中に拡散しているため、岩石全体が赤褐色となっている。放散虫化石や角張った結晶片は微粒石英集合体に交代されている。部分的に、炭酸塩鉱物脈、絹雲母脈及び石英脈を生じている。

#### 4.5 赤色頁岩

三十井川地区の赤色頁岩は赤褐色-赤黒色、細粒・緻密な岩石で、板状に割れやすい。弱い磁性が認められる。顕微鏡下では、碎屑性粒子・化石片と基質からなる。碎屑粒子として、角張った火山岩片、火山ガラス片、石英、長石の結晶片及び化石片など径0.05~0.2 mmの粒子を10%程度含んでいる。基質には色調の違いによる葉理構造がみられ、粒子の長径は層構造に平行に配列している。変質鉱物として火山ガラス片や長石結晶片が、ゼオライト(?), 緑泥石、炭酸塩鉱物に交代されている。全般に炭酸塩鉱物脈が発達し、石英の細脈もみられる。

龍神地区の赤色頁岩は、淡い茶色-赤色で細粒の層状構造が発達している。一部に赤褐色のレンズ状斑点が散在する。磁性は $0.1 \times 10^{-3}$  SI程度で弱い。顕微鏡下では、碎屑粒子を10~20%程度含むシルト岩で層状構造が認められる。火山ガラス片は、絹雲母で交代されている。基質には、微粒の絹雲母がネットワーク状に発達している。

#### 4.6 黒色頁岩

伊藤川地区の黒色頁岩は、暗灰色の細粒岩石で、その一部は風化の影響により茶色がかった灰色を呈す。磁性は $0.1 \times 10^{-3}$  SI程度と弱い。鏡下では、粒径0.03~0.08 mmの碎屑粒子を含むシルト-粘土からなり、葉理、綫化、荷重痕などの堆積構造が認められる。碎屑粒子は一般に角張っており、デイサイト質火山岩片、鉱物片(石英、長石、黒雲母の結晶)が認められる。基

質には全体に絹雲母が生成し、石英脈や金茶色の鉄サポーナイト細脈が見られる。

### 5. 全岩主要・微量元素組成

日高川層群の竜神層及び美山層中に胚胎するマンガン鉱床及びアンバーの産出地から採取した鉱石・岩石試料(45試料)はActivation Laboratories Ltd., Canadaによって誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて分析された。それらの結果を第2表に示した。以下ではこれら玄武岩、アンバー、マンガン鉱石、チャート、頁岩の地球化学的特徴について述べる。

#### 5.1 玄武岩

伊藤川地区に産するアンバーを伴う玄武岩(サンプル番号:I-A2, I-A8, I-B2, I-B4, I-B6)は35.2~40.4 wt.%  $\text{SiO}_2$ でシリカに乏しく(第8図a), 灼熱減量(L.O.I.: Loss On Ignission)が12.1~16.3 wt.%と著しく高い値を示す(第2表)。I-B4及びI-B6はMnO含有量が9.57及び1.24 wt.%と一般的な玄武岩組成に比べMnO成分が極めて高く、鏡下で脈状や樹枝状を呈すFe-Mn鉱物による鉱染が認められる(第7図b)。このことから一部の玄武岩試料は二次的なアンバー成分の混合が生じたことが示唆される(第8図c, 第2表)。三十井川地区に産する玄武岩は $\text{SiO}_2$ が49.3及び52.0 wt.%で一般的な玄武岩組成である(第8図a, 第2表)。白ヶ岡山地区に産する玄武岩は $\text{SiO}_2$ が42.8 wt.%とやや低く、19.4 wt.%の高いCaO含有量を示す。小森谷地区の玄武岩は1.96 wt.%の高い $\text{TiO}_2$ 含有量で特徴づけられる。

龍神地区のマンガン鉱石を伴う玄武岩は $\text{SiO}_2$ が45.2~64.7 wt.%と広い組成範囲を示し、1.34~1.84 wt.%の比較的高い $\text{TiO}_2$ 含有量を持つ(第8図b)。最も $\text{SiO}_2$ の少ないU-A1はCaOを19.4 wt.%含む。R-A4はMnOを8.8 wt.%含有しており、マンガン鉱石成分の混合が示唆される(第2表)。

始源マントル(primitive mantle: Sun and McDonough, 1989)で規格化したスパイダー図を第9図aに示した。全ての玄武岩はインコンパティブル元素

←  
第7図 代表的試料の顕微鏡写真。(a)伊藤川地区の変質かんらん石玄武岩中の緑泥石化したかんらん石斑晶(ol)及び石英中のクロマイト(Cr)及び斜長石(pl)。I-A8, 下方ポーラー。(b)変質かんらん石玄武岩に見られるマンガン脈。I-B4, 下方ポーラー。(c)アンバーから赤色頁岩の岩相変化。I-A3, 下方ポーラー。(d)火山性碎屑物(c)や生物遺骸(fs)を含むアンバー。I-A12, 直交ポーラー。(e)カリオピライト(car)を主体とするマンガン鉱石を被覆するアンバー様堆積物とその拡大写真(f)。R-A4, 下方ポーラー。(g)凝灰岩中のマンガン鉱石。Mn: manganese oxide, cal: calcite。R-B2, 直交ポーラー。(h)玄武岩中の方解石-ドロマイト-重晶石脈。R-A1, 直交ポーラー。

Fig. 7 Photomicrographs of representative rock and ore samples. (a) Chloritized olivine (ol), chromite (Cr) and plagioclase (pl) in altered olivine basalt. Plane-polarized light (I-A8). (b) Veinlet of manganese oxide (Mn) in altered olivine basalt (I-B4). Plane-polarized light. (c) Gradational change from amber to red shale (low-grade amber). Plane-polarized light (I-A3). (d) Amber containing fragmental volcanic materials (c) and fossils (fs). Reflected light (I-A12). (e) Manganese ore with caryopilit (car) and overlying amber-like sediment. Plane-polarized light (R-A4). (f) Enlarged from (e). Plane-polarized light. (g) Manganese oxide (Mn) with altered tuffaceous rock (R-B2). cal: calcite. Crossed polars. (h) Calcite-dolomite-barite vein in basalt (R-A1). Crossed polars.

第2表 和歌山県伊藤川, 三十井川, 白ヶ岡山, 小森谷, 竜神各地区から採取した岩石・鉱石試料の全岩化学組成.

Table 2 Major and trace element compositions of ore and rock samples from Itogo, Misoigawa, Usugaokayama, Komoridani and Ryujin areas.

