

# 上田地方の新第三紀海成堆積物中に見出される 微小パイライトについて

矢彦 沢 清 允 ・ 上 野 満 夫 ・ 藤 松 仁

信州大学繊維学部精密素材工学科

## On the Microscopic Pyrites in the Neogene Marine Sediments in Ueda region, Nagano Prefecture, Central Japan

Kiyochika YAHIKOZAWA, Mitsuo UENO and Hitoshi FUJIMATSU

Faculty of Textile Sci. and Tech., Shinshu Univ.

**Abstract :** The microscopic pyrite occurs in the bluish gray mudstones, bluish gray sandstones or the black shales. Scanning electron microscope observations have shown that there are various forms of pyrites in Ogawa-, Bessho-, Aoki-, and Uchimura formation in Ueda region. The pyrites were made up of spherical aggregates of microcrystals termed framboid and the single euhedral crystal containing mainly hexahedron, octahedron and pentagonal dodecahedron. The framboidal pyrites were composed of various shapes of single crystals. The crystal habits of microcrystals forming the framboids were octahedron, hexoctahedron and pentagonal dodecahedron. The framboids have various diameters ranging from 2 to 100  $\mu\text{m}$ , however, these are concentrated at the lower end of this range. The diameters of the microcrystals contained in the framboids were in various sizes from 0.3 to 5  $\mu\text{m}$ . The sections of framboid constructed from pentagonal dodecahedral crystals showed a regular honeycomb-like pattern of hexagons. The single euhedral crystals, on the other hand, were in various sizes from 0.5 to 270  $\mu\text{m}$ . The occurrence of microscopic pyrite must be a sign of strong reduction of the sediment at the early stage of sedimentation-diagenesis of mudstone, sandstone and shale in the Ueda region.

**Keyword :** neogene marine sediment, microscopic pyrite, framboidal pyrite, single euhedral pyrite

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

### はじめに

上田市東南の新第三紀海成堆積物地帯における傾斜地や丘陵地の大規模造成地において、微小パイライトの風化による酸性硫酸塩土壌が生成することは既に報告した<sup>1,2)</sup>。このような海成堆積物中の微小パイライトが風化して植生に対する酸性害、埋設構造物の腐食および傾斜地の地滑り<sup>3)</sup>などをもたらすので、その性状、産出状態ならびに風化挙動などを知ることは土壌学、地質学、土質工学のみならず環境科学の分野においても

重要な課題である。

上田地方の堆積物は当市の中央を流れる千曲川沿いの沖積層を除いて大部分が新第三紀の海成層で占められている。この海成層は堆積岩系の海成堆積物と海底火山の噴出物によってできた凝灰岩や溶岩よりなる緑色凝灰岩系の火成堆積物とに大別される。このうち火成堆積物中のパイライトについては、鉱物学、地質学ならびに資源探査の観点から多くの研究がなされている<sup>4-8)</sup>。しかしながら、海成堆積物中に見出されるパイライトに関するものはほとんどみられない。

この報告では、上田地方の海成堆積物中に見出した

微小パイライトの性状ならびに産出状態を調べ、さら

にその成因についても検討した。

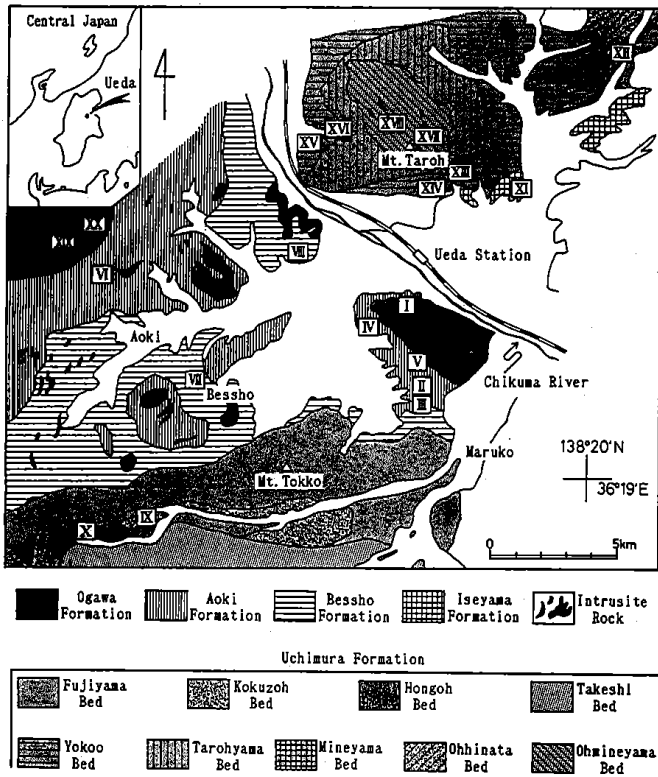


Fig. 1 Geological map<sup>9,10)</sup>, showing sampling sites of sediment specimens. The sampling sites are indicated by the numbers in the symbols, □.

