中部日本, 美濃帯の上部トリアス系チャートから発見した Ni に富むスピネル粒子

Discovery of Ni-rich spinels in Upper Triassic chert of the Mino Terrane, central Japan

佐藤峰南* 尾上哲治*

Honami Sato* and Tetsuji Onoue*

2010年3月13日受付.

2010年6月28日受理.

* 鹿児島大学大学院理工学研究科地球環境科学専攻
Department of Earth and Environmental Sciences, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

Corresponding author; H. Sato, k8716529@kadai.jp

Abstract: The magnetic fraction of a lower Norian claystone layer (ca. 5 cm thick) in a radiolarian chert succession within the Mino Terrane, Inuyama area, Central Japan, contains a large number of small euhedral to subhedral crystals of oxidized Ni-rich spinels. The stratigraphic position of this concentration of Ni-rich spinels is clearly indicated by a sharp increase in magnetic susceptibility at the claystone layer. These spinels are distinguished from typical igneous spinels by their high Ni and Fe³⁺ contents, and show large variations in composition. The textures and chemical compositions of the spinel crystals are similar to those of Ni-rich spinels at the Cretaceous-Paleogene boundary. The discovery of Ni-rich spinels in a lower Norian claystone suggests an important sedimentary record of an extraterrestrial impact in the Late Triassic.

Keywords: Mino Terrane, Inuyama area, Upper Triassic, chert, Ni-rich spinels

はじめに

世界各地の白亜紀–古第三紀境界層（以下 K-P 境界層）からは、地球の火成岩起源のスピネル族に比べてニッケル含有量に富む、大きさ約 20 μm 以下の多角形のスピネル族鉱物が報告されている（例えば, Kyte and Smit, 1986; Bohor et al., 1986; Robin et al., 1992）。この Ni に富むスピネル粒子は、衝撃石英やガラス質スフェールとならび、天体衝突に関連して形成された粒子と考えられており、K-P 境界層をはじめ太古代前期あるいは始新世後期や鮮新世のイジェクタ層（衝突クレーター形成時にクレーター内から放出された物質からなる堆積物）からも報告されている（Kyte and Smit, 1986; Margolis et al., 1991; Byerly and Lowe, 1994; Pierrard et al., 1998）。Ni に富むスピネル粒子を構成する鉱物は、ス

ピネル (MgAl₂O₄)、マグネタイト (Fe₃O₄)、クロマイト (FeCr₂O₄)、マグネシオフェライト (MgFe₂O₄)、トレボライト (NiFe₂O₄)、ウルボスピネル (Fe₂TiO₄)、ヘルシナイト (FeAl₂O₄)、ピコクロマイト (MgCr₂O₄) の 8 つからなると考えられている (Robin et al., 1992)。地球の火成岩起源のスピネル族に比べて、高い酸素 fugacity 条件で結晶化した鉱物であることが、コンドライト隕石の溶融実験およびスピネル鉱物晶出実験から分かっており、衝突天体から発生した蒸発雲の中で晶出したとする説 (Ebel and Grossman, 2005) や、大気圏突入時の摩擦溶融により形成されたとする説 (Gayraud et al., 1996) がある。K-P 境界のイジェクタ層では、このスピネル粒子が多く含まれるため、高い初期帯磁率を持つことが知られている (Villasante-Marcos et al., 2007)。従来の研究では Ni に富むスピネル粒子の存在とそれに伴う高い初期帯磁率を利用して、世界中の白亜紀から古第三紀にかけて堆積した地層から天体衝突を記録した K-P 境界層が発見されてきた。しかし現在のところ、顕生代における地球上の衝突クレーターが数多く確認されているにもかかわらず (Grieve, 2001)、この時代の堆積物から Ni に富むスピネル粒子が見出された例は K-P 境界、始新世後期、鮮新世のイジェクタ層以外では報告されていない。