type	umber										Mn ore				
	Itogo										Ryujin				
locality	I-A3	I-A5	I-A6	I-A7	I-A9	I-A10	I-A11	I-A12	I-B3	I-B5	R-A1	R-A3	R-A5	R-B2	R-B3
sample	I-A3	I-A5	I-A6	I-A7	I-A9	I-A10	I-A11	I-A12	I-B3	I-B5	R-A1	R-A3	R-A5	R-B2	R-B3
<i>Major element compositions (wt.%)</i>															
SiO <sub>2</sub>	54.16	22.8	24.3	26.3	20.4	42.0	35.0	18.2	42.39	17.8	19.4	31.2	36.5	34.2	29.1
TiO <sub>2</sub>	0.40	0.20	0.20	0.15	0.21	0.36	0.34	0.17	0.47	0.16	0.09	0.03	0.03	0.02	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.29	4.37	4.02	3.03	4.13	8.08	7.33	3.92	9.98	3.16	1.86	2.06	1.23	1.07	4.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	25.74	49.39	46.16	37.30	49.84	26.14	30.95	51.56	25.68	32.85	1.30	4.06	7.43	0.04	15.98
MnO	0.35	8.96	9.73	7.41	10.49	4.09	11.31	7.63	3.30	14.62	60.49	53.59	49.57	55.59	33.54
MgO	1.97	1.71	1.52	2.1	1.43	2.35	1.87	1.45	2.65	2.74	0.52	0.27	0.45	0.29	1.58
CaO	1.51	1.79	1.76	8.65	1.14	4.22	1.05	3.32	2.7	9.33	4.43	1.29	0.42	1.23	0.9
Na <sub>2</sub> O	0.49	0.09	0.1	0.07	0.1	0.49	0.57	0.05	0.81	0.13	0.1	0.11	0.1	0.1	0.14
K <sub>2</sub> O	2.4	0.27	0.32	0.34	0.25	2.34	1.89	0.12	3.06	0.28	0.02	0.12	0.02	0.02	0.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.92	1.08	1.31	1.19	0.77	0.77	0.54	2.73	0.51	3.63	0.06	0.62	0.07	0.19	0.06
L.O.I.	4.46	9.29	9.81	12.14	10.56	8.66	9.45	10.04	7.52	14.60	11.73	6.93	4.37	7.71	14.70
Total	100.7	100.0	99.2	98.6	99.3	99.5	100.3	99.2	99.1	99.3	100.0	100.3	100.2	100.5	100.6
Fe+Mn	18.3	41.5	39.8	31.8	43.0	21.4	30.4	42.0	20.5	34.3	47.8	44.3	43.6	43.1	37.2
Mn/Fe	0.02	0.20	0.23	0.22	0.23	0.17	0.40	0.16	0.14	0.49	51.52	14.62	7.39	1539	2.32
<i>Trace element compositions (ppm)</i>															
Be	3	3	3	2	4	4	4	4	5	4		2		1	1
Sc	14	9	8	8	9	12	12	9	16	7	3	2	1	1	3
V	894	452	828	462	881	565	574	921	310	861	51	96	8	63	91
Cr	50					30	20		40						
Co	34	63	53	43	74	42	55	74	48	65	39	32	57	60	76
Ni	140	410	350	330	430	180	230	450	210	360	160	110	80	130	120
Cu	510	270	110	60	20	30	60	10	150	30	40	30	20	90	
Zn	140	440	360	250	540	290	430	530	300	520	90	150	80	140	110
Ga	13	17	21	16	21	19	26	19	18	24	38	39	36	35	29
Ge	3	4	3	3	3	3	2	3	3	3	4	9	5	9	8
As	8	23	43	45	30	16	15	86	31	131	73	158	49	146	128
Rb	108	8	15	12	8	109	86	5	138	12		4			19
Sr	111	261	311	558	207	220	242	211	212	363	228	93	224	69	87
Y	171	219	216	177	215	150	148	275	139	281	6	27		8	7
Zr	193	154	159	118	160	150	159	148	162	119	25	8	6		29
Nb	8	6	6	4	6	8	8	5	10	5	2				2
Mo		5	3	4	3		2	3		4			81		19
Ag															
In		0.3	0.3	0.2	0.3			0.3		0.2					
Sn	3	2	2	2	2	2	2	2	3	1					
Sb		2.8	10.9	7.2	6.1	7.6	2	2.4		3.4					2.5
Cs	9.5	0.7	0.8	1	0.8	8.1	6.1	0.5	11	1		0.8		0.7	3.6
Ba	319	129	120	209	131	312	390	99	368	264	6071	980	4012	700	833
La	199	320	345	251	278	195	204	366	167	329	10.9	20.2	4.4	12.5	16.7
Ce	84.2	51.9	48.7	32.9	49.4	89.9	86.3	45.2	90.3	40.6	23.9	11.3	4.4	16	23.2
Pr	54	83.1	81.8	63.3	71.1	54.3	56.1	88.5	46	77.9	2.65	3.69	1.05	2.38	3.91
Nd	210	321	313	245	271	210	215	351	177	308	9.9	14.7	3.9	8.9	14.3
Sm	42.6	63.2	58.5	47.3	51.9	42.6	42.8	67.9	36.3	60.5	2.1	3.1	0.8	1.6	2.7
Eu	10.8	16.1	15	12.3	13.1	11.1	10.9	17.7	9.18	16.8	0.67	0.81	0.3	0.4	0.63
Gd	42.7	61.4	58.4	48	50.7	41.7	41.9	72	38.2	67.9	1.9	3.7	0.8	1.6	2.3
Tb	6.9	10.2	9.4	7.8	8.6	7	6.8	11.7	5.8	10.9	0.3	0.6	0.1	0.3	0.4
Dy	37.4	56	53.4	43.2	49.5	38.7	37.6	64.7	31.3	61.9	1.9	3.8	0.8	1.7	2.2
Ho	6.7	9.7	9.6	8	9.4	6.8	6.9	12	5.6	11.2	0.4	0.8	0.1	0.3	0.4
Er	18.6	28	27.9	23	27.2	18.7	19	33.7	15.4	31.1	1.1	2.3	0.4	1.1	1.2
Tm	2.64	3.84	3.9	3.17	3.88	2.51	2.61	4.7	2.19	4.15	0.16	0.33	0.06	0.17	0.19
Yb	15.7	22.5	23.3	18.9	23.4	15.1	15.8	27.1	13.4	23.8	1	2.1	0.4	1.1	1.2
Lu	2.21	3.08	3.21	2.6	3.22	2.05	2.15	3.71	1.83	3.23	0.16	0.31	0.06	0.16	0.18
Hf	2.9	2.4	2.5	1.9	2.5	3	3	2.4	3.4	2.1	0.8	0.6	0.2		0.7
Ta	0.3					0.4	0.3		0.6		0.2				0.1
W	47	12	9	8	8	4	4	9	36	6	2	4	2	3	2
Tl	1.6	0.1	0.2	0.2	0.2	1.5	1.5		2.2	0.3					0.3
Pb	28	73	93	112	130	85	107	117	120	112		14	9	16	15
Bi	0.4	0.8	2.8	1.4	0.9	1	0.9	1.2	1.8	0.7					
Th	7.6	2.9	3	2.1	3.3	8.3	7.4	2.8	10.1	2.4	2.9	0.7	0.8	0.5	2.1
U	1.3	2.8	3.3	2.7	4.3	1.9	2.7	4.3	2.5	2.4	1.2	2.2	0.5	4.3	1.8
ΣREE	904.5	1269.0	1267.1	983.5	1125.4	885.5	895.9	1440.9	778.5	1328.0	63.0	94.7	17.6	56.2	76.5

blank cell.: not detection, †: total Fe as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

第2表 つづき.

Table 2 Continued.