Table 1 Geological features of the picked sediments

Sample No.	Site No.	Sampling site	Formation	Lithology	Color
1	I	Kabatake, Ueda city	Ogawa	Lignite	Brownish black 7.5YR2/2
2	II	North side of Futatagi Pass, Ueda city	Aoki	Mud	Bluish gray 5B05/1
3			"	"	Yellowish brown 10YR5/8
4			"	"	Gray 84/0
5			"	"	Yellowish brown 10YR5/8
6	III	South side of Futatagi Pass, Ueda city	"	"	Bluish gray 5B05/1
7			"	"	Brown 10YR4/6
8			"	"	Bright yellowish brown 2Y6/8
9	IV	Nagano Univ., Ueda city	"	"	Bluish gray 5B05/1
10			"	"	Brown 10YR4/6
11			"	"	Gray 84/0
12			"	"	Brown 10YR4/6
13	V	Kohnosu, Ueda city	"	"	Dark bluish gray 10B04/1
14			"	"	" 5B04/1
15			"	"	Bright yellowish brown 2Y6/8
16	VI	Kohboh, Aoki village	"	Black shall	Black 7.5Y2/1
17	VII	Bessho, Ueda city	Bessho	Shall	Olive black 7.5Y3/2
18	VIII	Koizumi Hinata, Ueda city	"	Black shall	Black N2/0
19			"	"	"
20	IX	Takeyu, Maruko town	Yokozoh	"	"
21	X	Iriyama, Maruko town	Hongoh	"	"
22	XI	Iseyama, Ueda city	Iseyama	"	" 5Y2/1
23	XII	Yunodairabashi, Sanada town	Ohhinata	"	" N2/0
24	XIII	Inlet part of Koganezawa, Ueda city	Yokoo	"	"
25			"	"	"
26	XIV	Hanakoyabashi, Ueda city	"	Shall	Olive black 5Y3/2
27	XV	Minamijyo Kanai, Sakaki town	"	"	Brownish black 2.5Y3/2
28	XVI	Mt. Taroh forest road, Sakaki town	"	"	Gray 5Y4/1
29	XVII	Inmost part of Koganezawa, Ueda city	Ohineyama	Black shall	black N2/0
30	XVIII	Inmost part of Mt. Taroh forest road, Sakaki town	"	"	"
31			"	"	Mud
32	XIX	Syunara forest road, Aoki village	Ogawa	Sand	Bluish gray 5B05/1
33	XX	Syunara Pass, Aoki village	"	Mud	Dark grayish yellow 2.5Y5/2

試料および方法

調査地点と試料採取：調査地点はFig. 1 に示した様に20地点である。試料はTable 1 に示した様にそれらの露頭から地層、岩質、層位ならびに色調などを考慮して33試料を採取した。

硫化態硫黄：王水可溶性硫黄はLunge法<sup>11)</sup>で測定し、これを全硫黄とした<sup>12)</sup>。別に塩酸可溶性硫黄を定量し、この値を全硫黄量から減じて多硫化態硫黄とした。塩酸可溶性硫化物はSmittenberg法<sup>13)</sup>により単硫化態硫黄を測定した。

硫化鉍物：硫化鉍物は試料をフッ化水素酸ならびに塩酸処理をした後、X線回折法により同定した<sup>12,14)</sup>。

顕微鏡観察標本：採取試料は薄片にすることなしに、ステンレス製ナイフを槌で上から叩いて破断面を作成し、その面を標本とした<sup>15)</sup>。その際に付着した塵はエアブラシで取り去った。一部の鉍物内部の観察には、試料をエポキシ系樹脂により固定した後、研磨することによって鉍物断面を露出させたものを用いた。清浄面はアセトン洗浄によって作成した。走査電子顕微鏡用標本は炭素を真空蒸着して作成した。

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

結果および考察

まず、Table 1 に示した試料に対する王水可溶性多硫化態硫黄、塩酸可溶性硫黄、塩酸可溶性硫化態硫黄およびフッ化水素酸不溶の硫化鉱物を調べた。その結果をTable 2 に示す。表をみると多硫化態硫黄含量は、黒色頁岩では1.97-0.21%であり、青灰色泥岩では1.00-0.48%であり、青灰色砂岩は2.95%である。また、塩酸可溶性硫化態硫黄はいずれの試料にも検出されて

いないので、含有硫化物はほとんど多硫化物であると思われる。多硫化鉱物はX線回析によりパイライトであることが明らかとなった (Fig. 2)。しかし、試料番号14のものはX線回析の結果パイライトとマーカサイトが共存することが明らかとなった (Fig. 2)。以上の結果、当地域の黒色頁岩、青灰色泥岩ならびに青灰色砂岩にはパイライトが、また、一部の泥岩にはマーカサイトが分布することが明らかとなった。

Table 2 Data of chemical analyses and X-ray diffractometry for sulfides in the sediments picked from outcrops at Ueda region.

