

埼玉県比企丘陵, 中新世堆積岩類の地球化学的研究

木村 棟 浩* 川野 良 信* 鮎 沢 潤** 柚 原 雅 樹**

キーワード：埼玉県, 比企丘陵, 堆積岩, 新第三紀, 化学分析

I. はじめに

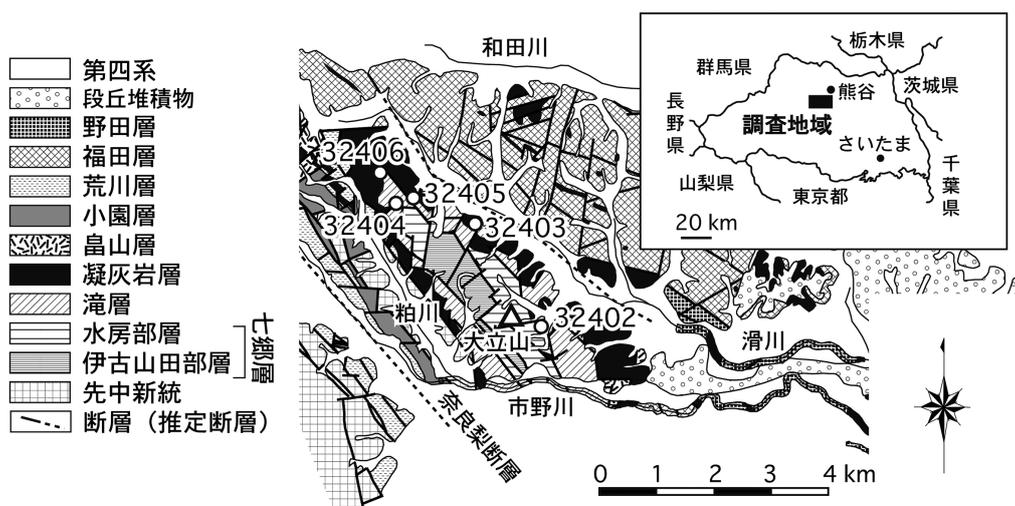
近年, 地質環境の汚染は社会問題のひとつと捉えられており, 2003年の土壤汚染対策法施行とともに, その実態把握が進められてきた(駒井, 2007). 一般に地質環境の汚染は自然に起因する場合と人為的な場合があるが, 両者を区別するためには汚染実態を正しく把握しておく必要がある(駒井, 2007). そのための基本データとして, 広域地球化学図(Ohta et al., 2005; Mikoshiba et al., 2006; 2011)や土壤地質汚染評価基本図(丸茂ほか, 2003; 2006)などがあり, 調査によって得られたデータとの比較を通して, 汚染状況の把握が可能となる.

その一方で, 岩石内部の元素の挙動についても検討が進められている. 木村ほか(1999)は, 酸化的環境下における堆積岩中の微量成分・希土類元素の挙動を知るため, 秋田県男鹿半島の女川層(中部-上部中新統)に分布する頁岩, 珪質頁岩の化学分析を行った. その結果, 彼らは岩石の風化により溶脱された微量・希土類元素が, 水酸化鉄に吸着され, 再び岩石に濃集することを明らかにしている. また, 大谷・鹿園(2005)は, 過去5000年

間にわたって風化した神奈川県秦野市柳川に分布する黒ボク土, ローム層の化学分析を行い, ローム層では, 希土類元素は粘土鉱物, 水酸化鉄への吸着により蓄積される場合があると指摘している.

このように表層の化学情報と岩石中の元素挙動の両側面から, 有害元素の濃集や拡散メカニズムを検討する試みが続けられているが, 地表環境や岩石種の違いによる元素挙動の検討は十分に行われているとは言い難い. そのため, 元素挙動の地域差の有無, 各岩石種の元素保持能力, 元素保持のメカニズムを明らかにするために, 日本各地において多種多様な岩石の化学的風化に伴う元素の挙動を調べる必要が指摘されている(木村ほか, 1999; 大谷・鹿園, 2005).

そこで本研究では, 背斜構造によって限られた領域に複数の地層が露出している埼玉県比企丘陵大立山周辺に分布する新第三紀堆積岩類(第1図)を対象として, 主成分・微量成分・希土類元素分析を実施し, 女川層堆積岩類との比較を通して, 化学的風化による各種元素挙動の解明を試みた.



第1図 比企丘陵の地質概略図(比企団体研究グループ, 2004を一部改変)

* 立正大学地球環境科学部

** 福岡大学理学部

II. 地質概略

比企丘陵は関東山地の北東縁に位置し，主として海成中新統から構成される（高橋，2008）．調査対象地域の中新統は，下位層から七郷層（伊古山田部層，水房部層），滝層，凝灰岩層，畠山層，小園層，荒川層，福田層，野田層に区分されている（比企団体研究グループ，2004）．以下に，主として比企団体研究グループ（2004）に基づき，調査地域の地質概略を述べる．

先中新統は，市野川の右岸沿いと，粕川の両岸，市野川と滑川が合流した河川の左岸側に分布する（第1図）．本層は他の堆積層と断層によって接している（松丸・林，1980）．

七郷層は，下位の伊古山田部層と上位の水房部層に断層によって分けられ，滑川と粕川に挟まれた地域に分布している（第1図）．伊古山田部層は，砂岩と礫岩を主とし，泥岩，凝灰岩，亜炭などをともなう．礫は円礫から亜角礫であり，主な礫種は石英斑岩や先白亜系に由来するとみられるチャート，砂岩および粘板岩であり，安山岩，輝緑岩，新第三系起源の凝灰岩を含んでいる場合もある．凝灰質の砂岩には，火山岩片，軽石粒が認められる．一方，水房部層は凝灰質泥岩を主とし，時に数cmから1mの砂岩層を挟む．凝灰質泥岩には緑泥石，緑泥石—スメクタイト混合層鉱物，および炭酸塩鉱物に変質作用により生じている．また，狭在する砂岩には植物片が多く含まれる場合がある．

