琉球大学学術リポジトリ

沖縄島に分布する基盤岩類の風化に伴う全岩化学組成変化

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学教育学部 公開日: 2010-04-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮城, 直樹, 馬場, 壮太郎, 新城, 竜一, Miyagi, Naoki, Baba, Sotaro, Shinjo, Ryuichi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/16551

沖縄島に分布する基盤岩類の風化に伴う全岩化学組成変化

宮城直樹[1]，馬場壮太郎[2]，新城竜一[3]

Variation in whole rock chemical composition depending on rock weathering in Okinakwa-Jima

Naoki MIYAGI, Sotaro BABA, Ryuichi SHINJO

1．はじめに

岩石の風化は地球誕生以来繰り返されてきた物質移動現象の一つであり，その過程を理解することを目的として，数多くの研究がなされてきた．一般に“岩石の風化”は環境要因（気温，降水量）や岩石を構成する鉱物の物理・化学的な安定性に依存することが広く知られている．本邦では風化と岩石の化学組成変化に注目した研究（千木良，1988）や 風化と土壌の関係に着目した研究（飯塚ほか，1978）などがその例として挙げられる．これらの研究は岩石の表層領域における風化の過程や，風化の生成物である土壌を対象としたものであり，岩石の風化について原岩（新鮮岩）から表層土壌までを対象とした研究は少ない．沖縄島においても土壌もしくは表層付近の地盤など，限られた部分を対象とした研究がこれまでになされている（たとえば宮城（1982）など）．これらは赤土の性質に注目した研究であり，新鮮な岩石がどのような元素移動を経て，土壌化していくのかについては明らかではない．そこで，本研究では亜熱帯地域での物質循環を考察する際の基礎資料を提供するため，沖縄島中北部に分布する異なる地質体を対象として，風化に伴う元素移動の詳細を地球化学的視点から明らかにすることを目的とした．これにより，沖縄島中北部に分布する赤土土壌の化学組成の特徴と原岩との関係について理解を深めることができると考えられる．

2．地質概説

沖縄本島北部の基盤岩類は古生代（ペルム紀）から中生代（白亜紀）にかけて生成した本部層，今帰仁層，与那嶺層，中生代（白亜紀）～新生代（第三紀）に生成したと考えられている名護層（黒色頁岩～千枚岩を主体とする泥質岩からなり砂岩・片状砂岩・石灰岩・緑色岩のレンズを挟む），新生代（古第三紀）に生成した嘉陽層（砂岩を主として千枚岩・粘板岩・片状砂岩・礫質砂岩を挟む千枚岩・砂岩泥岩互層）などから構成される．一方，中南部地域は新第三紀泥灰岩（島尻層群），第四紀琉球石灰岩などから構成され，分布する地質の特徴は大きく異なっている．図1に沖縄の基盤岩の構成ならびに研究対象地域を示す．本研究では，本島中北部に分布する千枚岩，砂岩，緑色岩，石英斑岩ならびに砂岩泥岩互層をそれぞれ調査・分析の対象とした．

3．調査対象地域

沖縄本島中北部の概査によって調査地の選定を行った．岩石採取地点の選定に際しては単一の岩

[1] 琉琉球大学大学院教育学研究科
[2] 琉球大学教育学部自然環境教育コース
[3] 琉球大学理学部物質地球科学科

体・岩相から構成されていること，未風化の原岩から土壌化した風化部までの遷移を観察できることを重視した．その結果，千枚岩：恩納村仲泊，石英斑岩：恩納村名嘉真，緑色岩：名護市川上，砂岩：東村魚，砂岩泥岩互層：国頭村伊江の各露頭を調査地として選定した（図１）．それぞれの調査地において採取した原岩，土壌試料の総数は，千枚岩－21試料，石英斑岩－10試料，緑色岩－13試料，砂岩－11試料，砂岩泥岩互層－18試料である．試料の採取は，基本的に表土（O層）から未風化原岩（R層）に至る鉛直方向で行った．試料は岩石ハンマーを用いて表土から15cm以上掘り進め，土壌をブロック状に切り出し，中心部のみを測定用試料として，チャック付きビニール袋に入れ研究室に持ち帰った．以下にそれぞれの採取地点の概要を示す．

