

## 島尻マーヅとマンガンノジュール

### 1、はじめに

島尻マーヅとは一つの土壌名であり、琉球石灰岩を母材とする弱酸性～中性の土壌をさす沖縄島における方言名であるが、現在では学術用語集にも掲載されるまでになっている。島尻マーヅの他に、国頭マーヅ（強酸性土壌）とジャーガル（アルカリ性土壌）の両土壌名も方言名で呼ばれ、いずれも沖縄県を代表する三大土壌として知られている。

沖縄島の中・南部地域に分布する赤褐色を呈する島尻マーヅでは、特に降雨後の表層土においてウサギまたはヤギの糞とも見紛う黒褐色のマンガンノジュールの存在が散見される。島尻マーヅとマンガンノジュールの間には深い因果関係のあることが示唆され、他の2土壌においてはマンガンノジュールの存在が散見された報告は見当たらない。ここでは、これまでに得られている多数の知見と共に、両者の鉱物組成や元素組成の特徴も含めて両者の因果関係を考察して述べる。

### 2、島尻マーヅの母材の特徴

島尻マーヅは第四紀更新世に発達したサンゴ礁堆積物起源の琉球石灰岩層上に生成している。その石灰岩層については、古い順に、那覇石灰岩層（約50万年前に形成）、読谷石灰岩層（約20万年前に形成）および牧港石灰岩層（約12万年前に形成）の存在が知られている（兼島，1965；河名，1988）。これらの段丘形成時代には、隆起や陥没等の地殻変動があったと考えられ、沖縄第四紀調査団によって「うるま変動」と呼ばれている（河名，1988）。島尻マーヅの土色は、褐色～暗赤褐色を呈している。なお、島尻マーヅの母材や生成過程などには未だ不明瞭なことが多く、多数の研究が報告されているが二つの大きな考え方があると思われる。一つの視点は、島尻マーヅの母材が琉球石灰岩であるとする考え方である。その根拠は、島尻マーヅが琉球石灰岩上に生成し、土層中に琉球石灰岩礫が混入し、浅い土層では琉球石灰岩が露出すること等を重視している（永塚，1985）。他の視点は、島尻マーヅが琉球石灰岩に加えて周辺土砂由来の風化物であるとする考え方である。その場合には、島尻マーヅの砂の一次鉱物組成が島嶼別に異なり（山田ら，1973）、大陸からの風成塵による影響を受け（井上・溝田，1988）、細砂中に火山噴出物による影響が示唆され（阿部・福土，1973）、琉球石灰岩層中の埋没土間における一次鉱物組成の異なりや埋没土中に泥岩由来のスメクタイトが随伴する（渡嘉敷ら，1991）こと等を重視している。

なお、島尻マーヅの理化学性や鉱物性に関する平均的または代表的な土壌特性（渡嘉敷，1993）は表-1にまとめて示した。

他方、永塚（1985）によれば、琉球石灰岩に由来する土壌では生成年代の新しいものから古い順に、最低位段丘面の未熟土（くぼみに有孔虫殻や貝殻片の白砂が数cm程度堆積したサンゴ石灰岩リソゾル）、低位段丘面のA/C断面のレンジナ様土（腐植含量の高い、厚い、暗色のA

層を持ち、pH9前後、全層に遊離の炭酸カルシウムを含む)、中位段丘下位面のA/Bw/R断面のテラフスカ様土(土層は40cm程度でやや深く、腐植含量5%以下で黒褐色~暗褐色、粒状~亜角塊状構造のA層を持ち、角塊状構造の緻密な褐色の漸移層Bwを持ち、交換性カルシウムに富む中性を示す)、中位段丘上位面のA/Btg/Cg断面の斑紋を持つ疑似グライ化テラフスカ様土、琉球石灰岩台地のApc/Bt/C<sub>3</sub>/R断面のテラロッサ様土(暗赤褐色で腐植含量数%、下層で塩基飽和度が高く、中性を示し、粘土皮膜を持つ)といった時系列的発達段階をもち、各土壌型の分布は段丘・台地面に極めてよく対応しており、各土壌型の理化学性もこれに対応して規則的に変化していることが認められる。

