

茨城県茨城町における GS66 試錐試料の化学組成(第2報) —粒度別及び分別溶解法によるフラクション別の化学組成—

金井 豊*

KANAI, Y. (1986) Chemical composition of GS66 boring core samples at Ibaraki-machi, Ibaraki Prefecture, Japan(part 2) — Chemical composition by grain size and application of selective chemical leaching method—. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 37 (11), p. 555-570.

Abstract : GS66 boring core samples of Plio-Pleistocene at Torihada, Ibaraki-machi, Ibaraki Prefecture, Japan are studied in order to elucidate the relationships between the chemical composition and the grain size of the sediments.

Samples are classified into five fractions by grain size, and chemical compositions of silt fraction and fine sand fraction are determined. Furthermore, selective chemical leaching method using 1 M ammonium acetate, 2.5% acetic acid, 1 M hydroxylamine hydrochloride/25% acetic acid, and 30% hydrogen peroxide is applied to fine sand fraction samples in order to study the chemical factors which indicate sedimentary environments.

Silt fractions contain more amount of Fe_2O_3 , Li, Cu, Zn, and less amount of Na_2O than fine sand fractions, and the tendencies observed in the previous paper may be controlled by the grain size composition. Nevertheless, contents of Li in both fractions gradually decrease upward, suggesting that other factors controlling the contents of Li may exist.

In selective chemical leaching, Fe-Mn oxide fraction and sulfide-organic matter fraction are important and the ratio of each fraction may be used as redox environmental indicator although failed in interpreting these samples.

要 旨

堆積物の化学組成と堆積環境との関係を明らかにする研究の一環として、粒度による化学組成の相違を調べるため、茨城県東茨城郡茨城町鳥羽田における GS66 ボーリングコアから採取した 24 試料について粒度分析を行い、そのうち、シルト、細砂フラクション試料について、化学組成の検討を行った。また、堆積物中の初生環境を明らかにするために、1 M 酢酸アンモニウム、2.5% 酢酸、1 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25% 酢酸、30% 過酸化水素水を用いる分別溶解法を細砂フラクションに適用した。

細砂フラクションとシルトフラクションとを比べると Na_2O は前者に、 Fe_2O_3 , Li, Cu, Zn は後者に多く含まれていた。K₂O, Mn, Rb はどちらともいえなかった。前

報で、コア深度とよく相関した Li, Cu の含有量変化は、粒度組成変化が大きな要因となっている可能性が高い。

一方、Li はコア深度が浅くなるにつれて含有量の減少する傾向が両フラクションにおいて認められており、さらに別の要因の存在も推定される。

分別溶解法では、硫化物・有機物フラクション、鉄・マンガン酸化物フラクションが重要であった。また、Fe, Mn における各フラクションの比は堆積時の酸化還元環境を示す可能性があるが、本研究試料において指標とするにはいたらなかった。

1. 緒 言

堆積物や堆積岩の初生環境は、堆積物の構造、組織および組成や各種の生物化石群等の特徴から研究されている。また、分析化学の進歩によって、化学的手法による堆積環境解析も有用な手段となっている。そこで筆者は、化学組成と堆積環境との関係を明らかにする研究の

* 技術部

一環として、茨城県東茨城郡茨城町鳥羽田における深さ約200mの層序試錐コアから採取した試料中の微量元素含有量と貝化石群集から推定した堆積水深との関係を報告した(金井ほか, 1985)。

それによると、試料中の微量元素のうち全硫黄・有機態炭素・クロム・ニッケル・リチウム等の含有量が堆積水深と良く相関して変化を示していた。しかし、このような化学組成の変化において、本地域の試料では何が重要な因子となっていたかは明らかにされなかった。

本研究では、この原因が堆積物の粒度組成にあるのか、それともそれ以外の原因によるものなのかを明らかにするために、同試錐コアから得た24試料について粒度分析を行い、シルトフラクション及び細砂フラクション試料について化学組成の検討を行った。さらに、堆積物中に初生環境を反映する化学的要因がどの程度残されているかを調べるため、細砂フラクション試料について、1M酢酸アンモニウム溶液、2.5%酢酸溶液、1M塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸溶液、30%過酸化水素水を用いる分別溶解法を適用し、前報で貝化石群集から推定された堆積水深との関係や酸化還元環境との関係を検討した。

2. 分析試料及び分析方法

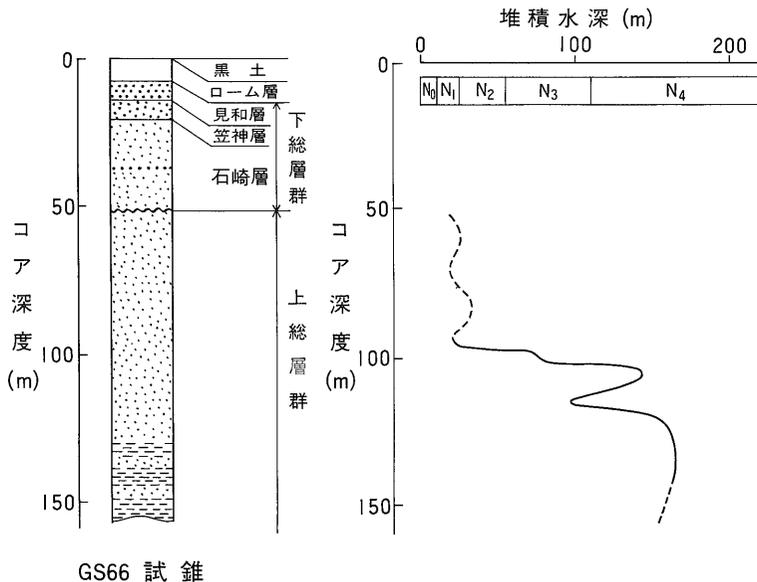
2.1 分析試料

GS66試錐の地質については金井ほか(1985)に詳しく記述している。試錐試料に含まれる貝化石群集から推定した堆積水深の変化を、第1図に示した。試料は、下総層群の見和層・笠神層・石崎層からそれぞれ1(試料番号No. 5以後同様)、1(No.8)、4試料(No.11, 13, 15, 17)、上総層群から18試料(No.20, 21, 23, 25, 26, 28, 31, 38, 46, 52, 57, 60, 62, 67, 71, 76, 81, 85)の合計24試料である。これらの試料は、風乾後でき得る限り貝化石を取り除いて分析した。

2.2 分析方法

2.2.1 粒度分析

粒度組成による化学組成の相違を明らかにするため、須藤(1974)の方法を参考にして国際土壌学会法による粒度分析を行った。風乾したコア試料約20gを、目の開きが2mmのふるいで“れきフラクション”を取り除いた後、蒸留水中に分散させ、プラスチック製容器の上においた0.2mmのナイロン製ふるいを通す。蒸留水でよく洗った後、0.2mmふるいに残ったものを“粗砂フラクション”とする。ふるいを通過したものは1/三角フラスコに移し、アンモニア水を分散剤として1/200Mとなるように加えて30分間振とうする。1lのシリンダーに移し入れてよく攪はん後8時間静置し、ピペット法によって水面から10cm以上の部分を取り出す。この場合、粒子の比重は2.65と仮定する。上部が透明



第1図 GS66試錐と貝化石群集からみた堆積水深の変化(金井ほか, 1985)

になるまでこれをくりかえし、取り出した部分は遠心分離・乾燥して“粘土フラクション”とする。同様にして攪はん後4分48秒の取り出しを繰返した部分を“シルトフラクション”とする。最後にシリンダーの底部に残った部分を“細砂フラクション”とする。このようにして得られた各部分を、風乾後秤量した。また、第1回目の粘土部分の取り出しに際しては、遠心分離した上澄み液を0.45 μmのミリポアフィルターでろ過し、原子吸光法を用いてろ液中のNa, K, Ca, Mgなどの分析を行った。