千枚岩（恩納村仲泊）：露頭写真および試料採取地点を図２に示す．試料の採取に際しては可能

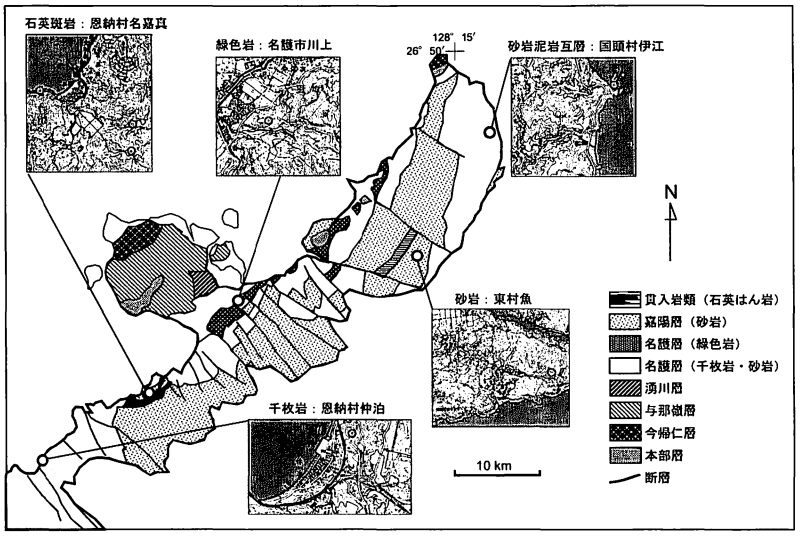

図１．沖縄島中北部における基盤岩類の分布と研究対象地域（木崎ほか（1985）に基づく）．

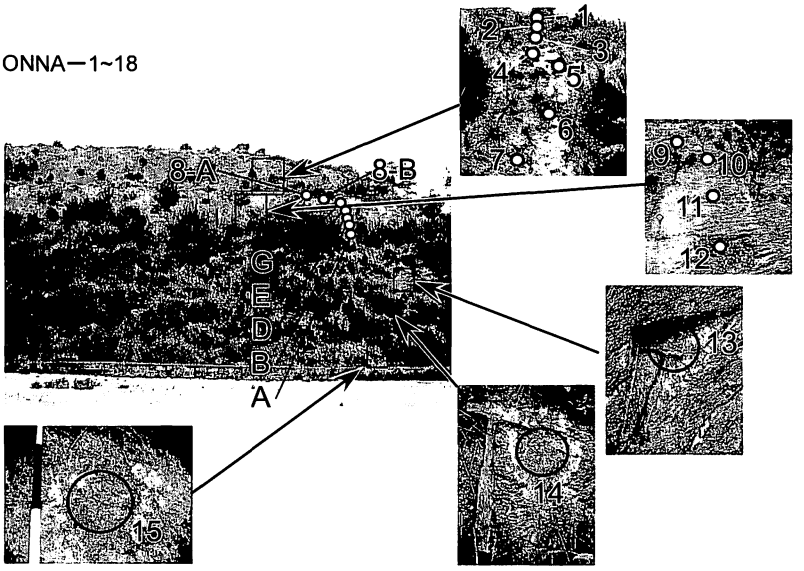

図２．恩納村仲泊に分布する千枚岩の露頭写真と試料採取地点．

な限り植生のある場所を避け，また走向と傾斜から単一の千枚岩が露出する場所を選定した．本露頭は海岸の近くに位置するため，海水由来の成分による汚染などが懸念される．そこで二次的な影響を避けるために露出面より20cm近く掘り進めて採取を行った．