また、上述の呼称名に関連する島尻マージの分類は、日本の統一的土壌分類体系一第二次案(2002)一によれば、前者の2土壌は未熟土大群の砂質土や固結~非固結岩屑土として、後者の三土壌は暗赤色土大群のいずれも石灰質土として表層暗色、黄褐色および赤褐色の各土色を冠し、それぞれ分類されている(日本ペドロジー学会第四次土壌分類・命名委員会、2003)。

### 3、マンガンノジュールの特徴

赤褐色を呈する島尻マージの表層土には黒褐色のマンガンノジュールの存在が頻繁に認められる。そのような存在の特徴もあって、琉球石灰岩層上部に生成している島尻マージの診断指標の一つであるとも言われている(松坂ら、1971)。マンガンノジュール断面の形状はあたかも樹木の年輪に似て同心円状の薄層構造を有し、中心部から外側に成長しながら発達したことが考えられる。Taira et al. (1979)はマンガンノジュールの成長速度が(61±9) mm/10<sup>6</sup>年であることと、那覇石灰岩層上部に生成している島尻マージから採取した直径2.0cmのマンガンノジュールが(16±2) mm/10<sup>4</sup>年の速度で成長したことを報告している。

マンガンノジュールの元素組成では、特に重金属類元素のCu, Ni, Zn, Co, Pb等の濃縮される特徴が認められる(Kaneshima et al., 1973; Taira et al., 1981)。また、マンガンノジュールにおける鉄とマンガンの含有量比ではマンガン含有量の多い場合も認められるが、概しては鉄含有量のほうが多い傾向を示すようである(Kaneshima et al., 1973; 阿部・福土, 1973; Taira et al., 1981; Tokashiki et al., 1986)。一方、マンガンノジュール中に存在する鉄とマンガンの含有量には、その産出土壤(島尻マージ)中の鉄とマンガンの含有量に比べて、鉄では数倍程度、マンガンでは数十倍から数百倍多くなっている(阿部・福土, 1973; Taira et al., 1981; Alexandre et al., 2005)。このような鉄とマンガンの濃縮率の大きな違いからマンガン元素の供給源の解明と共に、マンガンノジュールの生成過程には興味もたれており、陸上での生成物かまたは海中での生成物かについての考え方には研究者間での違いが見られる(西田・佐々木, 1983)。

マンガンノジュールの鉱物組成、特にマンガン鉱物の同定をX線回折法で行うには、粉末試料だけでは混在する石英や層状珪酸塩鉱物、鉄やアルミニウム鉱物等の回折線と重なるため同定が困難なので、粘土画分を採取して選択溶解処理法を併用しながら行う必要がある

(Tokashiki et al., 1986, 2003a)。そのようにして同定したマンガンノジュールの粘土画分における鉱物組成(表-2)は、マンガン鉱物としてバーネサイトやリソホライト、まれにトドロカイトが、鉄鉱物としてゲータイト、まれにヘマタイトが、アルミニウム鉱物としてギブサイトの他に、層状珪酸塩鉱物としてイライト、カオリナイトおよびバーミキュライト-クロライト中間種鉱物の存在がそれぞれ認められている(Tokashiki et al., 1986, 2003a, 2003b; Alexandre et al., 2005)。

なお、自然土壤中に産出するマンガン鉱物の形態、特に走査電子顕微鏡観察に関する研究は、マンガン鉱物の分別同定が困難なこともあって著しく少なかったが、近年、島尻マージに産出するマンガンノジュールの鉱物組成に関する結果が多数報告されるようになってきている(Alexandre et al., 2002, 2003; Tokashiki et al., 2003b; Vidhana Arachchi et al., 2004)。それらの報告によれば、バーネサイトはいろいろな大きさのハチの巣状の形態で、刀状または板状の結晶がハチの巣状の集合体を形成して存在し、リソホライトは疑似六角形の板状の結晶が放射状に配列してぎっしり詰まった毛糸玉様の球状構造の形態で存在するそれぞれの特徴を示している。また、トドロカイトは細くて薄い板状または刀状の小さい針状結晶がヒモ状様の繊維状に配列し、平行な二つの劈開面を有する形態で多方向に長く伸長して存在する特徴を示している(Tokashiki et al., 2003b)。