筆者らはこれまで、後期トリアス紀には衝突クレーターが数多く報告されていることに着目し、美濃帯の上部トリアス系遠洋性チャートを研究対象として、上記の Ni に富むスピネル粒子の探索を行ってきた。その結果、美濃帯の上部トリアス系遠洋性チャートに挟まれた粘土岩から、Ni に富むスピネル族粒子を大量に発見した。このスピネル粒子は、後期トリアス紀の連鎖クレーター (Spray et al., 1998) を形成した天体衝突に関連して形成された可能性があり、天体衝突の年代やイジェクタ層の産出層準を知る上で重要である。本研究では、見出されたスピネル類について、産出層準、年代、化学組成分析の結果について予想的に報告する。

調査地域と検討セクション

調査地域は愛知県北部木曽川流域の犬山地域である。本地域には、美濃帯上麻生ユニット (Wakita, 1988) の構成岩類が広く分布する。本地域に分布する上麻生ユニットは、下位より下部トリアス系珪質粘土岩、中部トリアス系～下部ジュラ系チャート、中部ジュラ系珪質泥岩、中部～上部ジュラ系砂岩–泥岩が累重するチャート–碎屑岩シーケンスから構成される (Wakita, 1988)。

本研究では、愛知・岐阜県境を流れる木曽川の右岸河床に分布する上部トリアス系チャート層を研究対象とした (Fig.

Fig. 1. Topographic map showing the approximate location of the study section (Section N; Sugiyama, 1997) in the Inuyama area. The base map is from the 1:25,000 “Inuyama” and “Minoseki” maps published by the Geospatial Information Authority of Japan (GSI).

1). 検討した上部トリアス系チャートは Sugiyama (1997) によって記載されたセクション N にあたる (Fig. 2). セクション N の層状チャートは赤色～淡緑色で、チャート単層間に挟まれる粘土岩の特徴により、下部より粘土岩とチャートの互層からなる B タイプ、ほとんど粘土岩を挟まない F タイプ、両者の中間的な A タイプチャートから構成される (Sugiyama, 1997).

セクション N の下部と上部には、側方によく連続する厚さ数 cm の粘土岩 (CS-1, 2; Sugiyama, 1997) が認められる。またこれまでにセクション N から報告されている粘土岩 CS-1, 2 の他に、厚さ 5 cm の赤褐色粘土岩 (サンプル NH-52) を発見した (Fig. 2)。この粘土岩は CS-2 の上位約 60 cm に分布し、側方へは約 15 m ほど追跡できる。NH-52 の層準は、*Trialatus robustus*-*Lysemelas olbia* (TR 6B) 帯 (Sugiyama, 1997) の上部に相当し、その時代は後期トリアス紀のノーリアン前期にあたる。セクション N のチャートは、Sugiyama (1997) によって *Capnuchosphaera* (TR 5A) 帯～*Lysemelas olbia* (TR 7) 帯に対比され、その年代は後期トリアス紀のカーニアン前期からノーリアン前期とされる。

研究 方法

Ni に富むスピネル粒子を含む K-P 境界の地層は、高い初期帯磁率をもつことが知られているため、セクション N のチャート、粘土岩の初期帯磁率を測定し、スピネル粒子の探索を行った。野外では乾燥した平坦な地層断面に帯磁率計 (株式会社田中地質コンサルタント製 WSL-B) をあて 5 回計測を行い、その平均値を初期帯磁率とした。またスピネル粒子の存在を検討するため、層状チャートの単層間に挟まれる粘土岩を採取した。採取した試料は超音波洗浄の後乾燥させ、その後タングステンカーバイト製のシリンダーモルタルを用

Fig. 2. Columnar sections showing the lithostratigraphy of the Carnian to Norian radiolarian chert succession at Section N (left; modified after Sugiyama, 1997) and the pattern of magnetic susceptibility (MS) for early Norian chert in the Inuyama area (right). Solid squares indicate the stratigraphic levels of samples examined for the presence of Ni-rich spinels. The locations of the columnar sections are shown in Fig. 1. Radiolarian zones are after Sugiyama (1997).

