

石灰岩の地球化学的研究(1)
——赤坂石灰岩鉱床における微量元素について——

藤 貫 正*

Geochemical Study of Limestone (1)
——On the Minor Elements in the Akasaka Limestone——

By
Tadashi FUJINUKI

Abstract

The major and minor elements of 113 samples from the Akasaka limestone deposits (probably middle to upper Permian age) Gifu prefecture, have been determined chemically. The distribution, occurrence status and sources of elements analyzed are discussed.

The results are summarized as follows :

1) MORIKAWA et al. (1956) proposed to divide this limestone into three parts using fossil foraminiferas, and many kinds of minor elements were concentrated in the upper layer (*Yabeina* zone) except for Fe_2O_3 .

2) In the eight divisions by fossils and facies, which were presented by WAKIMIZU (1902), the distributions of a few kinds of minor elements, such as manganese and strontium, differ with the different rock facies.

3) Judging from the occurrence of dolomite in *Yabeina* zone and the abundance of many kinds of minor elements in the limestone deposits, the writer tends to consider the "lagoon theory" as a genesis of dolomite.

4) There is a close relation between rock facies and P_2O_5 contents in limestones in this area, that is white limestones are more abundant in P_2O_5 contents than black ones.

The state of occurrence of trace amount of P_2O_5 is not clear, however, one specimen has been identified with apatite mineral by X-ray diffraction method.

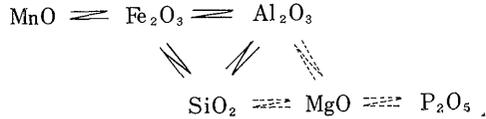
5) There are some acid insoluble matters in the limestones, such as quartz, illite, chlorite, feldspar, organic matters, etc.

6) It is noticed that there are two different types of occurrence of manganese. One of these is a substituted compound of calcium in calcite structure, the another is a secondary precipitation with iron.

7) The strontium contents are closely related to the distributions of calcareous algae "*Mizzia*" and of coral "*Waagenophyllum*". The limestones with more than 1000ppm strontium in content were detected frequently. It is suggested that $CaCO_3$ precipitated predominantly as an aragonite form in a part of the Akasaka limestone deposits, where high contents of strontium were observed.

8) The correlation of each minor element is summarized as follows.

* 技術部

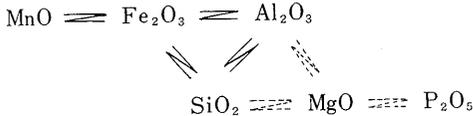


要 旨

赤坂石灰岩鉱床において、微量元素の含有量および分布と、化石分帯、岩相分帯との関係、供給源、結合状態などについて検討を行なった。

この結果、上部層の *Yabeina* 帯には局部的にドロマイトを産出し、Al, Mn, Sr, P などが濃縮している。特に Sr の分布は地域性が著しく、Sr 含有量 1,000 ppm 以上の試料の分布は、石灰藻 (*Mizzia*)、さんご (*Waagenophyllum*) の化石が顕著に発見される地域の分布とほぼ一致している。

微量元素相互の相関々係は、つぎのようである。



1. 緒 言

本邦堆積性石灰岩の地球化学的研究の第一段階として、地質および化石分帯の比較的明確な西南日本内帯の赤坂石灰岩鉱床において微量元素を中心とした検討を試み、その含有量および分布状態、化石分帯との関連、供給源、結合状態などを調べた。

本鉱床は岐阜県大垣市の西北約 5 km の地点にあり、磯見 (1955) によれば古生代中部～上部二疊紀の石灰岩とされている。成層面は比較的明瞭で、走向はほぼ南北、30～40° 西に傾斜し、東から西へと順次上位の地層が重なっている。西側は下部二疊紀梅谷層 (砂岩・粘板岩) と断層をもって接しており、北および東側は沖積層、南側の一部は洪積層におおわれていて、下盤の露出はまったくみられない。

この地域の石灰岩鉱床については、古くから古生物学的、層位学的研究が行なわれており、脇水 (1902)、小沢 (1927)、藤本 (1941) らの報告がある。特に脇水は化石および岩相変化を基礎として 9 帯注 1) に区分している。近年では森川ら (1956) が上部層 (*Yabeina* 帯)、中部層 (*Neoschwagerina* 帯)、下部層 (*Schwager-*

ina 帯) の 3 部層に分け、紡錘虫の種帯を明らかにしている。また今井 (1960) は地質調査を行なって、この地区の石灰岩を岩相、岩質ならびに地質構造によって下部から上部にほぼ脇水の分帯に等しく I～X 帯に分けている。

しかしながら赤坂地区においてはもちろんのこと、北野ら (1955) による温泉沈殿物としての CaCO₃ の地球化学的研究や、太田ら (1965, 1966, 1967) の貝殻化石中の微量成分、三橋 (1962) の同じく貝殻化石中の Mg-Ca 比と年代との関係などの研究を除いて、石灰岩鉱床としての CaCO₃ について微量元素を中心とした地球化学的考察の行なわれた例はほとんどなく、僅かに井上 (1964)、井上ら (1964)、五十嵐ら (1965) が他の地区において石灰岩層に伴うドロマイト鉱床について若干の検討を行なっているに過ぎない。

海外においては、石油鉱床との関連もあって、石灰岩、ドロマイトの地球化学的研究も活発に行なわれており、微量元素についておもなものとしては GRAF, D. L. (1960, 1962) が堆積性炭酸塩岩石中の約 40 種にもおよぶ微量元素の含有量や分布についての総括を行っており、WEBER, 注 2) J. N. (1964) もドロマイトを各種のタイプに分類して、それぞれの微量元素の含有量、特徴などを明らかにしている。また WOLF, K. H. ら (1967) も炭酸塩岩石類の微量元素について広汎な総括を行なっている。このほか Russian platform の石灰岩中の微量元素について RONOV, A. B. ら (1959, 1960)、MIGDISOV, A. A. (1960) の報告もある。

筆者は本邦産堆積性石灰岩の微量元素含有量と時代、地質構造、成因などとの関連のほか、分布、結合状態、供給源などについて検討を加えるが、さらに広汎な他方面の研究、たとえば有機物、安定性同位元素、合成実験などと相まって、ドロマイトの成因解明の一手段としても応用したいと考えている。

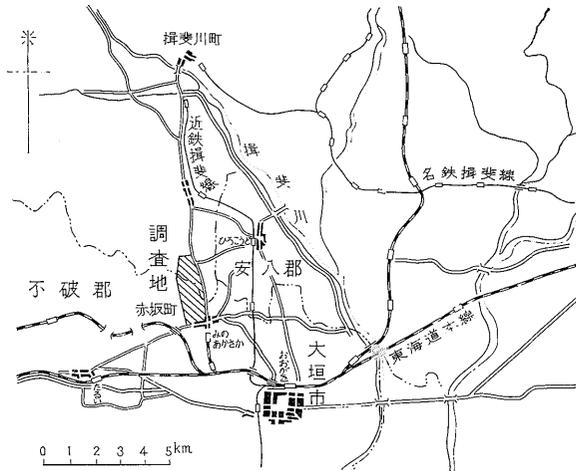
赤坂石灰岩鉱床の現地研究は、昭和 38 年 10 月と昭和 39 年 11 月の 2 回にわたって行なったが、この際地形図は相原輝雄技官の 1/5,000 実測図を用いた。

2. 試料の採取および調製

赤坂石灰岩鉱床は東西約 1 km、南北約 2 km の拡が

注 1) 第 9 番目のサラサ帯 (石灰角礫岩) は、後述のように試料の対象から除いたので実際には 8 分帯として取扱う。

注 2) 原論文は赤坂石灰岩固体研究グループであるが本文では便宜上森川らとして引用させていただく。



第1図 位置図
Locality map showing the surveyed area

りを有している。試料は南および東側の各切羽と、全域の露頭よりえらんだ113点から、1点あたり約500～1 kgの塊りを採取した。ただし本鉱床には愛宕山およびサラサ山にかけて角礫石灰岩(当地ではサラサと称するもの)が分布するが、これは2次の過程によって生じたものと考えられるので試料採取から除外した。

第1図に試料採取地点を示した。このほか愛宕山南側付近における低りん石灰岩地帯のりんの分布状態を把握する目的で、東西約150 m、南北約100 mの地域について5 m間隔で約400の試料を採取した(第1図試料採取地点図中斜線のひいてある地域)。さらに同一露頭内における化学成分の変動状態を調べる目的で、石灰岩(中部層: *Neoschwagerina* 帯)およびドロマイト(上部層: *Yabeina* 帯)の露頭の1つを選び、同一露頭から約30～40の試料を10～30 g ずつタガネを使用して採取した(表面の風化面を取除いたのち採取)。

採取した試料は粗砕し、四分法により約30 gを抽出し、微粉碎して100メッシュ以下とし、混入した鉄粉をマグネットで除去してそれぞれ化学分析用、X線回折用、示差熱分析用試料を調製した。同一露頭からの採取試料は、全量を上記と同様処理を行なって調製した。

3. 実験方法

3.1 化学成分定量方法

化学成分の定量方法は、主として磯野ら(1968)の「石灰石・ドロマイト完全分析法」により、CaO, MgO, Al₂O₃はEDTA滴定法, Fe₂O₃, MnO, P₂O₅は吸光度法, Srは蛍光光度法(標準添加法), I. M.は重量法

でそれぞれ定量を行なった。以下に概略を述べる。

3.1.1 試料溶液の調整

細粉試料0.5 gを塩酸、過塩素酸で分解後、不溶解残さをろ過し、ろ液をメスフラスコ(250 ml)に入れて定容とする。これをCaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃定量用試料溶液とする(不溶解残さはI. M. 定量用に保存)。