滝層は，滑川と粕川とに挟まれた地域において，七郷層を取り囲むように分布している（第1図）．砂岩を主とし，砂岩泥岩互層や数mの泥岩層が挟まれている場合もある．砂岩は，変質作用によって炭酸塩鉱物，絹雲母や緑泥石が生じている．本層は，断層によって七郷層と接していると推定されている．

凝灰岩層は，滑川と粕川とに挟まれた地域で滝層を取り囲むほか，滑川以北にも多数分布しており，主要な層はT1からT10に区分されている（間嶋，1989）．本調査地域である大立山周辺では，珪長質凝灰岩が褶曲や断層によって広く分布しており，層厚が300mに達している（高橋・柳沢，2004）．岩石は淡緑色から白色を呈する軽石凝灰岩や細粒凝灰岩からなり，荒川河床に露出する畠山凝灰岩（福田・石和田，1964）との対比が成されている（高橋・柳沢，2004）．

畠山層は，市野川の上流付近に分布する（第1図）．凝灰質の砂岩を主体として砂質泥岩，砂岩泥岩互層，礫

岩，凝灰岩を挟んでいる．砂岩の粒度は様々で，細粒から粗粒まで変化している．また，変質作用により，緑泥石—スメクタイト混合層鉱物，スメクタイト，絹雲母などを生じている．本層と下位の滝層は断層関係にある．

小園層は，粕川の右岸側沿いと，荒川では奈良梨断層より上流の両岸に分布する（第1図）．小園層下部では粗粒砂岩を主体に，泥岩や炭層をともなう．砂岩は，青灰色粗粒砂岩を主とし，凝灰質のものもみられる．礫岩層も確認され，粒径は数mmから数cmで，礫種は砂岩，チャート，花崗斑岩，石英斑岩，結晶片岩，第三系の砂岩からなり，円磨度の良いものが多い．小園層上部は砂岩を主とし礫岩や泥岩を含む．本層は，下位の畠山層とは不整合の関係にある．

荒川層は，市野川の両岸沿いと，荒川では奈良断層付近の両岸，粕川断層と大谷断層とに挟まれた地域の両岸に分布する（第1図）．砂岩泥岩互層からなり，含礫泥岩や礫岩が認められる．含礫泥岩では，大小様々な礫を含み，礫種は泥岩，砂岩，礫岩，凝灰岩，チャート，結晶片岩，ホルンフェルスなどである．中新統起源とみられる泥岩，砂岩および凝灰岩は角礫から亜角礫であり，先中新統の岩石は亜円礫から円礫である．本層は，下位の小園層と整合関係を示す．

福田層は，嵐山町，滑川町全体と，奈良梨断層と粕川断層とに挟まれた地域の荒川両岸に分布する（第1図）．凝灰質泥岩を主とし，凝灰岩や砂岩をともなう．本層と下位の荒川層の関係は，不整合であると考えられている．

野田層は，滑川中流域の左岸側に分布する（第1図）．砂岩泥岩互層からなり，凝灰岩を含む．本層は，下位の福田層と断層により接している．

前述の中新統のFT年代は，七郷層から $16.3 \pm 1.1\text{Ma}$ ，凝灰岩層から $16.7 \pm 1.3\text{Ma}$ ，畠山層から $16.7 \pm 1.3\text{Ma}$ ，荒川層下部から $15.9 \pm 0.5\text{Ma}$ ，荒川層上部から $15.9 \pm 0.8\text{Ma}$ ，福田層中部から $14.6 \pm 0.6\text{Ma}$ と報告されている（大平，2004）．さらに，T3凝灰岩層からは $15.0 \pm 0.7\text{Ma}$ のFT年代が報告されており（高橋・柳沢，2004），大平（2004）が報告した年代値と誤差の範囲で一致している．

段丘堆積物は，礫岩，砂岩，シルト岩などから構成され，滑川と市野川とに挟まれた地域，滑川下流より北部の地域，滑川と市野川が合流した河川の左岸側にそれぞれ分布する（第1図）．さらに砂岩や泥岩を主体とする第四系が，和田川の両岸，滑川上流の両岸，粕川の両岸，荒川の両岸に分布している（第1図）．

Ⅲ. 野外および鏡下観察

本研究では比企丘陵大立山周辺の水房部層1地点、滝層2地点、凝灰岩層2地点の計5地点から、新鮮部と風化部の2試料をそれぞれ採取した(第1図)。新鮮部と風化部の判断は、岩石の色と脆さを基準に行ったが、地点32402では、同一露頭内でまとまった範囲の新鮮部と風化部を見出せなかったため、新鮮な部分と風化した部分が、互層になっている試料を採取した。試料番号のうち同じ数字を示す部分は同一露頭から採取されたことを表し、末尾のFとWはそれぞれ新鮮岩と風化岩を意味している。以下に採取した層ごとに野外と鏡下観察の結果を述べる。