いて粉碎した。これらのサンプルを振るいにかけて 250 μm 以下の粒子を回収し、超音波洗浄の後 Mutch and Garrisson (1967) の方法に基づいて、約 100 mT の外部磁場で磁性分離した。分離した磁性成分のうち、黒色の多角形スピネル粒子は実体顕微鏡 (Leica MC-205C) を用いて拾い出した。取り出したスピネル粒子は銅板で作成した試料台に乗せ、走査型電子顕微鏡 (SEM: Philips XL30CP) で観察を行った。また含まれる元素の定性、定量分析を行うため、スピネル粒子をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨断面をエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX: EDAX XL-30) を用いて、加速電圧 20 kV、分析時間 100 Lsec で分析した。

結 果

分析の結果、サンプル NH-52 の層準にあたる赤褐色粘土岩は、非常に高い初期帯磁率をもつことが明らかになった。この粘土岩の初期帯磁率は、上下の層準の平均値約 24.0 $\times$

Fig. 3. Scanning electron micrographs of Ni-rich spinel crystals from early Norian claystone in the Inuyama area. See Fig. 2 for the stratigraphic level of the samples. (a), (b): numerous euhedral and subhedral crystals of spinel in the magnetic fraction of the early Norian claystone (sample NH-52). (c)–(f): skeletal crystal morphologies of Ni-rich spinels from sample NH-52.

Table 1. Results of energy-dispersive X-ray analyses of Ni-rich spinel crystals from early Norian claystone (sample NH-52). The number of analyzed grains is given in parentheses. $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ was calculated from spinel stoichiometry. All data are in wt %, except $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, which is given in atom %.

	NH-52	
	Average (47)	Range
MgO	1.0	0.2–2.4
Al_2O_3	9.7	0.5–16.2
TiO_2	0.9	0.1–1.3
Cr_2O_3	8.2	0.7–20.2
MnO	0.6	0.3–1.6
FeO^*	76.3	61.6–87.7
NiO	3.3	0.9–7.8
Total	100.0	
$\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	65.3	61.9–71.3

FeO*: Total iron as FeO.

10^{-5} SI に比べて、粘土岩の下部で 167.7×10^{-5} SI、上部で 64.4×10^{-5} SI という高い値を示す (Fig. 2)。

帯磁率の高い粘土岩 NH-52 に含まれる磁性粒子を分離回収の後、実体顕微鏡観察および SEM-EDX 分析を行った結果、黒色多角形のスピネル粒子が大量に見出された (Fig. 3)。EDX の元素スペクトルからは、スピネル粒子は Fe に強いピークを持ち、その他 Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Ni を含む

ことが明らかになった。Table 1 に分析した 47 個のスピネル粒子の平均値を示す。化学組成は分析した粒子ごとに変化に富むが、含有する鉄の総量は、平均 76.2 % と高い値を示す。NiO は平均 3.3 wt % 含まれ、最大で 7.8 wt % に達する。

Ni に富むスピネル粒子の大きさはふつう $5 \sim 20 \mu\text{m}$ と小さく、最大でも $30 \mu\text{m}$ 程度しかない。形態は四面体や八面体などの多角形粒子で変化に富む (Fig. 3)。このような粒子は、NH-52 の上下の層準のチャート単層間に挟まれた粘土岩 8 試料および CS-2 からは見出されない。

Ni に富むスピネル粒子の含有量を調べるため、NH-52 のサンプル 117 mg 中に含まれる磁性粒子の数をカウントすると 5512 個確認できた。このうち任意に抽出した磁性粒子 (237 個) の約 55 % が、%オーダーの Ni を含むことが EDX 分析から分かったため、Ni に富むスピネル粒子は、