石英斑岩（恩納村名嘉真）：調査地の露頭写真および試料採取地点を図３に示す．本露頭は，名嘉真集落から１km程東の林道脇に位置する．石英斑岩は貫入岩であるが，露頭が少なく研究に適した理想的な場所の選定は困難であった．本露頭では原岩及び風化の程度が低い試料が採取できなかったため，この場所より約550m北の地点（通信施設入り口）で試料（No. 9）の採取を行った．未風化な原岩として，名嘉真集落の海岸線に露出する岩体から試料（No.10）を採取した．

緑色岩（名護市川上）：調査地の露頭写真および試料採取地点を図４に示す．土壌化した層は５m程度で他の岩体に比べ薄いことが特徴である．本露頭では千枚岩や風化度の異なる緑色岩などが部分的に観察された．そのため，緑色岩以外の岩体を採取しないよう注意を払った．

砂岩（東村魚）：調査地の露頭写真および試料採取地点を図５に示す．本露頭は有機物層および溶脱層が明瞭であり，下層に行くに従って砂岩の堆積構造が明瞭になる．この地点から未風化な原岩を採取することが出来なかったものの，本地域は沖縄本島北部地域において赤土流出が顕著な「東村の農耕地」に近接した場所であることから調査の対象とした．

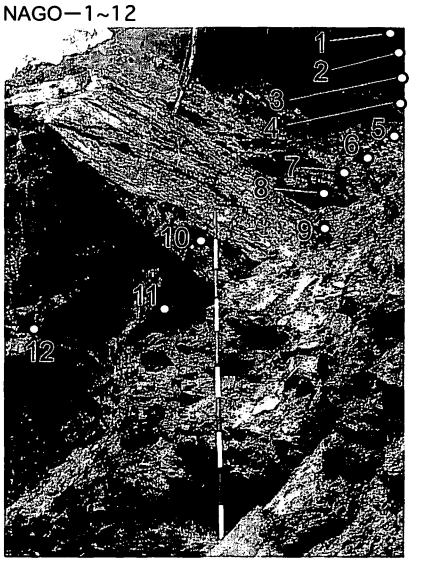

図４．名護市川上に分布する緑色岩の露頭写真と試料採取地点．

図３．恩納村名嘉真に分布する石英斑岩の露頭写真と試料採取地点．

図５．東村魚に分布する砂岩の露頭写真と試料採取地点．

砂岩泥岩互層（国頭村伊江）：調査地の露頭写真および試料採取地点を図６に示す．本露頭は海岸線に位置しているため，サンプリングは30cm以上掘り進めた後に，試料を採取した．また，砂岩泥岩互層のため部分的に砂岩と泥岩の層厚が異なるため，採取に際してはそれぞれの層が同量になるように努めた．