3.1.2 CaO

試料溶液10 mlを分取し、マスキング剤および水酸化カリウム溶液を加え、NNを指示薬としてM/40 EDTA標準液で滴定し、CaO(%)を求める。

3.1.3 MgO

試料溶液10 mlを分取し、塩酸ヒドロキシルアミン、マスキング剤、緩衝液(pH 10)を加え、EBTを指示薬としてM/40 EDTA標準液でCaO+MgOを滴定し、先に求めたCaO滴定値を差引いてMgO(%)を算出する。

3.1.4 Fe₂O₃

試料溶液10～50 mlをメスフラスコ(100 ml)に分取し、還元剤、オルトフェナントロリン、緩衝液(pH 4.5)を加え20分間放置後、495 mμで吸光度を測定しFe₂O₃(%)を求める。

3.1.5 Al₂O₃

試料溶液100 mlを分取し、酢酸アンモニウム溶液と塩酸でpH 3.0～3.3に調節後、煮沸してCu-PANを指示薬としてM/100 EDTA標準液でFe₂O₃+Al₂O₃を滴定し、先に求めたFe₂O₃(%)の相当量を差引いてAl₂O₃(%)を求める。

3.1.6 I. M. (酸不溶解残さ)

3.1.1 で保存した不溶解残さを磁製るつばに入れて加熱し、重量をはかる。

3.1.7 P_2O_5

細粉試料 1g を硝酸で分解し、不溶解残さをろ過し、ろ液をメスフラスコ (100 ml) に入れ、バナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム溶液を加えて 20 分間放置後、460 $m\mu$ で吸光度を測定し P_2O_5 (%) を求める。もし P_2O_5 0.03 % 以下の場合、メチルイソブチルケトンで抽出後 420 $m\mu$ で吸光度を測定する。

3.1.8 MnO

細粉試料 1~2g を硝酸と過塩素酸で分解し、不溶解残さをろ過し、過よ素酸ナトリウム約 0.5g を加えて数分間静かに煮沸し、冷後メスフラスコ (100 ml) に移し入れて定容とする。532 $m\mu$ で吸光度を測定し MnO (%) を求める。

3.1.9 Sr

FORNASERI, M. & GRANDI, L. (1960) の方法を若干改良して行なった。すなわち、細粉試料 1g を塩酸で分解し、メスフラスコ (100 ml) に移し入れる。まず 460.7 $m\mu$ で Sr の蛍光輝度を測定し、予備検量線で Sr 含有量の概略を求める。つぎに 50 ml を分取し、Sr 含有相当量の 1/2 量の Sr 標準液を加え、ふたたび 460.7 $m\mu$ で両者の蛍光輝度を測定し、454, 463 $m\mu$ のバックグランド蛍光輝度を測定補正して、Sr 含有量 (ppm) を求める。

3.2 X線回折

鉱物組成の同定は、細粉試料をさらにめのう乳鉢で微粉砕して粉末法によった。

酸不溶解残さは、細粉試料 5~10g をビーカーにとり、水約 50 ml を加えマグネティックスターラーでかく拌しながら塩酸 (1+2) を滴加して炭酸塩を分解し、吸引ろ過して水で洗浄後、デシケーター中で乾燥したのについて粉末法によった。なお試料番号 Akasaka-100 の X線回折は、不完全ではあるが重液による分離濃縮処理を行なった。

3.3 示差熱分析

黒色石灰岩と白色石灰岩 (結晶度が進んでいる) との熱的性質の差異の有無を調べる目的で、代表的な数個の試料について理学電機製示差熱天びんを使用して示差熱分析および熱重量分析を行なった。測定条件は試料 0.3~0.4g, 加熱速度 10°C/min, DTA 感度 $\pm 100 \mu V$, 重量感度 ± 250 mg, Pt-Pt-Rh 熱電対を用い空気中で測定を行なった。

4. 実験結果

4.1 化学分析

各切羽および全域の露頭より採取した 113 試料の分析結果を第 1 表に掲げた。また同一露頭からの採取試料の分析結果を第 2 表 a・b に掲げた。この結果の異常点を第 3 図 a・b に示した。

4.2 X線回折

113 試料中ドロマイト、石灰質ドロマイトの代表的試料の X線回折図、 P_2O_5 含有量の多い試料 (Akasaka-100) の重液処理前後の X線回折図、酸不溶解残さの X線回折図を第 4 図にまとめて掲げた。

4.3 示差熱分析

黒色石灰岩と白色石灰岩について行なった熱試験のうち、示差熱分析の結果のみを第 5 図に示した。

石灰岩の示差熱分析については CUTHBERT, F. L. ら (1949), FAUST, G. T. (1950), KULP, J. L. ら (1951) の研究のほか、本邦石灰岩では傍士ら (1962) が高知市周辺の古生代石灰岩について報告している。大野ら (1954) によれば、本邦石灰岩の熱分解温度は一般に 900~950°C といわれているが、赤坂石灰岩の場合もほぼ 950°C 前後である。

また関谷ら (1958), 傍士ら (1962) は石灰岩の結晶の大きさによって熱分解温度が異なると報告しているが、赤坂石灰岩では隠微晶質の黒色石灰岩と微晶~粗晶質の白色石灰岩との間に明瞭な温度差は認められなかった。ただ黒色石灰岩の吸熱ピークは、同じ測定条件においても白色石灰岩の吸熱ピークにくらべややブロードである。

試料番号 Akasaka-22 では 350~600°C にゆるやかな発熱ピークが認められる。これは同時に熱重量分析でも僅かに減量がみられることから、有機物の分解によるものであろう。また同試料の吸熱ピークの先端が 2 段になっているが、再現性のあるものであり、おそらく熱分解温度の異なる 2 種類の石灰岩の混合物によるためではないかと考えられる。

5. 化石分帯、岩相分帯と微量元素の関連

森川ら (1956) によると赤坂石灰岩は紡錘虫によって第 3 表のように 3 層に区分される。

すなわち、下部層は *Schwagerina japonica* をはじめ *Schwagerina*, *Parafusulina*, *Pseudo doliolina* および *Verbeekina* などを含むが *Neoschwagerina* を産出しない地層、中部層は *Neoschwagerina nipponica* の出現をもって基底とし *Neoschwagerina simplex*, *N. Creticulifera*, *N. Margarite*, *Verbeekina* sp., *Schwagerina undata*, *Pseudodoliolina*, *Pseu-*

石灰岩の地球化学的研究(1) (藤貫 正)

第1表 各切羽および全域露頭より採取した試料の分析結果

Analytical data for limestone samples from outcrops and working faces

No.	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I. M. (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Sr (ppm)	Sr/Ca atom ratio
Akasaka									
-1	55.00	0.87	0.018	0.011	0.14	0.000	0.006	467	0.54
-2	54.39	1.30	0.008	0.013	0.03	0.000	0.012	586	0.69
-3	54.67	0.81	0.028	0.020	0.21	0.000	0.005	857	1.00
-4	50.63	4.07	0.046	0.020	0.23	0.003	0.025	167	0.21
-5	55.56	0.29	0.012	0.010	0.06	0.000	0.021	207	0.24
-6	55.18	0.57	0.017	0.023	0.06	0.003	0.016	174	0.20
-7	54.83	0.85	0.021	0.026	0.04	0.001	0.014	242	0.28
-8	55.00	0.81	0.013	0.010	0.09	0.000	0.020	358	0.42
-9	55.08	0.64	0.022	0.014	0.23	0.001	0.004	608	0.70
-10	55.02	0.68	0.011	0.017	0.04	0.000	0.008	180	0.21
-11	54.71	0.90	0.032	0.022	0.06	0.003	0.008	615	0.72
-12	55.50	0.23	0.021	0.028	0.04	0.002	0.010	—	—
-13	55.34	0.57	0.013	0.027	0.04	0.002	0.118	251	0.29
-14	55.42	0.28	0.013	0.015	0.03	0.004	0.091	186	0.22
-15	55.50	0.22	0.008	0.018	0.03	0.000	0.006	433	0.50
-16	55.64	0.17	0.040	0.008	0.22	0.002	0.008	225	0.26
-17	55.40	0.41	0.028	0.014	0.07	0.002	0.004	—	—
-18	54.51	1.05	0.010	0.007	0.10	0.000	0.005	446	0.52
-19	54.19	1.28	0.146	0.118	0.39	0.002	0.002	2,496	2.94
-20	55.80	0.12	0.015	0.017	0.14	0.001	0.006	149	0.17
-21	55.80	0.00	0.033	0.028	0.32	0.004	0.006	230	0.27
-22	53.94	0.75	0.073	0.036	0.37	0.000	0.011	2,707	3.22
-23	54.24	1.24	0.020	0.018	0.08	0.000	0.004	1,325	1.56
-24	54.63	0.68	0.145	0.166	0.68	0.001	0.010	1,240	1.45
-25	55.16	0.58	0.033	0.032	0.24	0.000	0.004	—	—
-26	54.67	0.93	0.091	0.020	0.19	0.006	0.004	800	0.94
-27	54.51	1.05	0.028	0.004	0.13	0.003	0.002	693	0.81
-28	55.32	0.35	0.044	0.015	0.45	0.009	0.006	886	1.02
-29	54.75	0.80	0.046	0.029	0.07	0.002	0.005	143	0.17
-30	54.47	1.13	0.044	0.053	0.20	0.001	0.006	1,449	1.70
-34	54.38	0.75	0.078	0.057	0.44	0.005	0.004	416	0.49
-35	54.87	0.79	0.040	0.022	0.15	0.010	0.070	154	0.18
-36	55.64	0.00	0.076	0.026	0.37	0.008	0.012	97	0.11
-37	55.48	0.12	0.037	0.024	0.19	0.003	0.009	—	—
-38	55.65	0.28	0.062	0.013	0.05	0.003	0.008	407	0.47
-39	55.34	0.34	0.050	0.102	0.17	0.001	0.015	558	0.64
-40	55.57	0.27	0.028	0.057	0.07	0.000	0.004	—	—
-41	55.56	0.29	0.031	0.014	0.74	0.002	0.002	231	0.27
-42	55.64	0.23	0.019	0.015	0.13	0.000	0.002	169	0.19
-43	55.24	0.17	0.079	0.036	0.92	0.022	0.006	225	0.26
-44	55.64	0.00	0.060	0.039	0.30	0.014	0.006	213	0.25
-45	54.23	1.18	0.502	0.036	0.19	0.039	0.019	320	0.38
-46	55.64	0.12	0.060	0.029	0.12	0.003	0.005	190	0.22
-47	54.39	1.17	0.022	0.028	0.18	0.002	0.004	416	0.49

