

日本海隠岐諸島周辺泥質堆積物中の微量元素

中尾 征三*

Some Minor Elements of the Muddy Sediments Collected
from Circumference of the Oki Islands, the Japan Sea

By

Seizo NAKAO

Abstract

Recent marine muddy sediments (7 dredged samples, and 2 cores divided into 16 samples in all) were collected during the voyage of the *Tansei*, at south and east of the Oki Islands in the Japan Sea from 4th to 8th, August, 1968. The author obtained data on the contents of some minor elements of the above mentioned samples, by semiquantitative spectrometric analysis. Distribution patterns of B, Mo, Ni, Co, V, Cu, Zn and Ti are shown. The relationships among the distribution of these minor elements, content of uranium, and various sedimentological and early diagenetic factors are also discussed.

要 旨

1968年8月に、東京大学海洋研究所所属の淡青丸で採取された、日本海隠岐島南方および東方の泥質堆積物(表泥7, 柱状2本計16)について発光分光法により、Mo, Ni, Co, Ti, Ga, Cu, Zn, VおよびBの半定量分析を行なった。これらの元素の分布の概要を示し、同試料について求められているU含有量や堆積物の粒度組成等、堆積作用・初期続成作用諸因子との関係を検討した。

1. 緒 言

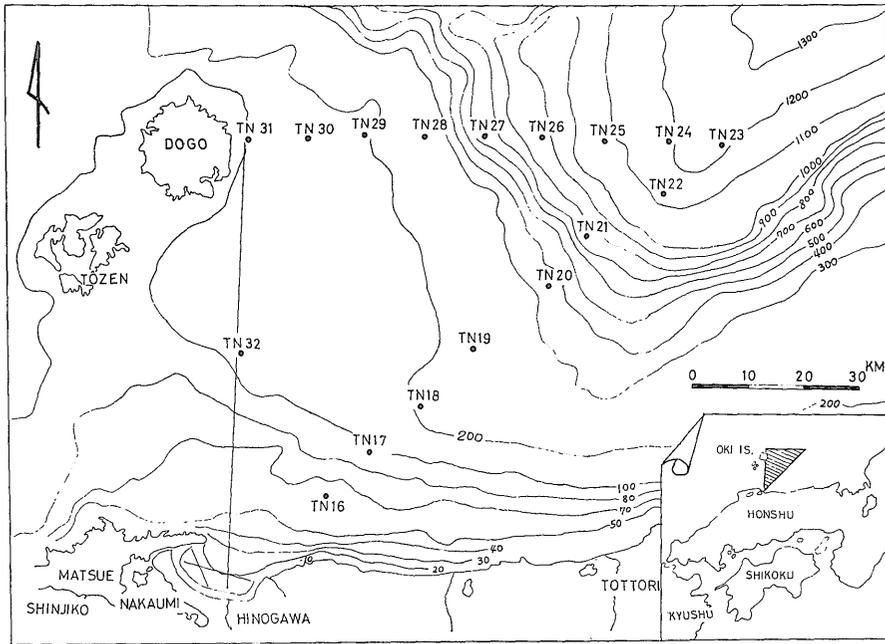
現世の海洋堆積物中の化学組成、特に微量元素に関する研究は、石灰岩・マンガン鉱石等の特殊な堆積物については活発であるが、通常の泥質堆積物について集積されたデータは豊富ではない。堆積岩の生成を論じる場合に、現世堆積物の生成環境や過程に関係する、諸要素を解析することが必要であり、微量元素の研究も、その一環をなすと考えられる。

この分野における比較的最近の業績は、細川(1962)に詳しく紹介されているが、同一の試料について、多数の微量元素が定量されていることはまれであり、特定の成分の挙動や、それらの含量で堆積岩の生成環境を論じることを試みたものが多い。しかし、たとえばNICHOLS(1967)にみられるように、微量元素の分布を規制する

多様な要因を超えて、元素の含量を、環境指示者(とくに深度指示者)として用いる場合には、できるだけ多くの元素を対象として、群としての取り扱いをすることが、望ましいと考えられる。