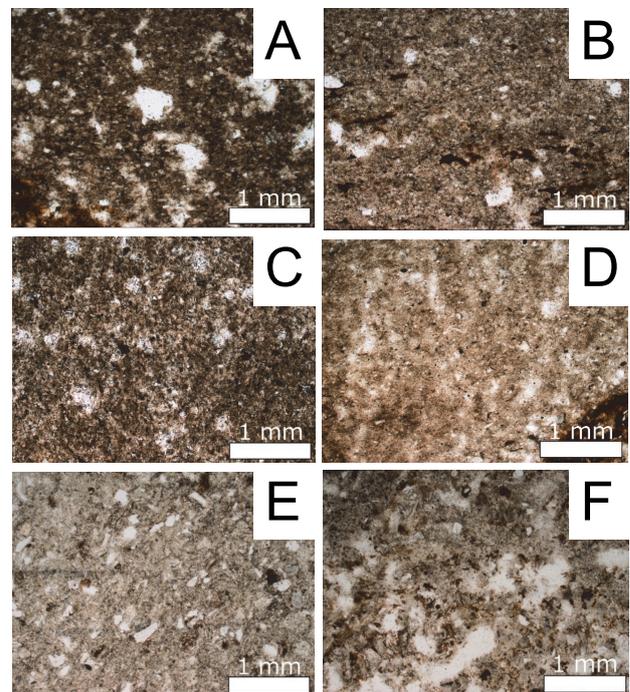
水房部層から採取した試料(32402)は泥質シルト岩であり、新鮮部は暗灰色、風化部は褐色を呈している。新鮮岩(32402F)は、やや粒径の大きな石英、黒雲母、不透明鉱物、褐鉄鉱とそれを取り囲む基質からなる(第2図A)。基質には直径0.15mm程の空隙が多く認められた。石英は他形で、粒径0.13mmの粒状を呈し、波動消光が認められる。黒雲母は半自形から他形で、長さ0.13mmの針状を呈し、褐色から淡褐色の弱い多色性が認められる。不透明鉱物は他形で、長辺0.12mm、短辺0.06mmの短冊状を呈する。褐鉄鉱は他形で長さ1.5mm、褐色の筋状として産する。基質中の石英は他形で、粒径0.03mmの粒状を、不透明鉱物は他形で、粒径0.01mmの粒状をそれぞれ呈する。イライトは、細粒の粒子が集合した斑模様を呈し、特徴的な黄色の干渉色を示す。

風化岩(32402W)は主として石英、黒雲母、褐鉄鉱および基質から構成される(第2図B)。基質には新鮮岩に比べてやや大きな0.3mm程の空隙が特徴的に認められる。石英は他形で、粒径0.15mmの粒状を、黒雲母は、半自形から他形で長さ0.16mmの針状を呈する。黒雲母には褐色から淡褐色の弱い多色性が認められる。褐鉄鉱は他形で長さ1.5から3.0mm、褐色の筋状に産する。基質中の石英や不透明鉱物はともに他形、粒状を呈し、粒径はそれぞれ0.03mmと0.01mmであった。イライトは、細粒の結晶として出現し、網目状の構造を作っている。

滝層からは泥質シルト岩2試料(32405と32406)が得られた。褐色を呈する脆い露頭表面から風化岩を、暗灰色を呈する露頭内部から新鮮岩(32405F, 32406F)をそれぞれ採取した。両者はともに、マーブル状の模様を有している。新鮮岩は、細粒の基質から構成されており(第2図C)、やや粒径の大きな黒雲母を含む場合がある。黒雲母は半自形から他形で、長さ0.14mmの針状を呈し、

褐色から淡褐色の弱い多色性が認められる。基質には直径0.12から0.5mm程の空隙が多数認められる。基質を構成する褐鉄鉱は、他形で粒径0.03から0.04mm、褐色の粒状として産する。基質中の石英は他形で、粒径0.01から0.06mm、斜長石は半自形から他形で、粒径0.06mmの粒状を呈する。不透明鉱物は他形で、粒径0.02mmの粒状結晶として産する。イライトは、細粒の粒子が集合した網目状構造を形成している。

風化岩(32405W, 32406W)は、石英とそれを取り囲む基質から構成される(第2図D)。やや粒径の大きな斜長石や黒雲母が含まれている場合もある。基質には直径0.12から0.6mm程の空隙が多数認められる。石英は他形で0.12から0.17mmの粒状を呈し、波動消光を呈するものもある。斜長石は半自形で長辺0.12mm、短辺0.02mmの短冊状を呈し、アルバイト式双晶が顕著である。黒雲母は半自形から他形で、長さ0.12から0.24mmの針状を呈し、褐色から淡褐色の弱い多色性が認められる。基質中の石英は他形で、粒径0.01から0.02mmの粒状を呈する。不透明鉱物は他形で、粒径0.01から0.02mmの粒状を呈する。イライトは細粒の粒子として産し、斑模様を示す場合がある。



第2図 比企丘陵中新統堆積岩類の偏光顕微鏡写真(オープンニコル)

- A: 水房部層の泥質シルト岩(32402)新鮮部
- B: 水房部層の泥質シルト岩(32402)風化部
- C: 滝層の泥質シルト岩(32405)新鮮部
- D: 滝層の泥質シルト岩(32405)風化部
- E: 凝灰岩層の凝灰岩(32404)新鮮部
- F: 凝灰岩層の凝灰岩(32404)風化部

凝灰岩層からは凝灰岩 2 試料（32403と32404）を採取した。新鮮岩は淡い緑色を呈する固い部分から，風化岩は淡い黄色を呈する脆い部分からそれぞれ得られた。両者の表面にはともに，褐色の小さな斑点が認められた。新鮮岩（32403F，32404F）は，石英，斜長石，黒雲母と基質から構成され，緑泥石をとともなう場合がある（第2図E）。基質には直径0.17から0.7mm程の空隙が無数に認められる。石英は他形で，粒径0.12から0.18mmの粒状を呈し，波動消光を呈するものもある。斜長石は自形から半自形で，長辺0.14mm，短辺0.06mmの短冊状を呈し，アルバイト式双晶が認められる。黒雲母は半自形から他形で，長辺0.23mm，短辺0.1mmの短冊状を呈し，褐色から黒褐色の多色性を示す。緑泥石は他形で，粒径0.13mmの粒状を呈し，赤色から黄色の干渉色が認められる。基質を構成する石英は他形で，粒径0.01から0.06mmの粒状を呈する。不透明鉱物は他形で，粒径0.01から0.1mmの粒状を呈する。緑泥石は他形で，粒径0.04から0.1mmの粒状を呈し，赤色から黄色の干渉色が認められる。褐鉄鉱は，他形で粒径0.05から0.12mmの粒状を呈する。