#### 4、島尻マージとマンガンノジュールの関係

マンガンノジュールが陸上での生成物か海中での生成物かの両説があることを先述したが、島尻マージに産出するマンガンノジュールは、隆起と陥没が繰り返された地殻変動(うるま変動)の影響下にあった海中のサンゴ石灰岩で生成し、その後の隆起による陸上生成と陥没による海中生成の繰り返しで生長したことが考えられる。特に、マンガンノジュールとその産出土壤の粘土画分の両方にスメクタイトが随伴する試料が存在したことは、両者の生成過程においてジャーガルやその母材の泥岩に含まれる主要粘土鉱物のスメクタイトが混入したことを示唆している。これまでの知見では、泥岩の客土された島尻マージでないかぎりスメクタイトが随伴する記述の報告は見当たらない。また、琉球石灰岩層中の埋没土中に泥岩由来のスメクタイトが随伴する(渡嘉敷ら, 1991)ことでも支持されると思われる。そのような傾向からして、マンガンノジュールの生成過程では産出土壤中の層状珪酸塩鉱物等を陸上または海中で取り込みながら、次第に同心円状の薄層構造を形成しながら生長したに違いないことが考えられる。

また、マンガンノジュールとその産出土壤の全分析による元素組成では、産出土壤に比較してマンガンノジュールにおいてMnが100倍以上、Baが10倍以上の他、Ca, P, Ni, Zn, CuおよびFeがいずれも数倍以上の濃度で濃縮され(表-3)、これらとは逆にAl, MgおよびKの元素ではマンガンノジュールよりも産出土壤においてやや高い濃度で濃縮される特徴が認められた(Alexandre et al., 2005)。マンガンノジュールに濃縮された元素のうち、特にMnおよびBaはその形成に必要な含有量が土壤中および石灰岩中には少なく、海水および海底堆積物

に由来する供給源が考えられる。また、西田・佐々木（1983）も琉球石灰岩、島尻マーヅ、マンガンノジュールの3試料における特にTi、MnおよびFeその他の平均元素組成を調べ、琉球石灰岩と島尻マーヅにはマンガンノジュールの形成に必要なMnが著しく少なく、そのMnは海水からの供給源を考えざるをえないと述べている。一般に、自然界でのBaは硫酸塩の重晶石や炭酸塩の毒重石として存在することが知られており、それらが海中に流入あるいは生成されて海底堆積物に含まれ、それらの取り込みによる供給源も考えられる。

一方、黒褐色のマンガンノジュールは島尻マーヅの表層土における散布状態と共に、琉球石灰岩層やその岩石破片に付着したままの産出状態でも認められる（図-1）。なお、マンガンノジュールの産出形態については大城・野原（1976）、大城（1977）および野原・大城（1978, 1979）等の研究報告の写真も参照することができる。いずれにせよ、島尻マーヅ表層土におけるマンガンノジュールの散布状態と琉球石灰岩層やその岩石破片に付着したままの産出状態から、両者には次の関係が考えられる。すなわち、サンゴの生育できる海中の環境条件のもとで、海中や海底堆積物中に由来する各種の元素や粘土鉱物等を取り込みながら、サンゴ石灰岩中あるいはサンゴ石灰岩の表面付近でマンガンノジュールが生成され、先述の「うるま変動」と呼ばれる隆起や陥没等の地殻変動による海進や海退も受けながら数十万年の時間経過を経て、散見される粒径のマンガンノジュールとその産出土壤の島尻マーヅが生成され、溶解されなかった琉球石灰岩破片も含有して堆積していると考えられる（Alexandre et al., 2005）。

## 5、おわりに

沖縄島の中・南部地域に分布する暗赤色土の島尻マーヅとその土壤に産出する黒褐色のマンガンノジュールに関する特徴を述べ、両者の各特徴における関係に基づいて生成環境を考察し、両者の生成過程について私見を述べた。

マンガンノジュールとその産出土壤の島尻マーヅの特徴や知見等によれば、島尻マーヅの母材は琉球石灰岩のみに限定されずその土壤や周辺土壤の関与も受け、サンゴ石灰岩が海底において被った陥没と隆起等の地殻変動に依存して、他の周辺土砂由来の風化物等も混入した母材であると考えるのが妥当と思われる。

（渡嘉敷 義浩）

## 参考文献

- 阿部和雄, 福土定雄 1973 沖縄離島の農耕地の土壤調査と分類, 農技研報 B, 24 : 367~424.  
Bakker, A.P., Tokashiki, Y. and Vidhana Arachchi, L.P. and Kitou, M. 2005 Characterization of clay minerals and elemental compositions between Fe/Mn nodules and their surrounding soils distributed in Okinawa, Japan. ペドロジスト, 49 : 22~32.