筆者は、上述事項をも考慮して、日本海隠岐島東方の大陸棚上ならびに舟状海盆の若干の泥質堆積物について、発光分光分析法で得られたMo, Ni, Co, Ti, Ga, Cu, Zn, VおよびBの半定量値をもとに、各元素の分布と、分布を規制する要因を検討した。試料は、1968年8月上旬に、東京大学海洋研究所の淡青丸の研究航海によって採取されたもので、その位置は第1図に示される。分析対象の試料番号は第1表に示されるが、このうち、TN20とTN23は重力式柱状採泥器により、他は円筒型採泥管により採取されたものである。試料は、いずれも脱塩せずに乾燥したものを粉末にして、塩化ナトリウムと1:1に混ぜ合わせて、分光器(JACO, 3.4m格子分光器)にかけた。7ステップ・フィルターを通して、乾板上に撮影された、各元素の固有波長のピークの高さ(Cuについては、一定のステップのピークの幅を用いた)から、各元素の濃度を、標準試料との比較で、知ることができる。この方法では、検量線に30%弱の誤差が見込まれるので、厳密な数値に基づいた検討は、不可能であるし、また試料数も、きわめて少ないので、利用価値の高い情報の提供は困難であるが、解析を行なった事項について、簡単に報告する。なお、この研究の目的は、(1)Uの堆積に関する地球化学的挙動を考察するた

* 燃料部



第1図 調査海域および測点位置図

第1表 表泥中の各元素含有量

| 測点 | U | B | Mo | Ni | Co | V | Zn | Cu | Ga | Ti |
|-------|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|-----|-------|
| TN 18 | 2.2 | 180 | 1.0 | 73 | 11 | 53 | 400 | 57 | 100 | 1,600 |
| ” 19 | 2.0 | 70 | 0.8 | 32 | 9.0 | 13 | 400 | 32 | 33 | 120 |
| ” 21 | 2.3 | 95 | 0.4 | 39 | 7.5 | 42 | 640 | 57 | 33 | 220 |
| ” 22 | 3.9 | 70 | 0.6 | 48 | 13 | 110 | 400 | 57 | 44 | 380 |
| ” 23 | 4.1 | 75 | 1.2 | 39 | 13 | 42 | 340 | 57 | 42 | 92 |
| ” 24 | 2.5 | 80 | 0.6 | 48 | 13 | 53 | 400 | 57 | 44 | 220 |
| ” 26 | 3.6 | 60 | 0.5 | 39 | 13 | 21 | 400 | 57 | 38 | 92 |
| ” 27 | 1.9 | 60 | 0.4 | 32 | 9.0 | 13 | 400 | 57 | 56 | 92 |
| ” 28 | 1.9 | 50 | 0.3 | 11 | 3.8 | 4.3 | 500 | 42 | 24 | 39 |
| ” 29 | 2.2 | 60 | 0.2 | 39 | 6.4 | 13 | 640 | 42 | 24 | 160 |

(Uは水野・望月, 1970による)。
単位はすべて ppm。

めの補助手段にする。(2)各元素の堆積過程の支配要因を明らかにする。(3)初期続成環境下での、各元素の挙動形式を知る等である。

この研究を行なうについて、種々の御教示を頂いた、水野篤行技官に厚く御礼申し上げる。伊藤司郎技官には、分析操作と解析の諸点について、御教示を頂いた。また、試料調整は、小野美代子技官にお願いした。これらの方々に深く感謝する。