Sample No.	Sulfur (S, %)*		HCl soluble sulfide	Mineral**
	Aqua soluble	HCl soluble		
1	0.00	0.84	none	—
2	0.64	0.00	"	P
3	0.00	0.02	"	—
4	0.03	0.00	"	P
5	0.00	—	"	—
6	0.68	0.03	"	P
7	0.00	0.32	"	—
8	0.00	0.33	"	—
9	0.48	0.03	"	P
10	0.00	0.00	"	—
11	0.04	0.10	"	P
12	0.00	—	"	—
13	0.92	0.16	"	P
14	1.00	0.03	"	P·M
15	0.00	—	"	—
16	0.24	0.00	"	P
17	0.00	0.09	"	—
18	1.18	0.06	"	P
19	1.00	0.07	"	P
20	0.81	0.01	"	P
21	0.79	0.01	"	P
22	1.11	0.00	"	P
23	1.23	0.02	"	P
24	1.06	0.00	"	P
25	1.00	0.01	"	P
26	0.00	0.00	"	—
27	0.00	0.00	"	—
28	0.00	0.00	"	—
29	1.97	0.04	"	P
30	0.21	0.02	"	P
31	0.00	0.05	"	—
32	2.95	0.01	"	P
33	0.00	0.00	"	—

\* : Dry matter basis, \*\* : P-Pyrite, M-Marcasite

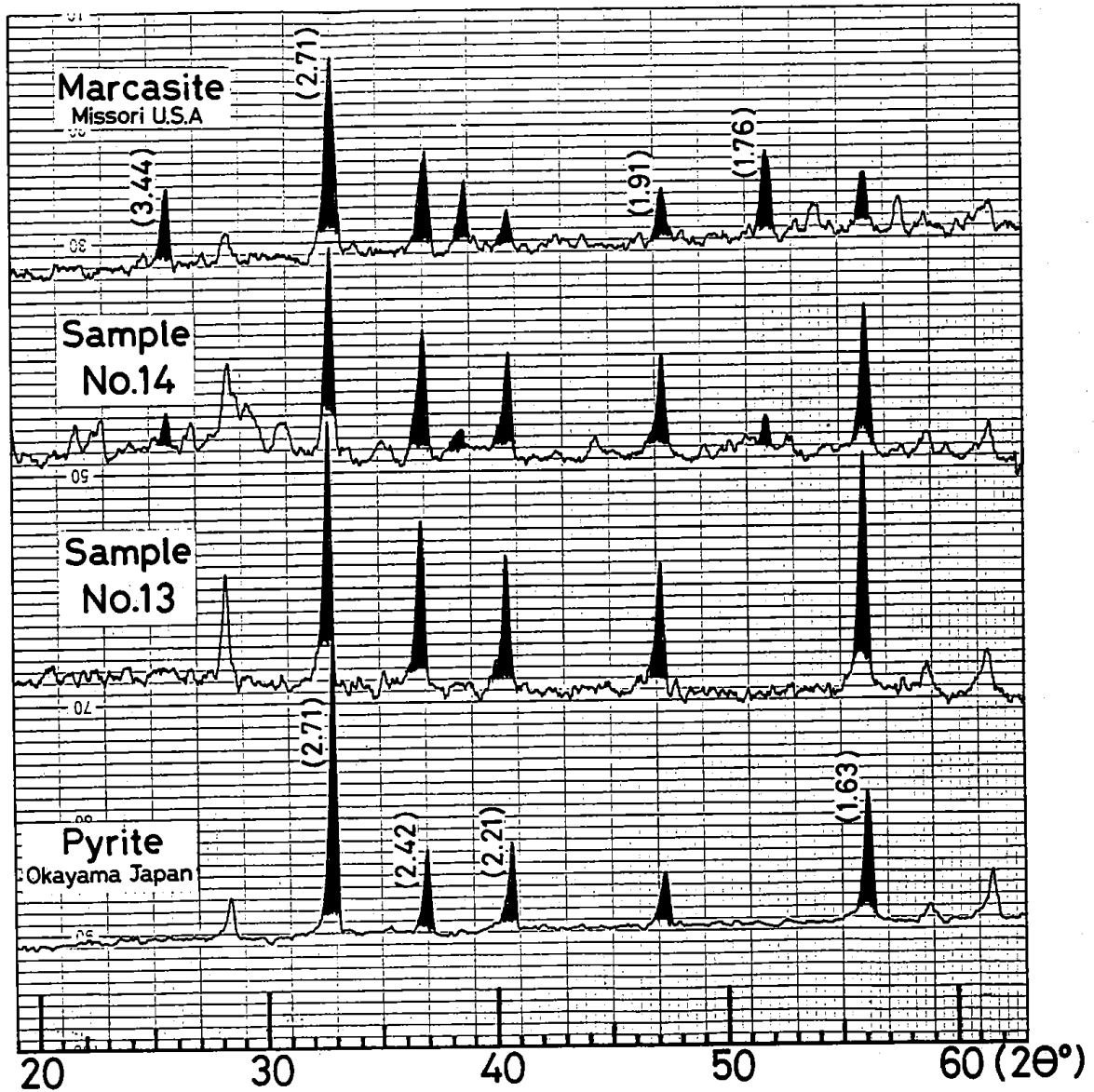


Fig.2 X-ray diffraction patterns of treated samples of the sediments picked from outcrops at Ueda region.