地質調査所月報 (第 19 卷 第 9 号)

No.	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I. M. (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Sr (ppm)	Sr/Ca atom ratio
Akasaka									
-48	55.34	0.45	0.012	0.017	0.06	0.001	0.004	332	0.38
-49	54.55	0.45	0.181	0.180	1.14	0.001	0.028	606	0.71
-50	55.80	0.12	0.016	0.024	0.20	0.002	0.002	347	0.40
-51	55.80	0.12	0.037	0.031	0.16	0.002	0.004	144	0.17
-52	55.00	0.58	0.010	0.017	0.08	0.000	0.003	1,075	1.25
-53	55.81	0.00	0.037	0.024	0.06	0.004	0.006	173	0.20
-54	55.97	0.00	0.031	0.020	0.07	0.000	0.008	123	0.14
-55	54.71	0.45	0.196	0.098	0.68	0.019	0.009	425	0.50
-56	55.02	0.57	0.056	0.027	0.11	0.003	0.007	391	0.45
-57	55.02	0.68	0.030	0.019	0.10	0.002	0.004	581	0.68
-58	54.87	0.85	0.023	0.016	0.04	0.001	0.004	382	0.44
-59	55.18	0.57	0.029	0.040	0.11	0.001	0.006	505	0.58
-60	55.42	0.34	0.018	0.019	0.07	0.001	0.005	430	0.50
-61	54.87	0.79	0.027	0.036	0.10	0.001	0.007	1,265	1.48
-62	55.02	0.68	0.019	0.018	0.04	0.001	0.005	1,218	1.43
-63	54.63	0.96	0.049	0.016	0.07	0.000	0.005	608	0.71
-64	55.20	0.43	0.036	0.047	0.15	0.004	0.005	644	0.74
-65	54.53	0.96	0.094	0.036	0.11	0.014	0.007	129	0.14
-66	55.12	0.53	0.055	0.078	0.16	0.005	0.003	154	0.18
-67	55.72	0.06	0.076	0.026	0.17	0.028	0.004	253	0.29
-68	54.53	0.96	0.084	0.057	0.12	0.014	0.004	197	0.23
-69	55.81	0.00	0.153	0.041	0.07	0.000	0.004	252	0.29
-70	53.38	2.09	0.018	0.020	0.14	0.004	0.157	400	0.48
-71	54.98	0.53	0.037	0.031	0.08	0.001	0.005	912	1.06
-72	52.90	2.35	0.021	0.086	0.03	0.004	0.280	281	0.34
-73	55.65	0.00	0.017	0.021	0.22	0.001	0.004	651	0.75
-74	43.24	10.58	0.028	0.036	0.08	0.005	0.149	210	0.31
-75	55.18	0.45	0.013	0.037	0.05	0.000	0.005	353	0.41
-76	55.65	0.00	0.030	0.036	0.33	0.004	0.009	570	0.65
-78	54.38	1.07	0.036	0.016	0.05	0.000	0.004	668	0.79
-79	55.81	0.00	0.012	0.019	0.03	0.003	0.093	1,414	1.62
-80	45.91	7.69	0.123	0.201	0.91	0.004	0.118	450	0.63
-81	34.55	17.89	0.068	0.031	0.24	0.024	0.070	195	0.36
-82	53.86	1.50	0.016	0.031	0.18	0.000	0.005	679	0.80
-83	48.59	6.20	0.023	0.031	0.14	0.003	0.007	555	0.73
-84	53.86	1.50	0.036	0.021	0.16	0.000	0.007	3,261	3.87
-85	54.08	1.60	0.028	0.010	0.11	0.001	0.004	422	0.59
-86	45.91	8.23	0.068	0.047	0.10	0.002	0.004	576	0.80
-87	53.94	1.44	0.026	0.026	0.17	0.000	0.008	529	0.63
-88	55.40	0.35	0.112	0.034	0.15	0.027	0.018	—	—
-89	55.64	0.00	0.044	0.029	0.24	0.013	0.070	197	0.22
-90	53.79	1.50	0.187	0.036	0.12	0.077	0.056	149	0.18
-91	54.23	1.18	0.032	0.021	0.10	0.009	0.020	197	0.23
-92	54.75	0.96	0.045	0.021	0.07	0.005	0.012	165	0.19

No.	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I. M. (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Sr (ppm)	Sr/Ca atom ratio
Akasaka									
-93	54.83	0.58	0.078	0.041	0.17	0.053	0.017	203	0.24
-94	37.85	13.37	0.144	0.020	3.97	0.026	0.014	176	0.30
-95	54.83	0.70	0.021	0.031	0.27	0.004	0.084	—	—
-96	35.07	17.52	0.052	0.047	0.36	0.020	0.033	169	0.31
-97	55.97	0.00	0.039	0.024	0.11	0.028	0.084	324	0.37
-98	55.24	0.41	0.018	0.018	0.09	0.004	0.062	175	0.20
-99	55.24	0.41	0.033	0.003	0.10	0.006	0.038	257	0.30
-100	47.88	5.58	0.089	0.319	2.20	0.018	1.205	276	0.37
-101	55.48	0.00	0.055	0.052	0.31	0.012	0.051	166	0.19
-102	38.58	14.48	0.045	0.034	0.27	0.026	0.026	172	0.28
-103	53.94	1.50	0.028	0.023	0.06	0.006	0.095	179	0.21
-104	35.66	16.99	0.067	0.049	0.17	0.007	0.056	225	0.40
-105	50.96	3.63	0.041	0.073	0.14	0.002	0.070	190	0.24
-106	53.94	1.60	0.027	0.031	0.05	0.000	0.009	526	0.62
-107	54.38	1.18	0.092	0.042	0.25	0.035	0.085	166	0.20
-108	54.42	0.11	0.082	0.032	0.44	0.018	0.064	181	0.21
-109	41.23	12.02	0.107	0.047	1.06	0.026	0.155	392	0.61
-110	45.47	8.01	0.113	0.135	1.14	0.006	0.182	493	0.69
-111	50.22	4.54	0.059	0.026	0.44	0.005	0.085	253	0.32
-112	53.64	1.66	0.068	0.073	0.42	0.009	0.025	279	0.33
-113	35.37	17.06	0.066	0.142	0.96	0.009	0.038	169	0.31
-114	36.00	16.95	0.013	0.034	0.13	0.009	0.038	179	0.32
-115	53.71	1.60	0.032	0.018	0.11	0.002	0.023	249	0.30
-116	54.55	0.90	0.027	0.031	0.35	0.013	0.016	210	0.25
-117	54.98	0.43	0.034	0.010	0.08	0.001	0.020	261	0.30

dolepida などを含むが *Yabeina* を産出しない地層、上部層は *Yabeina* の出現をもって基底とし、*Yabeina globosa*, *Yabeina Igoi*, *Yabeina Kato* などのほか *Neoschwagerina margarite*, *N. Minoensis* および *Waagenophyllum* の数種を産する地層である。

この分帯にしたがって化学成分の平均値を求め第4表にまとめた。また各成分含有量のヒストグラムを第5図に示した。

また脇水(1902)は化石および岩相変化を基として、第1. ネズミ帯(灰色微晶質石灰岩)、第2. カシミ帯(淡灰色海百合フズリナ石灰岩)、第3. サメ帯(灰色フズリナ石灰岩)、第4. 黒帯(黒色シュワゲリナ石灰岩)、第5. 白帯(白色微晶質石灰岩)、第6. 下部太理帯(斑色微晶質石灰岩)、第7. 花斑帯(黒色サンゴ・シュワゲリナ石灰岩)、第8. 上部太理帯(斑色結晶質石灰岩)、第9. サラサ帯(雑色石灰角礫岩)の9帯に

分けた。この第9 サラサ帯を除いた8分帯に基づいた化学成分の平均値を森川らの分帯と関連づけて第5表にまとめた。

これらの表からわかるとおり、主成分のCaOを除いた他の微量成分は、いずれもある部分に濃縮している傾向が認められる。

つぎにおもな元素の分布、結合状態、供給源などについて、特徴的な点を述べる。

5.1 MgO

採取試料中Mg含有量の多いものについては、第4図に一例を示したようにX線回折の結果ドロマイトとして存在することを確認した。すなわち上部層(*Yabeina*帯)、脇水の分帯では第8. 上部太理帯(斑色結晶質石灰岩)には局部的に小規模レンズ状または不規則塊状のドロマイトあるいは石灰質ドロマイト層がみられる。これらの幅は約1~2m位のものが多く、その分布にはま

地質調査所月報 (第 19 卷 第 9 号)

第 2 表 a 同一露頭から採取した試料の分析結果 (石灰岩)