- Bakker, A.P., Tokashiki, Y. and Vidhana Arachchi, L.P. 2002 Characterization and micromorphological observations of Fe/Mn and silicate minerals in Okinawan and Brazilian soils. *Clay Science*, 12: 49~61.
- Bakker, A.P., Tokashiki, Y. and Vidhana Arachchi, L.P. 2003 Mineralogy of Okinawan terrestrial Fe/Mn nodules and their surrounding soils. *Clay Science*, 12 :121~130.
- 井上克弘, 溝田智俊 1988 黒ボク土および石灰岩・玄武岩台地上の赤黄色土の2:1型鉱物と微細石英の風成塵起源, *粘土科学*, 28 : 30~47.
- 兼島 清 1965 琉球諸島に産する各種石灰岩の比較, *琉球大文理紀要*, 8 : 23~54.
- Kaneshima, K., Taira, H., Tokuyama, A. and Oomori, T. 1973 The study on the Ryukyu limestone and associated materials, *Bull. Sci. and Eng. Div. Univ. of the Ryukyus, Math. And Nat'l Sci.*, 16:134~161.
- 河名俊男 1988 琉球列島の地形, pp.69~82, pp.117~120, 新星図書
- 松坂泰明, 音羽道三, 山田 裕, 浜崎忠雄 1971 沖縄本島・久米島の土壌の分類について, *農技研報*, B22 : 305~404.
- 永塚鎮男 1985 土壌の生成と分布, *熱帯農研集報*, 51 : 14~21.
- 西田史朗, 佐々木かや 1983 沖縄産マンガンノジュールの特性と成因, *海洋科学*, 15 : 405~408.
- 日本ペドロロジー学会第四次土壌分類・命名委員会 2003 日本の統一土壌分類体系—第二次案(2002)—, pp.37~38, pp.47~50, 博友社
- 野原昌人, 大城逸朗 1978 陸成マンガンノジュール—その形状・鉱物学的・地球化学的特徴—, *沖縄県立博物館紀要*, 4 : 17~30.
- 野原昌人, 大城逸朗 1979 琉球列島に産するマンガンノジュールの化学組成, *沖縄県立博物館紀要*, 5 : 1~16.
- 大城逸朗, 野原昌人 1976 琉球列島の表層土壌に含まれるマンガン塊, *地質ニュース*, 260 : 16~23.
- 大城逸朗 1977 陸成マンガンノジュールの一産出形態, *琉球列島の地質学雑誌*, 2 : 133~134.
- Taira, H., Kitano, Y. and Kaneshima, K. 1979 Growth rate of terrestrial ferro-manganese nodules formed in the limestone area of Ryukyus Islands, *Geochem. J.*, 13: 301~315.
- Taira, H., Kitano, Y. and Kaneshima, K. 1981 Terrestrial ferro-manganese nodules formed in limestone areas of the Ryukyus Islands, Part 1. Major and minor constituents of terrestrial ferro-manganese nodules, *Geochem. J.*, 15: 69~80.
- Taira, H., Kitano, Y. and Kaneshima, K. 1987 Terrestrial ferro-manganese nodules formed in limestone areas of the Ryukyus Islands, *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 35: 181~202.
- Tokashiki, Y., Dixon, J.B. and Golden, D.C. 1986 Manganese oxide analysis in soils combined by X-ray diffraction and selective dissolution methods, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 1079~1084.
- 渡嘉敷義浩, 志茂守孝, 山田隆弘, 山田一郎 1991 沖縄本島の低~中位段丘面を形成する琉球石灰岩層中の埋没土の特徴, *ペドロジスト*, 35 : 88~103.