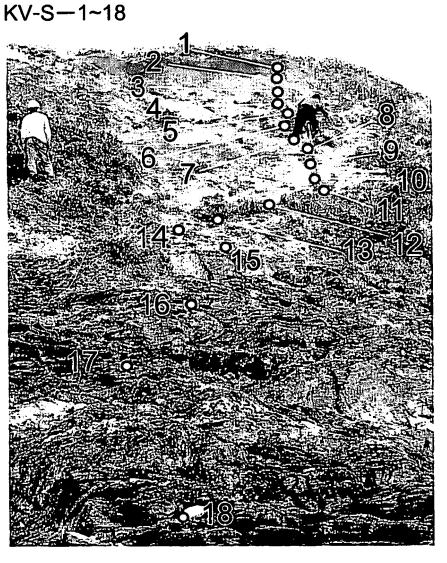

図６．国頭村伊江に分布する砂岩泥岩互層の露頭写真と試料採取地点．

４．全岩化学組成分析

採取したサンプルは約100℃で３時間加熱乾燥させ，ステンレス製の乳鉢で粉砕した後，メノウ式回転ミルを用いて粉末試料を作成した．この粉末試料，約５ｇを秤量し約110℃で３時間程度乾燥させ間隙水を脱水させた．放冷後，乾燥重量を秤量した後，約1150℃で３時間赤熱した試料を秤量し，強熱減量（Loss on ignition：ＬＯＩ）を測定した．強熱減量を測定した試料を用いてガラスビードを作成した．ガラスビードの作成では試料と融剤（LiB_4O_7：四ホウ酸リチウム）の重量比を［試料：融剤＝１：５］とした．それぞれの秤量誤差は，［試料：1.0000±0.0005ｇ，融剤：5.0000±0.0010ｇ］である．この重量比は矢島ほか（2001）により主成分元素，微量元素の定量において比較的よい測定結果が得られているため，本研究においてもこの重量比を用いた．作成したガラスビードは，琉球大学理学部物質地球学科の蛍光X線分析装置（島津製作所製　波長分散型蛍光X線分析装置 XRF－1800）を用いて分析を行った．測定条件および標準試料については新城・宮本（2007）に従った．分析結果の一部を表１に示す．

表１．各露頭における表層，中層の風化岩及び原岩の化学組成

	千枚岩			石英斑岩			緑色岩			砂岩泥岩互層		
Sample No.	表層 ONNA-1	中層 ONNA-6	原岩 ONNA-12	表層 NAKAM-1	中層 NAKAM-5	原岩 NAKAM-10	表層 NAGO-1	中層 NAGO-6	原岩 NAGO-13	表層 KV-S-1	中層 KV-S-9	原岩 KV-S-18
SiO_2 (wt.%)	73.92	68.48	65.77	71.45	72.35	74.53	42.72	55.36	51.68	69.58	67.91	65.41
TiO_2	1.03	0.81	0.89	0.39	0.33	0.22	2.08	1.32	1.37	0.83	0.95	0.95
Al_2O_3	13.97	17.82	22.46	23.60	22.83	15.68	31.83	14.21	14.71	16.39	15.42	15.81
Fe_2O_3 (total)	7.23	7.34	4.67	2.59	2.10	1.40	13.57	12.69	10.85	5.17	5.99	5.34
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.61	0.31	0.21	0.00	0.02	0.03
MgO	0.51	0.62	0.74	0.20	0.62	0.66	3.14	5.81	7.15	0.59	1.65	2.01
CaO	0.06	0.05	0.05	0.06	0.10	1.69	0.15	6.52	11.18	0.07	0.06	0.22
Na_2O	0.06	0.07	0.07	0.08	0.13	4.51	0.09	0.85	2.25	0.11	0.40	2.44
K_2O	1.43	2.70	3.69	0.22	0.49	2.26	0.09	0.09	0.15	3.01	2.11	2.42
P_2O_5	0.02	0.06	0.02	0.01	0.02	0.08	0.09	0.09	0.12	0.05	0.10	0.15
Total	98.23	97.9	98.36	98.61	98.97	101.05	94.97	97.26	99.68	95.80	94.62	94.78
LOI	6.28	5.90	6.00	8.55	7.90	0.95	14.31	5.45	2.20	5.25	4.69	2.83
V (ppm)	170	141	111	41	32	25	462	303	296	95	101	103
Rb	66.9	108.2	157.6	16.7	42.1	71.8	16.8	6.7	6.3	139.2	107	120
Sr	32	71	45	28	33	359	20	99	130	34	31	57
Ba	278	542	684	20	41	243	124	48	15	544	448	504
Cr	114	117	74	48	29	255	490	255	329	100	86	339
Ni	12	21	38	27	27	150	131	43	133	29	56	176
Y	21.1	21	16.4	13.8	14.6	16.3	52.9	35.9	31.8	24.9	28.4	43.2
Nb	17.7	15.4	20.8	7.7	6.4	5.7	4.6	2.9	2.6	17.8	21.2	22.6
Zr	223	304	245	122	118	87	117	76	90	243	280	281