2.2.2 化学分析

粒度分析で得られた各フラクションのうち、シルトフラクションと細砂フラクションについて前報と同様に原子吸光法を用いてZn, Cu, Li, Co, Ni含有量を調べた。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Mn}\cdot\text{Rb}$ は、一部標準岩石試料を用いて定量値のチェックを行った。また、細砂は、めのう乳鉢で微粉碎して、分析に供した。

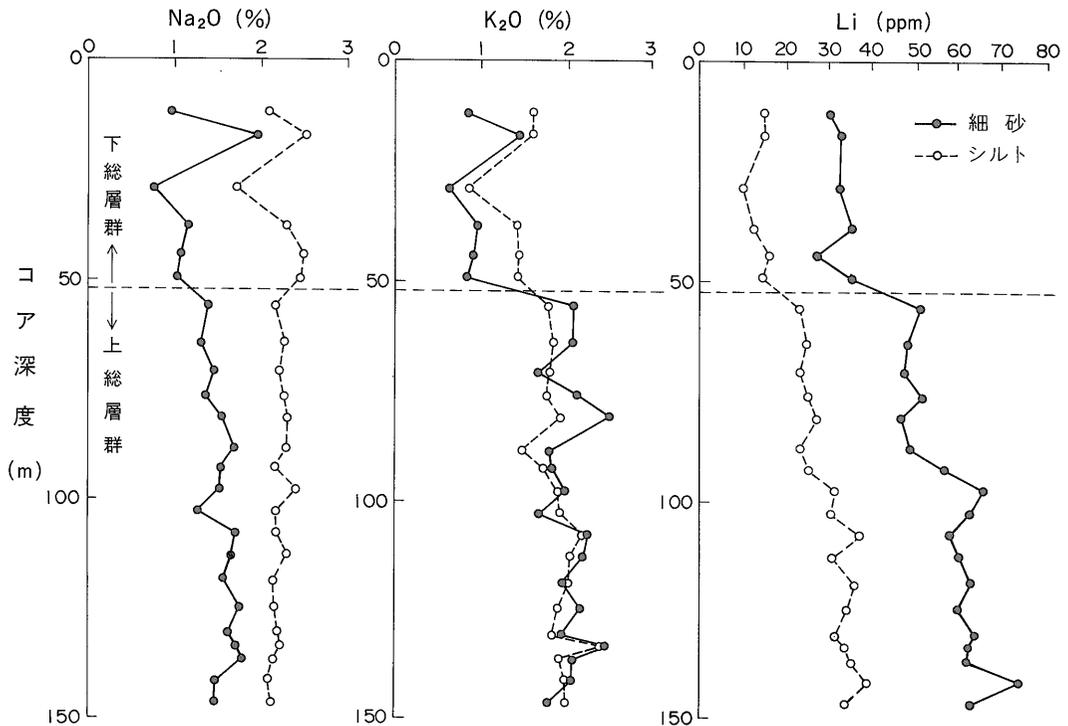
2.2.3 分別溶解法

分別溶解法の試料には、粘土、シルトフラクションが少量であったため、細砂フラクションを用いた。試料1gを100 ml三角フラスコに取り、1 M酢酸アンモニウ

ム溶液25 mlに浸し、3日間室温に放置する。これを0.45 μmのミリポアフィルターでろ過、残分を蒸留水で洗浄してろ液に加える。このろ液は、イオン交換して溶出したとされるもので“イオン交換性フラクション”とする。残分を元の三角フラスコに戻し、2.5%酢酸溶液25 mlを加え、同様に室温で3日間放置する。0.45 μmのミリポアフィルターでろ過し、ろ液は“炭酸塩フラクション”とする。このフラクションは炭酸塩から溶出したとされている。次に、残分を1 M塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸溶液25 mlで同様に処理し、“鉄・マンガ氧化物フラクション”とする。このフラクションは、名前からもわかるように鉄とマンガの氧化物からなると考えられている。最後に、30%過酸化水素水を用いて同様な操作を繰返し、ろ液は“硫化物・有機物フラクション”とする。このフラクションは、硫化物や有機物と結合していたとされる部分である。各フラクションの抽出液は硝酸を加えて乾固後塩酸に溶かし、原子吸光法によってNa, K, Ca, Mg, Fe, Mn等の定量を行った。

3. 結果と考察

3.1 細砂及びシルトフラクションの化学組成



第2図 細砂・シルトフラクションの化学組成

粒度分析の結果を第 1 表に示した。粒度分析で得られた細砂フラクション、及びシルトフラクションのそれぞれについて化学分析を行った。その結果を第 2 表に、また、その一部を第 2 図に示した。シルトフラクションは分析に供した試料量が少なく、また、低含有量のため Cr, Ni, Co 等は測定誤差が大きく、定量が困難であったため、データは示さなかった。

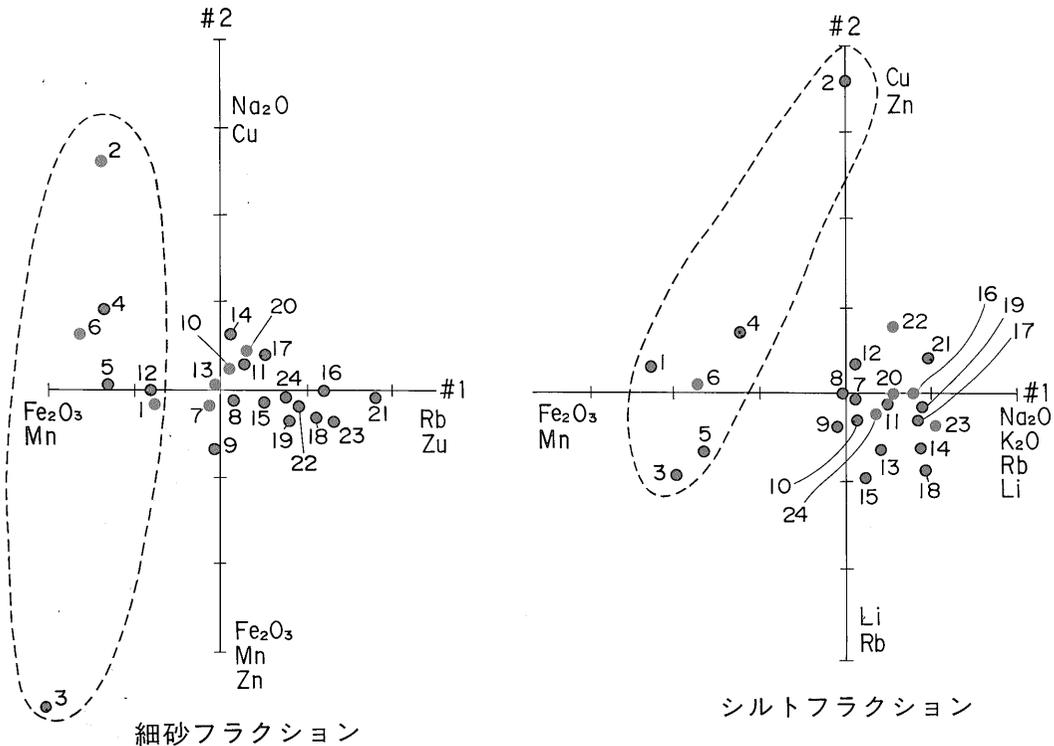
両フラクションの化学組成について、平均値の t 検定を危険率 1% で行い、その結果を第 3 表に示した。全試料においては、 Na_2O 、 Fe_2O_3 、Zn、Cu、Li の平均値に細砂とシルトで有意の差が認められた。しかし、下総層群と上総層群の試料とに分けた場合には、下総層群の試料ではばらつきが大きく、 Fe_2O_3 、Zn、Cu については有意の差が認められなかった。K₂O、Mn、Rb は、両者の間に差は無かった。第 2 図には代表例として Na_2O 、K₂O、Li を示してある。有意の差が認められたこれらの元素のうち、 Na_2O は細砂フラクションに、 Fe_2O_3 、Zn、Cu、Li はシルトフラクションに多い傾向にある。 Na_2O は砂粒子中に存在するのに対し、 Fe_2O_3 や Zn、Cu、Li 等の微量元素は砂粒子間を充填するシルト中に多いことを示している。