- 渡嘉敷義浩 1993 沖縄に分布する島尻マーシおよびジャーガル, ペドロジスト, 37: 99~112.
- Tokashiki, Y., Hentona, T., Shimo, M. and Vidhana Arachchi, L.P. 2003a Improvement of the successive selective dissolution procedure for the separation of birnessite, lithiophorite and goethite in soil manganese nodules, Soil Sci. Soc. Am. J., 67: 837~843.
- Tokashiki, Y., Vidhana Arachchi, L.P. and Bakker, A.P. 2003b Application of the successive selective dissolution procedure to distinguish todorokite from other minerals and their morphological observations, Clay Science, 12: 109~119.
- Vidhana Arachchi, L.P., Tokashiki, Y. and Baba, S. 2004 Mineralogical characteristics and micromorphological observation of brittle/soft Fe/Mn concretions from Okinawan soils, Clays and Clay Minerals, 52: 462~472
- 山田 裕, 本村 悟, 松坂泰明, 加藤好武 1973 石垣島, 宮古島および与那国島の農耕地の土壤調査と分類, 農技研報, B24: 265~365.

表1. 島尻マージの一般理化学性

土層	水分 (%)	粒径組成(%)				土性	容積重 (g/100ml)	三相分布(%)			ち密度 (mm)	透水係数 (cm/sec)
		粗砂	細砂	微砂	粘土			固相	液相	気相		
作土	4.2	3.9	13.8	32.9	49.4	HC	117	43.5	35.1	21.4	15	$10^{-3}$
下層土	5.0	3.5	11.1	25.6	59.8	HC	125	48.3	47	4.7	25	$10^{-6}$

土層	pH		有機物 (%)	全炭素 (%)	全窒素 (%)	C/N	CEC (cmol <sub>c</sub> ./kg)	交換性塩基(cmol <sub>c</sub> /kg)				塩基 飽和度 (%)	リン酸 吸収係数 (mg/100g)	有効態 リン酸
	H2O	KCl						Ca	Mg	K	Na			
作土	6.8	6.1	2.8	1.6	0.21	7.6	17.5	18.2	2.7	0.6	0.6	126	972	1.6
下層土	6.7	6.0	1.4	0.8	0.11	7.3	1.0	11.7	2.2	0.3	0.6	93	1043	0.2

表2. マンガンノジュールと島尻マージにおける粘土鉱物組成

ノジュールと その産出土壤	層状珪酸塩鉱物	Mn-鉱物	Fe-鉱物	Al-鉱物
ノジュール(8)	It, Kt, Vt-Ch	Bs, Lp	Ge	Gb
土壤(8)	It, Kt, Vt-Ch		Ge	Gb
ノジュール(3)	It, Kt,	Lp>>BS	Ge	Gb
土壤(3)	It, Kt,		Ge	Gb
ノジュール	Sm, It, Kt > Vt-Ch		Ge	Gb
土壤	Sm, It, Kt > Vt-Ch		Ge	Gb

( )は分析試料数

Bs:バーネサイト Gb:ギブサイト Ge:ゲータイト

It:イライト Kt:カオリナイト Vt-Ch:バーミキュライトクロライト中間種鉱物

Sm:スメクタイト Lp:リソホライト



表3. マンガンノジュールと島尻マージにおける元素含有量と濃縮率

元素	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Zn	Mn/Fe
<u>ノジュール(μg/g)</u>													
最高値	106,000	6,900	11,700	240	179,000	13,800	8,000	180,000	2,200	300	4,500	360	1.2
最低値	40,000	500	300	30	103,000	6,400	1,900	-	500	20	700	606	0.0
平均値	78,000	3,700	2,400	120	144,000	9,500	3,500	129,000	1,100	140	1,600	180	0.9
<u>土壌(μg/g)</u>													
最高値	143,000	410	5,100	60	93,000	19,000	5,600	3,000	2,400	80	2,700	140	0.0
最低値	65,000	240	300	20	41,000	8,000	2,900	500	600	30	100	70	0.0
平均値	104,000	310	1,600	40	73,000	14,000	4,600	1,200	1,200	60	1,200	120	0.0
<u>ノジュール/土壌(濃縮率)</u>													
最高値	1.2	20.3	2.3	5.5	3.9	1.0	1.4	344.0	1.9	4.0	10.0	3.0	-
最低値	0.4	1.8	0.8	1.0	1.5	0.5	0.4	-	0.6	0.3	0.8	0.5	-
平均値	0.8	11.5	1.4	2.9	2.1	0.7	0.8	133.0	1.1	2.4	2.2	1.6	-