風化岩は（32403W，32404W），石英，斜長石，黒雲母とそれを取り囲む基質から構成されている（第2図F）。基質には直径0.18から0.24mm程の空隙が生じている場合がある。石英は他形で，粒径0.09mmの粒状を呈し，波動消光を呈する。斜長石は半自形から他形で，長辺0.12から0.22mm，短辺0.02から0.06mmの短冊状を呈し，アルバイト式双晶が認められる。黒雲母は半自形から他形で，長さ0.12mmの針状を呈し，褐色から淡褐色の多色性がある。基質中の石英は他形で，粒径0.01から0.08mmの粒状を呈し，波動消光が認められる。不透明鉱物は他形で，粒径0.07mmの粒状を呈する。緑泥石は他形で，粒径0.05mmの粒状を呈し，赤色から黄色の干渉色が認められる。褐鉄鉱は他形，粒状で，粒径は0.06mmである。

IV. 粉末X線回折分析

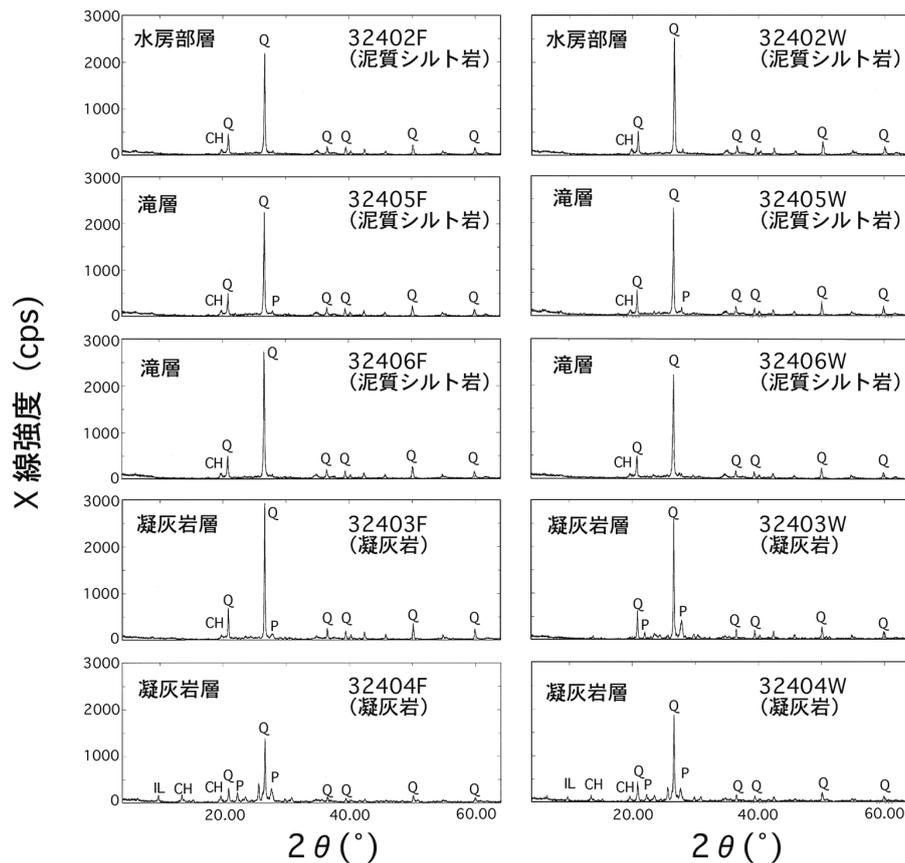
採取した試料は，研究室において1週間程度室温で風乾させた。乾燥した試料を，岩石カッターで親指程の大きさに切断し，水道水，ミリQ水の順に洗浄した。洗浄した試料を110℃乾燥機で乾燥し，鉄乳鉢で粉碎した。ただし，新鮮な部分と風化した部分が混合している試料の場合，5mm程度の大きさになるまで粉碎し，ピンセットで新鮮岩と風化岩とに分け，分別した試料を鉄乳

鉢で再粉碎した。鉄乳鉢で粉碎した試料は，メノウ式回転自動ボールミルで更に細かく粉碎し，化学分析を行う前にメノウ乳鉢で極粉化した。

各試料の含有鉱物を明らかにするために，粉末X線回折分析を行った。分析には福岡大学理学部設置のRigaku社製RINT2000/PCを用いた。測定条件は加速電圧を30kV，電流を10mA，走査モードを連続，スキャン速度を2.0°/min，走査範囲を4.0から64.0°とし，対陰極にはCuを用いた。分析結果を第3図に示す。すべての試料に共通に認められるピークは石英である。そのうち， 2θ が27°の場所にみられるピークは32404の凝灰岩層で最も強度が小さく，水房部層や滝層で比較的強度の高いピークが認められる。また，凝灰岩層の試料には斜長石のピークが認められる場合があり，特に32404の凝灰岩層には緑泥石やイライトのピークが確認された。新鮮岩と風化岩を比較した場合，水房部層では風化岩の方で石英の強度が大きくなる傾向が認められる。それに対して，滝層の2試料では石英の強度はほぼ同じか，風化岩でやや低くなる傾向がある。凝灰岩層では，風化岩の石英の強度は新鮮岩とほぼ同程度か，僅かに小さくなっている。また，32403の凝灰岩では，新鮮岩では僅かにしか認められない斜長石のピークが風化岩で顕著に現れている。

V. 全岩化学分析

各試料の化学的性質を明らかにするために，全岩主成分・微量・希土類元素の分析を行った。メノウ乳鉢で極粉化した試料を，磁製のつばに約1.5g入れ，110℃で24時間以上乾燥させた後，900℃で恒量するまで加熱した。恒量化した試料（1.3g）と，110℃で24時間以上乾燥させた四ホウ酸リチウム（2.6g）を混合させ，東京科学社製ビードサンプラー（TK-4100）を用いてガラスビードを作成した。蛍光X線（XRF）分析は，立正大学地球環境科学部環境システム学科設置のRigaku社製蛍光X線装置（ZSX Primus II）を用いて行った。分析方法は基本的に川野（2010）に基づいているが，分析条件を改善し，理論マトリックス補正はde Jonghモデルを使用し，L.O.I. (loss on ignition) を含む補正計算（山田，2010）を施している。分析にはRh管球を使用し，管電圧50kV，管電流50mAで測定した。定量した元素は，主成分であるSi，Ti，Al，Fe，Mn，Mg，Ca，Na，K，Pと，微量元素であるBa，Co，Cr，Cu，Ga，Nb，Ni，Pb，Rb，Sc，Sr，Th，V，Y，Zn，Zrである。



第3図 比企丘陵中新統堆積岩類のX線回折パターン

Q: 石英, P: 斜長石, IL: イライト, CH: 緑泥石.