Fe_2O_3，Feは全鉄として；LOI，強熱減量

5．分析結果

風化に伴う元素の移動を評価するにあたり，いくつかの問題が指摘されている．岩石を構成する鉱物は岩体中で不均一に存在し，同じ岩体から採取された岩石であっても各元素の定量値に多少の変動がある．そのため得られた主要9元素および微量元素の分析値に対して補正を行う必要がある．その補正として，ある元素は風化に際して変動しないと仮定する手法が用いられる（木村ほか，1999）．不動元素としてはFe，Al，Ti，Zrなどが一般的であるが，化学的風化が著しく進行する環境（高温・多雨など）においては，岩石中のAlは溶脱されることが指摘されている（木村ほか，1999）．また，Feについても，千枚岩の試料には黄鉄鉱が層状に含まれ，Fe含有量の変動が顕著である．そこで，本研究では千枚岩，石英斑岩，緑色岩，砂岩泥岩互層の各岩石について，最も変動の少ないTiの値を使い補正を行った．補正にはTiの含有量を基に以下の式を用いて元素変動率を求めた．

元素変動率（%）＝[(風化物の元素含有量/風化物のTi量)／(原岩の元素含有量/原岩のTi量)－1] ×100

風化岩石の元素変動率が0のとき，元素の含有量（重量% 及びppm）は原岩と風化物で同じである．元素変動率がプラス（＋）のとき原岩に対し付加を，マイナス（－）のときに溶脱（枯渇）した元素であることを示す．

5.1　主成分元素の分析結果

一般に風化は地表面，地表，表層などで進行することから，試料の元素変動率を横軸に，深度(表層から試料を採取した位置）を縦軸にとることで，風化の程度と元素変動率の関係を知ることが可能である．以下に各岩体・岩相に認められた結果を述べる．

千枚岩：千枚岩の風化に伴う主要元素変動率と深度の関係を図7に示した．一般に風化により著しく溶脱する元素としてCaO，Na_2O，K_2O，MgO，などが挙げられる（一國，1989）．SiO_2やAl_2O_3の変動率は表層部（0～3m）を除いて変化していない．本露頭では風化による溶脱・付加の変動が一般に少ないと考えられているFe_2O_3が全体として付加している．同様の傾向はCaOやP_2O_5についても認められる．特にP_2O_5は深度7m付近で著しく付加している．Na_2O及びMnOは深度20m付近で付加しており，CaOについても同深度で付加している．K_2Oは原岩から表層にかけて連続的に溶脱している．

石英斑岩：石英斑岩の風化に伴う主要元素変動率と深度の関係を図8に示した．Al_2O_3とFe_2O_3の2つについては変動率に変化は認められない．SiO_2の溶脱率は－20%程度であり，地表面～5mの深さ間でほぼ一定の値を示す． MnO，CaO，Na_2O，P_2O_5，K_2Oは溶脱が強く進行していることがわかる．MgOの溶脱は原岩から表層にかけて連続的に進んでいる．なお，図8にみられる線の不連続は他の試料と同一の垂線で採取を行っていないことを表し，菱形・四角の記号は別の露頭から採取された試料を表している．

緑色岩：緑色岩の風化土壌の主要元素変動率と深度との関係を，図9に示す．Fe_2O_3の変動率は±20%の間であり，深度による変化の少ない．Al_2O_3も同様に変化は少ないものの，表層で若干の付加が認められる．SiO_2は表層から1m付近まで溶脱が進んでいるが，それ以深では変動率に変化は少ない．MgO，CaOについてもSiO_2と同様の傾向が認められる．Na_2Oは表層から2m付近までは溶脱しており，それ以深では付加へと転ずる．MnOについては表層及び2～6mの間で付加が認められ注目に値する．K_2Oについては変動率が著しく変化しているが，これは原岩の含有量が低いため，わずかな差（0～1.0wt.%）がその変動に反映された結果である．P_2O_5については，含有量が低いものの表層では溶脱の傾向が現れている．

砂岩：砂岩の風化土壌については，本露頭において原岩が認められず元素変動率による比較が行えないため，今回は議論を差し控える．

砂岩泥岩互層：砂岩泥岩互層上の風化土壌の元素変動率と深度の関係を図10に示す．Al_2O_3 SiO_2は変動率の変化が少ない元素で，1.5m以深ではほぼ一定の値を示す．同様にFe_2O_3およびK_2Oについても変化が少ない元素といえる．これら2つの元素は変動率の挙動が類似している．