2. 表泥中の微量元素の分布

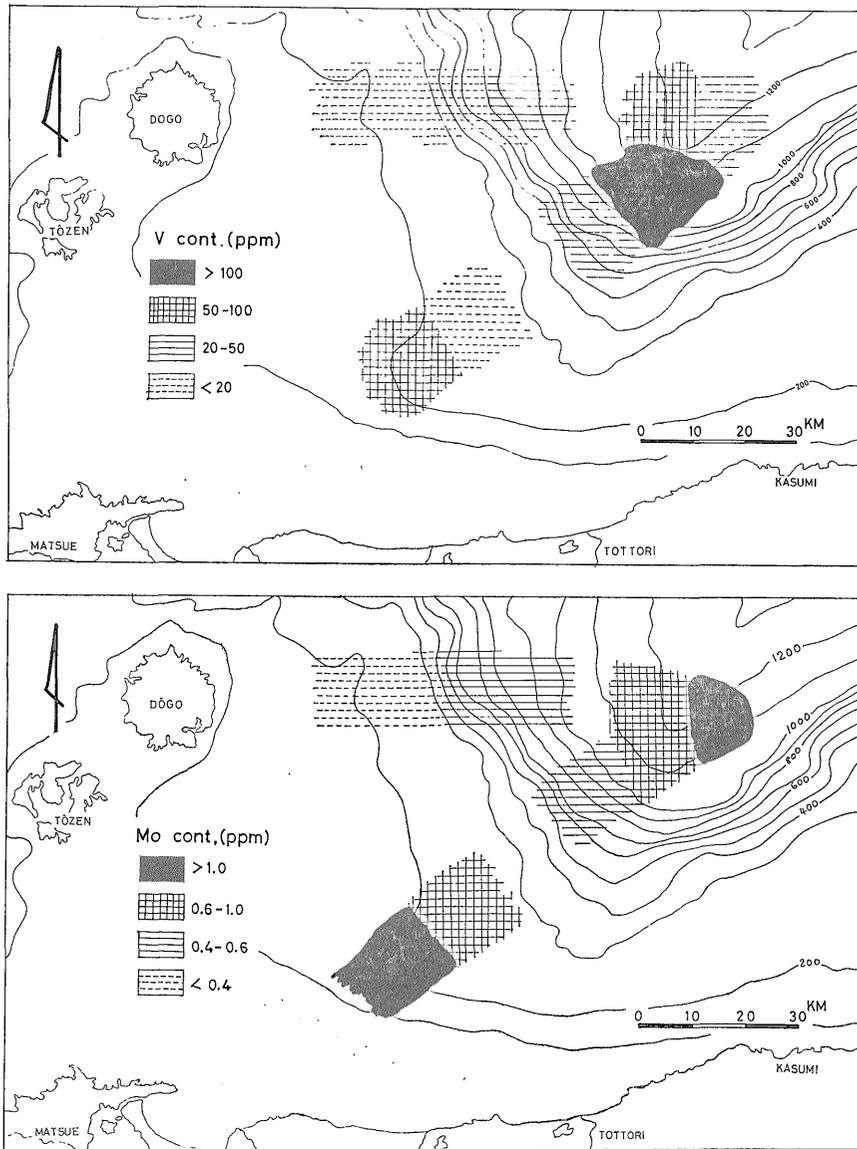
今回の分析試料に含まれていた各元素の量は第1表等で読みとれる。表泥試料(第1表)についていえば、Mo: 1.2ppm以下、Ni: 11~73ppm、V: 4~110ppm、Co: 4~13ppm、Ga: 24~100ppm、Cu: 32~57ppm、Zn: 340~640ppm、Ti: 92~380ppm(一部1,600ppm)、B: 50~180ppmである。またUは1.9~4.1ppm(水野・望月, 1970)である。これらの値をクラーク数と比較すると、B、Zn、Gaの3元素が濃縮されており、とくにBは15~60倍、Znは5~10倍と、濃縮度が高い。Co、Ni、VおよびTiは、いずれもクラーク数より小さい。

残りの U, Mo および Cu はクラーク数と同程度に存在する。また、頁岩中の微量元素の含有量の資料(HAWKES and WEBB, 1962) と比較すると Ti が少なく, Zn がやや多い。他の元素 (Ga については既存資料が無いので除外する) はいずれも同程度に含まれる。以下の記述では表泥中の各元素の分布と堆積環境諸要素との関係を検討する。