LA-ICP-MS分析は、同大学設置のPerkinElmer社製 ICP-MS (NexION2000) およびNew Wave Research社製 レーザーアブレーション装置 (UP-213Nd: YAG Laser 213nm) を用いて行った。分析方法は基本的に新藤ほか (2009), 川野・清水 (2017) に基づき、内標準補正にはXRFで測定したYを用いた。測定した元素はLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの14元素である。

木村ほか (1999) では、化学的風化に伴う元素の変動を評価するために、Tiを不動の化学成分として、以下に示す式によって元素変動率を求めている。

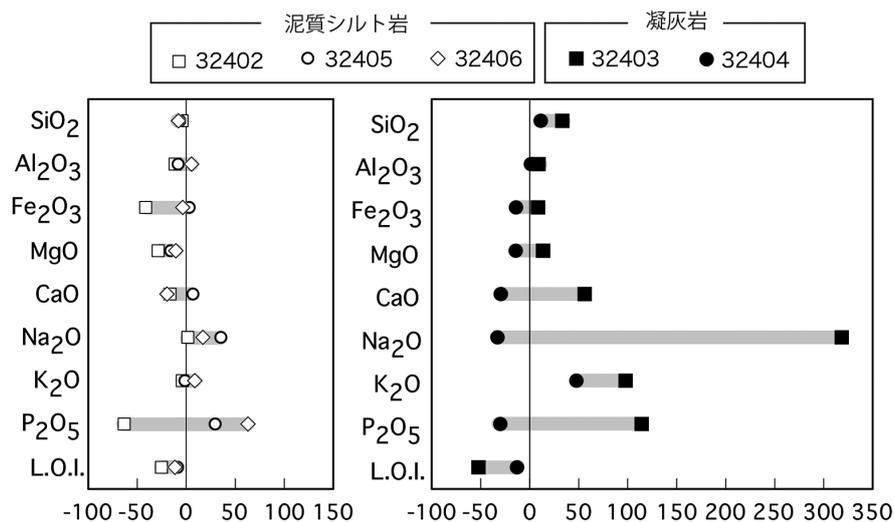
$$\text{元素変動率 (\%)} = ((E_l_w / T_l_w) / (E_l_f / T_l_f) - 1) \times 100$$

下付文字のwとfは、それぞれ風化岩と新鮮岩の元素分析値を表しており、 E_l は各元素濃度、 T_l はチタン含有量である。元素変動率が0の場合は風化岩と新鮮岩で濃度が同じことを意味し、プラスの場合は新鮮岩に対して付加、マイナスの場合は新鮮岩に対して枯渇していることを示している (木村ほか, 1999)。

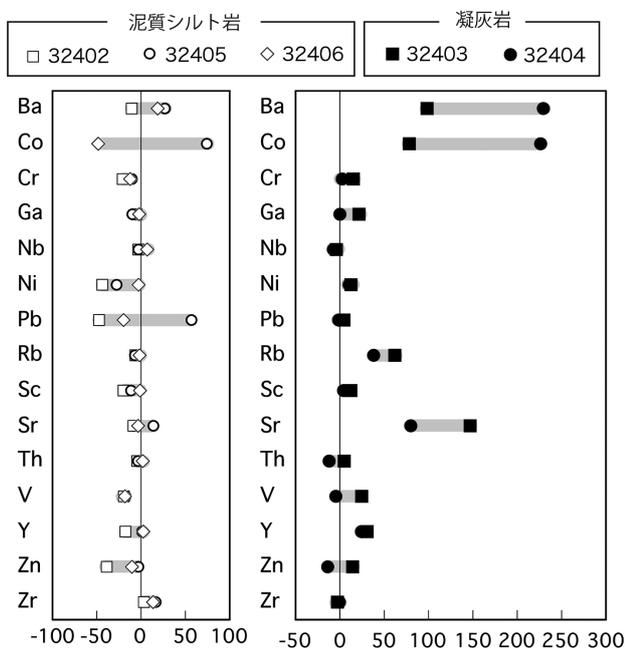
そこで木村ほか (1999) と同様に、各元素の元素変動率を示す図を作成した (第4図から第6図)。まず、主成分元素の元素変動率 (第4図) について述べる。水

房部層や滝層の泥質シルト岩では SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , L.O.I.が枯渇傾向にあり, Na_2O は付加傾向を示している。 Al_2O_3 , CaO , K_2O は顕著な変動は認められない。 P_2O_5 だけは-70から+70まで大きな変動幅を有している。一方、凝灰岩層ではL.O.I.のみが枯渇傾向にあり, SiO_2 , K_2O は付加傾向を示している。 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO は顕著な変動は認められず, CaO , P_2O_5 , Na_2O は幅広い変動率を有している。特に Na_2O の変動率は顕著で-60から+320まで変化している。