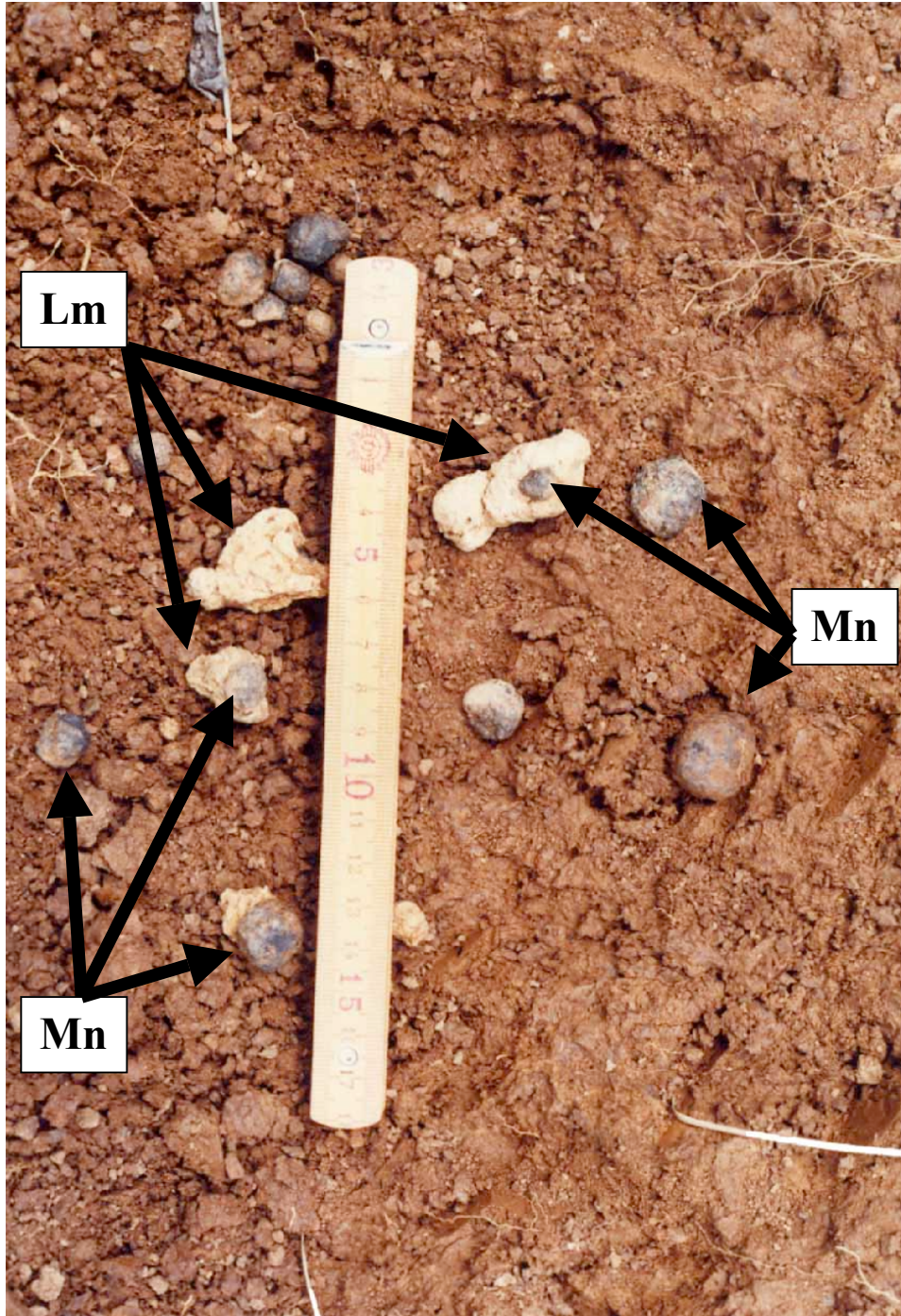


図 1. 島尻マージに散見される  
マンガンノジュール

Mn: マンガンノジュール

Lm: 琉球石灰岩