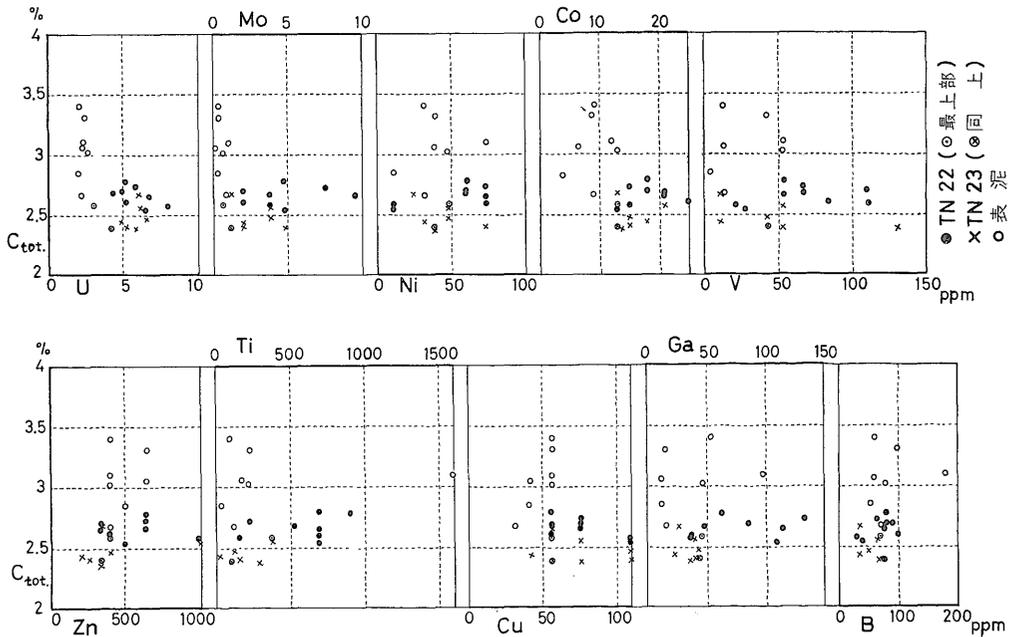
2.1 海底地形と微量元素分布との関係

表泥試料中の各元素含有量をもとにして、分布図 (V および Mo の例を第 2 図に示す) を作成してみると、

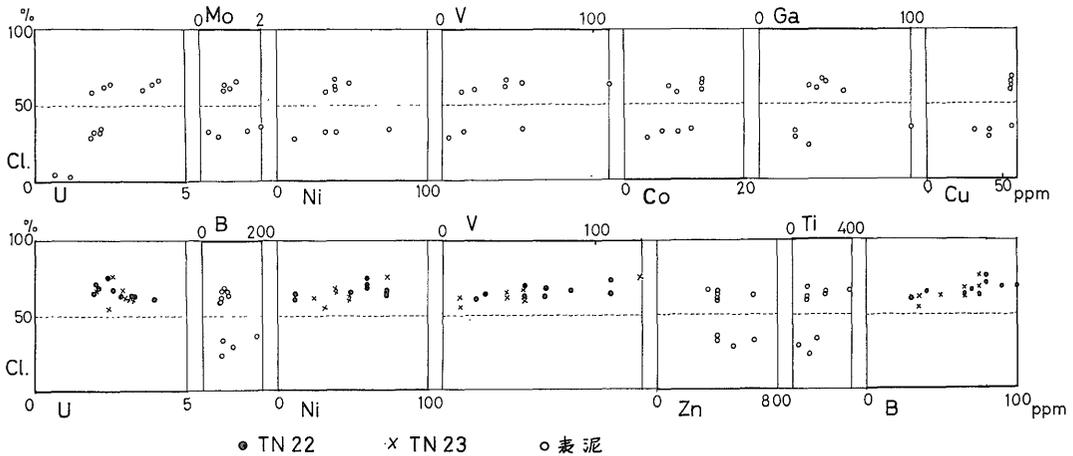
V, Mo, Cu, Co, Ni, B および定量値として与えられている U の含量が、深部で増大する傾向を持つことがわかる。ところが、この傾向が典型的に現われている Mo の場合でも TN18 (測点番号, 第 1 図参照, 以下同じ) と TN19 で明らかにこの傾向に反する値が出ており, V の場合には, さらに TN29 にも異常値が現われる。ここには分布図を示していないが Ni の分布にも V のそれと同様の傾向がある。TN18 の異常値を地形的に解釈すれば, TN18—TN19 の地域が陸棚上の小さな凹地となっており, 浅所にもかかわらず一般に微量元素に



第 2 図 表泥中の Mo および V の分布



第3図 全炭素量と各元素含量との関係



第4図 粘土含有量と微量元素含有量との関係

富むといわれる細粒，粘土質の堆積物でおおわれているのではないかと考えるのは可能である。しかし，実際には水野ら(1970)にみられるように TN18 の粒度は，clayey silt (clay 30%±, silt 60%±) であり，少なくとも TN22~25 の silty clay (clay 65%±) とは異なるので，この考えは妥当ではない。また，大嶋・横田(1970)による全炭素の分布と，これらの異常値が比較的密接な関係を持つが，後述するように全炭素量と各元素量との相関図(第3図)から両者の普遍的な関係は読みとれない。したがって，これらの異常値の由来については，全

炭素の存在状態や特殊な鉱物の濃集等，多方面からの詳細な検討が必要である。

2.2 粒度組成と微量元素含有量との関係

水野ら(1970)による資料を用いて，粘土含有率と各元素量との関係を図示した(第4図)。表泥試料の粘土含有率は数%~70%程度であり，Mo, B および Zn 以外の元素の含有率は多少とも粘土含有率と正の相関を持つ。特に U と Ga の場合には正の相関が，やや明瞭にみられる。Mo, B および Zn のように，粘土分が多い場合も少ない場合にも同程度に存在する元素は，碎屑物