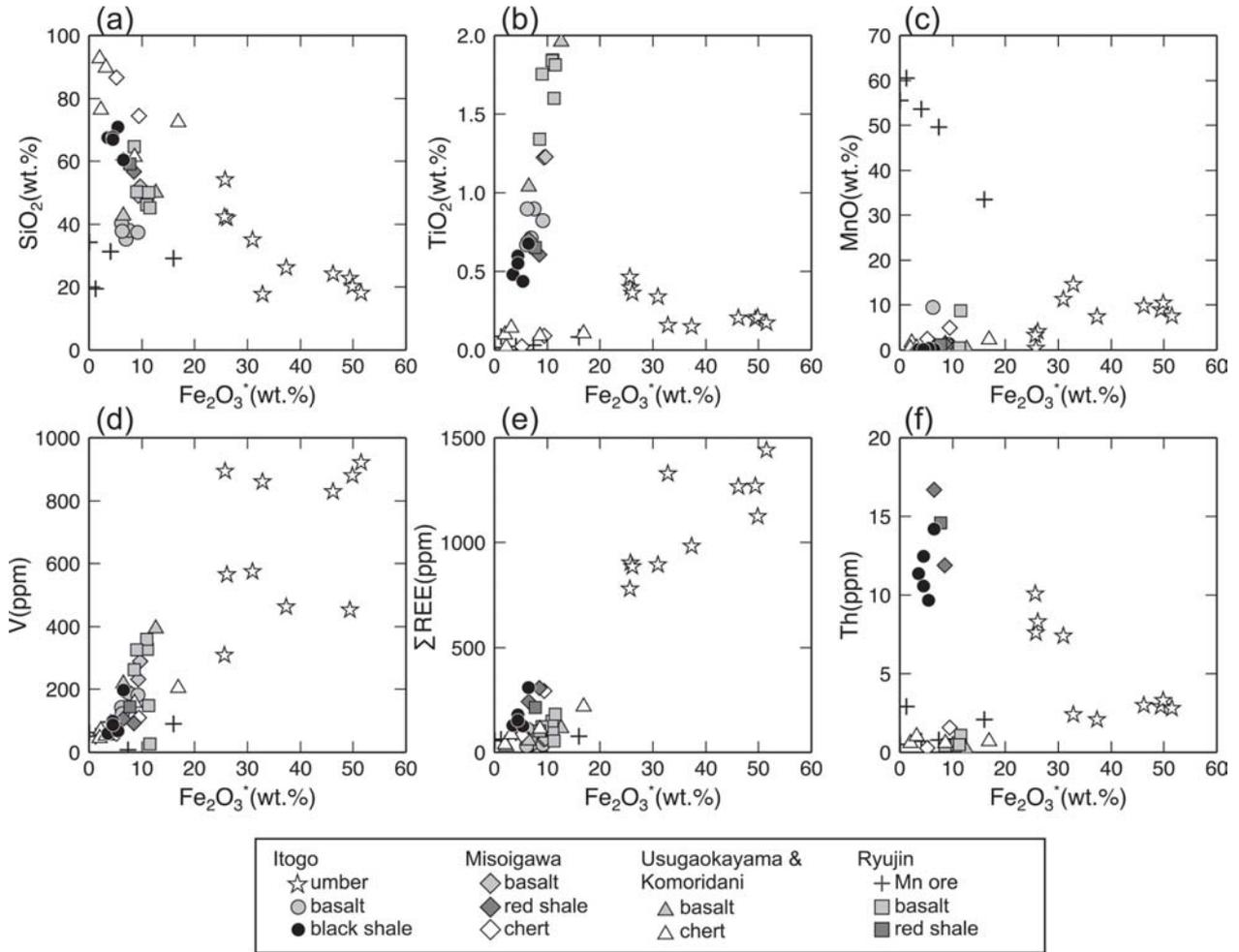
type	basaltic rocks													
	Itogo					Misoigawa		Usugaoka	Komori-dani	Ryujin				
locality	I-A2	I-A8	I-B2	I-B4	I-B6	M-A1	M-A5	U-A1	K-A1	R-A2-2	R-A4	R-A6	R-A7	R-B4
sample	I-A2	I-A8	I-B2	I-B4	I-B6	M-A1	M-A5	U-A1	K-A1	R-A2-2	R-A4	R-A6	R-A7	R-B4
<i>Major element compositions (wt.%)</i>														
SiO <sub>2</sub>	35.2	38.0	40.36	37.74	37.48	49.19	52.03	42.78	50.03	46.1	45.24	50.42	50.04	64.68
TiO <sub>2</sub>	0.71	0.90	0.67	0.90	0.83	1.23	1.23	1.04	1.96	1.84	1.81	1.76	1.60	1.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.23	15.14	16.56	15.24	13.53	19.42	15.02	7.76	13	16.5	15.99	16.09	15	12.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	6.98	7.58	6.09	6.27	9.19	9.34	9.69	6.51	12.62	10.96	11.56	9.09	11.29	8.63
MnO	0.81	0.93	0.23	9.57	1.24	0.21	0.82	0.82	0.20	0.41	8.83	0.25	0.50	0.20
MgO	4.28	5.4	6.77	1.89	3.89	3.44	6.56	4.35	6.56	6.98	1.31	4.93	7.15	2.59
CaO	15.74	11.94	8.26	8.93	13.98	8.23	9	19.43	6.52	3.64	2.65	6.17	1.31	2.47
Na <sub>2</sub> O	3.36	3.77	5.22	4	3.96	3.86	3.36	2.93	4.28	4.88	4.05	3.62	0.27	4.48
K <sub>2</sub> O	0.95	0.89	1	1.61	0.56	1.23	0.24	0.19	0.75	1.26	2.78	1.43	4.69	0.57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.08	0.06	0.24	0.07	0.13	0.11	0.1	0.2	0.35	0.49	0.26	0.08	0.24
L.O.I.	16.28	14.05	14.12	12.18	14.33	3.38	2.52	6.52	3.46	5.70	5.82	5.78	8.29	2.73
Total	98.6	98.7	99.3	98.6	99.1	99.7	100.6	92.4	99.6	98.6	100.5	99.8	100.2	100.5
Fe+Mn	5.5	6.0	4.4	11.8	7.4	6.7	7.4	5.2	9.0	8.0	14.9	6.5	8.3	6.2
Mn/Fe	0.13	0.14	0.04	1.69	0.15	0.02	0.09	0.14	0.02	0.04	0.85	0.03	0.05	0.03
<i>Trace element compositions (ppm)</i>														
Be		1		2	1	1	1		1	2		1	1	1
Sc	28	29	25	26	27	41	41	24	40	37	35	35	34	27
V	194	190	143	124	184	234	291	218	394	359	27	327	149	263
Cr	290	530	250	540	870	360	180	120	100	260	240	270	230	200
Co	44	61	37	55	53	40	51	31	52	43	70	48	41	41
Ni	80	200	80	170	340	90	70	20	70	110	80	130	120	70
Cu	70	50	60	190	100	30	100	70	60	70	20	50	60	20
Zn	60	70	30	500	80	100	90	50	100	100	110	120	110	90
Ga	14	15	13	17	14	17	18	9	18	21	29	16	16	11
Ge	1	2		1	1	2	2	5	1	2	1	2	3	1
As				14		9		7			49			
Rb	37	25	20	28	17	21	7	4	18	29	87	29	126	12
Sr	441	403	419	271	450	220	126	207	204	312	266	247	30	209
Y	16	18	13	27	16	24	26	20	45	53	53	40	14	34
Zr	33	39	39	20	33	69	64	56	112	120	130	112	108	88
Nb								1	2	7	7	6	6	4
Mo								5			4			
Ag														
In														
Sn								2	1	1	2	1		1
Sb		0.6												
Cs	1.7	1.3	59.3	1.3	1	1.6			2.1	2.6	10.7	2.8	10.7	0.7
Ba	340	974	1246	932	539	236	129	110	82	410	1028	222	234	128
La	1.3	1.1	1.1	24	0.9	4	2.9	2.2	3.9	10.6	24.7	8	3.5	7.7
Ce	4.2	4.2	3.7	8.9	3.4	6.3	7.1	6.8	13.4	20.6	32.4	23	13.5	16.5
Pr	0.81	0.97	0.68	5.01	0.78	1.45	1.53	1.22	2.52	4.26	6.12	3.38	1.48	2.9
Nd	4.7	6	4	20.6	4.9	7.5	8.1	6.7	14.6	19.9	25.8	16	6.7	13.5
Sm	1.6	2.1	1.4	5	1.7	2.5	2.7	2.2	4.8	5.9	6.3	4.7	2.2	4.1
Eu	0.72	0.92	0.64	1.74	0.77	1.02	1.16	0.94	1.75	2.23	2.14	1.75	0.85	1.5
Gd	2.3	2.8	1.9	5.7	2.3	3.2	3.7	3.2	6.5	7.7	7.4	6.1	3	5.1
Tb	0.5	0.6	0.4	1	0.5	0.7	0.8	0.6	1.3	1.4	1.4	1.2	0.6	1
Dy	3.2	3.7	2.3	6.4	3.2	4.5	5	4	8.3	9.3	9	7.7	3.5	6.2
Ho	0.7	0.7	0.5	1.2	0.7	0.9	1	0.8	1.7	1.9	1.8	1.6	0.7	1.3
Er	2	2.2	1.4	3.3	2	2.7	3.1	2.5	4.9	5.6	5.4	4.7	1.9	3.8
Tm	0.29	0.32	0.21	0.47	0.29	0.4	0.47	0.38	0.72	0.83	0.77	0.71	0.31	0.56
Yb	1.9	2.1	1.4	2.8	1.9	2.6	3	2.5	4.7	5.3	4.7	4.5	2	3.6
Lu	0.28	0.3	0.21	0.38	0.29	0.39	0.44	0.37	0.71	0.79	0.7	0.67	0.29	0.53
Hf	1.1	1.3	1	1.3	1.2	1.9	2	1.7	3.3	3.3	3.4	3.1	2.7	2.3
Ta									0.1	0.5	0.6	0.4	0.4	0.3
W	79	97	38	181	63	101	123	109	159	64	2	88	29	290
Tl	0.2	0.3	0.3	0.6	0.2	0.2			0.2	0.2	1.2	0.2	0.9	
Pb		13		84	27			6			25			
Bi				0.6										
Th									0.1	0.5	1.1	0.5	0.5	0.4
U		0.1		1		0.2			0.1	0.3	0.8	0.1	0.2	0.1
ΣREE	40.5	46.0	32.8	113.5	39.6	62.2	67.0	54.4	114.8	149.3	181.6	124.0	54.5	102.3

blank cell.: not detection, †: total Fe as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

第2表 つづき.  
Table 2 Continued.