している。

前報で報告した上総層群試料のバルク分析でコア深度とよく相関した元素のうち、本研究で定量された元素に Li、Cu がある。これらはいずれもシルトフラクションで高い濃度を示した元素である。第 1 表の粒度分析結果から示されるように、コア深度が浅くなるにつれてシルトフラクションの減少する傾向が認められるので、前報で報告した変化は粒度組成変化に伴う化学組成変化が大きな要因となっていた可能性が高い。

さらに詳しくみると、Li は上総層群においてコア深度が浅くなるにつれて含有量が減少する傾向が両フラクション試料において認められる(第 2 図)。本研究に用いた粒度分析の区分けが粗いため同一フラクション内でも粒度分布に偏りが有ったのか、それとも堆積環境の変化、続成過程での移動等によるものかは明らかではない。どの要因によるものであるかを明らかにするためには、堆積学的な粒度分析を行う必要がある。

下総層群と上総層群の試料についての化学組成の相違をみると、細砂・シルト両フラクションにおいて K₂O、Li、Rb の含有量に有意の差が認められる。一方、 Na_2O 、



第 3 図 因子得点分布図 (点線内は下総層群の試料)

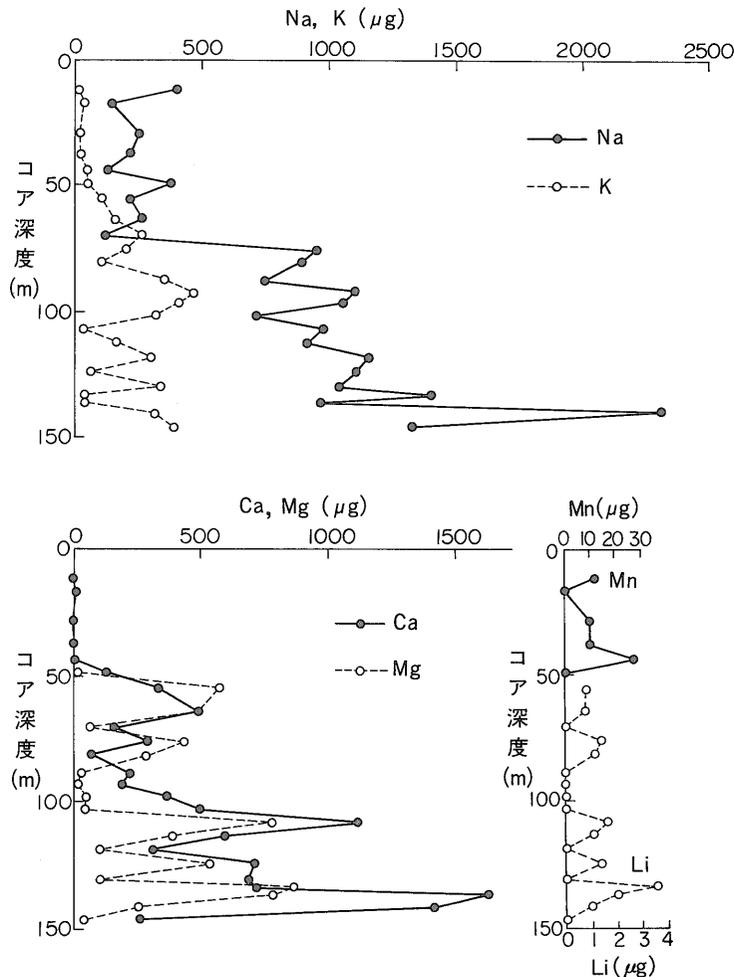
Fe₂O₃, Mn, Zn, Cuについては、下総層群でのばらつきが大きいためか、その差は認められていない。本研究の試料は海退時の堆積物で下総層群と上総層群との間に時代間隙はあったものの、Na₂O, Fe₂O₃, Mn, Zn, Cu等の含有量があまり変化していないことから、ほぼ同一の後背地からの堆積物と考えてよいであろう。一方、有意の差が認められたK₂O, Li, Rbは続成過程での移動、吸着等の可能性が考えられるが、この結果からだけでは明らかでない。

これらのデータを用いて相関係数を求めた結果を第4表に示した。また、因子分析を行って得られた因子得点分布図を第3図に示した。主な因子をそれぞれの座標軸上に示したが、両フラクションとも、相関の強い因子ど

おしが集まっている。MnとFeがよい相関を示し、ひとつの要素となっている。FeとMnは、ともに複数の原子価をもつ元素であり、本地域ではFe, Mnが酸化還元環境のひとつの指標となっていると考えてよいであろう。第3図で、下総層群の試料の分布は少し広いが、上総層群の試料ともいくらか離れて分布しているのがわかる(下総層群の試料を点線で囲んである)。しかし、上総層群の試料を堆積水深の急変した95m前後で分けた場合に明確なグループに分割されず、化学組成には大きな変化を与えなかったと考えられる。

3.2 分散剤に溶出した成分

粒度分析に用いた分散剤に溶出した成分の濃度分布を、第4図に示した。ここに溶出した成分は、主に試料に付



第4図 分散剤に溶出した成分量分布

着していた成分、及びイオン交換性の一部と考えられる。陽イオンではNa, Ca, Mgが多い。陰イオンを予備的に調べたところ、硫酸イオンが多かった。間隙水中の硫酸イオンは時間と共に増大することが知られているので、この硫酸イオンはおそらく硫化物が酸化して生じたものと考えられる。第4図から特徴的なことは、下総層群ではほとんどの溶出成分量が少ないのに対し、上総層群ではかなり溶出しているということである。わずかに混入していると考えられる貝化石からのCa, Mgの溶出は、pHと溶解度との関係を考慮すると、ほとんど無いものと考えられる。また、下総層群の一部からMnが、上総層群の一部からLiが検出されている。本地点の標高は30.5mであり、現在の地下水・海水がこのような変化をもたらしたとは考えにくい。また、粒度の違いによる地下水の透水性の違いも考えられるが、No.8やNo.15のように、細砂・シルトフラクションが多くても溶出量の少ない試料もある。同じく粒度の違いによる表面積の大小もある。同一体積に充填された試料では、表面積は粒子の半径に反比例しており、シルトは細砂と比べてかなり表面積が大きい。従って、泥質部分が多くなるとかなりの表面積となり溶出量の増加が予想される。しかし、No.8の例に見られるように表面積と溶出量との間には関係がみられないので、さらに検討を進めたいと考えている。

3.3 分別溶解法

堆積物中に初生環境を反映する化学的要因がどの程度残されているかを明らかにするために、分別溶解法を試みた。分別溶解法を堆積物に適用したのは、おそらくGOLDBERG and ARRHENIUS(1958)が遠洋性堆積物に用いたのが最初であろう。彼等はセロハン膜、1M酢酸アンモニウム、エチレンジアミン四酢酸等を用いているが、その後CHESTER and HUGHES(1967)は、1M塩酸ヒドロキシルアミン・25%酢酸溶液を用いている。このように分別に用いられる試薬は、特定の形態の元素のみを溶出するように選ばれるが、実際に用いられる試薬は各研究者によって異なり、また、反応温度や時間もまちまちである(PLESLEY et al., 1972; AGEMIAN and CHAU, 1976; TAKEMATSU, 1978, 1979; FARRAH and PICKERRING, 1978; KITANO et al., 1980; KITANO and FUJIYOSHI, 1980)。