Analytical data for limestone samples from one outcrop

No.	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I. M. (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)
L-1	53.31	0.65	0.174	0.047	2.75	0.003	0.011
-2	55.41	0.00	0.030	0.029	0.45	0.003	0.008
-3	54.66	0.75	0.031	0.034	0.36	0.001	0.010
-4	54.96	0.54	0.042	0.031	0.33	0.000	0.010
-5	54.13	0.97	0.078	0.073	0.65	0.003	0.007
-6	54.96	0.54	0.030	0.047	0.24	0.002	0.007
-7	54.36	0.22	0.033	0.042	1.96	0.001	0.007
-8	54.66	0.86	0.045	0.070	0.29	0.001	0.008
-9	53.16	0.86	0.155	0.063	2.45	0.000	0.008
-10	53.31	1.08	0.054	0.044	1.90	0.001	0.005
-11	55.11	0.00	0.034	0.031	1.09	0.001	0.011
-12	54.51	0.86	0.030	0.034	0.38	0.001	0.010
-13	54.81	0.54	0.036	0.047	0.45	0.001	0.008
-14	54.06	0.00	0.070	0.049	3.43	0.000	0.007
-15	55.41	0.32	0.037	0.049	0.18	0.001	0.008
-16	55.03	0.27	0.032	0.026	0.30	0.001	0.008
-17	53.83	1.24	0.116	0.068	1.29	0.003	0.011
-18	54.28	0.81	0.102	0.068	0.83	0.001	0.010
-19	54.81	0.43	0.034	0.026	0.82	0.001	0.010
-20	52.64	0.97	0.052	0.063	3.36	0.004	0.007
-21	54.21	0.81	0.033	0.021	0.73	0.002	0.008
-22	53.31	0.54	0.063	0.065	2.99	0.002	0.007
-23	54.43	0.54	0.034	0.044	0.34	0.002	0.008
-24	54.66	0.43	0.054	0.034	1.54	0.005	0.008
-25	55.41	0.00	0.028	0.049	1.03	0.002	0.007
-26	55.78	0.00	0.032	0.031	0.08	0.001	0.005
-27	55.11	0.75	0.032	0.063	0.15	0.003	0.006
-28	55.41	0.11	0.054	0.029	0.24	0.002	0.007
-29	55.41	0.22	0.041	0.026	0.18	0.004	0.008
-30	55.11	0.54	0.045	0.057	0.12	0.001	0.007
-31	55.11	0.43	0.083	0.083	0.15	0.002	0.008
-32	53.96	0.86	0.045	0.094	1.53	0.003	0.006
-33	54.81	0.65	0.036	0.031	0.20	0.001	0.006
-34	55.26	0.38	0.028	0.036	0.17	0.001	0.007
-35	55.03	0.65	0.028	0.063	0.11	0.006	0.006
-36	54.66	0.48	0.364	0.078	0.36	0.001	0.013
-37	55.26	0.51	0.054	0.073	0.14	0.002	0.007
-38	54.36	1.02	0.045	0.068	0.09	0.002	0.007
-39	54.81	0.54	0.107	0.047	0.13	0.003	0.010
-40	53.91	0.97	0.129	0.208	0.94	0.001	0.011
$\bar{X}\%$	54.58	0.56	0.064	0.054	0.87	0.002	0.008
$\sigma\%$	0.72	0.33	0.061	0.031	0.96	0.001	0.002
C%	1.03	58.93	95.31	57.41	110.34	50.00	25.00
R%	3.14	1.24	0.336	0.187	3.28	0.006	0.008

石灰岩の地球化学的研究(1) (藤貫 正)

第2表 b 同一露頭から採取した試料の分析結果(トロマイト)

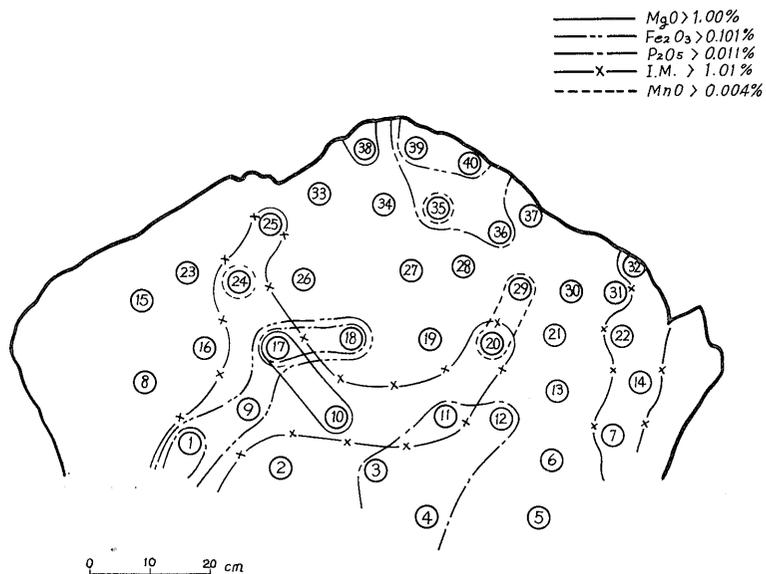
Analytical data for dolomite samples from one outcrop

No.	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I. M. (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)
D-1	35.42	15.99	0.216	0.245	2.06	0.019	0.456
-2	46.72	7.32	0.112	0.245	1.04	0.040	2.828
-3	36.31	15.29	0.193	0.044	2.11	0.027	0.274
-4	38.49	12.81	0.219	0.300	3.10	0.024	0.828
-5	36.54	15.61	0.196	0.208	1.77	0.012	0.088
-6	33.84	17.87	0.171	0.302	1.45	0.011	0.232
-7	35.42	16.42	0.186	0.276	2.06	0.021	0.096
-8	38.41	13.62	0.171	0.302	2.23	0.037	0.124
-9	38.34	10.66	0.318	0.443	7.71	0.031	0.208
-10	37.74	14.10	0.196	0.219	2.10	0.019	0.120
-11	36.24	15.67	0.145	0.130	1.65	0.019	0.084
-12	35.27	16.36	0.137	0.318	2.14	0.019	0.072
-13	35.94	15.61	0.129	0.274	2.10	0.014	0.060
-14	34.59	16.90	0.199	0.214	1.92	0.015	0.082
-15	35.42	14.91	0.244	0.240	4.46	0.024	0.086
-16	36.69	14.91	0.206	0.323	3.80	0.024	0.118
-17	35.49	16.42	0.193	0.208	1.72	0.021	0.084
-18	34.82	16.74	0.151	0.208	1.78	0.022	0.066
-19	34.82	16.63	0.180	0.341	1.92	0.023	0.108
-20	34.66	16.85	0.148	0.180	1.94	0.021	0.072
-21	34.52	16.85	0.162	0.250	2.16	0.011	0.086
-22	33.99	17.28	0.180	0.203	1.96	0.032	0.088
-23	36.19	15.61	0.159	0.198	1.85	0.022	0.066
-24	34.74	16.58	0.180	0.203	2.29	0.013	0.054
-25	35.12	16.42	0.171	0.245	1.74	0.012	0.060
-26	34.89	17.01	0.161	0.250	1.95	0.037	0.064
-27	34.89	16.63	0.151	0.135	2.73	0.022	0.056
-28	36.24	15.61	0.095	0.336	1.86	0.027	0.060
-29	35.04	15.83	0.136	0.138	3.66	0.037	0.054
-30	43.83	8.97	0.180	0.399	1.93	0.008	0.515
-31	39.82	12.71	0.262	0.443	2.18	0.021	0.708
-32	53.46	2.15	0.024	0.094	0.15	0.021	0.018
-33	51.41	3.53	0.054	0.068	0.45	0.014	0.085
D-1~D-33							
$\bar{X}\%$	37.43	14.73	0.170	0.241	2.21	0.022	0.242
$\sigma\%$	4.71	3.84	0.054	0.095	1.25	0.008	0.502
C%	12.58	26.07	31.77	39.41	56.56	36.36	207.44
D-1~D-31							
X%	36.46	15.17	0.179	0.252	2.33	0.022	0.255
$\sigma\%$	2.80	2.42	0.044	0.088	1.18	0.008	0.516
C%	7.68	15.95	24.58	34.92	50.64	36.36	202.35
R%	12.88	10.55	0.223	0.399	6.67	0.032	2.774