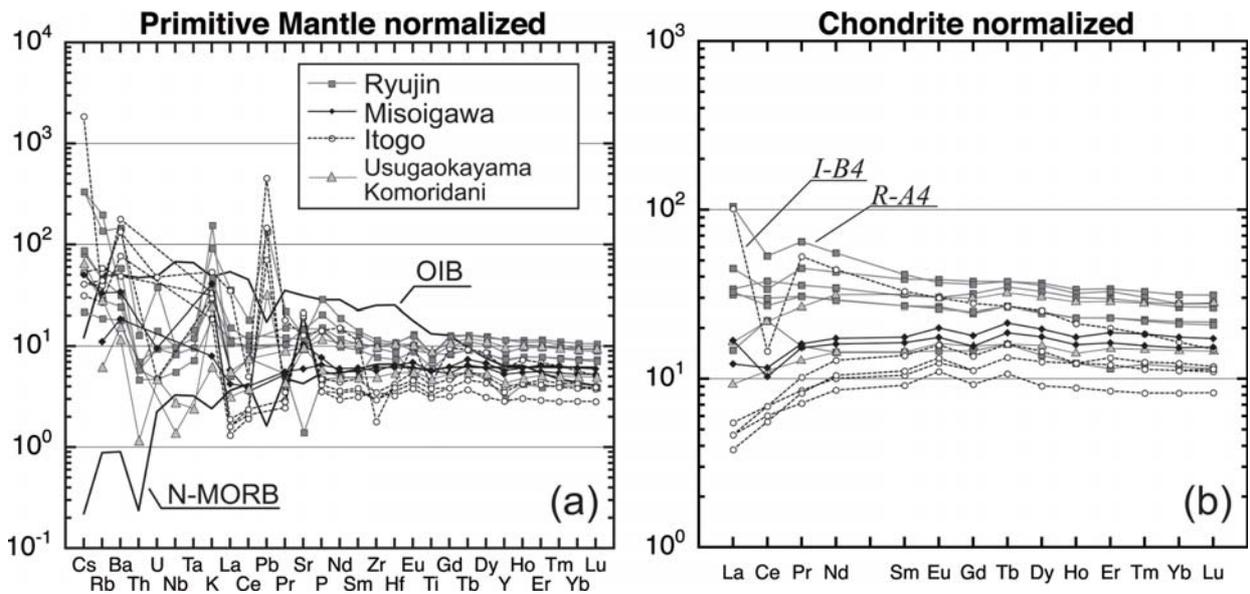
type	chert							red shale			black shale				
	Misoigawa		Usugaokayama			Komoridani		Misoigawa		Ryujin	Itogo				
locality	M-A3	M-A4	U-A2-1	U-A2-2	U-A3	K-A2-1	K-A2-2	M-A2	M-A6	R-B1	I-A1	I-A4	I-A13	I-B1	I-B7
sample	M-A3	M-A4	U-A2-1	U-A2-2	U-A3	K-A2-1	K-A2-2	M-A2	M-A6	R-B1	I-A1	I-A4	I-A13	I-B1	I-B7
<i>Major element compositions (wt.%)</i>															
SiO <sub>2</sub>	74.46	86.64	61.42	72.49	89.77	76.38	92.76	56.83	60.5	59.17	67.52	60.38	70.79	67.64	66.94
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.02	0.09	0.11	0.14	0.02	0.10	0.61	0.71	0.65	0.48	0.68	0.44	0.60	0.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.52	0.53	2.18	2.11	2.39	0.89	1.98	14.33	16.92	16.91	14.44	16.25	12.13	14.66	14.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	9.41	5.16	8.64	16.89	3.22	2.23	1.98	8.55	6.53	7.75	3.53	6.52	5.41	4.5	4.53
MnO	5.06	2.48	1.32	2.27	0.48	1.57	0.32	1.38	0.29	1.13	0.09	0.13	0.40	0.03	0.08
MgO	0.86	0.34	1.91	0.99	1.04	0.64	0.72	2.65	2.53	2.07	1.09	2.64	1.37	1.16	1.57
CaO	2.44	1	12.31	0.23	0.44	9.7	0.27	1.24	0.57	0.23	1.26	0.86	0.31	0.79	0.64
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.02	0.08	0.02	0.72	0.09	0.47	0.79	1.29	0.95	2.87	2.73	2.49	3.24	1.67
K <sub>2</sub> O	0.19	0.07	0.69	0.26	0.17		0.12	4.77	5.47	4.67	3.18	3.12	2.34	2.65	3.74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4	0.09	0.09	0.16	0.09	0.06	0.06	0.49	0.15	0.04	0.11	0.26	0.09	0.27	0.09
L.O.I.	5.97	2.62	12.00	3.97	1.89	8.74	1.61	6.88	5.45	6.68	4.15	6.89	4.91	5.05	5.90
Total	100.5	99.0	100.7	99.5	100.4	100.3	100.4	98.5	100.4	100.2	98.7	100.5	100.7	100.6	100.4
Fe+Mn	10.5	5.5	7.1	13.6	2.6	2.8	1.6	7.0	4.8	6.3	2.5	4.7	4.1	3.2	3.2
Mn/Fe	0.60	0.53	0.17	0.15	0.17	0.78	0.18	0.18	0.05	0.16	0.03	0.02	0.08	0.01	0.02
<i>Trace element compositions (ppm)</i>															
Be	1		1	2				3	3	3	2	2	1	2	2
Sc	4		3	3	4	1	4	19	16	15	10	16	9	13	12
V	112	60	158	204	53	70	45	93	107	145	62	198	69	100	89
Cr								50	50	50	30	50	30	40	30
Co	23	4	15	33	68	37	81	20	24	29	45	49	24	17	14
Ni	60	30	70	140		20	20	90	70	70	30	90	30	30	30
Cu	190	100	50	150	70	360	80	20	20	20	20	150	20	30	60
Zn	100	40	90	150	40	50	30	140	130	150	90	130	90	80	70
Ga	9	3	6	10	4	3	3	20	23	23	16	19	14	18	19
Ge	3	1	1	1				2	2	2	1	2	2	1	2
As	43	49	72	65	5	11		18	21	28	49	23	9	19	17
Rb	7		18	9	3			183	227	178	103	130	79	104	159
Sr	95	32	91	42	57	35	59	82	69	40	192	118	84	158	111
Y	59	16	22	42	15	5	8	68	37	24	18	44	19	29	22
Zr	39	14	35	43	26	7	20	125	152	150	168	164	120	141	138
Nb	2		1	2	2			10	12	12	9	11	7	9	9
Mo			3	2						3	27	7			
Ag															0.6
In															
Sn		1						3	4	4	2	3	2	4	3
Sb	3.5		1.9		0.5				0.5						
Cs	1.2	0.6	2.4	1.7	0.6	2.4	0.8	18.1	17.3	20.1	6	5.5	3.4	7.3	10.6
Ba	1785	163	150	220	162	17	1265	896	537	355	739	376	756	435	421
La	65.6	18.4	21.3	43.5	14.8	6.1	6.2	53.1	41	37.6	24.5	64.7	21.1	27.5	28
Ce	24	6.1	15.7	24.3	16	2.9	8.2	64.6	86.5	85.4	48.3	79.1	44.6	60.2	56.9
Pr	17.2	5.14	5.95	12.5	4.35	1.64	1.69	14.2	9.99	9.05	5.39	16.5	5.37	7.6	6.29
Nd	66.8	20.1	23.5	49.4	17.2	6.3	6.8	53.5	35.6	31	17.6	58.3	19.3	28.6	20.9
Sm	13.5	4.1	4.9	9.9	3.9	1.3	1.6	11.5	6.9	6	3.3	11.1	4.1	6.2	4
Eu	3.68	1.15	1.3	2.49	1.03	0.44	0.48	2.95	1.6	1.23	0.82	2.38	0.93	1.28	0.84
Gd	13.6	4.1	4.8	9.9	4.1	1.4	1.6	11	6.4	5.3	2.7	9.7	3.8	6	3.6
Tb	2.3	0.7	0.8	1.7	0.6	0.2	0.3	1.9	1.1	0.9	0.5	1.6	0.7	1	0.6
Dy	12.7	3.9	4.5	9.5	3.5	1.3	1.5	10.9	6.6	5	3.4	9.1	3.7	5.8	4
Ho	2.4	0.7	0.8	1.8	0.7	0.2	0.3	2.1	1.3	1	0.7	1.8	0.7	1.1	0.8
Er	6.6	2	2.4	5.1	1.8	0.6	0.8	6.1	3.9	2.8	2.2	5.1	2.1	3	2.5
Tm	0.92	0.28	0.33	0.72	0.26	0.09	0.12	0.9	0.6	0.44	0.36	0.78	0.33	0.44	0.4
Yb	5.5	1.7	2	4.3	1.6	0.5	0.8	5.6	3.9	2.9	2.4	5	2.2	2.9	2.7
Lu	0.76	0.23	0.29	0.58	0.22	0.08	0.12	0.84	0.58	0.43	0.35	0.73	0.33	0.44	0.41
Hf	0.8	0.2	0.6	0.7	0.6			0.4	3.4	4.3	4.1	4.7	4.5	3.5	3.9
Ta					0.1			0.1	0.8	1.2	0.8	1	0.8	0.9	0.9
W	3	1		2	658	416	872	18	20	21	293	89	164	73	32
Tl	0.2		0.4	0.3	0.1			0.1	3.4	2.2	1.9	1.1	1.6	0.9	1.3
Pb	32	23	25	37	10			6	50	28	34	29	53	20	21
Bi	0.8			0.5				2.7	2.4	1.5					
Th	1.6	0.3	0.6	0.7	1			0.6	11.9	16.7	14.6	11.4	14.2	9.7	10.6
U	1.2	0.4	0.2	0.3	0.4			1.1	1.8	2.2	2	3.5	4.4	1.9	2.2
ΣREE	294.6	84.6	110.6	217.7	85.1	28.1	38.5	307.2	243.0	213.1	130.5	309.9	128.3	181.1	153.9

blank cell.: not detection, †: total Fe as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



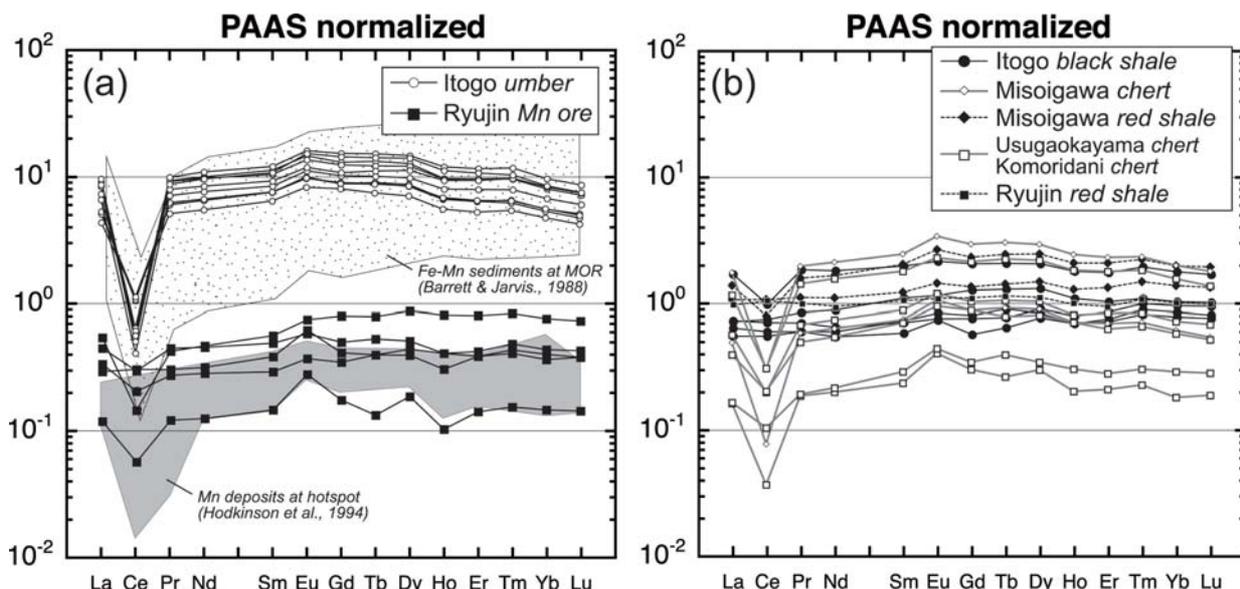
第8図 岩石・鉱石試料の  $Fe_2O_3^*$  (全  $Fe_2O_3$ ) 含有量に対する代表的な元素の相関図。

Fig. 8 Representative elements versus  $Fe_2O_3^*$  diagrams of the umber, Mn ore, greenstone, chert and shale samples.