本研究では、伊藤(1981)を参考にし、室温で3日間放置して実験を行った。その結果を第5表に、また、第5図には積算溶出量を示した。

試料に用いた細砂フラクションは、粒度分析を行う際に水に分散させており、イオン交換性の多くのイオンは

除去されていると考えられるため、分別溶解法のイオン交換性フラクションは本研究の場合あまり意味が無いであろう。しかし、KやCa, Mg, Na, Li等でいくらか溶出しているのが認められている。特に、深さ90-100m付近で多く溶出している。

炭酸塩フラクション(第5図;B-A)では、試料に細砂を用いており貝殻は混入していないと考えられるため、実際に貝殻から溶出した量は少ないであろう。このことは、Caの溶出が少ないことからもうかがえる。このフラクションでは、他のフラクションに対する相対的溶出量がNa, Kにおいて少ない。一方、Mnの相対的溶出量はやや多い。微量元素では、Li, Zn, Ni, Crが80m付近から多く溶出し始めている。

1M塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸溶液で溶出する鉄・マンガン酸化物フラクション(第5図;C-B)についてみると、当然の事ながらFe, Mnの溶出量が多いが、それに伴って溶出する元素にはNa, K, Li, Mg, Cr, Cu, Zn, Ni等がある。特に、Li, Znの相対的溶出量も多く、また、上総層群の試料では上位に向かって減少する傾向がある。こうした傾向は、Cr, Niにも見られている。

過酸化水素水で溶出(第5図;D-C)するのは、硫化物や有機物と結合している元素である。Na, Fe, Li, Zn等の溶出が見られている。Liはコア深度が浅くなるにつれて減少傾向がある。

このように、分別溶解法では鉄・マンガン酸化物フラクションにおけるLi, Zn, Cr, Niや硫化物・有機物フラクションのLiがコア深度や堆積水深と相関して変化することが本試料で認められており、両フラクションが有用と考えられる。

抽出液の各元素間の相関をみることによって、各フラクションにおける元素の共存性の一端がうかがえる。第6表にそれを示した。イオン交換性フラクションでは、アルカリ・アルカリ土類金属元素がよい相関を示している。炭酸塩フラクションでは、Cr, Li, K, Znとが強い相関関係にある。鉄・マンガン酸化物フラクションでは、Ni-Cr-Li-Znがよい相関を示し、また、硫化物・有機物フラクションでは、Fe-Zn, K-Liが良い相関であった。

細砂のバルクの分析において、K-Liの相関が高かったが、各フラクション毎においても高かった。また、Mn-Fe-Znも高かったが、おそらくZnは硫化物または有機物と結合していたのであろう。

ここで、過酸化水素水で溶出する硫化物・有機物フラクションと塩酸ヒドロキシルアミン/酢酸溶液で溶出する鉄・マンガン酸化物フラクションとの比をとってみた

のが、第6図である。FeとMnに注目する。Fe、Mnとも、酸化的な環境では酸化物として沈澱しやすい元素である。一方、有機物や硫化物の存在する還元的环境では硫化物や有機物に結合した形で固定される。従って、この比は酸化還元環境を示すひとつの目安となるのではないかと考えられる。本地域のように100m付近での急激な浅海化に伴って酸化還元環境の変化があったと考えられる試料では、第6図のようにFe、Mnの比の変化がみられているが、段階的な変化を示しておらず、本試料の指標とするには不十分であった。しかし、Liは上総層群において変動はあるものの段階的な変化がみられており、興味深い結果が得られている。

分別溶解法を現世堆積物、特に海底堆積物に適用し、生成鉱物毎の元素の挙動を調べた例は多いが、本試料の様にボーリング試料への適用は少ない。陸上試料の場合には続成作用を受けており、堆積時の間隙水の状態がそのまま保存されていることは少ないからであろう。しかし、碎屑物周囲の間隙水から、ある種の元素が吸着したり、また、沈澱物として付着している可能性がある。本研究の場合、溶出した成分の多くは、粒子に吸着、付着した物と考えられるが、これが堆積時か、それとも続成時であるかに関しては明らかではない。堆積物を化学的に扱う場合には、常にこうした続成作用の存在を考慮する必要がある。

仮に、堆積・続成時に間隙水から碎屑物に元素の付着・吸着・鉱物生成等が生じた場合、その量は間隙水の化学組成によって変化するのである。従って、淡水、海水といった環境変化を考えた場合、その濃度差が大きいほど堆積環境の指示元素の可能性は高いといえる。第7図に、主な元素の海水における存在量と河川水(地下水)における存在量との比を示した。海水の主成分であるNaとCl等を除くと、B、S、Rb、Li、Sr、Cs等が大きな値で、金井ほか(1985)でS、Li等が良い指標となっていた事と一致する。しかし、ここで注意しなければならないことは、これらの値は溶存している時の値で、沈澱や吸着等は各元素の化学的特性によるものであるから、そうしたことも加味して検討する必要がある。本研究における分別溶解法による検討は、そうした過程のひとつのステップであるとする。

4. ま と め

堆積物の化学組成と堆積環境との関係を明らかにする研究の一環として、粒度による化学組成の相違を調べるため、茨城県東茨城郡茨城町鳥羽田におけるGS66 ボーリングコアから採取した24試料について粒度分析を行

い、そのうち、シルト、細砂フラクション試料について化学組成の検討を行った。また、堆積物中に残されている初生環境を反映する化学的要因を明らかにするために、1M酢酸アンモニウム、2.5%酢酸、1M塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸、30%過酸化水素水を用いる分別溶解法を細砂フラクションに適用した。

細砂フラクションとシルトフラクションとを比べるとNa₂Oは前者に、Fe₂O₃、Li、Cu、Znは後者に多く含まれていた。K₂O、Mn、Rbはどちらもといえなかった。前報で、コア深度とよく相関したLi、Cuの含有量変化は、粒度組成変化が大きき要因となっている可能性が高い。一方、Liはコア深度が浅くなるにつれて含有量の減少する傾向が両フラクションにおいて認められており、さらに別の要因の存在も推定される。