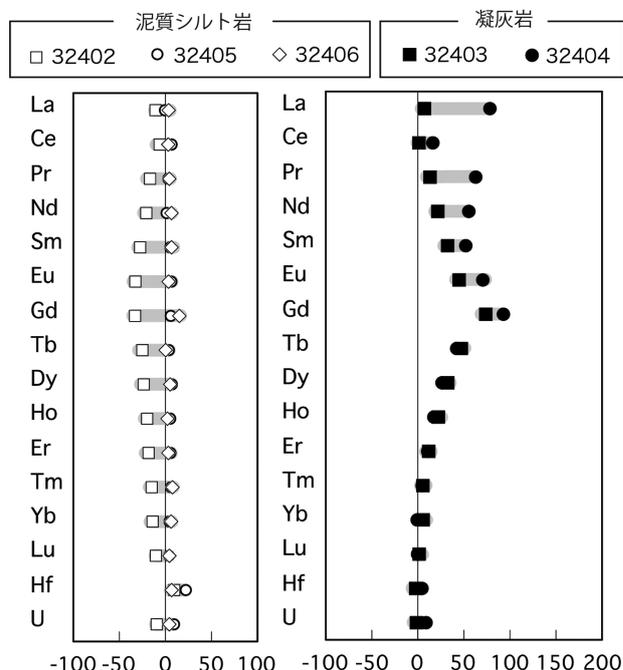
次にBaからZrまでの微量元素の変動率 (第5図) について述べる。水房部層や滝層の泥質シルト岩をみると, Cr, Ga, Rb, Sc, Th, V, Yは枯渇傾向を, Zrは付加傾向を示している。Nb, Srには特に大きな変動はみられない。Ba, Co, Ni, Pb, Znは変動幅が比較的大きく, そのうちNiとZnはマイナス側に変動し, Ba, Co, Pbはマイナスからプラスまで幅広い変動率を有している。凝灰岩層をみると, 枯渇傾向を示す元素はなく, Nb, Pb, Th, Zrには顕著な変動は認められない。VとZnは変動率が0付近にあるものの変動幅が大きい。Cr, Ga, Ni, Sc, Yは付加傾向を示し, Rb, Ba, Co, Srは付加傾向にあり, 特に後者の3元素は広い変動幅を示している。



第4図 比企丘陵中新統堆積岩類の主成分元素変動率



第5図 比企丘陵中新統堆積岩類の微量元素変動率



第6図 比企丘陵中新統堆積岩類の希土類元素変動率

希土類元素の変動率（第6図）をみると、水房部層や滝層の泥質シルト岩では、La, Ce, Lu, Uで変動が小さく、Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybでやや枯渇傾向を示している。そのうちEuやGdで変動率が大きくなっている。全体的にみると軽希土類や重希土類では変動幅が小さく、中希土類で大きくなる特徴が認められる。なお、付加傾向を示す元素はHfだけであった。これに対して、凝灰岩層ではCe, Tm, Yb, Lu, Hf, Uで変動率が小さく、他の元素はすべて付加傾向を示している。その中でもLa, Pr, Ndなどは変動幅が比較的大きい。また、全体的にはCeを除くLaからSmまでの軽希土類で変動幅が小さくなる特徴がみられる。

さらに、最も付加傾向を示す元素はGdであり、Luまでの重希土類では徐々に付加傾向が小さく推移している。

VI. 考察

既に述べたように本研究の目的のひとつは、多種多様な岩石の化学的風化に伴う元素の挙動を調べることであり、そこで、木村ほか（1999）によって報告されている男鹿半島女川層の堆積岩類との比較を通して、対象とした試料の元素挙動について検討する。

木村ほか（1999）では頁岩と珪質頁岩の2種類の堆積岩について報告しており、両者にみられる主成分元

素変動率の特徴として、-25から+130%までの広い Fe_2O_3 の変動幅をあげている。彼らは、その理由として風化岩において黄鉄鉱の分解による2価鉄の溶脱と、それに引き続く水酸化鉄の生成によって3価鉄が付加したものと結論づけている(木村ほか, 1999)。木村ほか(1999)で議論された試料の Fe_2O_3 含有量は頁岩で3.48から10.78wt%, 珪質頁岩で1.55から3.98wt%であるが、本試料中に含まれる Fe_2O_3 含有量は泥質シルト岩で3.27から5.20wt%, 凝灰岩で2.40から3.25wt%となっており、女川層頁岩でやや Fe_2O_3 に富む試料が認められるものの両者に極端な組成差は無いと考えられる。しかしながら、第4図に明らかなように、今回検討した試料には Fe_2O_3 の付加はほとんどなく、反対に枯渇する傾向が認められる。このことは、女川層の堆積岩類に比べ、比企丘陵の堆積岩では3価鉄が生成される環境が生じていなかったことを示唆している。一方、女川層堆積岩類では、 P_2O_5 (彼らの論文の中ではPとして扱っている)にも大きな元素変動率があることが指摘されており(木村ほか, 1999)、本試料にみられる特徴と共通している。Pを含むリン酸塩鉱物は酸性環境下で高い溶解度、溶解速度を示すと考えられており(木村ほか, 1999)、このことは比企丘陵堆積岩類の風化が酸性条件下で進行したことを意味している。つまり、女川層堆積岩類では Fe_2O_3 とPの元素変動率はともに酸性条件下で風化が進行したことを示しているが、比企丘陵堆積岩類の風化においては、 Fe_2O_3 の元素変動率からは酸化的な環境が支持されず、Pの元素変動率からは酸性条件下での風化が支持されるといった矛盾した結果が得られたことになる。しかしながら、比企丘陵堆積岩類には、女川層堆積岩類にみられる黄鉄鉱のピークがX線回折パターンに確認できず、3価鉄の前駆体である2価鉄に乏しかったと推定される。鏡下観察では鉄の酸化鉱物である褐鉄鉱が、新鮮岩、風化岩を通して認められ、堆積岩形成当初から鉄は3価鉄として存在していたため、酸性条件下においても大きな変動率を示さなかったのであろう。

比企丘陵堆積岩類のうち凝灰岩ではCaO, Na_2O , K_2O の変動率が、女川層堆積岩類よりも大きい特徴がある(第4図)。これは凝灰岩32403で付加変動率が大きくなっていることに起因する。一般的に、これらの元素を含む鉱物として斜長石が考えられる。32403の鏡下観察では新鮮岩と風化岩の両方に斜長石が確認できているが、X線回折パターンでは新鮮岩に弱い斜長石のピーク、風化岩に明瞭な斜長石のピークがそれぞれ認められる。今回、鏡下では斜長石結晶があまりにも微細なために、容