$5512 \text{ 個}/117 \text{ mg} \times 0.55 \approx 25911 \text{ 個/g}$
から NH-52 のサンプル 1 g 中に少なくとも 26000 個程度含まれると考えられる。

考 察

本研究で発見した Ni に富むスピネル族粒子は、K-P 境界層から見出されているものにサイズ、形態、化学組成の特徴が類似する。例えばスペイン Caravaca セクションの K-P 境界層で発見された Ni に富むスピネル粒子は、大きさ $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の多角形粒子で、Fe, Mg, Al に富み、そのほか Ti, Mn, Cr, Ni を含む (Bohor et al., 1986)。このような特徴は世界中の K-P 境界層から見出されるスピネル粒子に共通し、その化学組成は変化に富むが、Ni 含有量は全ての K-P

境界層で高く 1.4 ~ 5.5 % である (Kyte and Smit., 1986). またスピネル族のストイキオメトリーを仮定して求めた $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ 比が高い (77 ~ 95 %) ことが知られており (Gayraud et al., 1996), これは大気中の高い酸素フガシティー条件で形成されたためと考えられている (Robin et al., 1992; Gayraud et al., 1996). 本研究で発見したスピネル粒子は, K-P 境界のスピネル粒子と同様に高い Ni 含有量をもつことから, 地球の火成岩由来のスピネル族とは明確に区別できる. またスピネル族のストイキオメトリーから見積もった $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ も, 地球の火成岩由来のスピネル族の値 (Gayraud et al., 1996) に比べて 62 ~ 71 % と高い値を示し, K-P 境界層から見出されているスピネル粒子の化学組成の特徴に類似する.

Ni に富むスピネル粒子の成因については議論があるものの (Gayraud et al., 1996; Ebel and Grossman, 2005), K-P 境界や始新世後期のイジェクタ層から見出されているため, 天体衝突を示すマーカーとして有用であることが知られている (Koeberl, 2001). したがって本研究で見出された Ni に富むスピネル粒子を含む粘土岩も, 天体衝突に関連して形成された堆積物である可能性が高い. スピネル粒子を含む粘土岩の時代はノーリアン前期 (Sugiyama, 1997) である. この時代は, 直径 100 km のカナダの Manicouagan クレーター (214 ± 1 Ma) をはじめとして, カナダの Saint Martin クレーター (直径 40 km: 219 ± 32 Ma) やフランスの Rochechouart クレーター (直径 25 km: 214 ± 8 Ma) などが連鎖クレーターを形成した時代として知られている (Spray et al., 1998; Walkden et al., 2002). 今回発見した Ni に富むスピネル粒子を含む粘土岩は, これらのクレーターを形成した天体衝突に関連して堆積した可能性がある. しかしながら, 後期トリアス紀の天体衝突による放出物の世界的な分布や, それらが地球環境に与えた影響は分かっておらず, 今後の検討課題である.

本研究により, 美濃帯の下部ノーリアン層状チャートに挟まれた粘土岩は, 天体衝突に関連して堆積した可能性が示唆されたが, これを証明するためには今後, 衝撃石英やガラス質スフェールなどの天体衝突起源粒子の発見, および Ir 異常値などの化学組成に関する検討が必要である (Koeberl, 2001). 天体衝突のマーカーとして最も有名な Ir や Ru, Os, Re, Rh 元素の異常値は, Ni に富むスピネル粒子によってもたらされたと考えられているため (Righter and Downs, 2001), 今後粘土岩からの Ir や白金族元素の異常濃集が検出されると期待できる. また K-P 境界層から見出されている Ni に富むスピネル粒子は, ガラス質のスフェール内に樹枝状に含まれる場合と (Kyte and Smit, 1986), スフェールが風化し, スピネル粒子のみが粘土層中に濃集して見出される場合 (Bohor et al., 1986) がある. 本研究ではノーリア

ン前期の粘土岩からスピネル粒子のみを大量に発見したが, 今後, 風化の進んでいない同時代の粘土層から, スピネル粒子を含むスフェール層が見出される可能性がある.