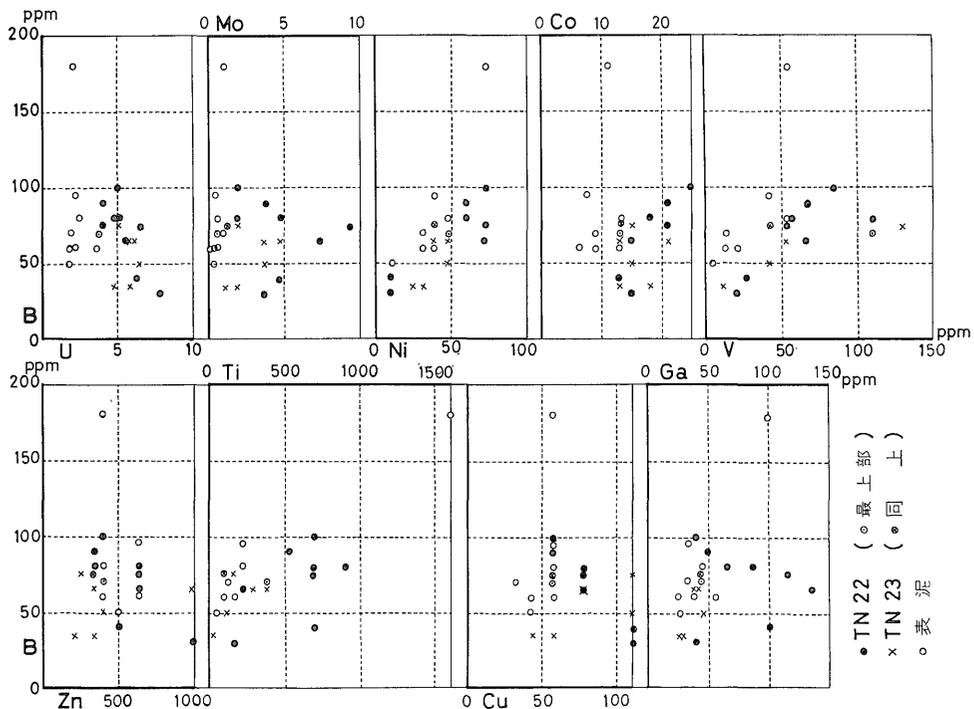
としての砂やシルト中かなり含まれている可能性が強いといえよう。粒度組成は初生的要因として重要なので、表泥に関してはもちろんのこと、柱状試料中の元素の分布を検討する場合にきわめて有効であろう。

2.3 全炭素量と微量元素含有量との関係

大嶋・横田(1970)による全炭素量(Ctot.)と各元素含有量との関係を第3図に示す。ここで用いられる全炭素には無機態の炭素(たとえば貝殻を構成する炭酸カルシウム中の炭素)も含まれる。しかし、第3図に示された資料はすべて炭素率(全炭素量/全窒素量)が20以下の試料に関するものであり、また、チューリン-シマコフ法によって求められている有機炭素量を参考にしても相対的な多少関係は十分に表わされているので、微量元素含有量との関係をみる場合には、この全炭素量が有機炭素量を示しているものとして検討することにする。

前述のように、全炭素量との間に明瞭な相関が認められる微量元素は見出されず、わずかにUおよびCoとCtot.との間に弱い負の相関が、またTiとCtot.との間に弱い正の相関が予想されるだけである。しかし、KOCHENOV et al.(1965)は、黒海堆積物ではCorg(有機炭素)とUとの間に正の相関があり、Uの沈積が有機炭素への吸着によって行なわれたのだと主張する。

Uに限らず有機炭素への吸着による沈積が考えられるとすれば、吸着する側の有機炭素の性状が問題になるであろう。ちなみに粘土中の有機炭素量(Corg-clay)とシルト中の有機炭素量(Corg-silt)との比を一変数としてUと関係を見ると、やはり弱い負の相関が予想される。ただし、ここでいうCorg-clayは、粘土中に含まれる有機炭素量と粘土量との比であり(Corg-siltも同様)、堆積物全量に対する粘土サイズの有機炭素量ではないので、これらはこの場合の検討に適した因子とはいえない。この点については今後検討する。なお、この問題に関連して、KOCHENOV et al.(1965)はバレンツ海と黒海の堆積物に含まれるキチン質残留物中のU含有量を比較し、前者には4ppm、後者には200ppmのUが含まれることから、有機物の種類によって濃縮能力が異なると判断している。また、DEUL(1965)は堆積岩から有機物を分離し、種々の元素を有機物に濃縮されるものと、無機質部に濃縮されるものとに分けた。その結果では、V, Co, Ni, Cu, Mo etc.は有機物に濃縮される元素になっているが、今回の資料ではいずれの元素にも全炭素量(≒有機炭素量)との密接な関係はみられず、有機物へのこれらの元素の濃縮が堆積岩生成過程における支配的・普遍的な現象であるとは断言できない。