第9図 (a) 玄武岩の始源マントル規格化スパイダー図。(b) 玄武岩のコンドライト規格化 REE パターン。

Fig. 9 (a) Primitive mantle-normalized spider diagrams of the basaltic rocks. (b) Chondrite-normalized REE patterns of the basaltic rocks.



第10図 (a)アンバー及びマンガン鉱石のPAAS規格化REEパターン。ハッチはそれぞれ現世海底熱水性鉄マンガン堆積物(Barrett and Jarvis, 1988)及びマンガン堆積物(Hodkinson *et al.*, 1994)。MOR = mid-oceanic ridge. (b)頁岩及びチャートのPAAS規格化REEパターン。

Fig. 10 (a) PAAS-normalized REE patterns of the umber and Mn ore samples. The hatched areas indicate compositional range of modern oceanic ferromanganese sediments (Barrett and Jarvis, 1988) and modern oceanic manganese sediments (Hodkinson *et al.*, 1994), respectively. (b) PAAS-normalized REE patterns of the chert and shale samples.

に著しく富んでおり、KやPb, Srの正異常が顕著である。Zr及びHfなどHFS元素(High Field Strength element)の枯渇は認められない。Sun and McDonough (1989)による代表的な中央海嶺玄武岩(N-MORB)組成と比較して、これらの玄武岩のコンパティブル元素パターンは類似しているが、インコンパティブル元素に著しく富んでいる。一方で代表的な海洋島玄武岩組成(OIB: Sun and McDonough, 1989)に比べるとLREEやHFS元素に乏しい特徴を持つ(第9図a)。竜神地区の玄武岩は他地区の玄武岩に比べてコンパティブル元素に濃集した組成を持つ(第9図a)。

C1コンドライト(Sun and McDonough, 1989)で規格化したREEパターンでは伊藤川地区玄武岩、白ヶ岡山地区玄武岩及び小森谷地区玄武岩は $(La_N/Yb_N)_{C1}$ 比(C1コンドライト値で規格化したLa/Yb比)が0.4~0.6程度のLREEに枯渇した組成を示し、三十井川地区玄武岩はフラットなREEパターンを示す(第9図b)。一方、竜神地区玄武岩は $(La_N/Yb_N)_{C1}$ 比が1.2~1.5でLREEに富んでおり、REE組成の変動が比較的大きい。1 wt.%以上のMnOを含有しアンバー成分の混合が示唆されるI-B4やR-A4玄武岩試料はよりLREEに富み、明瞭なCe異常が見られる。これらアンバー成分の混合が示唆される試料を除くと、竜神地区の玄武岩は $(La_N/Yb_N)_{C1}$ 比が1.2程度の比較的フラットなREEパターンを示している。

## 5.2 アンバー

アンバーは $Fe_2O_3^*$ (全 $Fe_2O_3$ )及びMnOをそれぞれ32.9~51.6 wt.%及び7.4~14.6 wt.%含有し(第8図c)、Fe+Mnが31.8~43.0%である(第2表)。その他、 $SiO_2$ を約20 wt.%,  $Al_2O_3$ を約4 wt.%含有する。CaOはおおむね数wt.%であるが、方解石を多く含むアンバー(I-A7及びI-B5)では9 wt.%程度含まれる。

$SiO_2$ や $Al_2O_3$ が増加するとFe+Mnは減少する。I-A03, I-A10, I-B3は $SiO_2$ を42.0~54.2 wt.%,  $Al_2O_3$ を8.1~10.0 wt.%含有し、MnO含有量は0.35~4.1 wt.%に減少する(第2表)。これらの試料はFe+Mnが18~21%の低品位アンバーである。

アンバーは遷移金属などに富んでおり、Vを800 ppm程度含有する。またPb(約100 ppm)やZn(約400 ppm)にも富む(第8図d)。更にアンバーは他の岩相に比べ特徴的にREEに富んでおり、総希土類元素含有量( $\Sigma$ REE: 希土類元素とイットリウムとの和)が779~1328 ppmに達する(第8図e)。

第10図aにはPAAS(post-Archaean Average Shale: Taylor and McLennan, 1985)で規格化したREEパターンを示した。PAASは地殻上部物質を代表する平均化学組成を持つとされており(Taylor and McLennan, 1985)、大陸上部地殻や陸源性堆積物との組成比較の指標となる。Ceを除くREEは、PAASに対して7~9倍の濃度を持ち、そのREEパターンは $(La_N/Yb_N)_{PAAS}$ 比(PAASで規格化したLa/Yb比)が約1.0の

フラットなパターンを持つ(第10図a).  $Ce^*$ 値( $=2Ce_N/(La_N+Pr_N)_{PAAS}$ )は平均0.07で, 明瞭なCe負異常を示す.

### 5.3 マンガン鉱石

R-B3を除くマンガン鉱石はMnO及びSiO<sub>2</sub>を主成分とし, その組成はそれぞれ49.6~60.5 wt.%及び19.4~36.5 wt.%である(第8図a, c). また, 数wt.%程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びCaOを含有する(第2表). R-B3はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を4.1 wt.%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を16.0 wt.%含有し, 他のマンガン鉱石よりも鉄とアルミに富むアンバー様鉱石組成を有する. R-B3の鉱物組み合わせは赤鉄鉱と雲母鉱物に富んでおり, 他のマンガン鉱物との違いを示している.

微量元素組成ではBa濃度が700~6,071 ppmとPAASの1.1~9.3倍の含有量であるが, そのほかの元素はいずれもPAASの0.5倍以下であり概して微量元素に乏しい.  $\Sigma REE$ は17.6~96.7 ppmでREEに乏しい(第8図e). REEパターンはPAASの0.1~0.7倍程度である.  $(La_N/Yb_N)_{PAAS}$ 比は0.7~1.0でLREEにやや枯渇したパターンを持つ(第10図a).  $Ce^*$ 値は0.3~1.0でR-A1を除く4つの試料ではCeの負異常が明瞭である. 全ての試料でEuの正異常が認められる.

### 5.4 赤色チャート

三十井川・白ヶ岡山・小森谷各地区に産する赤色チャートのSiO<sub>2</sub>組成は72.5~92.8 wt.%と高く, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びMnOをそれぞれ2~16 wt.%及び0.3~5 wt.%程度含有する(第8図a, c). PAASで規格化したREE組成はPAASに比べ0.1~3倍の幅広い組成範囲を持つ. それぞれのチャートのREEパターンはCeの負異常が顕著で $(La_N/Yb_N)_{PAAS}$ 比が0.7~0.9の比較的フラットなパターンで特徴づけられる(第10図b). またEuの正異常が顕著に認められる.

PAASに比べてREEに濃集したM-A03(三十井川), U-A2-2(白ヶ岡山)は $\Sigma REE$ がそれぞれ295 ppm及び218 ppmである. これらの試料はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMnOが9.4~16.9 wt.%及び2.3~5.1 wt.%含有しており, ほかのチャートよりFe+Mnが高い“アンバー様堆積物”である.

### 5.5 赤色頁岩

三十井川地区及び竜神地区の赤色頁岩は概してSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富む組成を持つ. 赤色頁岩はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を15 wt.%程度, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びMnOをそれぞれ約7 wt.%及び約1 wt.%含有する(第2表).

赤色頁岩はPAASにほぼ類似したフラットなREEパターンを示し, 1試料(M-A2)に弱いCe負異常が認められる. またEuの正異常も認められる(第10図b). REE含有量に黒色頁岩との有意な差は見られない.

### 5.6 黒色頁岩

伊藤川地区から採取された黒色頁岩は赤色頁岩に比べ高いSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び低いFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びMnOで特徴づけられる. SiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はそれぞれ60.4~70.8 wt.%及び12.1~16.3 wt.%含有する(第2表).

PAASで規格化されたREEパターンは, 1試料(I-A4)にCeの負異常が見られるものの, PAASに極めて類似したフラットなパターンを示す. 一般にCeやEuなどに顕著な異常は認められない(第10図b).

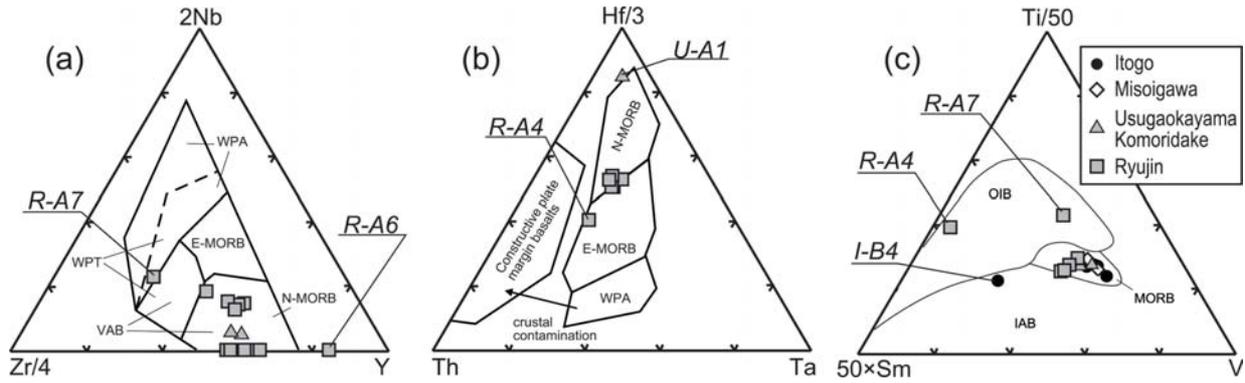
## 6. 玄武岩の起源とアンバー及びマンガン鉱床の成因

### 6.1 玄武岩の起源

四十万層群中の玄武岩の成因に関しては, アルカリ元素の挙動に注目した沈み込み帯に関連する島弧玄武岩起源であるとする説(例えば麻木ほか, 1999)と, HFS元素やREEの挙動に着目して中央海嶺玄武岩(MORB)起源であるとする説(例えば中村ほか, 2000)がある.