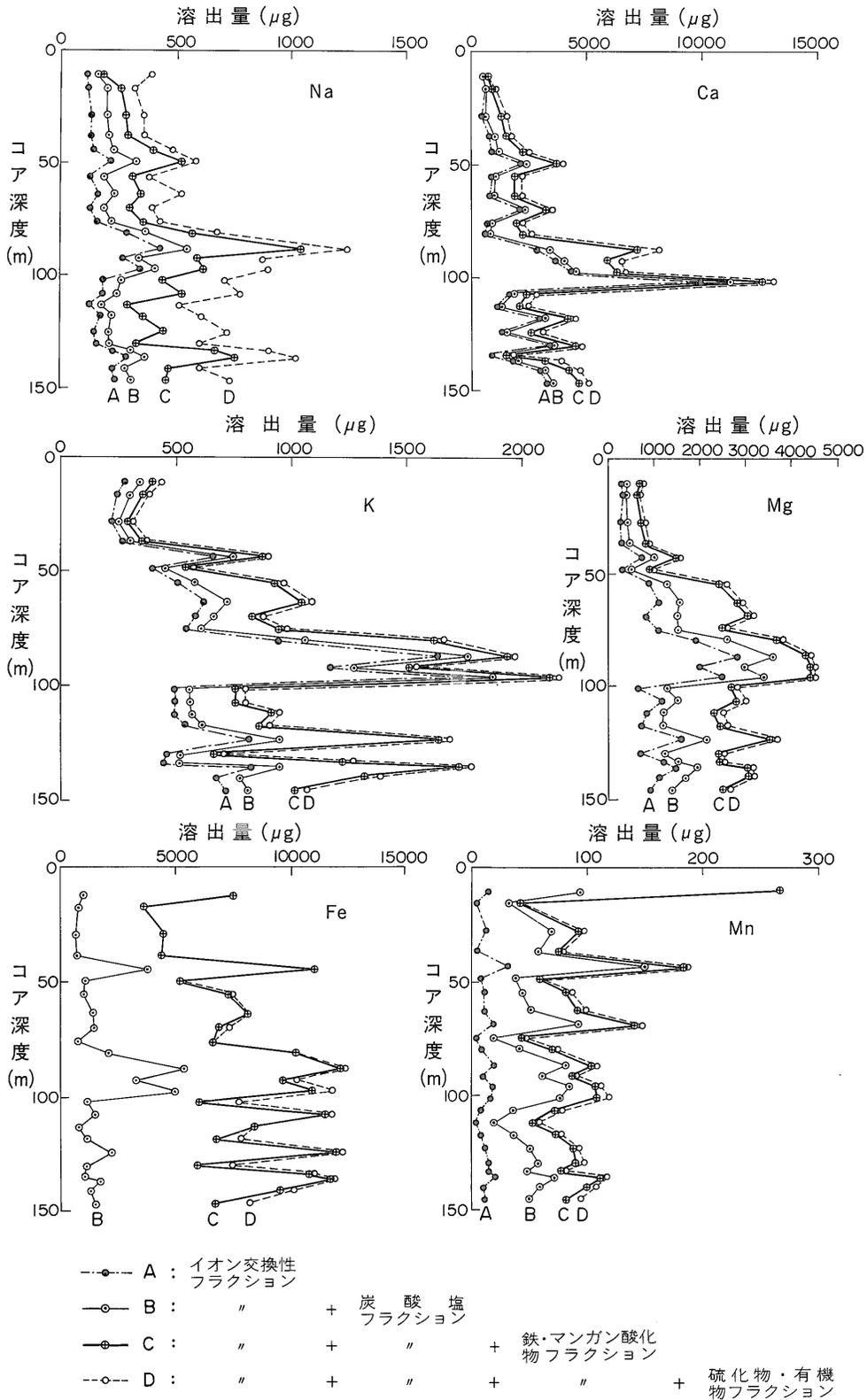
分別溶解法では、硫化物・有機物フラクション、鉄・マンガン酸化物フラクションが重要であった。また、Fe、Mnにおける各フラクションの比は堆積時の酸化還元環境を示す可能性があるが、本研究試料において指標とするにはいたらなかった。

謝 辞

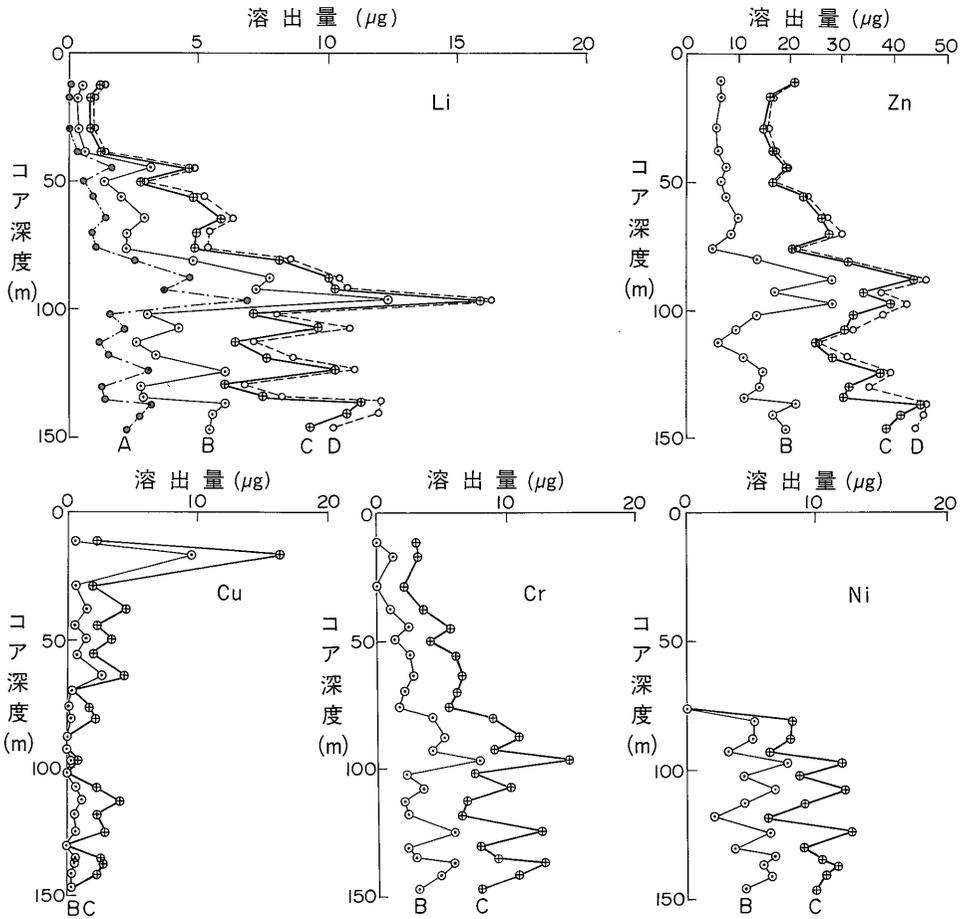
本研究を行うにあたり、東京大学理学部 富永健教授 地質調査所 坂本亨技官、安藤厚技官から種々有益な御教示を頂いた。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

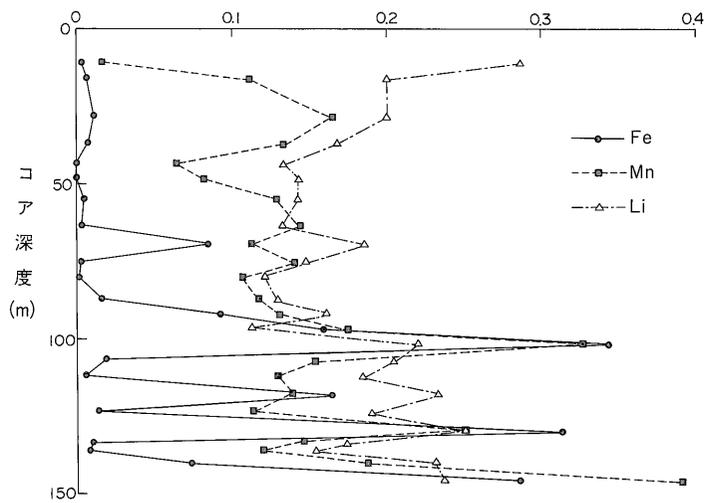
- AGEMIAN, H and CHAU, A.S. (1976) Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *Analyst*, vol. 101, p. 761-767.
- CHESTER, R and HUGHES, M.J. (1967) A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, vol. 2, p. 249-262.
- FARRAH, H. and PICKERING, W.P. (1978) Extraction of heavy metal ions sorbed on clays. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 9, p. 491-498.
- COLDBERG, E.D. and ARRHENIUS, G.O. S. (1958) Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 13, p. 153-212.
- 伊藤 和男(1981) 河口域底でい中の金属の化学形に基づく選択的溶解・I. 鉄とマンガン。