量比を計測できなかったが、風化岩の方に斜長石が多く含まれている可能性がある。よって、風化による変動は起きたものの、最初から風化岩に含まれている斜長石が多かったために、見かけ上付加変動率が大きくなったと推定される。

木村ほか(1999)は微量元素の変動率を検討する際、2つのグループに分けて議論を行っている。第一グループはSc, Cr, Nb, Vであり、変動率が $\pm 25\%$ の範囲内にある元素である。第二グループはP, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Pb, Uであり、-80から+150%の変動幅を有する元素群である。本研究で取り扱った微量元素のうち、第一グループは木村ほか(1999)が示した変動幅とほぼ一致している。木村ほか(1999)によれば、Sc, Cr, Nb, Vは磁鉄鉱中のFeサイトに置換される元素であるため、堆積岩中に磁鉄鉱が卓越して存在していれば風化作用においても安定して存在すると推定されている。本堆積岩類にも粒状の不透明鉱物が多く含まれており、それらを磁鉄鉱だとすればSc, Cr, Nb, Vの安定性を説明することができる。第二グループのうち、Co, Ni, Pbは今回微量元素として定量を行っている。Coは泥質シルト岩(-50から+75%)、凝灰岩(+80から+220%)ともに変動率の幅が大きく、NiやPbはシルト岩(Ni: -50から0%, Pb: -50から+50%)のみ変動幅が広がっている。ただし、木村ほか(1999)で指摘されたほど変動幅は大きくなっていない。これらの元素は硫化鉱物に伴われると推定されているが(木村ほか, 1999)、先に述べたように本試料には黄鉄鉱の含有量が少ないため、変動幅が狭くなっていると推定される。その他の微量元素は木村ほか(1999)での報告がないため、比較検討を行うことはできないが、以下のように解釈される。Baの変動幅はやや広く、特に凝灰岩では+100から+240%まで変化しており、SrやRbは泥質シルト岩では変動率が小さいが、凝灰岩ではSrが+70から+150%、Rbが+40から+70%まで変動している。BaやRbは K_2O と、SrはCaOと類似した挙動を示すことから、これらの元素は初生的な長石量の違いを反映している可能性が考えられる。Ga, Th, Y, Zn, Zrは、比較的狭い変動幅を有している。これらのうちGaは Al_2O_3 と、ThやZrは後述するUと類似した挙動を示すことから、前者は長石、後者はジルコンなどの重鉱物に含まれ、風化による変動は相対的に小さかったものと推定される。また、Znは主として閃亜鉛鉱に含まれる元素であるが、一般的にその閃亜鉛鉱は黄鉄鉱と共に出現する機会が多い。前述のように本試料中には黄鉄鉱がほとんど認められないため、

ZnもCo, Ni, Pbなどと同様に変動幅が狭くなったものと考えられる。Yは後述する希土類元素と類似した挙動を示すと推定される。

女川層堆積岩類における希土類元素の挙動は、頁岩で枯渇傾向、珪質頁岩で付加傾向にあることが報告されており、水酸化鉄による吸着率の差によって説明されている(木村ほか, 1999)。すなわち、頁岩は比較的低いpH条件で、珪質頁岩は相対的に高いpH条件で風化が進行したため、それぞれの岩石の元素移行に影響を及ぼしたと結論づけられている(木村ほか, 1999)。本研究における希土類元素の挙動は、泥質シルト岩で枯渇傾向、凝灰岩で付加傾向が認められ、先に述べたYも希土類元素と同様の挙動を示している。前述のように比企丘陵堆積岩類は、女川層堆積岩類に比して Fe_2O_3 の元素変動率の幅は極めて狭くなっており、このことは比企丘陵の風化過程では水酸化鉄が重要な役割を担っていないことを物語っている。すなわち、酸化鉄の吸着率の差によって泥質シルト岩と凝灰岩の希土類元素変動率の違いを説明することは困難と言わざるを得ない。

一般に河川水には懸濁物が多く含まれており、それらは軽希土類に富み、重希土類に乏しい特徴を有している(Goldstein & Jacobsen, 1988)。それら懸濁物は地表面から供給されていると考えられるので、露頭表面を流れる表層水にも多くの懸濁物が含まれているはずである。岩石に染み込んだ表層水は岩石中の微細な空隙を通過して、表層に戻るか、地下へと浸透していくと考えられ、その際岩石の微細な空隙に懸濁物が捉えられることも起こりうるであろう。鏡下観察でも述べたが、比企丘陵堆積岩類には微細な空隙が特徴的に認められ、新鮮な岩石においては泥質シルト岩(水房部層: 径0.15mm程, 滝層: 径0.12から0.5mm)に比べ凝灰岩(径0.17から0.7mm)の方がやや大きな空隙を有している。しかしながら、風化岩においては、泥質シルト岩(水房部層: 径0.3mm程, 滝層: 径0.12から0.6mm)に比して凝灰岩(径0.18から0.24mm)の方が空隙の大きさは小さくなっている。この事実は、泥質シルト岩では浸透する表層水に懸濁物を供給し、凝灰岩では染み込んだ表層水から懸濁物を吸着していることを暗示している。この観点から希土類元素の変動率を解釈すれば、泥質シルト岩で枯渇傾向にあり、凝灰岩で付加傾向にあることを説明できる。ただし、軽希土類であるCeも懸濁物中に含まれている(Goldstein & Jacobsen, 1988)が、堆積岩類が形成される過程で海水のCe負異常(Kawabe et al., 1998)の影響を被り、初生的にCeに乏しくなっていた可能性が考え

られる。あるいは懸濁物を供給する泥質シルト岩そのものがCeに枯渇していたのかもしれない。UやHfはジルコンに含まれていると考えられ、そのジルコンは風化に強い鉱物であるために変動率は-25から+25の狭い範囲に収まっていると推定される。