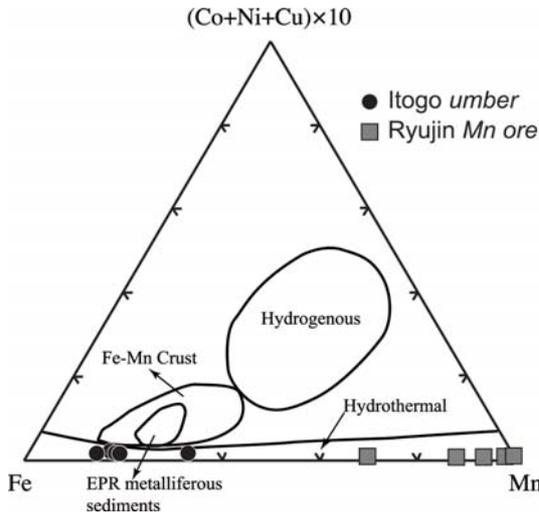
伊藤川・三十井川・竜神の3地区で採取された玄武岩の微量元素組成はK, PbなどのLIL元素(Large-ion lithophile elements)に代表されるインコンパティブル元素に富む特徴が見られる. これら玄武岩は最大16.3 wt.%の含水量と著しく低いSiO<sub>2</sub>含有量(<45 wt.%)を持ち, 斑晶鉱物の多くが変質鉱物へ置換されていることなどから, 強い変質作用を被ったことが示唆される. そこで変成や変質の影響を受けにくいとされるインモバイル元素を利用した分類図を用いて, 玄武岩類の起源の推定を行った. ただし伊藤川及び三十井川地区の玄武岩ではNbやTaが検出限界を下回ったため, これらの元素の含まれた系では議論できなかった.

Nb-Zr-Y分類図(Meschede, 1986)では白ヶ岡山・小森谷地区及び竜神地区の多くの玄武岩類がN-MORBの組成領域へプロットされ, R-A7がVAB+WPT(island-arc alkaline basalt及びwithin-plate tholeiitic basalt)の領域へプロットされた(第11図a). Hf-Th-Ta分類図(Wood et al., 1979)においても同様に白ヶ岡山・小森谷地区玄武岩及び竜神地区の玄武岩類はN-MORB領域へプロットされた(第11図b). Ti-Sm-V分類図(Vermeesch, 2006)ではI-B4, R-A4及びR-A7を除いた, 全ての地区の玄武岩類がMORB領域へプロットされた(第11図c). MORB領域から大きく外れてプロットされるI-B4及びR-A4はMnOを約9 wt.%含有しており, アンバー成分の混合が示唆される試料である. またR-A7はNa<sub>2</sub>Oが0.27 wt.%と低く(第2表), 絹雲母などを多く含有していること(第1表)など他の玄武岩とは異なった特徴を持つ. それらを反映してI-B4, R-A4及びR-A7は初生的な組成情報が失われており他の玄武岩とは異なった組成領域へプロットされたと考えら



第11図 玄武岩の組成分類図. (a) Nb-Zr-Y (Meschede, 1986). (b) Hf-Th-Ta (Wood *et al.*, 1979). (c) Ti-Sm-V (Vermeesch, 2006).

Fig. 11 (a) Nb-Zr-Y (Meschede, 1986), (b) Hf-Th-Ta (Wood *et al.*, 1979) and (c) Ti-Sm-V (Vermeesch, 2006) discrimination diagrams for basaltic rocks. Abbreviations: N-MORB = normal mid-oceanic ridge basalt, E-MORB = enriched mid-oceanic ridge basalt, WPT = within-plate tholeiitic basalt, WPA = within-plate alkaline basalt, VAB = volcanic arc basalt.



第12図 鉄・マンガに富む堆積物の成因分類図 (Bonatti *et al.*, 1972).

Fig. 12 The discrimination diagram of manganese and ferromanganese deposits (Bonatti *et al.*, 1972).

れる。

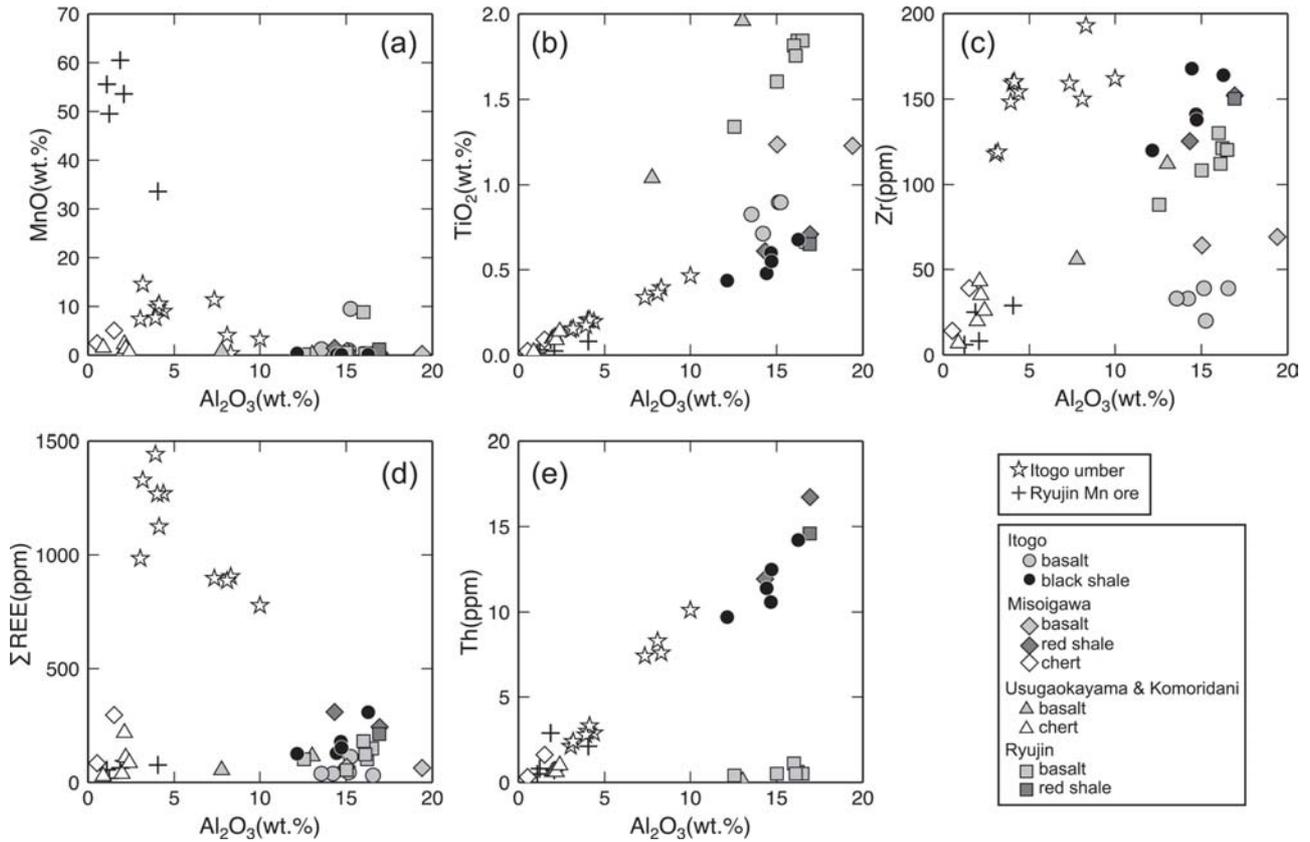
REE組成に着目すると、全ての地区における玄武岩のREE組成はLREEにやや枯渇した組成を持つ(第9図b)。一般に低い部分溶融によって形成されるようなブルーム起源の海洋島玄武岩(OIB)はインコンパティブル元素に富んだ組成を持つ。インコンパティブル元素に富み、LREEに枯渇するような伊藤川地区玄武岩の組成的特徴は、単純な部分溶融プロセスによるマグマ形成では考えにくい。一方スラブからの流体の寄与が指摘されるような島弧玄武岩(IAB)はPbやSrなどLIL元素の正異常に加えてNbやZr, Hfの枯渇が特徴的に見られる(例えばThirlwall *et al.*, 1994)。伊藤川地区玄

武岩にはLIL元素の正異常が見られる一方でZrやHfの枯渇は見られない(第9図a)。LREEにやや枯渇したREE組成を持つことやZrの枯渇が見られないこと、L.O.I.が16 wt.%に達することから、玄武岩に見られるLIL元素の正異常は変質などによって二次的に富化された可能性が高い。ほぼフラットからLREEにやや枯渇するようなREEパターンはMORB組成に類似する。

以上のように、伊藤川・三十井川・白ヶ岡山・小森谷の各地区の玄武岩及び竜神層に産する玄武岩は、 $(La_N/Yb_N)_{CI}$ 比がおよそ0.4~1.2でフラットからややLREEに枯渇したREE組成であることや、Zrなどの枯渇が見られないこと、微量元素を用いた分類図でMORB組成領域へプロットされることから、MORB起源であると結論付けられる。