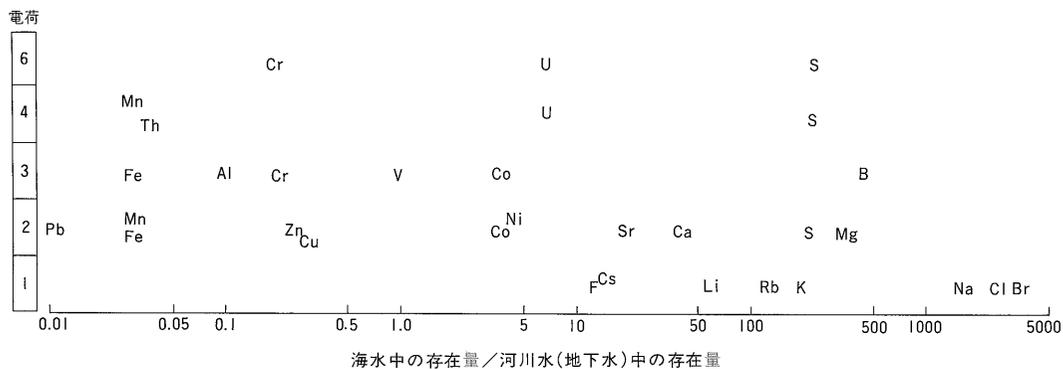
第5図 分別溶解法における積算溶出量 (試料 1g)



第5図 (つづき)



第6図 硫化物・有機物フラクションの鉄・マンガン酸化物フラクションに対する比



第 7 図 元素の海水中の存在量と河川水(地下水)中の存在量の比
(半谷(1960), TUREKIAN(1969, 1977)から計算)

BUNSEKI KAGAKU, vol. 30, p. 518-524.

金井 豊・坂本 亨・安藤 厚 (1985) 茨城県茨城町における GS66 試錐試料の化学組成, 地調月報, vol. 36, p. 173-189.

KITANO, Y. and FUJIYOSHI, R. (1980) Selective Chemical leaching of cadmium, copper manganese and iron in marine sediments. *Geochem. Jour.*, vol. 14, p. 113-122.

——, SAKATA, M. and MATSUMOTO, E. (1980) Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, p. 1279-1285.

半谷 高久 (1960) 水質調査法, 丸善, 東京, p. 53.

PLESLEY, B.J., KOLODNY, Y., NISSENBAUM, A. and KAPLAN, I.R. (1972) Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochim.*

Cosmochim. Acta, vol. 36, p. 1073-1090.

須藤 俊男 (1974) 第 2 章 研究試料の作成. 須藤俊男 著, 粘土鉱物学, 岩波書店, 東京, p. 16-32.

TAKEMATSU, N. (1978) The chemical forms of transition elements in marine sediments. *Jour. Oceanogr. Soc. Japan*, vol. 34, p. 242-249.

—— (1979) The incorporation of minor transition metals into marine manganese nodule. *Jour. Oceanogr. Soc. Japan*, vol. 35, p. 191-198.

TUREKIAN, K.K. (1969) The oceans, streams, and atmosphere. in WEDEPOHL, K.H. ed., *Handbook of Geochemistry*, vol. 1, p. 309-311.

—— (1977) Geochemical distribution of elements. in *Encyclopedia of Science and Technology*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, p. 627-630.

(受付: 1986 年 5 月 2 日; 受理: 1986 年 7 月 21 日)

第1表 GS66 ボーリングコアの粒度分析

No.	コア深度 (m)	層 準	国際土壌学会の粒土区分による粒度分析 (重量%)					
			2mm		0.2mm		0.02mm	2 μ m
			礫 (%)	粗砂 (%)	細砂 (%)	シルト (%)	粘土 (%)	
5	11.0-12.0	見和層	0.00	50.79	47.65	1.00	0.56	
8	15.3-18.0	笠神層	0.33	4.41	72.67	17.29	5.29	
11	27.5-30.0	石崎層	0.00	62.10	36.50	0.85	0.55	
13	36.0-39.0	"	13.66	61.99	21.65	1.52	1.18	
15	43.0-45.0	"	1.00	9.28	87.43	1.80	0.48	
17	47.8-50.5	"	3.41	33.98	60.24	1.36	1.01	
20	55.0-56.0	上総層群	0.00	0.31	96.22	2.84	0.63	
21	62.8-65.0	"	0.00	0.23	96.53	3.18	0.06	
23	68.8-71.8	"	0.00	1.08	96.75	1.88	0.29	
25	74.8-76.8	"	0.20	1.49	90.32	7.13	0.86	
26	77.8-83.8	"	0.00	0.92	95.60	3.09	0.39	
28	87.8-88.8	"	0.00	6.25	89.63	3.61	0.51	
31	92.0-93.0	"	0.12	10.46	84.95	4.11	0.36	
38	97.0-97.5	"	0.00	1.75	88.52	8.60	1.13	
46	101.8-102.6	"	0.00	2.22	89.92	7.71	0.15	
52	107.0-108.0	"	0.00	0.53	90.78	8.12	0.57	
57	112.0-113.0	"	0.00	1.31	89.99	7.99	0.71	
60	116.8-119.8	"	0.00	2.27	89.22	7.46	1.05	
62	122.8-125.8	"	0.00	0.61	90.46	8.30	0.62	
67	130.0-130.5	"	0.00	2.92	90.44	6.26	0.38	
71	132.5-133.25	"	0.00	0.08	83.60	15.17	1.15	
76	135.5-136.25	"	0.00	1.07	87.96	9.89	1.09	
81	140.3-141.3	"	0.00	1.12	82.11	15.09	1.68	
85	145.3-146.3	"	0.00	1.55	84.64	12.48	1.33	

第2表 細砂・シルトフラクションの化学組成

No.	Na ₂ O(%)		K ₂ O(%)		Fe ₂ O ₃ (%)		Mn(%)		Zn(ppm)		Cu(ppm)		Li(ppm)		Rb(ppm)	
	細砂	シルト	細砂	シルト	細砂	シルト	細砂	シルト	細砂	シルト	細砂	シルト	細砂	シルト	細砂	シルト
5	2.07	0.95	1.61	0.85	5.76	11.3	0.08	0.34	64	164	6	32	15	30	48	46
8	2.52	1.96	1.58	1.44	2.73	7.01	0.03	0.06	34	176	23	196	15	32	44	52
11	1.68	0.76	0.87	0.61	11.2	6.96	0.21	0.18	122	82	7	36	10	32	20	36
13	2.28	1.16	1.41	0.94	4.72	6.64	0.06	0.12	55	120	9	62	13	35	42	56
15	2.48	1.05	1.43	0.90	6.47	14.9	0.10	0.11	66	100	8	22	16	27	44	43
17	2.44	1.02	1.40	0.82	6.18	5.65	0.07	0.13	58	102	10	50	14	35	38	29
20	2.15	1.38	1.78	2.06	5.32	8.79	0.06	0.08	65	136	6	40	23	50	58	67
21	2.26	1.30	1.82	2.05	5.32	10.1	0.06	0.12	65	157	8	40	24	48	62	66
23	2.18	1.46	1.78	1.64	6.18	7.67	0.08	0.14	76	84	7	40	23	47	57	66
25	2.26	1.35	1.72	2.10	4.80	7.48	0.05	0.05	64	122	9	33	25	51	61	52
26	2.29	1.53	1.90	2.48	4.80	8.89	0.04	0.05	59	116	10	26	27	46	64	62
28	2.28	1.67	1.44	1.76	5.78	8.51	0.07	0.05	70	101	9	36	23	48	46	58
31	2.14	1.53	1.70	1.80	5.04	7.64	0.06	0.05	64	80	10	27	25	56	58	63
38	2.40	1.52	1.88	1.95	3.99	6.73	0.04	0.04	58	99	9	29	30	65	60	73
46	2.16	1.26	1.89	1.64	4.60	7.45	0.06	0.08	66	106	9	38	30	62	65	62
52	2.28	1.66	2.02	2.16	4.60	7.36	0.04	0.05	56	110	11	40	36	57	80	68
57	2.28	1.66	2.02	2.16	4.60	7.48	0.04	0.04	49	102	12	44	30	59	71	68
60	2.12	1.53	1.98	1.91	4.72	7.90	0.04	0.05	64	84	12	34	35	62	76	80
62	2.11	1.75	1.85	2.12	5.10	8.50	0.04	0.06	66	101	14	36	34	59	70	69
67	2.18	1.60	1.81	1.88	4.18	7.93	0.04	0.08	50	120	9	34	30	62	64	62
71	2.19	1.70	2.38	2.40	4.01	7.74	0.04	0.06	59	146	13	32	33	61	90	74
76	2.12	1.78	1.88	2.02	4.48	8.48	0.04	0.06	70	142	12	39	34	60	68	57
81	2.06	1.46	1.94	2.02	4.34	7.80	0.04	0.06	70	147	12	44	38	73	74	79
85	2.08	1.46	1.90	1.74	4.36	7.92	0.04	0.06	64	124	12	42	33	62	68	61