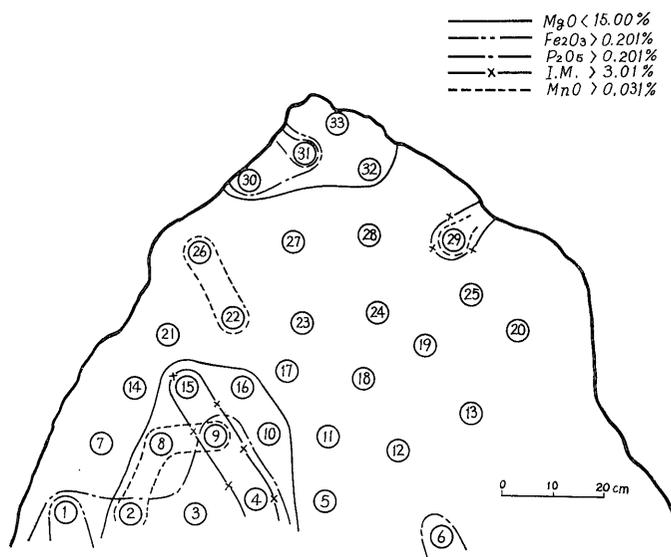


第2図 試料採取地点図
Locality map of sampling points

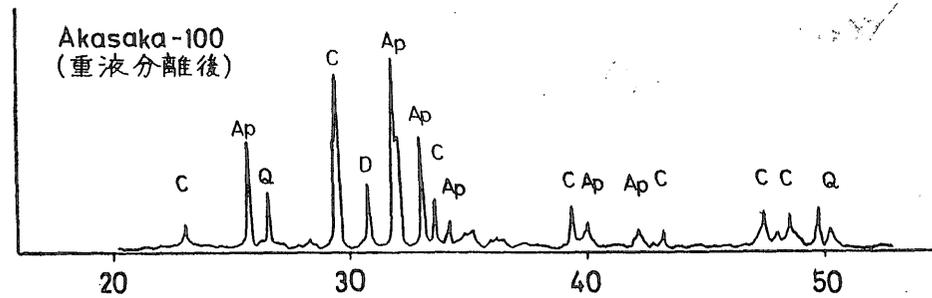
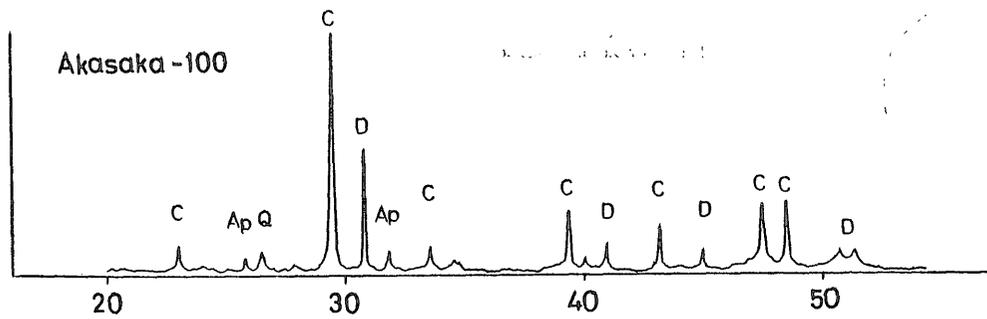
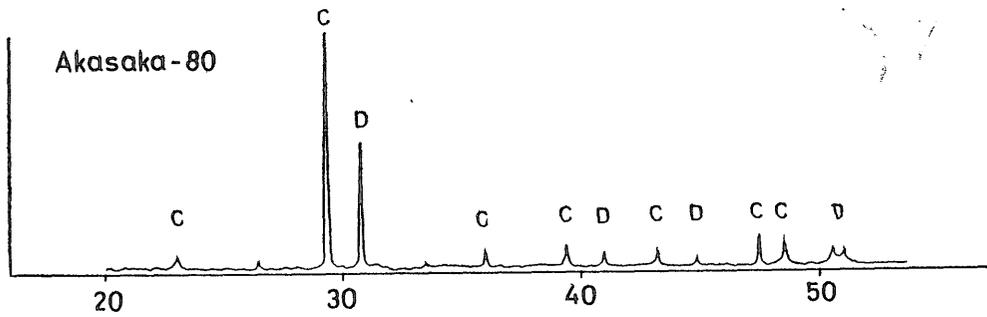
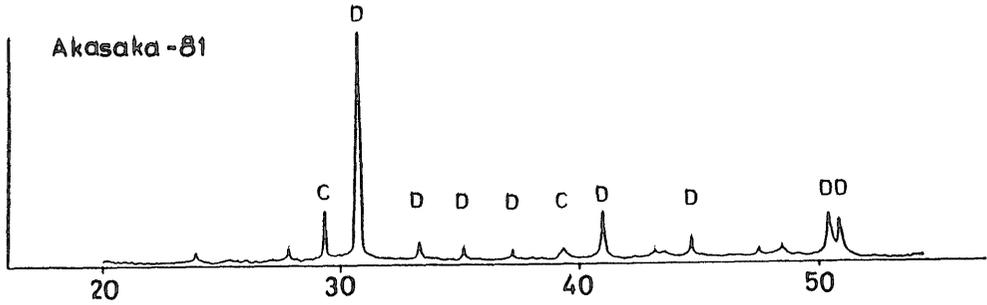
石灰岩の地球化学的研究(1) (藤貫 正)



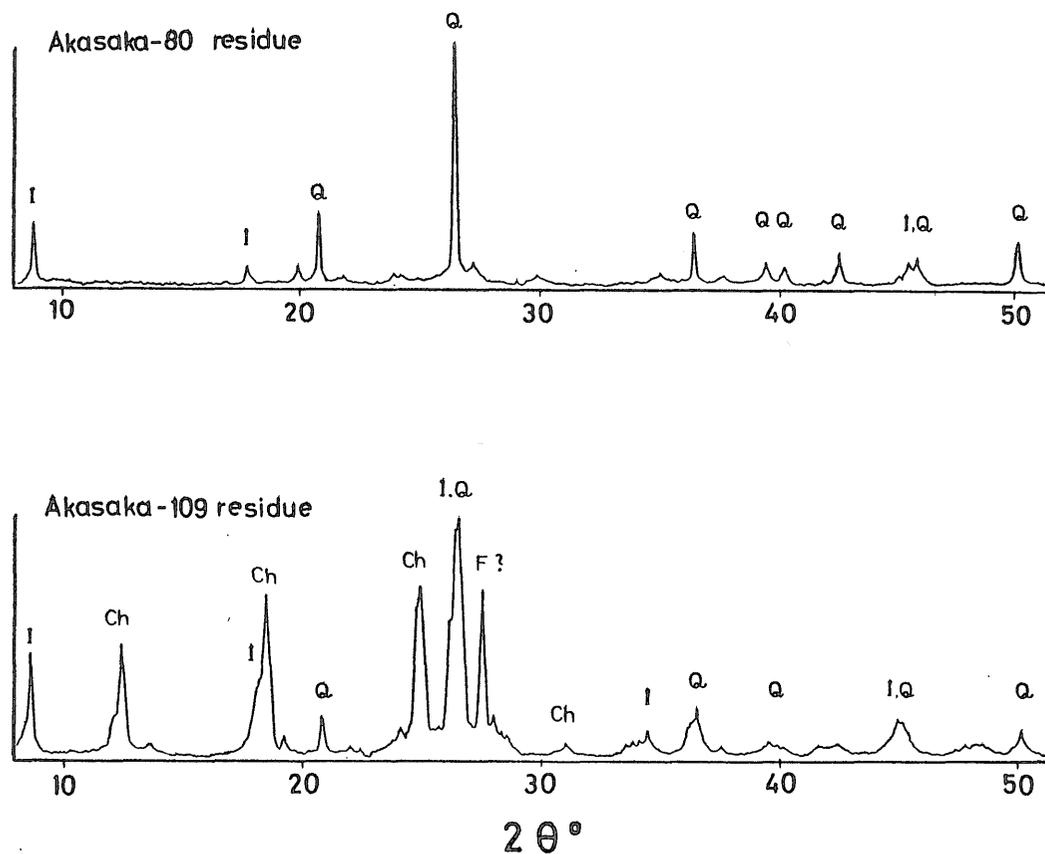
第3図 a 石灰石露頭における各成分の異常点
Anomalous distribution of elements at one outcrop of limestone



第3図 b ドロマイト露頭における各成分の異常点
Anomalous distribution of elements at one outcrop of dolomite



2θ°



C : calcite D : dolomite Ap : apatite Q : quartz
 I : illite Ch : chlorite F : feldspar

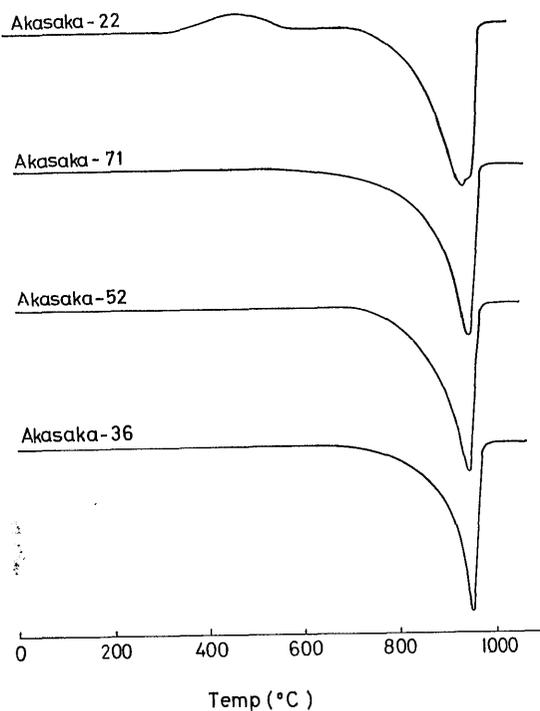
第4図 X線回折図
 Figures of X-ray diffraction

第 3 表 赤坂石灰岩の紡錘虫による層序
Stratigraphy of the Akasaka limestone by foraminiferas

	特徴的な紡錘虫	一般的な層相
上部層	<i>Yabeina</i>	黒色泥質石灰岩を主とする。
中部層	<i>Neoschwagerina</i>	暗灰黒色石灰岩を主とする。
下部層	<i>Schwagerina</i>	灰白色石灰岩を主とする。

第 4 表 森川らの分帯による化学成分の平均値
Analytical means for MORIKAWA's geologic divisions by foraminiferas

	試料数	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I. M. (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Sr (ppm)
上部層 <i>Yabeina</i>	68	51.75	3.25	0.056	0.046	0.32	0.010	0.056	503
中部層 <i>Neoschwagerina</i>	30	55.19	0.47	0.068	0.038	0.23	0.004	0.015	455
下部層 <i>Schwagerina</i>	15	54.81	0.85	0.022	0.018	0.10	0.001	0.011	376
平均	113	53.07	2.20	0.053	0.039	0.27	0.007	0.039	473



第 5 図 示差熱分析曲線
Figures of DTA

石灰岩の地球化学的研究(1) (藤貫 正)

第5表 脇水の分帯による化学成分の平均値

Analytical means for WAKIMIZU's geologic divisions by fossils and rock facies

	森川らの 分帯との 比較	試料数	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	I. M. (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	Sr (ppm)
上部太理帯 (斑色結晶質石灰岩)		40	49.85	4.81	0.057	0.048	0.41	0.013	0.077	396
花斑帯 (黒色サンゴシュワゲリナ石灰岩)		13	53.99	1.46	0.051	0.042	0.13	0.010	0.005	385
下部太理帯 (斑色微晶質石灰岩)		24	55.21	0.46	0.066	0.036	0.24	0.005	0.006	451
白帯 (白色微晶質石灰岩)		5	55.40	0.31	0.053	0.037	0.19	0.005	0.023	305
黒帯 (黒色シュワゲリナ石灰岩)		10	54.61	0.83	0.060	0.043	0.29	0.003	0.006	1073
サメ帯 (灰色フズリナ石灰岩)		7	55.26	0.46	0.040	0.030	0.18	0.002	0.005	663
カスミ帯 (淡灰色海百合フズリナ石灰岩)		10	55.16	0.58	0.018	0.019	0.07	0.002	0.031	313
ネズミ帯 (灰色非結晶質石灰岩)		4	53.67	1.76	0.025	0.016	0.15	0.001	0.012	481
----- Schwagerina 帯			----- Neoschwagerina 帯			----- Yabeina 帯				