第5図 Bと各元素含量との関係

2.4 B含有量と他の微量元素との関係

Bと各微量元素との関係を第5図に示す。Ni, V, TiおよびGaとBとの間に正の相関が認められる。他の元素とBとの間に明瞭な相関は認められない。Bは一般に堆積物中で固相に集まり、間隙水中には少ないと言われる(細川, 1962)。第5図におけるBの異常値180ppmを除外してもBとの正相関が明瞭なNiとVは、その堆積機構はともかくとして、柱状試料についても同様の関係(Bとの正相関)が追跡されるので興味深い。一方、本島ら(1962)は北海道庶路炭田の岩石について、微量成分による堆積環境の推定を行なった中で、BとVとの逆相関(負の相関)が目立つとしており、BとVとの逆相関が、比較的後期の続成作用の影響によるものか、それとも堆積過程と、比較的初期の続成作用の結果なのか、判断できない。

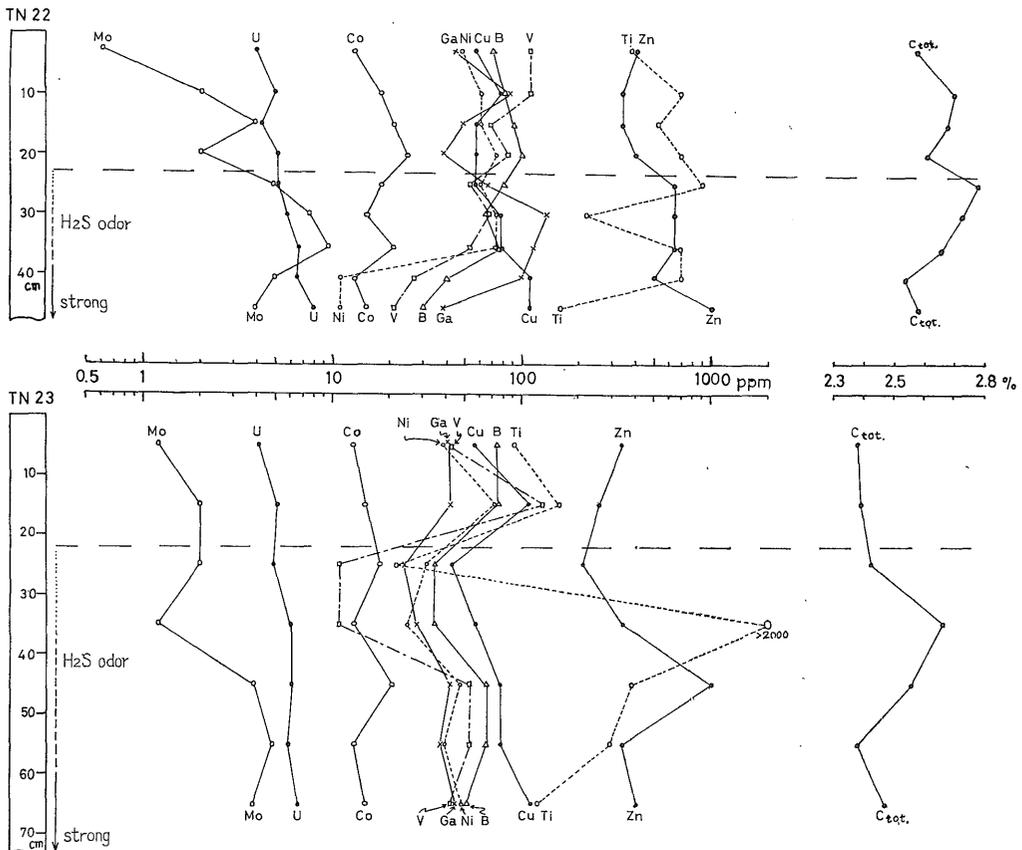
2.5 U含有量と微量元素含有量との関係

この研究の目的の一つである、Uの地球化学的挙動の推察のために、Uと他の元素との関係をみた。Uは蛍光

法で測定されたもので、第1表に示すように、その含有量は1.9~4.1ppm(表泥中)である。また、粘土含有量と微量元素含有量との関係の項で述べたように、U含有量は、他の多くの元素と同様に概して細粒部が高いが、Uとの相関では、わずかにCoが、やや明瞭な正の相関を示すだけであり、Mo, V, TiおよびCuとUとの間には、きわめて弱い負の相関が予想される。