第3表 細砂・シルトフラクションの化学組成の平均値のt検定(危険率1%)

(1) 全試料 (n=24)	細砂フラクションの平均値	シルトフラクションの平均値	Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Zn, Cu, Li
	"	"	K ₂ O, Mn, Rb
(2) 下総層群 (n=6)	細砂フラクションの平均値	シルトフラクションの平均値	Na ₂ O, Li
	"	"	K ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Mn, Zn, Cu, Rb
(3) 上総層群 (n=18)	細砂フラクションの平均値	シルトフラクションの平均値	Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Zn, Cu, Li
	"	"	K ₂ O, Mn, Rb
(4) 細砂フラクション (n=6, 18)	下総層群試料の平均値	上総層群試料の平均値	K ₂ O, Li, Rb
	"	"	Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Mn, Zn, Cu
(5) シルトフラクション (n=6, 18)	下総層群試料の平均値	上総層群試料の平均値	K ₂ O, Li, Rb
	"	"	Na ₂ O, Fe ₂ O ₃ , Mn, Zn, Cu

第4表 細砂・シルト毎の相関係数

上総層群 (n=18)

	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Mn	Li	Rb	Cu	Zn
Na ₂ O		0.327	-0.115	-0.470	0.191	0.087	-0.091	-0.128
K ₂ O	-0.090		0.218	-0.352	-0.086	0.176	-0.243	0.424
Fe ₂ O ₃	-0.010	<u>-0.633</u>		0.393	-0.517	-0.162	0.144	0.490
Mn	0.082	<u>-0.631</u>	<u>0.887</u>		-0.414	-0.014	0.345	0.136
Li	-0.355	<u>0.626</u>	<u>-0.696</u>	<u>-0.823</u>		0.508	0.190	0.102
Rb	-0.241	<u>0.934</u>	<u>-0.636</u>	<u>-0.740</u>	<u>0.789</u>		0.131	-0.043
Cu	-0.335	0.543	-0.514	-0.744	<u>0.800</u>	<u>0.709</u>		0.322
Zn	-0.393	-0.400	<u>0.600</u>	0.576	-0.218	-0.366	-0.181	

細砂

シルト

下総層群 (n=6)

	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Mn	Li	Rb	Cu	Zn
Na ₂ O		<u>0.987</u>	-0.195	-0.565	0.147	0.526	<u>0.958</u>	0.709
K ₂ O	0.739		-0.068	-0.494	0.053	0.588	0.906	0.767
Fe ₂ O ₃	-0.815	-0.896		0.273	<u>-0.948</u>	0.116	-0.400	0.018
Mn	-0.850	<u>-0.920</u>	<u>0.980</u>		-0.256	-0.124	-0.527	0.169
Li	0.831	0.887	-0.722	-0.770		-0.019	0.288	-0.017
Rb	0.717	<u>0.984</u>	-0.848	-0.869	0.900		0.426	0.594
Cu	0.520	0.352	-0.647	-0.558	0.248	0.228		0.665
Zn	-0.883	-0.913	<u>0.984</u>	<u>0.996</u>	-0.792	-0.865	-0.596	

細砂

シルト

全試料 (n=24)

	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Mn	Li	Rb	Cu	Zn
Na ₂ O		<u>0.740</u>	-0.242	<u>-0.706</u>	<u>0.559</u>	<u>0.610</u>	0.346	0.191
K ₂ O	0.155		-0.143	<u>-0.689</u>	<u>0.757</u>	<u>0.785</u>	-0.169	0.119
Fe ₂ O ₃	-0.563	<u>-0.726</u>		0.334	-0.339	-0.126	-0.255	0.165
Mn	-0.530	<u>-0.784</u>	<u>0.967</u>		<u>-0.629</u>	<u>-0.524</u>	-0.071	0.198
Li	-0.106	<u>0.839</u>	-0.533	-0.630		<u>0.799</u>	-0.303	-0.082
Rb	0.025	<u>0.970</u>	<u>-0.643</u>	<u>-0.723</u>	<u>0.917</u>		-0.158	0.023
Cu	0.307	0.267	<u>-0.549</u>	-0.482	0.231	0.254		0.484
Zn	-0.769	-0.507	<u>0.886</u>	<u>0.851</u>	-0.216	-0.392	-0.494	

細砂

シルト

==== 正の相関あり(危険率1%)

----- 負の相関あり(")

第5表 分別溶解法における各フラ

No.	Na (μg)				K (μg)				Ca (μg)				Mg (μg)				Fe (μg)		
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	b	c	d
5	112	48	20	208	288	53	62	25	482	54	71	67	304	101	282	49	986	6480	20
8	120	80	59	62	253	52	56	22	610	67	193	106	344	90	195	32	782	2840	16
11	130	69	85	74	222	32	39	20	511	195	583	234	280	147	302	64	729	3780	42
13	129	77	88	67	267	34	53	18	770	201	559	219	316	168	325	46	743	3650	25
15	143	87	173	81	671	75	135	22	946	268	963	282	759	259	489	45	3820	7230	0
17	220	105	191	64	398	55	100	16	2160	299	1210	247	289	177	470	34	1130	4120	0
20	129	63	117	73	512	73	343	38	870	163	879	305	903	400	1160	137	1040	6290	30
21	162	69	116	174	630	99	324	38	841	169	891	292	1130	508	1160	136	1360	6770	19
23	130	59	110	100	593	73	166	44	2210	72	941	292	837	718	1520	137	1440	5430	457
25	157	63	137	74	546	60	347	25	751	192	1010	294	1150	384	994	122	767	5910	15
26	286	81	199	98	949	111	557	43	646	174	1340	443	1910	666	1140	109	2120	8090	15
28	433	120	497	202	1640	128	176	28	2870	496	3780	977	2820	850	683	37	5380	6800	110
31	269	72	247	293	1170	103	235	30	3640	343	1950	611	2010	988	1410	87	3270	6350	587
38	350	65	205	281	1740	140	249	31	4370	404	1560	406	2500	892	1050	49	4960	5940	946
46	193	75	171	274	495	65	197	48	10300	1230	1400	435	642	640	1420	140	1150	4880	1680
52	192	55	286	249	525	92	725	50	1710	79	696	363	1150	426	1260	172	1480	10000	194
57	133	49	103	225	494	75	343	40	1190	94	808	343	865	354	1120	138	844	7550	43
60	175	52	133	250	544	67	252	44	3020	130	1020	298	693	481	1300	127	1200	5630	924
62	151	63	238	275	819	128	689	50	1390	140	1080	484	1610	547	1390	126	2260	9750	141
67	158	56	115	275	463	56	150	41	3420	120	954	299	715	467	1200	130	1080	4840	1520
71	234	72	360	245	447	73	709	44	874	30	568	314	1200	297	887	124	1030	9750	102
76	295	73	389	276	831	121	778	54	1820	185	1270	591	1480	474	1140	119	1740	11500	87
81	225	58	190	129	684	95	540	71	3010	243	977	498	1100	631	1320	161	1330	8190	604
85	234	72	155	274	723	84	209	54	3330	180	1220	376	911	507	1130	105	1480	5190	1490