まったく規則性はみられない。このドロマイト層について、上部層(Yabeina帯)における同一露頭からの多数のサンプリングによる化学成分の変動は、第2表bの分析結果に示すとおりであり、第3図bにみられるようにドロマイトはかなり不均質な分布をしているものであることがわかる。特に試料番号 D-32, D-33 は石灰岩であり、この場合はっきりした漸移帯を認め得ずにドロマイトと混在している事実が観察される。またこの露頭における D-32, D-33 を除いた31試料の MgO 平均値は 15.17%, 標準偏差 2.42%, 変動係数は 15.95% であるが範囲は 10.55% にもおよんでいる。

この上部層(Yabeina帯)のドロマイトの成因については、上述のようなドロマイトの産状と、他の微量元素の濃縮が顕著であることなどから、湧生成説が最も解釈に都合がよい。すなわち CaCO₃ が堆積しうる環境下において堆積した CaCO₃ は、漸時 lagoon のような局地的地形を形成し、それに伴って海水は濃縮される。したがって海水中の各元素の濃度が高くなって Mg/Ca 比が通常の濃度の数倍にも達するような溶液と接するようになり、ドロマイトを生成しやすい環境が作られたものと考えられる。

中部層(Neoschwagerina帯)、下部層(Schwagerina帯)中の MgO の分布はほぼ均質であるが、乙女坂付近に若干 MgO の高い石灰岩が点在している。これらの試料について北野(1956)の石灰岩中の微量マグネシ

ウムの存在状態決定法^{註3)}によるテストでは、いずれもドロマイトとして含有していることが明らかになった。

5.2 Fe₂O₃

本鉄床のほぼ中央部、サラサ山と愛宕山の間、かつて稼行された褐鉄鉱床採掘跡がある。この褐鉄鉱床については高島(1947)が「石灰角礫岩堆積後、さらに陸化ののち現鉄床賦存地の近くで生成した褐鉄鉱床が崩落し来って現在の位置に堆積したもので、その起源については硫化鉄物が露天化して褐鉄鉱として残留したものと、硫化鉄物の酸化によって生成した硫酸鉄溶液から沈殿したもの」と報告している。この周辺部においては2次的汚染の影響によって多少 Fe₂O₃ 含有量の高い部分が存在するが、全体的にみて比較的低鉄である。

この地区の石灰岩において、Fe は calcite 型の CaCO₃ の結晶格子の同型置換による FeCO₃ の存在よりも、むしろ碎屑岩からの影響と2次的な沈着などによるものが多いように思われるが、この点については各微量元素間の相関の項であらためて述べる。

5.3 P₂O₅

赤坂石灰岩は一般に低りん石灰岩鉄床として資源の評価がなされている。しかしこの地区における P₂O₅ の分布は必ずしも一様でなく、森川らの分帯では上部層

註3) あらかじめ化学分析で CaO (%, MgO (%) を求めてある試料 2.5g を 300 メッシュ以下に微粉砕し蒸留水 200 ml に懸濁させる。これに CO₂ ガスを約25分間通じ Ca : Mg 溶出比を求める。ドロマイトの場合は Mg はほとんど溶出ししない。

(*Yabeina* 帯)の平均値は、他の2層の平均値の約2~5倍である。しかし本邦古生層中の石灰岩鉱床においては、*Yabeina* 帯にのみ普遍的に P_2O_5 が濃縮しているというわけではなく、井上(1964)によれば大分県津久見地区(西南日本外帯)では *Yabeina* 帯の平均値は0.017%であるのに対し *Neoschwagerina* 帯では0.155%とまったく逆の関係が示されており、地質や堆積環境の差によってまったく異なることもありうるようである。

脇水の分帯によればさらに明確に区分され、上部太理帯(斑色結晶質)・白帯(白色結晶質)・カスミ帯(灰色微晶質)の平均値は0.064%であるが、花斑帯(黒色)・下部太理帯(斑色微晶質)・黒帯(黒色)・サメ帯(灰色)・ネズミ帯(灰色微晶質)の平均値は0.007%で、前者の約1/9に過ぎない。

低りん帯、高りん帯における P_2O_5 の分布状態についてみると、まず低りん帯の場合は愛宕山南部(森川らの分帯では上部層 *Yabeina* 帯と中部層 *Neoschwagerina* 帯、脇水の分帯では花斑帯と下部太理帯とにそれぞれまたがる)において、東西約150m、南北約100mの範囲の一地域を精査し、約5m間隔に採取した試料約400個について P_2O_5 を定量した結果、定量値は平均値を0.004%とする正規分布を示した(第7図参照)。このことから低りん帯に属する花斑帯・下部太理帯・黒帯・サメ帯・カスミ帯などではほぼ均質な分布をしているものと想像される。しかし高りん帯の場合は局部的に濃縮している傾向があり、上部層(*Yabeina* 帯)の P_2O_5 平均値は0.056%であるが標準偏差は0.151%である。また第2表bの分析結果や第3図bの異常点をみても、 P_2O_5 は同一露頭内においても非常に小規模な塊状をなして濃縮している傾向が観察され、高りん帯における P_2O_5 の分布状態はおそらく不均質なものと考えられる。

この低りん石灰岩と高りん石灰岩を外観的に分類するならば、低りん石灰岩はおおむね黒色系であり、高りん石灰岩は白色系の岩相を呈するものが多い。石灰岩における色調において、黒色は通常おもに有機物の存在に起因すると考えられるので、この地区においては有機物と P_2O_5 とは概して逆相関の関係にあることが推察される。一方白色系石灰岩の大部分は僅かではあるが結晶化しているものが多く、多少なりとも変質作用(再結晶作用)を受けたものと考えられる。この変成作用は、この地区において少なくとも数カ所確認されている小規模な輝石安山岩の岩脈のもたらした火成活動と考えると、 P_2O_5 の供給源をこの火成活動に起因させて解釈することも不可能ではない。すなわち、小沢(1927)も指摘している

ように、輝石安山岩の岩脈は露出しているもののほか、潜頭露頭もかなり多く存在しているものと思われ、白色系石灰岩はこの火成活動によって有機物が酸化されてしまったものと考えられる。そして輝石安山岩の露出している周辺の石灰岩は、非常に細い方解石脈が発達しているのが観察される。しかし筆者(未発表)は群馬県南牧郡青倉地区において P_2O_5 を約0.5%含有する輝緑凝灰岩と接している石灰岩が、いずれも P_2O_5 0.00n% であるという事実を観察しており、また高りん石灰岩について上部層 *Yabeina* 帯で採取した試料番号 Akasaka-100 について、不完全ではあるが重液処理を行なったのちX線回折を行なった結果(第4図参照)、筆者ら(1967)が栃木県葛生地区で採取した試料から検出した fluor-apatite の一種である carbonate-fluor apatite あるいは francolite と同一のものと思われるので、このような存在状態を考えると一概に火成活動を P_2O_5 の供給源とすることはできず、堆積後の移動、再濃縮なども充分留意しなければならないように思われる。なおこの地区の輝石安山岩の P_2O_5 平均含有量は0.23%である。

微量の場合の存在状態はまったく解明されていない。またこの地区では P_2O_5 と有機物との関連は逆相関であるが RONOV, A. B. ら(1960)は Russian platform の炭酸塩岩石においては有機炭素と P_2O_5 との間に正相関があることを示している。今後有機態りんの存在なども含めてさらに検討しなければならない。

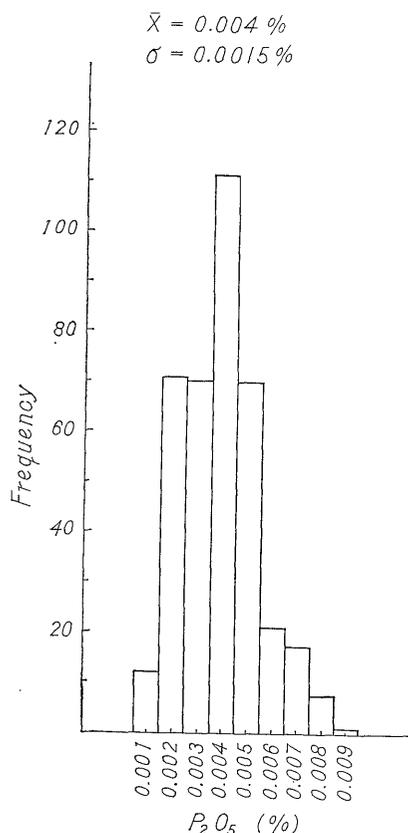
5.4 I. M. (酸不溶解残さ)

I. M. は森川らの分帯に基づく下部層から上部層にかけて、順次増加していく傾向が明瞭に示されている。

石灰岩中の不溶解残さの研究は、河田(1955)の秩父古生層と鳥ノ巣統の石灰岩中の不溶解残さについての比較検討や、鹿島(1967)の資料があり、近時石灰岩の岩相・分類などと関連させ、成因、堆積環境の研究手段として用いる試みがなされている。

赤坂石灰岩の酸不溶解残さは、第4図のX線回折図に示すとおり、おもなものとしては quartz, illite, chlorite, feldspar のほか、黒色石灰岩では有機物などであり、通常古生代石灰岩の不純物と大差ない。これらのうち、碎屑岩が変質してできたと考えられる粘土鉱物の illite, chlorite は、輝石安山岩の露出岩脈付近の石灰岩において多少増加している傾向が認められる。この酸不溶解残さのおもな化学成分は SiO_2 75~90%, Al_2O_3 5~15%, TiO_2 1~5%, Fe_2O_3 1~3% である。