次に、硫化物としてパイライトのみを含む黒色頁岩、青灰色泥岩ならびに青灰色砂岩の破断面標本について、RLMS下でクリーム白色を示す微小鉱物の性状を調べた。その際、パイライトの同定とその形態観察にはSEMとEPMAを併用した。その結果、他の鉱物との判別が容易に出来た。得られた結果のうち典型的なものをPlate IとIIに示した。Plate I-1はRLMS下でクリーム白色を示した微小鉱物のSEM像であり、Plate I-2, 3, 4, および5はそれぞれFe, S, Si, およびAlの $K\alpha$ に対するEPMA像である。これらの像をみると、主要元素は鉄と硫黄であり、この組成比はほぼ1:1であることが明らかとなった。従って、この組成と前述の形態別硫黄の化学分析およびX線回析の結

果を考慮すると、この鉱物は $10\mu\text{m}$ 程度の大きさをもつ八面体の自形単結晶の微小パイライトであると認められる。Plate II-1はRLMS下でクリーム白色を示した球状鉱物のSEM像であり、Plate II-2, 3, 4, および5はそれぞれFe, S, Si, およびAlの $K\alpha$ に対するEPMA像である。これらの像をみると、主要元素は鉄と硫黄であることが明らかで、先の場合と同様に、この鉱物はパイライトであると認めた。この鉱物をさらに拡大して観察したところ、 $0.7\mu\text{m}$ 程度の単結晶が集合して球状形態をしているパイライト即ち $13\mu\text{m}$ 程度の径をもつフランボイダルパイライトであることが明らかとなった。

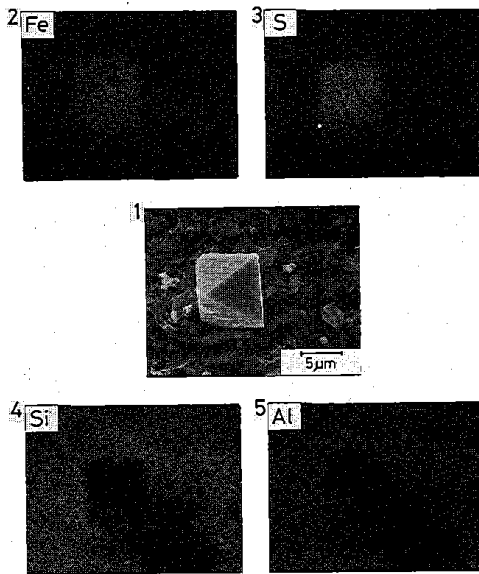


Plate I 1: SEM photograph of euhedral pyrite  
2: Fe K $\alpha$  image 3: S K $\alpha$  image  
4: Si K $\alpha$  image 5: Al K $\alpha$  image

このフランボイダルパイライトをさらに詳細に調べた。Plate IV-5にはフランボイドの研磨断面を、また、Plate IV-6にはフランボイダルの破断面を示した。それぞれの面にみられる様に、この球状体は独立した微結晶で構成されていることが観察された。

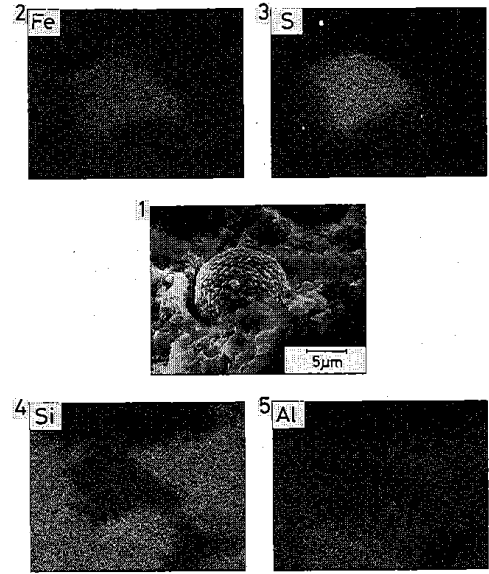


Plate II 1: SEM photograph of pyrite spherule  
2: Fe K $\alpha$  image 3: S K $\alpha$  image  
4: Si K $\alpha$  image 5: Al K $\alpha$  image

フランボイダルパイライトは古くからその特異な結晶集合体の形態に関心がもたれ、また堆積環境を指示すると考えられることから、わが国においてもTable 3に示す様に北は北海道から南は沖縄県まで、その産出が報告されている。

Table 3 Occurrence of framboidal pyrite in Japan.