## 6.2 アンバー及びマンガン鉱石の起源

アンバー及びマンガン鉱床はMORBと頁岩の境界部に挟在しており(第2図及び第6図)、玄武岩の凹凸を埋めるような堆積構造が観察される(柳井, 1983)。これはアンバーやマンガン鉱床が初生的には玄武岩を直接被覆したことを示唆している。第12図に $(Co+Ni+Cu) \times 10$ -Fe-Mn分類図(Bonatti *et al.*, 1972)を示した。この分類図上でアンバー及びマンガン鉱石は熱水性堆積物の領域にプロットされ、熱水活動に伴って形成されたことが示唆される。伊藤川に産するアンバーの希土類元素パターンは顕著なCe負異常と $(La_N/Yb_N)_{PAAS} = 1.0$ で特徴づけられ、現世中央海嶺近傍に堆積する熱水性鉄マンガン堆積物のパターン(Barrett and Jarvis, 1988)と良い一致を示す(第10図a)。一方、マンガン鉱石ではややLREEに枯渇したREEパターンを持ち、Ceの負異常とEuの正異常が見られる(第10図a)。このようなREEパターンは例えばフィジー諸島周



第13図  $Al_2O_3$ 組成に対するMnO,  $TiO_2$ ,  $\Sigma REE$ , Th相関図。

Fig. 13 (a) MnO vs.  $Al_2O_3$  (b)  $TiO_2$  vs.  $Al_2O_3$  (c) Zr vs.  $Al_2O_3$  (d)  $\Sigma REE$  vs.  $Al_2O_3$  (e) Th vs.  $Al_2O_3$  plots for the ore and rock samples.

辺のホットスポット型海洋島玄武岩などに伴われる現世マンガン堆積物に類似する (Hodkinson *et al.*, 1994). Euの正異常は海底熱水に特徴的な化学組成であり, 海水には認められない (例えば, Douville *et al.*, 1999). 竜神地区のマンガン鉱床はMORBに関連して産し, 堆積構造が認められる (第7図e).

現世海底熱水システムの近傍では熱水から供給された鉄やマンガンが, 海水との混合による熱水の酸化還元環境や酸性度の変化によって, 水酸化鉄やマンガン酸化物などの形態で析出, 沈殿している (Feely *et al.*, 1994a, b). 玄武岩に密接に伴う産状や化学組成の類似性から, 伊藤川地区に産するアンバーや竜神地区のマンガン鉱床も同様に中央海嶺玄武岩に関連する熱水活動から生産された鉄水酸化物やマンガン酸化物などの懸濁物質が堆積したものであると考えられる. また, それぞれのアンバーやマンガン鉱石は火山性碎屑物や放散虫化石を含んでおり, 葉理などの堆積構造を残している. これは海底熱水に伴い懸濁物質が堆積する過程で碎屑物や生物遺骸が供給されたのであろう.

藤永・加藤 (2001) 及びKato *et al.*, (2005b) は伊藤川地区から採取したアンバー及び頁岩の主要・微量

元素組成及びOs同位体比組成を検討した. 彼らはアンバーの化学組成が中央海嶺近傍に分布する現世鉄マンガン堆積物に類似することから, アンバーが中央海嶺近傍において堆積したと結論づけており, 本研究で得られた産状観察やアンバー組成及び玄武岩組成も彼らの結論を支持している.

アンバーは $Fe_2O_3$ が25~50 wt.%の広い組成範囲を示し,  $SiO_2$ や $TiO_2$ の増加に伴って $Fe_2O_3$ やMnOが減少する傾向が見られる.  $Al_2O_3$ に対する各元素の挙動をみると $TiO_2$ , Zr,  $\Sigma REE$ 及びThなどの元素でアンバーと赤色頁岩や黒色頁岩の間で直線的なトレンドが認められる (第13図). これは伊藤川に産するアンバーが赤色頁岩と漸移すること (第7図b) と調和的である. 赤色頁岩とアンバーの間に認められる組成トレンドは, アンバーの堆積場において少なくとも赤色頁岩を構成する物質を端成分とするような碎屑物の供給があったことを示唆しており, 赤色頁岩の高い $^{187}Os/^{188}Os$ 同位体比組成はこれらが陸源性碎屑物を主体とすることを示している (Kato *et al.*, 2005b). このような中央海嶺に伴う海底熱水性堆積物 (アンバー) と陸源性碎屑物の共存する堆積環境として藤永・加藤 (2001) は中央海

第3表 イオン吸着型鉱床と層状マンガング・鉄マンガング鉱床の希土類組成比較.

Table 3 Comparison of REE contents between the ion-adsorption deposits in China and the stratiform manganese and ferromanganese deposits in Japan.

鉱床タイプ	産地	La (ppm)	Dy (ppm)	HREE/ΣREE
イオン吸着型鉱床 <sup>1)</sup>	中国南部	2.9-178 (59.2)	9.6-52.5 (26.8)	20-50%
伊藤川アンバー <sup>2)</sup>	和歌山県・四万十帯	122-366 (248)	23.7-64.7 (42.2)	~15%
竜神マンガング鉱床 <sup>3)</sup>	和歌山県・四万十帯	4.4-20.2 (12.9)	0.8-3.8 (2.1)	10-15%
国見山鉄マンガング鉱床 <sup>4)</sup>	高知県・秩父帯	402-668 (478)	56.9-97 (72)	~15%
穴内マンガング鉱床 <sup>5)</sup>	高知県・秩父帯	1.57-158 (24)	0.25-19 (3.57)	~10%
平均大陸上部地殻組成 <sup>6)</sup>	PAAS <sup>§</sup>	38	4.4	8%

1) Wu *et al.*, 1990; 2) Kato *et al.*, 2005a; 本研究, 3) 本研究, 4) Kato *et al.*, 2005b, 5) Fujinaga *et al.*, 2006, 6) Taylor and McLennan, 1985. §: post-Archean average shale.

括弧内の数値は平均組成.

嶺が大陸地殻へ沈み込むような環境を提案し、白亜紀末から第三紀に生じたとされるクラム太平洋海嶺の沈み込みイベント(例えばMaruyama *et al.* 1997)と関連付けた。彼らはそのような場で陸源性碎屑物と熱水性堆積物(アンバー)が様々な割合で混合することで黒色頁岩、赤色頁岩、アンバーがそれぞれ形成されたとした。

アンバー様堆積物を伴う三十井川地区や白ヶ岡山地区では伊藤川地区とは岩相がやや異なり玄武岩直上の岩相はチャートを主体とする。三十井川地区や白ヶ岡山地区の岩石は、伊藤川地区との具体的な堆積年代の違いは明らかでないが、伊藤川アンバーの堆積場に比べて、熱水活動の場から遠く、碎屑物の供給が少ないチャートが堆積するような相対的に遠洋で堆積した可能性が考えられる。

## 7. 希土類資源ポテンシャル

これまで希土類資源はLaやCeなどのLREE資源が活用され、HREEの利用は少なかった。しかし近年の希土類磁石の需要からHREEの重要性が再認識され、HREE資源の確保が課題となっている。層状鉄マンガング鉱床には①HREEに富み、②海底堆積性鉱床であるため鉱石の広範囲で連続性が期待でき、③Thなどの放射性元素に乏しい、などの利点がある。これまでに報告された層状鉄マンガング鉱床のHREE組成(Kato *et al.*, 2005a, b)や本研究による伊藤川地区のアンバーのHREE組成は、現在HREE鉱床として稼行している中国南部のイオン吸着型鉱床のHREE組成(Wu *et al.*, 1990)に匹敵する(第3表)。

伊藤川地区では厚さ約350 cmのアンバーが確認され、その走向方向への延長は80 m程度と推定される。傾斜はおおむね南へ急角度である。地下100 mまで延長すると仮定したアンバーの鉱量は80,000トン程度と予想される。ΣREEの含有量は1,000~1,400 ppm程度

と推測されるので、80トン(ΣREE)程度が見積もられるにすぎない。

本調査域である伊藤川地区や竜神地区、北海道常呂地区(Choi and Hariya, 1992)、嶺岡帯、秩父帯北帯の国見山鉱床(Kato *et al.*, 2005a)の研究からアンバーあるいは鉄マンガング鉱床は玄武岩に伴って産出することが明らかである。伊藤川地区のアンバーからは頁岩との混合によってREE含有量が減少することが示された(第13図d)。また玄武岩とチャートの境界部に胚胎する国見山鉱床は約1,800 ppmのREEを含有し、伊藤川地区のアンバーに比べてREEに富んでいる(Kato *et al.*, 2005a)。このことからチャートなど遠洋性堆積物を伴うような堆積環境が、よりREEに富む鉄マンガング堆積物の形成に有利であると推察される。本調査域の東部、十津川流域の丹生ノ川層中には赤色チャートを伴い枕状構造を呈す玄武岩が広く分布している(志井田ほか, 1971)。また、鉄マンガング鉱床は十津川上流域に分布する秩父帯南帯中にも賦存することが報告されている(滝本・港, 1951; 吉村, 1967, 1969)ことから、これらの地域の現地調査も必要となろう。

また、アンバー中のREEがどのような形態で存在するか明らかではない。筆者らは現在REEを含有する鉱物種の特定制などを進めている。REEの存在形態を明らかにすることができれば、アンバー中のREE濃集過程の理解が進むことが期待されるとともに資源利用するための選鉱工程などの検討を行なうことができる。これまで鉄マンガング鉱石からのREE資源の活用は行われていないため、層状マンガング・鉄マンガング鉱床中に十分なREE資源が見込めた場合においても、資源利用するための製錬工程の検討も今後の重要な課題である。