この酸不溶解残さ(おもに SiO_2)は、第2表 a, b の同一露頭からの試料の分析値をみてもわかる通り、比較的均質と考えられる中部層の *Neoschwagerina* 帯の



第7図 低りん帯の P₂O₅ 分析値のヒストグラム
 Histogram for P₂O₅ contents in limestones with low P₂O₅ content

石灰岩においても他の成分にくらべて最も変動の激しいものであり、第3図 a, b の同一露頭における異常点でもごく狭い範囲において変化していることがわかる。

5.5 MnO

Mn は化石分帯および岩相分帯に対して最も sharp な変化を示す元素である。第3・4表から明らかなように 10→100 ppm, 10→130 ppm と順次下部層から上部層にかけて増加している。このことは同じ化石帯においても堆積環境に差があったのではないかとと思われる。すなわち、岩相変化は、同一化石帯内においても堆積環境の差を反映しているものと考えられるからである。

Mn²⁺ はイオン半径が Ca²⁺ より小さいため、calcite 型結晶として Ca と置換することが可能である。阿部ら (1966) は、この地区の Mn の存在状態を決定するため、Mn²⁺ の常磁性共鳴吸収 (EPR) スペクトルを測定し、孤立分散形をとって母結晶の Ca²⁺ と同型置換をしており、その分布は不均一な分散分布をなし、規則格子をもつ鉱物 (たとえば CaMn (CO₃)₂: kutnahorite)

に近い形で含まれているのではないかと報告している。

一方、RONOV, A. B. & ERMISHKINA, A. I. (1959) は、Mn と Fe, SiO₂ は Russian platform の堆積性石灰岩においてはきわめて相関の強いものであると報告している。赤坂石灰岩の場合も後述のように MnO は Fe₂O₃ と強い正相関を示すが、単に Fe₂O₃ との相関のみを考えた場合には、化石分帯、岩相分帯の sharp な変化は Fe₂O₃ においても示されなければならないことになる。

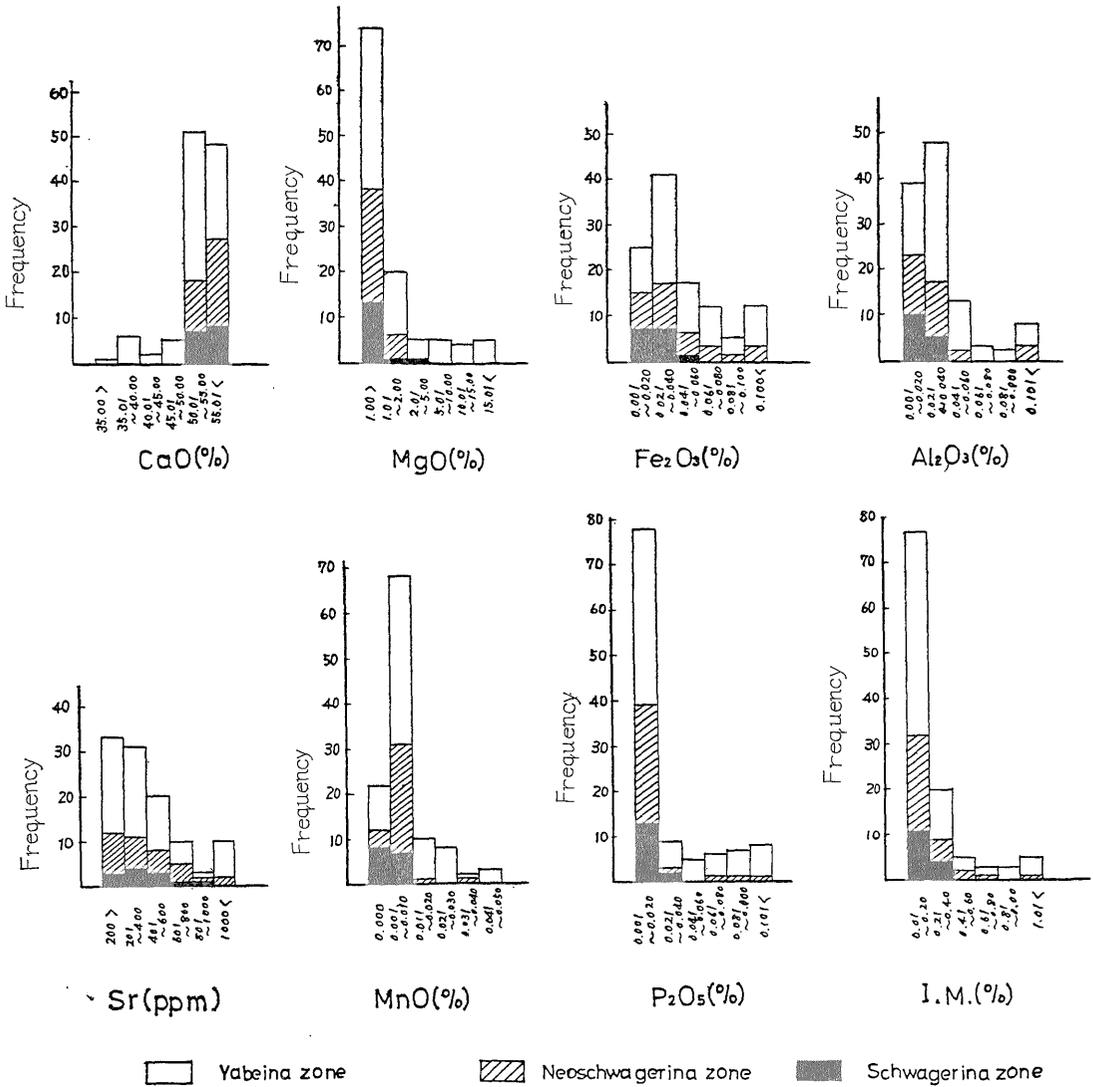
結局 Mn の存在状態としては、CaCO₃ の結晶格子内の同型置換によるものと、不純物によるものとの2つの状態を考えざるを得ない。不純物による Mn を除いて、結晶格子内の Mn の供給源については、CaCO₃ が沈殿する際の海水中に存在する Mn²⁺ と考えるのが妥当であるが、このほかに Mn²⁺ が CaCO₃ の沈殿条件内において MnCO₃ として沈殿しうる条件、すなわち海水の pH, Eh などの変化も考慮しなければならない。この詳細については今後さらに検討する必要がある。そして下部層 Schwagerina 帯から上部層 Yabeina 帯に、またネズミ帯から上部太理帯にかけて順次海水中の Mn 濃度が濃くなっていったのではないかと想像される。この海水中の元素濃度の増加は Mg²⁺ についても考えられ、ドロマイトの成因と考え合わせて興味ある問題である。

5.6 Sr

石灰岩中の Sr については、GRAF, D. L. (1962) のほか、KULP, J. L. ら (1956), TUREKIAN, K. K. & KULP, J. L. (1956), TUREKIAN, K. K. (1964), WOLF, K. H. ら (1967) など数多くの報告があり、石灰岩中において最もよく研究されている微量元素である。研究当初はおもに Sr の含有量そのものを問題としたものが多かったが、最近では鉱物相との関連や、ある生物種の CaCO₃ 中の SrCO₃ の含有量が生成時の温度を指示するということが知られている。

赤坂地区の石灰岩についても Sr の分布は局部的に 1,000 ppm を越える地域がある。この地域は堀口 (1965) によって調べられた石灰藻 (*Mizzia*) の化石の高密度集地域とほぼ一致している。

赤坂地区の石灰藻の化石は、小沢 (1927) によれば2種類存在し、*Yabeina globosa* 帯、*Neoschwagerina margaritae* 帯にわたって分布する *Mizzia velebitana* SCHUBERT と *Neoschwagerina craticulifera* 帯にのみ分布する *Eogoliolina johnsoni* ENDO が確認されているが、*Mizzia* は現世のものにおいてその鉱物組成が aragonite type の CaCO₃ であることが知られてお



第6図 各元素のヒストグラム
Histogram for elements

石灰岩の地球化学的研究(1) (藤貫 正)

第6表 地質年代別による石灰岩中の Sr 含有量
Sr contents in limestones divided by geologic ages

	試料数	Sr ppm	Sr/Ca atom ratio
現世さんご(喜界島)	6	8,365	9.94
新生代琉球石灰岩(//)	32	1,032	1.30
中生代鳥ノ巣石灰岩(相馬)	10	605	0.76
古生代石灰岩(赤坂)	113	473	0.57
eastern Kansas (U. S. A.)	277	490	
Russian platform	58	480	

り、この赤坂地区においても Sr の異常に高い地域については、堆積当時 CaCO₃ は aragonite として多量に生成されたものと考えられる。

またさんごの一種である *Waagenophyllum akasakensis* YABE の化石を含む試料も Sr 含有量が多く、2,000 ppm 以上(平均 2,440 ppm) を検出した。この *Waagenophyllum akasakensis* YABE は、脇水の分帯によると花斑帯(さんごの化石の形状が花のように見えるため)に比較的多く分布する。

石灰岩中の Sr についての年代的变化は、VINOGRADOV A. P., RONOV, A. B. (1956) が Russian platform のものについて行なった報告がある。これによるとある時期においてかなりの増減が示されている。本邦産の堆積性石灰岩について各時代別の Sr 平均含有量は、総括的なことを述べるにはあまりにも試料数が少ないので、単にデータを列記したに過ぎないが、第6表のようになる。

現世さんごのようにほとんどが aragonite からなる CaCO₃ は、約 8,000~10,000 ppm の Sr を含有し、Sr/Ca atom ratio^{注4)}は10前後であるが、ほとんどが low magnesian calcite からなる中生代(ジュラ系:福島県相馬地区)、古生代(二畳系:赤坂地区)の石灰岩では 0.76, 0.57 と漸次減少の傾向を示し、一応年代による変化が観察される。