謝辞 本研究には文部科学省科学研究費補助金 (課題番号 20654048) の一部を使用した. 中川 充博士と中江 訓博士による査読および編集委員の七山 太博士のコメントは, 原稿の改訂に有益であった. 記して感謝の意を表する.

文 献

- Bohor, B. F., Foord, E. E. and Ganapathy, R., 1986, Magnesioferrite from the Cretaceous-Tertiary boundary, Caravaca, Spain. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **81**, 57-66.
- Byerly, G. R. and Lowe, D. R., 1994, Spinel from Archean impact spherules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3469-3486.
- Ebel, D. S. and Grossman, L., 2005, Spinel-bearing spherules condensed from the Chicxulub impact-vapor plume. *Geology*, **33**, 293-296.
- Gayraud, J., Robin, E., Rocchia, R. and Froget, L., 1996, Formation conditions of oxidized Ni-rich spinel and their relevance to the K/T boundary event. *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **307**, 425-443.
- Grieve, R. A., 2001, The terrestrial cratering record. In Peucker-Ehrenbrink, B. and Schmitz, B., eds., *Accretion of Extraterrestrial Matter Throughout Earth's History*, Kluwer, New York, 379-402.
- Koeberl, C., 2001, The sedimentary record of impact event. In Peucker-Ehrenbrink, B. and Schmitz, B., eds., *Accretion of Extraterrestrial Matter Throughout Earth's History*, Kluwer, New York, 333-378.
- Kyte, F. T. and Smit, J., 1986, Regional variations in spinel compositions: An important key to the Cretaceous/Tertiary event. *Geology*, **14**, 485-487.
- Margolis, S. V., Claeys, P. and Kyte, F. T., 1991, Microtektites, microkrystites, and spinels from a Late Pliocene asteroid impact in the Southern Ocean. *Science*, **251**, 1594-1597.
- Mutch, T. A. and Garrison, R. E., 1967, Determination of sedimentation rates by magnetic spherule abundances. *Jour. Sediment. Petrol.*, **37**, 1139-1146.
- Pierrard, O., Robin, E., Rocchia, R. and Montanari, A., 1998, Extraterrestrial Ni-rich spinel in upper Eocene sediments from Massignano, Italy. *Geology*, **26**, 307-310.
- Righter, K. and Downs, R. T., 2001, The crystal structures of Re- and PGE-bearing magnesioferrite spinels: Implications for impacts, accretion and the mantle. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 619-622.
- Robin, E., Bonté, Ph., Froget, L., Jehanno, C. and Rocchia, R., 1992, Formation of spinels in cosmic objects during atmospheric entry: a clue to the Cretaceous-Tertiary boundary event. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **108**, 181-190.
- Spray, J. G., Kelly, S. P. and Rowley, D. B., 1998, Evidence for a late Triassic multiple impact event on Earth. *Nature*, **392**, 171-173.
- Sugiyama, K., 1997, Triassic and Lower Jurassic radiolarian biostratigraphy in the siliceous claystone and bedded chert units of the south-eastern Mino Terrane, Central Japan. *Bull. Mizunami Fossil Mus.*, **24**, 79-193.
- Villasante-Marcos, V., Martínez-Ruiz, F., Osete, M. L. and Urrutia-Fucugauchi, J., 2007, Magnetic characterization of Cretaceous-Tertiary boundary sediments. *Meteor. Planet. Sci.*, **42**, 1505-1527.
- Wakita, K., 1988, Origin of chaotically mixed rock bodies in the Early Jurassic to Early Cretaceous sedimentary complex of the Mino terrane, central Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **39**, 675-757.
- Walkden, G., Parker, J. and Kelley, S., 2002, A Late Triassic impact ejecta layer in southwestern Britain. *Science*, **298**, 2185-2188.