Ⅶ. まとめ

埼玉県比企丘陵に露出する中新世の泥質シルト岩と凝灰岩について、野外・鏡下観察、X線粉末回折、主成分・微量元素分析を実施し、化学的風化過程による元素の挙動について検討を行った。主成分元素では両岩石の P_2O_5 の変動率の幅が大きく、ともに酸性条件下で風化が進行したことが示された。また、凝灰岩の Na_2O , K_2O , CaO , Ba , Rb , Sr の変動率幅が広いのは、初生的に含まれていた斜長石の量に差があったためと考えられる。泥質シルト岩の希土類元素変動率は枯渇傾向を示し、凝灰岩のそれは付加傾向を示すことから、前者は表層水に懸濁物を供給し、後者はそれを吸着していたと推定される。

謝辞

本研究を進めるに当たり、全岩化学分析において立正大学地球環境科学部環境システム学科の蛍光X線分析装置(XRF)およびレーザーアブレーション誘導結合質量分析装置(LA-ICP-MS)を用いた。機器の導入および保守・管理に関しては環境システム学科関係者各位に日頃よりご協力いただいている。試料採取に際しては立正大学地球環境科学部環境システム学科の高橋純氏にご協力いただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げる。

引用文献

- 福田 理・石和田靖章(1964) 関東地方の地質と天然ガス鉱床の探鉱と開発への序章. 石油技術協会誌, 29, 3-21.
- Goldstein, S. J. and Jacobsen, S. B. (1988) Rare earth elements in river water. *EPSL*, 89, 35-47.
- 比企団体研究グループ(2004) 関東山地北東縁部の比企丘陵—吉見丘陵—荒川河岸地域の中新統. 地学団体研究会専報, 52, 1-34.
- Kawabe, I., Toriumi, T., Ohta, S. and Miura, N. (1998) Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect. *Geochemical Journal*, 32, 213-229.
- 川野良信(2010) 蛍光X線分析装置による珪酸塩岩石および堆積物の定量化学分析. 地球環境研究, 12, 85-97.

- 川野良信・清水隆一 (2017) レーザーアブレーションICP-MS分析法によるガラスビード試料定量分析条件の再検討. 地球環境研究, 19, 11-19.
- 木村進一・鹿園直建・野原昌人・岩井修平 (1999) 化学的風化に伴う微量・希土類元素の挙動—男鹿半島, 女川層堆積岩の例—. 応用地質, 40, 281-294.
- 駒井 武 (2007) 土壌汚染対策の課題と環境地質学の役割. 地学雑誌, 116, 853-863.
- 丸茂克美・竹内美緒・江橋俊臣・楡井久 (2003) 土壌・地質汚染評価基本図「5万分の1 姉崎」. 産業技術総合研究所地質調査総合センター, CD-ROM.
- 丸茂克美・根本尚大・氏家亨・江橋俊臣・小野木有佳・山田亮一・吉田武義 (2006) 土壌・地質汚染評価基本図「5万分の1 仙台」. 産業技術総合研究所地質調査総合センター, CD-ROM.
- 間嶋隆一 (1989) 埼玉県中央部, 荒川から岩殿丘陵にかけて分布する新第三系の層序. 静岡大地球科学研報, 15, 1-24.
- 松丸国照・林 明 (1980) 関東山地東縁の新第三系の層序. 地質学雑誌, 86, 225-242.
- Ujiie-Mikoshihara, M., Imai, N., Terashima, S., Tachibana, Y. and Okai, T. (2006) Geochemical mapping in northern Honshu, Japan. Applied Geochemistry, 21, 492-514.
- Ujiie-Mikoshihara, M., Imai, N. and Tachibana, Y. (2011) Geochemical mapping in Shikoku, southwest Japan. Applied Geochemistry, 26, 1549-1568.
- 大平寛人 (2004) 埼玉県比企丘陵および荒川河岸に分布する第三紀中新世凝灰岩のFT年代. 地学団体研究会専報, 52, 51-65.
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S. and Tachibana, Y. (2005) Application of multielement statistical analysis for regional geochemical mapping in Central Japan. Applied Geochemistry, 20, 1017-1037.
- 大谷晴啓・鹿園直建 (2005) 玄武岩ガラスの風化プロセスにおける希土類元素, ウラン, トリウム地球化学的挙動に関する研究. 原子力バックエンド研究, 11, 181-192.
- 新藤智子・杉内由佳・嶋田有里奈・福岡孝昭 (2009) レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析 (LA-ICP-MS) 法によるガラスビード試料の定量分析. 地球環境研究, 11, 103-119.
- 高橋雅紀・柳沢幸夫 (2004) 埼玉県比企丘陵に分布する中新統の層序 —複合年代層序に基づく岩相層序の総括—. 地質学雑誌, 110, 290-308.
- 山田康治郎 (2010) 鉱石・岩石分析等で有効なガラスビード法を用いた蛍光X線分析法. リガクジャーナル, 41, 24-32.

Geochemical study of Miocene sedimentary rocks in Hiki hills, Saitama Prefecture, central Japan

KIMURA Munehiro*, KAWANO Yoshinobu*, AIZAWA Jun** and YUHARA Masaki**

* Faculty of Geo-Environmental Science, Rissho University

** Faculty of Science, Fukuoka University

Abstract:

Field and optical observation, X-ray powder diffraction analysis, major, trace and rare earth element analysis for Miocene siltstone and tuff in Hiki hills, Saitama Prefecture, are carried out. Furthermore, the behavior of elements by chemical weathering process are discussed. The elemental degree of variability for P_2O_5 of both rocks spreads widely suggested that the weathering of the rocks progressed under the oxidation condition. It is considered that the degree of variability of Na_2O , K_2O , CaO , Ba , Rb , Sr of tuff spreads widely because the amount of the primordial feldspar was different. The variability of rare earth elements for siltstone indicates the depleted tendency, however that of tuff shows the enriched tendency. This fact suggests that the former supplies surface water with suspended solids, and the latter to have absorbed those.

Key words: Geochemistry, Neogene, sedimentary rock, Hiki hills, Saitama Prefecture