- a : イオン交換性フラクション
- b : 炭酸塩フラクション
- c : 鉄・マンガン酸化物フラクション
- d : 硫化物・有機物フラクション

クシヨンの溶出量(試料1g)

Mn (μg)				Li (μg)				Zn (μg)			Ni (μg)		Cr (μg)		Cu (μg)	
a	b	c	d	a	b	c	d	b	c	d	b	c	b	c	b	c
13	81	170	2.7	0	0.5	0.7	0.2	6.5	14.2	0	0	0	0	3.0	0.5	1.7
4.1	28	9	1.0	0	0.3	0.5	0.1	6.5	9.7	0.5	0	0	1.3	1.8	9.5	6.8
12	58	23	3.8	0	0.3	0.5	0.1	5.5	9.2	0.8	0	0	0	2.1	0.6	1.3
5.5	53	18	2.4	0.3	0.3	0.6	0.1	6.0	10.4	0.2	0	0	1.0	2.5	1.5	3.0
31	120	33	2.1	1.7	1.4	1.5	0.2	7.4	11.9	0.1	0	0	2.4	3.3	0.5	1.7
8.8	29	21	1.7	0.5	0.8	1.4	0.2	6.5	10.1	0.7	0	0	1.4	2.7	1.4	2.1
11	34	38	4.9	0.9	1.1	2.8	0.4	7.6	14.9	0.7	0	0	2.5	3.5	0.7	1.3
11	41	41	5.9	1.4	1.5	3.0	0.4	9.9	16.2	1.1	0	0	2.8	3.7	2.7	1.7
20	74	49	5.5	0.8	1.4	2.7	0.5	8.5	19.2	2.6	0	0	2.1	4.0	0.3	0
3.8	15	25	3.5	1.0	1.2	2.7	0.4	4.9	15.5	0.4	0	0	1.7	3.7	0.1	1.5
8.9	33	29	3.1	2.5	2.3	3.3	0.4	13.8	17.1	0.2	5.2	2.9	4.2	4.6	0.3	1.8
20	62	23	2.7	4.6	3.1	2.3	0.3	28.0	15.5	2.2	5.1	2.9	5.1	5.8	0	0.1
10	51	27	3.5	3.6	3.5	3.1	0.5	16.9	17.4	3.2	3.2	3.2	4.2	4.7	0	0
19	66	24	4.2	6.8	5.5	3.6	0.4	27.6	11.3	3.4	7.8	4.1	7.9	6.7	0.4	0.4
17	60	33	10.8	1.5	1.5	4.1	0.9	13.5	18.7	5.5	4.4	4.3	2.2	5.2	0	0
8.4	29	36	5.5	2.1	2.1	5.4	1.1	9.7	20.9	1.0	6.8	5.3	3.5	6.7	0.7	1.6
3.5	16	35	4.5	1.1	1.5	3.8	0.7	6.0	18.5	0.5	4.4	4.7	2.0	4.8	1.1	3.1
6.9	30	36	5.0	1.5	1.8	4.3	1.0	10.8	16.9	3.0	2.1	4.2	2.1	4.3	0.6	0.8
12	39	38	4.3	3.0	3.0	4.2	0.8	14.5	22.5	1.7	6.4	6.3	5.8	6.8	0.7	2.2
15	43	32	8.0	1.2	1.5	3.2	0.8	13.8	17.6	3.3	3.7	5.3	2.2	5.6	0	0
15	34	28	4.1	1.3	1.5	4.6	0.8	11.5	18.9	0.3	6.8	3.6	2.8	6.4	0.6	2.0
20	52	41	4.9	3.1	2.9	5.2	0.8	20.7	24.0	1.3	5.9	5.6	5.8	7.0	0.6	2.3
10	49	41	7.7	2.7	2.8	5.2	1.2	16.7	24.7	4.2	6.5	4.2	4.7	6.0	0.3	2.1
11	39	32	12.5	2.2	3.2	3.8	0.9	19.2	19.2	5.5	4.5	5.4	3.0	4.8	0.4	0

第6表 分別溶解法における各フラクション毎の相関係数

イオン交換性フラクション

Na	1.000					
K	<u>0.854</u>	1.000				
Ca	0.311	0.278	1.000			
Mg	<u>0.838</u>	<u>0.941</u>	0.150	1.000		
Mn	0.316	0.396	0.242	0.280	1.000	
Li	<u>0.825</u>	<u>0.951</u>	0.349	<u>0.900</u>	0.370	1.000
	Na	K	Ca	Mg	Mn	Li

炭酸塩フラクション

Na	1.000										
K	0.196	1.000									
Ca	0.356	0.138	1.000								
Mg	0.085	<u>0.750</u>	0.383	1.000							
Fe	0.483	<u>0.723</u>	0.281	<u>0.641</u>	1.000						
Mn	0.180	0.083	0.239	0.080	0.483	1.000					
Li	0.045	<u>0.866</u>	0.199	<u>0.812</u>	0.718	0.073	1.000				
Zn	0.299	<u>0.813</u>	0.333	<u>0.756</u>	<u>0.742</u>	0.157	<u>0.882</u>	1.000			
Ni	-0.067	<u>0.643</u>	0.161	<u>0.531</u>	0.374	-0.161	<u>0.748</u>	<u>0.708</u>	1.000		
Cr	0.130	<u>0.931</u>	0.158	<u>0.738</u>	<u>0.692</u>	0.036	<u>0.923</u>	<u>0.843</u>	<u>0.773</u>	1.000	
Cu	0.121	-0.230	-0.222	-0.425	-0.242	-0.229	-0.354	-0.287	-0.315	-0.238	1.000
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Li	Zn	Ni	Cr	Cu

鉄・マンガン酸化物フラクション

Na	1.000										
K	0.502	1.000									
Ca	<u>0.703</u>	0.063	1.000								
Mg	0.222	0.490	0.236	1.000							
Fe	<u>0.600</u>	<u>0.792</u>	0.104	0.443	1.000						
Mn	-0.282	-0.086	-0.303	-0.128	0.158	1.000					
Li	0.490	<u>0.703</u>	0.172	<u>0.817</u>	<u>0.716</u>	-0.133	1.000				
Zn	0.407	<u>0.705</u>	0.122	<u>0.772</u>	<u>0.725</u>	0.111	<u>0.864</u>	1.000			
Ni	0.470	0.514	0.260	<u>0.605</u>	<u>0.536</u>	-0.131	<u>0.812</u>	<u>0.715</u>	1.000		
Cr	<u>0.691</u>	<u>0.659</u>	0.384	<u>0.650</u>	<u>0.747</u>	-0.076	<u>0.867</u>	<u>0.755</u>	<u>0.858</u>	1.000	
Cu	-0.234	0.057	-0.499	-0.515	-0.065	-0.106	-0.294	-0.241	-0.256	-0.357	1.000
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Li	Zn	Ni	Cr	Cu

硫化物・有機物フラクション

Na	1.000										
K	0.487	1.000									
Ca	0.402	0.328	1.000								
Mg	0.326	<u>0.798</u>	0.095	1.000							
Fe	<u>0.568</u>	0.420	0.119	0.267	1.000						
Mn	0.491	<u>0.697</u>	0.134	<u>0.596</u>	<u>0.806</u>	1.000					
Li	<u>0.630</u>	<u>0.896</u>	0.284	<u>0.802</u>	<u>0.531</u>	<u>0.691</u>	1.000				
Zn	<u>0.540</u>	<u>0.546</u>	0.366	0.289	<u>0.904</u>	<u>0.809</u>	<u>0.577</u>	1.000			
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Li	Zn			

- 正の相関あり (危険率1%)