ここで問題となるのは、堆積時にもし aragonite として沈殿した場合でも、経年変化により最も安定した low magnesian calcite に転移するが、この際約 10,000 ppm もの大量の Sr の大部分を放出しなければならないわけである。しかしどのような型で放出され、溶脱していくかについては全く解明されていない。したがってこの地

区の Sr が現在どのような状態で存在しているのかは確かでないが、試料全体の約87%を占める Sr 含有量 700 ppm 以下のものとはともかく、1,000 ppm 以上のものについては calcite の結晶格子中の同型置換によるものほか strontianite のような鉱物の存在も考えねばならないであろう。

Sr 1,000 ppm 以上を含有する試料の岩相は、前述の P₂O₅ とは逆にいずれも黒色系石灰岩で、脇水の分帯によっても黒帯(黒色シュワゲリナ石灰岩)のみ 1,000 ppm 以上の Sr を含有している。この Sr 含有量の多い黒色石灰岩は、渡部ら(1967)によって多量の有機物を含有することが明らかにされている。またこの地区において有機物のほとんど存在しない再結晶作用を受けた石灰岩の平均 Sr 含有量は 370 ppm であり、数は少ないが他の地区の粗晶質石灰岩、たとえば飛騨変麻岩中の石灰岩や茨城県日立産の寒水石(糖晶質石灰岩)などの Sr の平均含有量は 220 ppm で、第6表の古生代石灰岩の各地の平均値約 440~470 ppm より遙かに低い値となっている。このことは Sr が直接的であれ、あるいは間接的であれ、有機物との間になんらかの関連があるのではなからうかということが考えられる。すなわち、いかなる形かは不明であるが、有機物質に吸着保持されているのではないか、あるいは再結晶作用により Sr が溶脱され易い状態になるのではなからうか、などの点である。特に後者の場合、示差熱分析の項でも述べたが、一般に微晶質石灰岩と粗晶質石灰岩とでは熱分解温度にかなりの差があるといわれ、粗晶質石灰岩の方が高い。このことは粗晶質石灰岩の方が結晶の規則性が大きいいため、熱的にも安定となり、Ca²⁺ よりイオン半径の大きい Sr²⁺ などの不純物は溶脱されやすい状態になるのではないかと考えられる。今後現世さんご(aragonite からなり、Sr を 10,000 ppm 前後含有するもの)についての経年変化の研究過程において、各種の実験を行なって解明していききたい。

注4) Sr/Ca atom ratio = $\frac{\text{Sr content}/87.63}{\text{Ca content}/40.08} \times 10^3$

すなわち、1,000 個の Ca 原子のうち何個が Sr 原子と置換しているかを示す数値である。

謝 辞

本研究にあたって、岐阜県大垣市赤坂町上田石灰製造株式会社、三星礦業株式会社および吉川貞次郎氏より資料の提供や御協力をいただいた。

埼玉大学堀口万吉博士には化石の分布について御教示を賜わった。

試料採取には化学課阿部喜久男技官、実験には同じく渡部美南子技官の協力をいただいた。

鉱床部非金属課五十嵐俊雄技官にはしばしば討論していただき、数多くの御教示をいただいた。同じく藤井紀之技官には熱試験について実験を指導していただくとともに有益な助言をいただいた。このほか地質部磯見 博課長、元鉱床部河田茂磨博士(現秩父セメント株式会社)、高橋 博氏(現科学技術庁防災科学技術センター)からも有益な助言をいただいた。

ここに厚く感謝の意を表する次第である。

(昭和40年10月, 地球化学討論会で一部講演)

(昭和43年2月稿)

引用文献

- 阿部修治・藤貫 正・藤原鎮男(1966): 赤坂産石灰岩中の Mn の存在状態の決定, 日化, vol. 87, p. 367~369
- CUTHBERT, F. L. & ROWLAND, R. A. (1949): Differential thermal analysis some carbonate minerals. *Amer. Mineralogist*, vol. 34, p. 111~116.
- FAUST, G. T. (1950): Thermal analysis studies on carbonate. I. Aragonite and calcite, *Amer. Mineralogist*, vol. 35, p. 207~224.
- FORNASERI, M. & GRANDI, L. (1960): Flamephotometric determination of strontium in silicates. Strontium content of the granite G-1 and diabase W-1, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 21, p. 218~221.
- 藤本治義(1941): 赤坂, 醒ヶ井地方産 *Pseudoschwagerina* 並に *Pseudoschwagerina* 帯の地質時代の考察, 地質学雑誌, vol. 48, p. 88~97
- GRAF, D. L. (1960): Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. Part II. Minor element distribution, *Illinois State Geol. Surv., Circ.*, 301.
- GRAF, D. L. (1962): Minor elements distribution in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 26, p. 849~856.
- 堀口万吉(1965): 私信による。
- 傍士一郎・清藤順一・坂本千秋(1962): 石灰石の化学成分, 顕微鏡観察および熱分析, 高知市周辺における石灰に関する研究(第2報) 石膏と石灰, no. 57, p. 77~86
- 五十嵐俊雄・藤貫 正・高橋 清(1965): 青森県深浦地方のドロマイト——とくにその微量成分について——石灰石, no. 98, p. 830~838.
- 五十嵐俊雄・藤貫 正(1967): 堆積性ドロマイト成因論の現状とこれからの方向(6), 石灰石, no. 106, p. 410~416
- 今井直哉(1960): 私信による。
- 井上秀雄(1964): 大分県津久見石灰岩中のドロマイト鉱床, 地質調月, vol. 15, p. 517~546
- 井上秀雄・五十嵐俊雄・高橋 博(1964): 北九州門司区恒見四つ高鉱山のドロマイト鉱床について, 地質調月, vol. 15, p. 762~768
- 磯見 博(1955): 5万分の1地質図幅「大垣」および同説明書, 地質調査所
- 磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐(1968): 石灰石・ドロマイトの完全分析法, 地質調査所化学分析法, 201(3), no. 40
- 鹿島愛彦(1967): 石灰岩中の不溶解残渣, 地質学会第74年大会討論会資料集, 「堆積学に関する諸問題」 p. 90~93.
- 河田茂磨(1955): 石灰岩の不溶解残渣の研究(1), 東京都下氷川町付近に分布する秩父系および鳥ノ巣統の石灰岩, 資源研彙報, no. 38, p. 87~95.
- KULP, J. L., TUREKIAN, K. K. & BOYD, D. W. (1952): Strontium content of limestones and fossils, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol. 63, p. 701~716.
- KULP, J. L., KENT, P. & KERR, P. F. (1951): Thermal study of the Ca-Mg-Fe carbonate minerals, *Amer. Mineralogist*, vol. 36, p. 643~670.
- 北野 康(1955): 温泉の化学的研究(第30報) 温泉に産する霰石, 方解石の生成条件について, 日化, vol. 76, p. 581~584
- 北野 康(1956): 石灰石中に含まれる微量マグネシウムの存在状態(その1~3), 日化, vol. 77, p. 211~220
- MIGDISOV, A. A. (1960): On the titanium/aluminum ratio in sedimentary rocks, *Geochemistry* (U. S. S. R.), (English Transl.),

- 1960 (2), p. 178~194.
- 三橋達雄 (1962): 貝ガラ化石中の Mg-Ca 含有比と年代との関係, 日化, vol. 83, p. 123~127
- 森川六郎ほか 5 名 (赤坂団体研究グループ) (1956): 赤坂石灰岩の地質学的研究, 地球科学, no. 26, 27, p. 10~18
- 大野良雄・藤山慎吾 (1954): 本邦産石灰岩の示差熱分析曲線, 石膏と石灰, no. 13, p. 16~18
- 太田直一・寺井 稔・大森昌衛 (1965): 貝殻化石中の Mg, Ca, P, Na, K 含量, 日化, vol. 86, p. 1254~1258
- 太田直一・寺井 稔・大森昌衛 (1966): 貝殻化石中の Mn および Fe 含量, 日化, vol. 87, p. 1182~1187
- 太田直一・寺井 稔・大森昌衛 (1967): 貝殻化石中の銅および亜鉛含量, 日化, vol. 88, p. 859~863
- 小沢儀明 (1927): 赤坂石灰岩の研究, (I, II). 地学雑誌, vol. 38, p. 320~331, 381~393
- RONOV, A. B. & ERMISHKINA, A. I. (1959): Distribution of manganese in sedimentary rocks, *Geochemistry* (U. S. S. R.), (English Transl.), 1959 (3), p. 254~278
- RONOV, A. B. & KORZINA, G. A. (1960): Phosphorus in sedimentary rocks, *Geochemistry* (U. S. S. R.), 1960 (8), p. 805~829
- 関谷道雄・瀬戸山克己 (1958): 天然産炭酸カルシウムの結晶変態の判定と熱的性状について, 石膏と石灰, no. 32, p. 15~22
- 高島 彰 (1947): 岐阜県赤坂鉾山鉄鉾調査報告, 地質調査所速報, no. 52
- TUREKIAN, K. K. & KULP, J. L. (1956): The geochemistry of strontium, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 10, p. 245~296.
- TUREKIAN, K. K. (1964): The marine geochemistry of strontium, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1479~1496.
- VINOGRADOV, A. P. & RONO, A. B. (1956): Composition of the sedimentary rocks of the Russian platform in relation to the history of its tectonic movements, *Geochemistry* (U. S. S. R.), (English Transl.), 1956 (6), p. 533~559.
- 脇水鉄五郎 (1902): 美濃国赤坂金山の石灰岩, 地質学雑誌, vol. 9, p. 71~75, 163~169, 205~212, 331~339
- 渡部美南子・阿部修治・藤原鎮男 (1967): 岐阜県赤坂産石灰岩中の炭素物質について, 地球化学, vol. 1, no. 1, p. 1~6
- WEBER, J. N. (1964): Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1817~1868
- WOLF, K. N., CHILINGER, G. V. & BEALES, F. W. (1967): Carbonate rocks. Chapter 2, Elemental composition of carbonate skeletons, minerals, and sediments, *Developments in sedimentology 9 B*, Elsevier.