Area	Source	Reference
Iwaki city, Fukushima	Johban Tertiary formation	Nakayanagi <sup>16)</sup>
Ohmuta city, Fukuoka	Milke coal field	Nakayanagi <sup>17)</sup>
Hirata city, Shimane	Tertiary shale	Katoh <sup>18)</sup>
Haboro river, Hokkaido	Cretaceous formation	Katoh <sup>19)</sup>
Yunosawa, Aomori	Recent Spring sediment	Endoh <sup>20)</sup>
Matumine mine, Akita	Tertiary mud	"
Tomai city, Miyagi	Permian, Tomai black slate	"
Sadogashima, Niigata	Tertiary, Ogi carbonate rock	"
Yadoge, Kouchi	Mesozoic, Black Shale & Slate	Endoh <sup>21)</sup>
Sanin-oki, Japan Sea	Marine substratum	Okada <sup>22)</sup>
Aso town, Kumamoto	Mt. Aso, Black mud	Kawasaki <sup>23)</sup>
Miyazaki city, Miyazaki	Miyazaki group	Syutoh <sup>24)</sup>
Saga city, Saga	Tikugo river, substratum	Kawasaki <sup>25)</sup>

フランボイドを構成する微結晶の典型的晶相には六面体、八面体ならびに五角十二面体のものが従来報告されている<sup>18,26)</sup>。当地域のフランボイドを構成する微結晶の典型的な晶相はPlate III-1, 2, 3, 4, 5, および6に示した様に {111} のみよりなる八面体、{111} {011} よりなる六八面体ならびに {210} {310}

{320} {410} よりなる五角十二面体などのものが観察された。しかし、本研究で採取した試料の範囲では、六面体は全く観察されなかった。単結晶集合体の全体的形状は主として球状であり、その他フィルム状、細脈状、レンズ状、および楕円状のものが知られている。当地域においても球状のものがほとんどであり、Plate

IV-8に示した様に、稀には楕円状のものもみられた。一つのフランボイドの中では、フランボイドを構成する微結晶の粒度がほぼ揃っていることが観察された。

形状分布をフランボイドの大きさと、それを構成する微結晶の大きさの関係で示したのがFig. 3である。

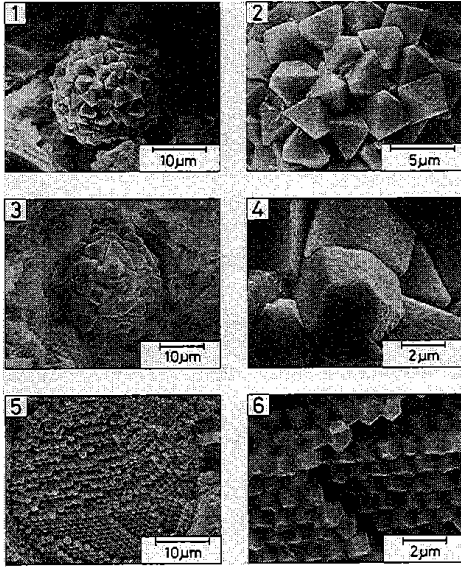


Plate III Crystal habit of microcrystals forming framboidal pyrites

- 1 : Octahedron
- 2 : Enlarged photo. of 1
- 3 : Hexooctahedron
- 4 : Enlarged photo. of 3
- 5 : Pentagonal dodecahedron
- 6 : Enlarged photo. of 5

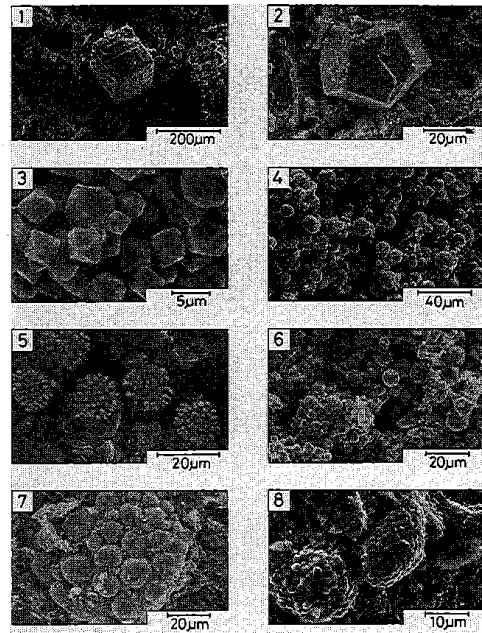


Plate IV SEM photographs of some single crystals and framboids.

- 1 : Single crystal of hexahedron
- 2 : single crystal of pentagonal dodecahedron
- 3 : Aggregate of single crystals
- 4 : Aggregate of framboids
- 5 : Polished section of unordered framboids
- 6 : Crushed section of ordered framboids
- 7 : Polyframboid
- 8 : Elliptic framboids

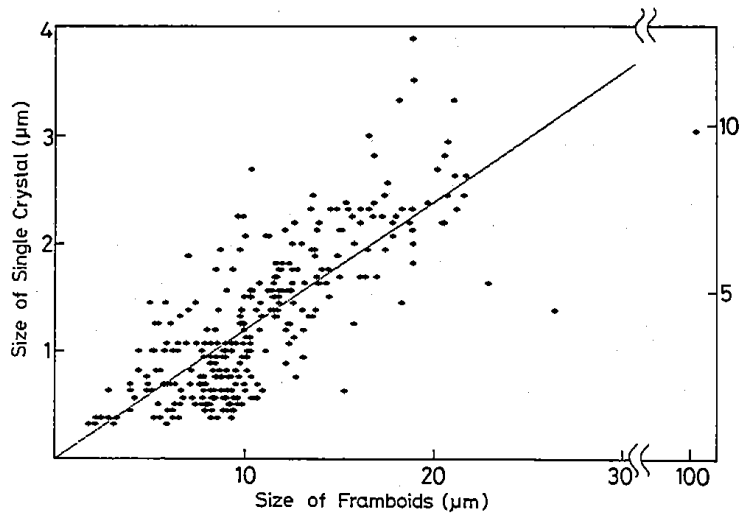


Fig.3 Relation between size of framboids and size of their constituent single crystals.