3. 柱状試料中の微量元素の分布

採集された柱状試料は2本とも暗緑灰色の粘土で、最上部に暗褐色の酸化薄層を伴うほかは肉眼的に均質である。TN22は、水深1,155mの地点で採集された全長45~46cmのコアで、表面から23cm以深の部分で硫化水素臭が感じられる。TN23は、水深1,225m、全長73cmのコアで、硫化水素臭が感じられる上限はTN22のそれと同程度の位置にある。TN22は、長さ数cmで9個、TN23は、長さ10cmで7個に分割され、その一部が分析用試料にされた。



第6図 柱状試料中の各元素の変量

表泥の場合と同じく、頁岩に関する資料との比較では、今回の試料で、Ti がやや少なく、Zn がやや多い。各元素含有量を記すと、Mo : 0.6~9.5 ppm, Ni : 11~73ppm, V : 11~110ppm, Co : 13~25ppm, Ga : 14~135ppm, Cu : 43~110ppm, Zn : 210~1,000ppm, Ti : 20~9,000ppm および、B : 30~100ppm となる。また、水野・望月 (1970) によるU は 3.9~7.9 ppm である。これらの値をクラーク数と比較すれば、Co が同程度に、Cu がやや多く、また U が 2~4 倍含まれるほかは、表泥の場合の比較と大差ない。表泥中の含有量と柱状試料中のそれを比較すると、U, Mo は表泥中の含有量が後者のそれより明らかに少なく、Ni, Zn, B は両者の区別がつかない。さらに、V, Ti, Cu および Ga は柱状試料中の資料の半数近くが表泥中のそれと重なり合うが、他の半数は表泥中のそれよりも多いことが指摘される。Mo と Co が U と同様に柱状試料中に濃集することは初期続成環境下での挙動の類似性を暗示する。

3.1 粒度組成と微量元素含有量との関係

第4図に粘土含有量と U, Ni, V および B 含有量との柱状試料中での関係を示す。柱状試料はすべて粘土含有量が50%以上であったので表泥についての資料の一部としか比較できないことを断っておく。たとえば、U の場合、表泥中では細粒部への濃集がかなり明瞭であるが、粘土含有量50%以上の部分だけについてみれば、その傾向は明らかでなく、したがって、柱状試料中のUに粒度との相関がみられないことを続成作用による変化だと判断することはできない。Ni, V および B の場合、V を除いては明らかでなかった表泥中での粘土含有量との関係（粘土含有量50%以上のものについて）が柱状試料については、かなり明瞭な正の相関で表わされ、B と他の2元素との関係および表泥中のVと粘土含有量との関係（50%以上に限る）を合わせ考えると、これら3元素（Ni, V および B）は、2~3%の全炭素を含み、粘土含有量50%以上の海洋堆積物中では、より細粒の堆積物に濃集し、堆積・初期続成作用を通じて類似の挙動をするのではないかと考えられる。これを3元素のうち、BとVの含有量が、ある古期岩石については負の相関で存在することは前述したが（本島ら, 1962）、この問題は、各段階における元素の存在形態を明らかにすることにより解決されるであろう。

3.2 全炭素量との関係

柱状試料についても、全炭素量と各微量元素含有量との間に明瞭な相関は認められない（第5図）。わずかに TN22 の U と Mo が C tot. と弱い負の相関を、また Ti が弱い正の相関を示すだけである。表泥の場合と同じ

く、全炭素量（この場合は有機炭素の相対量と同様になると考えられている）を因子にとる限り、微量元素の分布との間に支配的な意義はみいだせない。

3.3 B含有量と他の微量元素含有量との関係

柱状試料中の粒度組成と各元素含有量との関係のところでも少し触れたが、Ni と V が B との間に明瞭な正の相関を有するが、このほかに Co および Ti も B との間に同様の関係がある。また B と U とは 2本の柱状を通じて弱い負の相関を示す。

3.4 Uと微量元素含有量との関係

表泥中の U と他の元素との関係では、Co と U との間に正の相関がみられることを述べたが、TN22 柱状中では両者の間に逆に負の相関が認められる。TN23 柱状中ではその関係は明瞭でない。Ni, V および Ti と U との両柱状における関係も、同様に TN22 では負を示し、TN23 ではそれが認められないか、きわめて弱い。また Zn と U との間には両柱状を通じて正の相関がある。