## 8. まとめ

この報告は「重希土類元素の資源ポテンシャル評価

の研究」の一環として、平成18年6月に実施した「紀伊半島中部地域のマンガン鉱床に伴うレア・アース資源の研究(予察)」を取りまとめたものである。

この地域にはいくつかのマンガン鉱床あるいはアンバーが、玄武岩に伴って分布する。アンバー及びマンガン鉱床は玄武岩の直上に堆積し、赤色頁岩もしくは黒色頁岩に被覆される。玄武岩は主要・微量元素組成及びREEパターンからMORB起源であることが示された。アンバー及びマンガン鉱石のREEパターンは現世海洋底に堆積する海底熱水性の鉄マンガン堆積物及びマンガン堆積物の組成にそれぞれ類似する。MORBに伴われることやREEパターンの類似性などから、アンバーやマンガン鉱床は海底熱水活動によって形成されたと解釈される。

伊藤川地区のアンバーの分布は限られており、そこから見積られるREE資源は多くない。しかしながらアンバー中のREE含有量は現在HREE資源を生産している中国南部イオン吸着型鉱床のREE含有量とほぼ同等であり、今後他地域における玄武岩に伴われる鉄マンガン堆積物の地質調査及びREE資源量評価が望まれる。

**謝辞:** 調査を行うに当たって早稲田大学の藤永公一郎博士には伊藤川地区のアンバーに関する情報を提供していただいた。地質情報研究部門の湯浅真人博士からアンバーに関する多くの資料の提供を頂いたとともに、同部門の中川 充博士及び中江 訓博士には査読を通じて有益なコメントを頂いた。以上の方々に深く感謝いたします。

## 文 献

- 麻木孝郎・吉田武義・遅沢壮一・石川正樹(1999) 赤石山地南縁四万十帯, 犬居・寸又川・光明層群玄武岩類の化学組成. 地質学論集, no. 52, 181-194.
- Barrett, T. J. and Jarvis, I. (1988) Rare-earth element geochemistry of metalliferous sediments from DSDP Leg 92: The East Pacific Rise transect. *Chem. Geol.*, **67**, 243-259.
- Bonatti, E., Kraemer, T. and Rydell, H. (1972) Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In Horn, D., ed., *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. Washington, D.C., Natl. Sci. Found., 149-166.
- Bonatti, E., Zerbi, M., R. and Rydell, H. (1976) Metalliferous deposits from the Apennine Ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **87**, 83-97.
- Choi, J.-H. and Hariya, Y. (1992) Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, Northeastern Hokkaido, Japan. *Econ. Geol.*, **87**, 1265-1274.
- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Appriou, P. and Gamo, T. (1999) Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 627-643.
- Elderfield, H., Gass, I. G., Hammond, A. and Bear, L. M. (1972) The origin of ferro-manganese sediments with the Troodos massif of Cyprus. *Sedimentology*, **19**, 1-19.
- Feely, R. A., Gendron, J. F., Baker, E. T. and Lebon, G. T. (1994a) Hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8°40' to 11°50'N: Particle distribution and composition. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **128**, 19-36.
- Feely, R. A., Massoth, G. J., Trefry, J. H., Baker, E. T., Paulson, A. J. and Lebon, G. T. (1994b) Composition and sedimentation of hydrothermal plume particles from North Cleft segment, Juan de Fuca Ridge. *Jour. Geophys. Res.*, **99**, 4985-5006.
- 藤永公一郎・加藤泰浩(2001) 白亜紀後期の海嶺衝突現象に伴う鉄・マンガンの富む堆積物: 現世の海嶺熱水性堆積物との地球化学的類似性. 資源地質, **51**, 29-40.
- Fujinaga, K., Nozaki, T., Nishiuchi, T., Kuwahara, K. and Kato, Y. (2006) Geochemistry and origin of Ananai stratiform manganese deposit in the Northern Chichibu Belt, Central Shikoku, Japan. *Res. Geol.*, **56**, 399-414.
- Hodkinson, R. A., Stoffers, P., Scholten, J., Cronan, D. S., Jeschke, G. and Rogers, T. D. S. (1994) Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from the Pitcairn Island hotspot, southeastern Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5011-5029.
- 岩橋 勉(1954) 和歌山県下日高郡のマンガン鉱床について. 和歌山大学学芸学部紀要, no. 4, 39-42.
- 神谷雅晴(1989) 世界のレア・アース資源. 鉱山地質, **39**, 140-148.
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nozaki, T., Osawa, H., Nakamura, K. and Ono, R. (2005a) Rare earth, major and trace elements in the Kunimiyama ferromanganese deposit in the Northern Chichibu belt, Central Shikoku, Japan. *Res. Geol.*, **55**, 291-299.
- Kato, Y., Fujinaga, K. and Suzuki, K. (2005b) Major and trace element geochemistry and Os isotopic composition of metalliferous umbers from the

- Late Cretaceous Japanese accretionary complex. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 6, doi:10.1029/2005GC000920.
- 紀州四万十帯団体研究グループ (2006) 和歌山県中西部の日高川帯の地質—紀伊半島の四万十帯の研究 (その13) —. *地球科学*, **60**, 355-374.
- Kumon, F., Suzuki, H., Nakazawa, K., Tokuoka, T., Harata, T., Kimura, K., Nakaya, S., Ishigami, T. and Nakamura, K. (1988) Shimanto Belt in the Kii Peninsula, Southwest Japan. *Modern Geology*, **12**, 71-96.
- 栗本史雄・牧本 博・吉田史郎・高橋裕平・駒澤正夫 (1998) 20万分の1地質図幅「和歌山」. 地質調査所.
- Maruyama, S., Isozaki, Y., Kimura, G. and Terabayashi, M. (1997) Paleogeographic maps of the Japanese Islands: Plate tectonics synthesis from 750 Ma to the present. *The Island Arc*, **6**, 121-142.
- Meschede, M. (1986) A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.*, **56**, 207-218.
- 中村謙太郎・藤永公一郎・加藤泰浩 (2000) 四万十帯北帯に分布する現地性玄武岩の希土類元素組成とその起源に関する唆. *岩石鉱物科学*, **29**, 175-190.
- 中村 威・吉本 淳・坂東俊作 (1965) マンガン鉱床・和歌山県竜神地区. 国内鉄鋼原料調査, 第4報, 通商産業省, 118-121.
- 中村 威・宮川彦一郎・前島 徹 (1967) マンガン鉱床・和歌山県竜神地区. 国内鉄鋼原料調査, 第6報, 通商産業省, 79-83.
- Ravizza, G., Sherrell, R. M., Field, M. P. and Pikett, E. A., (1999) Geochemistry of the Magri umbers, Cyprus, and the Os isotope composition of Cretaceous seawater. *Geology*, **27**, 971-974.
- 志井田功・諏訪兼位・杉崎隆一・田中 剛・塩崎平之助 (1971) 奈良県十津川地域における日高川帯の緑色岩類. *地質学論集*, no. 6, 137-149.
- Sun, S.-S. and McDonough, W. F. (1989) Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Sp. Publ.*, **42**, 313-345.
- 鈴木博之・公文富士夫・中屋志津男・石上知良・原田哲郎 (1987) 四万十帯. 中沢圭二・市川浩一郎・市原 実 (編): 日本の地質6—近畿地方—, 共立出版社, 90-110.
- 滝本 清・石垣参策 (1973) マンガン鉱. 滝本 清編, 日本地方鉱床誌・近畿地方, 朝倉書店, 176-220.
- 滝本 清・港 種雄 (1951) 奈良県吉野郡東部地方の鉱産資源調査報告. 奈良県, 10-17.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M., (1985) *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312p.
- 田崎耕市・猪俣道也・田崎和江 (1980) 嶺岡帯の枕状溶岩に伴うアンバー (umber). *地質雑*, **86**, 413-416.
- Thirlwall, M. F., Smith, T. E., Graham, A. M., Theodorou, N., Hollings, P., Davidson, J. P. and Arculus, R. J. (1994) High field strength element anomalies in arc lavas: Source or process? *Jour. Petrol.*, **35**, 819-838.
- 徳岡隆夫・原田哲郎・井内美郎・石上知良・木村克己・公文富士夫・中条健次・中屋志津男・坂本隆彦・鈴木博之・谷口純造 (1981) 龍神地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅), 地質調査所, 69p.
- Vermeesch, P. (2006) Tectonic discrimination diagrams revisited. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, doi:10.1029/2005GC001092.
- Wood, D. A., Joron, J.-L. and Treuil, M. (1979) A reappraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **45**, 326-336.
- Wu, C., Huang, D. and Guo, Z. (1990) REE geochemistry in the weathered crust of granites, Longnan Area, Jiangxi Province. *Acta Geol. Sinica*, **3**, 193-210.
- 柳井修一 (1983) 紀伊半島西部四万十帯にみられる鉄・マンガンに富んだ堆積岩, 火山, **28**, 117-128.
- 吉村豊文 (1967) 日本のマンガン鉱床補遺. 前編. 吉村豊文教授記念事業会, 1-485.
- 吉村豊文 (1969) 日本のマンガン鉱床補遺. 後編. 吉村豊文教授記念事業会, 486-1004.

(受付: 2007年9月21日; 受理: 2007年12月6日)