この相関分布は回帰直線とみなせるので、当地域のフランボイドは大きさの大きい程構成単結晶も大きい傾向にあると言える。しかし、この傾向は点のバラ付きからみられる様に大まかな傾向としか言えない。フランボイドの平均的大きさは10 $\mu$ mであり、最大のものは100 $\mu$ mであるのに最小のものは2 $\mu$ mであった。この両者の大きさは従来知られている大きさ分布の範囲に入るものである。

フランボイドを構成する微結晶の集合の仕方には規則的に配列して格子状をなすものと、不規則集合をなすものとがあることが知られている。これは構成微結晶が最密充填するにあたって晶相によって、どの様に配列するのが最も有利であるかという問題に関連するものであり、五角十二面体のものはしばしば規則的に配列するが、八面体や六面体のものは規則的配列性が低いと言われている。当地域においてもフランボイドの断面配列の観察から同様な傾向がみられた。観察された断面写真のうち典型的なものをPlate III-5, 6とPlate IV-5とに示す。Plate III-5, 6は五角十二面体の構成微結晶が蜂の巣様に六角形の規則的な配列集合したフランボイドの破断面であり、Plate IV-5

は不明確な晶相の構成微結晶が不規則に配列した研磨断面を示したものである。また、フランボイドには、これらがさらに集合して房状、魚卵状ならびにポリフランボイドとして報告されている<sup>26-29)</sup>が、当地域では、稀にはPlate IV-7に示したポリフランボイドがみられた。

微小自形パイライトの晶相は不明確なものがほとんどあり、明確なものは稀であった。Plate I-1ならびにPlate IV-1, 2に示した様に八面体、六面体ならびに五角十二面体のものが観察された。また、自形鉱物の大きさは0.5-270 $\mu$ mの範囲であった。フランボイドの最大径が100 $\mu$ mであるのに対し、自形のもののは270 $\mu$ mとフランボイドのそののほぼ3倍の大きさのものがあつた。

堆積物内の微小パイライトの分布をみると、巨視的には全域的に認められるが、微視的にその分布は必ずしも均一ではなく、点在している場合(例えばPlate I-1, Plate III-1, 3, 5ならびにPlate IV-1, 2)と密集している場合(Plate IV-3, 4, 5, 6, 8)とがみられた。また、フランボイドと自形の微小パイライトが共存している場合もみられた(Plate IV-6)。

上田地方について調べた基盤地質別微小パイライトの産出状況をTable 4に示した。表に示す様に、小川層、別所層、青木層ならびに内村層において、微小パイライトが産出した。これらフランボイダルパイライトの構成微結晶の晶相はほとんどが不明確であり、明確なものは青木層の鴻之巣に八面体と六八面体、内村層上部の黄金沢に八面体、内村層下部の黄金沢ならびに坂城には五角十二面体のものがみられた。自形パイライトでは、内村層上部の黄金沢に八面体が、内村層下部の黄金沢と坂城には六面体と五角十二面体が、別所層には六面体が認められた。また、自形パイライトはフランボイダルパイライトの分布するところにはほとんどみられたが、晶相は不明確なものがほとんどであった。この様に、地層や堆積場所などによって形態ならびに分布状況に顕著な違いが見出された。これは地層や堆積場所等の条件がパイライトの生成に影響を与えていることを示唆している。

パイライトの生成機構については、古くから議論されており、いくつかの説がある。また、Rickard<sup>30)</sup>による優れたレビューがあるが未だ定説はない。通説としては、嫌気性の環境で発生する硫化水素(H<sub>2</sub>S)がその場所に存在する鉄イオン(Fe<sup>2+</sup>)と反応して非晶質の硫化鉄(FeS)、マッキナワイト(Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)あるいはグレ

Table 4 Distribution of microscopic pyrites in Neogene marine sediment of Ueda region.