3.5 初期続成環境下の元素の移動

これまでに述べた各元素と他の諸因子および元素相互の関係や柱状中の分布から、比較的初期の続成環境下における元素の移動について若干の考察を行なう。まず、柱状中で U の分布をみると、H₂S 臭が記録された上限の深度（TN22 では 23cm, TN23 では 22cm）を境にして U の含有量が異なり、これより深部では約5~8ppm, 浅部では 4~5 ppm となる。また全体を通じてみても U の含有量は深部で増大する。両柱状とも表面（最上部）には褐色酸化薄層が形成されており、H₂S 臭の現われる面が酸化—還元環境の境界（Eh=0の面）と考えられる。表泥・柱状中でのU分布と他の因子との関係から考えると、Uが初期続成環境下で酸化—還元条件に大きく支配される形で存在していることは、ほぼ確実であろう。またUよりも変動量は大きいMoにも全体的に同様の傾向が認められる。

B, Ni および V 3元素の密接な関係は各所で指摘したが、これら3元素の柱状中での変動にはUやMoの場合のような規則性が認められない。これは多分、これらの元素が続成作用により大きな移動をおこしていないことを示すのであろう。

4. 結 語

今回の分析から、日本海隠岐諸島周辺の泥質堆積物中の微量元素について次のようなことが判明した。

表泥について、(1)クラーク数と比較した場合、濃縮度の高い元素として B（クラーク数の15~60倍）および Zn（5~10倍）、逆にクラーク数より少ない元素として

Co, Ni, V および Ti があげられる。また頁岩中の含有量と比較した場合、現世海洋堆積物にも大半の元素が同程度に存在する。例外として Ti が頁岩中よりもやや少なく、Zn がやや多い。(2)大陸棚から大陸棚斜面にあたる海底地形と微量元素の含有量との間に一定の明瞭な関係は読みとれない。(3)Mo, B, Zn 3元素の含有量は粘土含有量にかかわらず、これらの元素は碎屑物中にもかなり存在していると考えられる。(4)全炭素量(ここでは相対的に有機炭素量を表わしていると考えられる)と各微量元素との間に注目すべき関係はない。(5)U含有量との間に正の相関が認められる元素は Co だけであった。

柱状試料について、(1)表泥と較べた場合、柱状中の含有量が多いものは U, Co および Mo, やや多いものは V, Ti, Cu および Ga である。(2)Ni, V, B 3元素は粘土含有率50%以上の部分について、粘土含有量と正の相関関係にあり、同様の機構で堆積した可能性と、初期続成環境下で大きな移動を起こしていない可能性がきわめて強い。(3)Uの含有量は深部に行くにしたがい(酸化環境から還元環境に変る部分を含む)増大する。Moにも同様の傾向が認められる。この事実は、両元素が初期続成作用により、より還元的な環境下で濃集していることを示すのであろう。

(昭和44年7月稿)

文 稿

DEUL, M. (1965) : Concentration of minor elements in carbonaceous fractions mechanically segre-

gated from some sedimentary rocks. *G. C. Abs.*, p. 40.

HAWKES, H. E. and WEBB, J. S. (1962) : *Geochemistry in Mineral Exploration*, 415 p. Harper & Row, New York.

細川 巖(1962) : 海洋堆積物の化学—主として浅海底土について—, 日本海洋学会創立20周年記念論文集, p. 541~562

Коченов, А. Б. 他4名(1965) : 黒海と地中海の堆積物中のウランと有機物 (translated from Уран и органическое вещество в осадках Черного и Средиземного морей. Геохимия, no. 3.), 地調月報, vol. 19, no. 12, p. 33~43

水野篤行他10名(1970) : 山陰美保湾・隠岐諸島周辺海域の堆積学的研究, 地調月報, vol. 19, no. 4, p. 1~18

水野篤行・望月常一(1970) : 山陰沖の底質・柱状試料中のウラン分布, 地調月報, vol. 21, no. 4, p. 69~74

本島公司他4名(1962) : 北海道庶路地域の炭田ガスについて, 地質調報告, no. 193, p. 1~80

NICHOLS, G. D. (1967) : Trace elements in sediments—An assessment of their possible utility as depth indicators. *Marine Geol.*, vol. 5, p. 539~555

大嶋和雄・横田節哉(1970) : 山陰沖底質中の腐植について, 地調月報, vol. 21, no. 4, p. 61~68