Formation	Site No.	Framboid					Euhedral					
		□	⊠	⊞	◇	?	□	⊠	⊞	◇	?	
Ogawa	I											
	XX					○					◎	
	XX											
Aoki	VI					○					△	
	V-1					△		○			◎	
	V-2		○	△		◎		○			◎	
	IV					◎					○	
	II					◎					○	
	III					◎					○	
Bessho	VI										◎	
	VII					◎					◎	
	XI					○					○	
Uchimura	Upper	XII									◎	
		XIII		△			△	○			◎	
		XIV										
		XV										
		XVI										
		IX					△					○
	Lower	X					△					○
		XVII					◎	◎	◎	◎	◎	◎
		XVIII					○	◎	○		○	◎

□: Hexahedron, ⊠: Octahedron, ⊞: Hexoctahedron, ◇: Pentagonal dodecahedron, ? : Crystal habit was indistinguishable. ◎: abundant, ○: medium, △: poor

イジャイト ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) として沈澱し、その後パイライト ( $\text{FeS}_2$ ) になるとされている。特に  $\text{FeS}$  が  $\text{FeS}_2$  へ変化する反応の過程では元素硫黄 ( $\text{S}^0$ ) の存在が不可欠であることがフランボイダルパイライトの合成実験に基づいて考えられている<sup>31,32)</sup>。

$\text{H}_2\text{S}$  と  $\text{S}^0$  は *Desulfovibrio* 属などの嫌気性バクテリアの作用により海水中の硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の還元によって生成すると考えられている。また、フランボイダルパイライトと自形パイライトの生成反応経路に対して、マッキナワイトからは自形パイライトが生成し、グレイジャイトからはフランボイダルパイライトが生成すると報告されている<sup>33)</sup>。

上記のことを考慮すると、堆積物の中に微小パイライトが産出したことは、続成作用下の堆積環境が嫌気的な環境状態にあったことを示唆している。また、青木層において見出した貝化石<sup>34)</sup>の殻層内においてフランボイダルパイライト (Plate V-1, 2, 3, 4,) ならびに自形パイライト (Plate V-5, 6, 7, 8) が観察されたことは、これらの微小パイライトが続成作用下に生成したことを示唆するものである。従って、当地方の海成堆積物に見出されたパイライトは従来知られている火成堆積物のプロピライト化作用下に生成したものと異なり、微生物が関与した有機的過程によって生成されたものと考えられる。

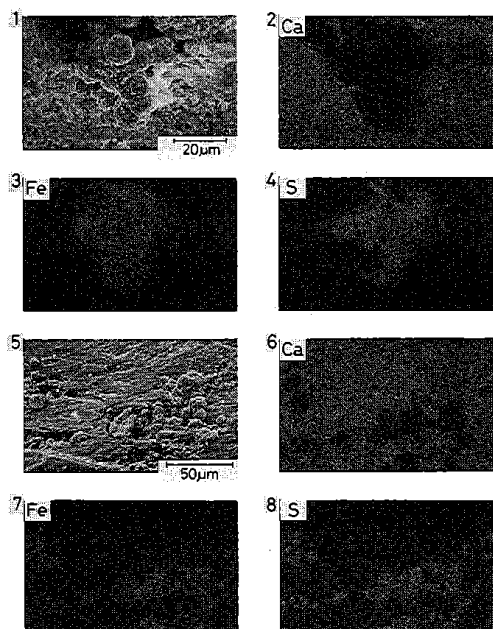


Plate V Framboidal and euhedral pyrites in the section of shell (*Adulomya uchimuraensis* KURODA)

- 1 : SEM-photograph of framboidal pyrite
- 2 : Ca  $K\alpha$  image
- 3 : Fe  $K\alpha$  image
- 4 : S  $K\alpha$  image
- 5 : SEM-photograph of euhedral pyrite
- 6 : Ca  $K\alpha$  image
- 7 : Fe  $K\alpha$  image
- 8 : S  $K\alpha$  image

## 要 約

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

1) 上田地方の新第三紀系の小川層、青木層、別所層および内村層に産出する黒色頁岩、青灰色泥岩および青灰色砂岩中には微小パイライトが存在することが明らかとなった。

2) 微小パイライトの形態にはフランボイドと自形単結晶とがあることが明らかとなった。

3) フランボイドのサイズは  $2-100\mu\text{m}$  であった。また、自形単結晶のサイズは  $0.5-270\mu\text{m}$  で、フランボイドのそれより大きいものが産出した。

4) フランボイドを構成する微結晶では八面体、六八面体ならびに五角十二面体がみられたが、六面体のものはみられなかった。自形単結晶では六面体、八面体ならびに五角十二面体がみられた。

5) 微小パイライトは堆積物のみならず貝化石の殻層内にも観察された。

6) 当堆積物において微小パイライトが産出したことは、続成作用下の堆積環境が嫌気的な還元状態にあったことを示唆しており、また、この微小パイライトは火成堆積物のプロピライト作用下のパイライトとは全く異なる生成起源をもつことが明らかになった。



文 献

- 1) 矢彦沢清允・上野満夫・藤松仁：上田地方に見出された酸性硫酸塩土壌について，信州大学環境科学論集，第10号，32-41，1988
- 2) 矢彦沢清允・荒井智彦・上野満夫・坂本真司：上田市の青木層に見出されたフランボイダル黄鉄鉱について，日本地質学会第92年学術大会講演要旨集，No. 372，p. 424，1985
- 3) Vear, A. and Curtis, C.: A quantitative evaluation of pyrite weathering, *Earth Surface Processes and Landforms*, 6, 191-198, 1981
- 4) 高壮吉：信濃小県郡鉱物談一保斜百助撰，長野県小県郡鉱物標本目録，地質雑，3，321-336，1987
- 5) 八木貞助：信濃鉱物誌，pp. 40-46，古今書院，東京 1923
- 6) 八木貞助：信濃の地下資源，40，pp. 67-75，信濃毎日新聞社，長野，1946
- 7) 上田小県誌刊行会：上田小県誌，第4巻，自然篇，pp. 61-252，小県上田教育会，1963
- 8) 上田小県誌刊行会：上田小県誌第5巻補遺・資料篇(2)自然，pp. 11-24，小県上田教育会，1978
- 9) 八木貞助・塩野入忠雄：更埴地方地質図，更級教育会，1943
- 10) 上田小県誌刊行会：上田小県地質図，小県上田教育会，1963
- 11) Tredwell, F. P. and Hall, W. T.: *Analytical Chemistry II*, 9th, pp. 315-316, John Wiley, & Sons, New York, 1942
- 12) Sugawara, K., Koyama, T. and Kozawa, A.: Distribution of various forms of sulphur in lake-, river-, and sea-muds ( II ). *J. Earth, Sci., Nagoya Univ.*, 1, 17-23, 1953
- 13) Smittenberg, J., Harmsen, G. W., Quispel, A. and Otzen, D.: Rapid methods for determining different types of sulfur compounds in soil, *Plant and Soil*, 3, 353-360, 1951
- 14) ASTM : Index ( Inorganic ) to the Powder Diffraction File, ASTM Pub., 1968
- 15) Love, L. G., Curtis, C. D. and Brockley, H.: Framboidal pyrite ; morphology revealed by electron microscopy of external surfaces, *Fortschr. Miner.*, 48, 259-264, 1971
- 16) 中柳靖夫：常磐第三紀層中の硫化鉄について，鉱山地質，14，320-328，1964
- 17) 中柳靖夫：三池炭田の硫化鉄鉱物一炭層(とくに本層の上下盤夾みの硫化鉄鉱物)，燃料協会誌，43，808-819，1964
- 18) Kato, G.: Biogenic pyrite from a Miocene Formation of Shimane Peninsula, Southwest Japan, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geology, Vol. XVIII, No. 2*, pp. 313-330, text-fig. 1, pls. 15-17, Dec. 25, 1967
- 19) Kato, G.: Biogenic pyrite from the Cretaceous Formations of Sakhalin and Hokkaido, *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., Ser. D, Geology, Vol. XX, No. 1*, pp. 73-84, text fig. 1, pls. 10-17, Jan. 25, 1970
- 20) 遠藤祐二：鉱物の微細構造・組織と生成条件，(1) - Framboidal pyrite の形態，鉱物学雑誌，10，特別号(2)，1-9, 1971
- 21) 遠藤祐二・片田正人・佐々木昭：北上山地の二疊紀登米層中の黄鉄鉱，地質調査所月報，24，113-121，1973
- 22) Okada, A. and Shima, M.: Authigenic minerals in the sediments of Japan Sea - On framboidal pyrite, Glauconite and Gypsum, *Sci. Papers I. P. C. R.*, 67, 148-154, 1973
- 23) 川崎弘・銘刈敏夫：沖縄における酸性硫酸塩土壌，九州農業試験場報告，19，383-403，1978
- 24) 首藤次男：宮崎の丘陵と平野一宮崎層群，アーバンクボタ，特集一海成粘土と硫化物，No. 23, pp. 48-51, 1984
- 25) 川崎弘：ケイ藻はパイライトを造る？，土肥誌，57，435-436，1986
- 26) Love, L. G. and Amstutz, G. C.: Review of microscope pyrite, *Fortschr. Miner.*, 43, 273-309, 1966
- 27) Kalliokoski, J. and Cathles, L.: Morphology mode of formation and diagenetic changes in framboids, *Bull. Geol. Soc. Finland*, 41, 125-133, 1969
- 28) Hossain, A.: The occurrence of polyframboidal pyrite in a beach sand deposit, Cox's Bazar, Bangladesh, *Am. Mineralogist*, 60, 157-158, 1975
- 29) Deall, C. I.: Pyrite concretions in sediment from South Bay, Lake Huron, *Can. J. Earth Sci.*, 12, 1077-1083, 1975

- 30) Rickard, D. T.: The origin of framboids. *Lithos.* 3. 269-293, 1970
- 31) Berner, R. A.: A new geochemical classification of sedimentary environments, *Jour. Sedimentary Petrology*, 51, 359-365, 1981
- 32) Berner, R. A.: The synthesis of framboidal pyrite, *Eco. Geol.*, 64, 383-384, 1964
- 33) Raiswell, R.: Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron, *Am. J. Soc.*, 282, 1244-1263, 1982
- 34) 矢彦沢清允・上野満夫・中田利裕・高木真二・荒井智彦：上田市東南の第三紀青木層に見出された貝化石と黄鉄鉱について, *Jour. Fac. Textile Sci., & Tech., Shinshu Univ.*, No. 94, Ser. C, Chemistry No. 13. pp. 1-19. Dec. 1985