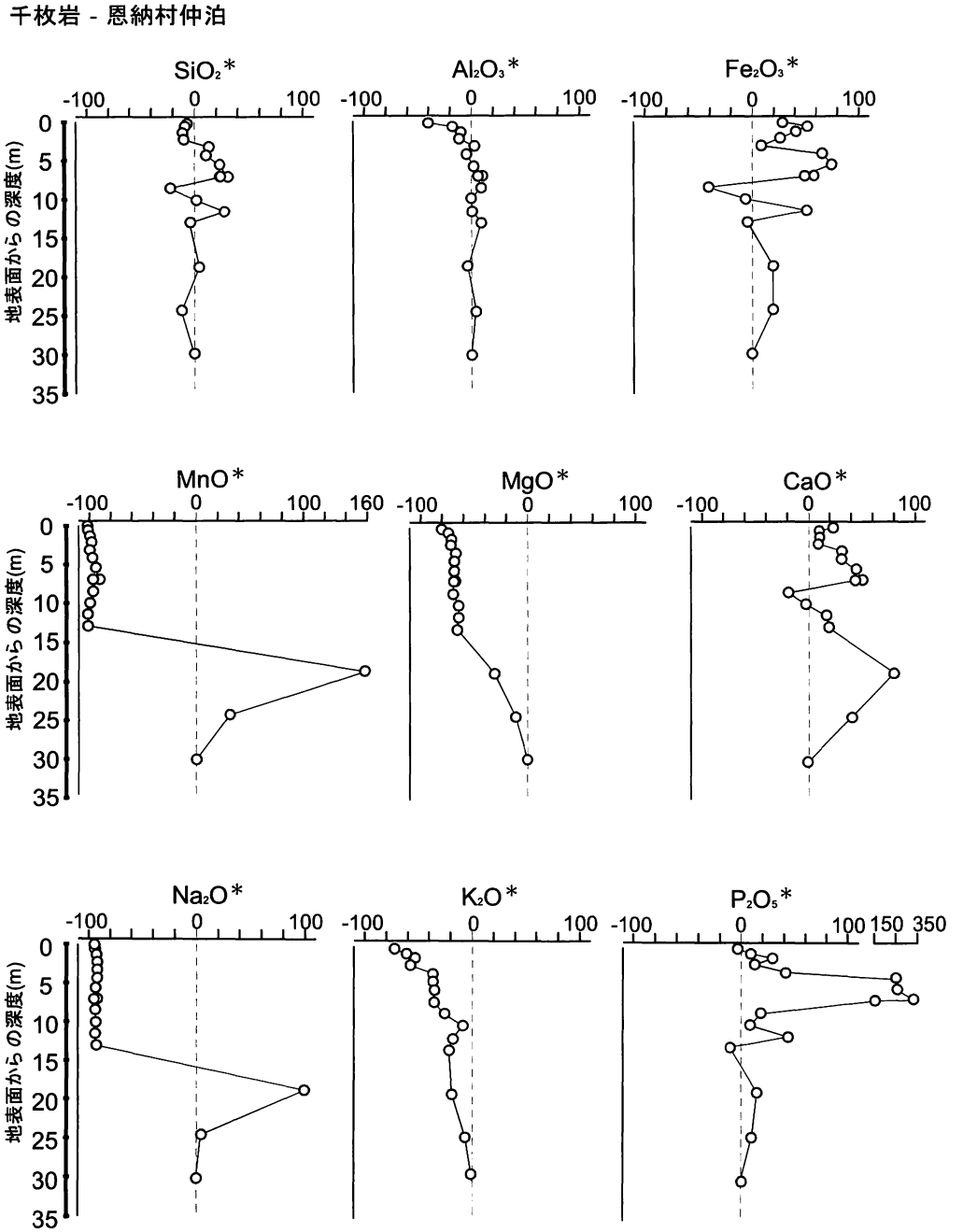

図７．千枚岩の風化に伴う土壌中の主要元素の変動率と深度との関係.

石英斑岩 - 恩納村名嘉真

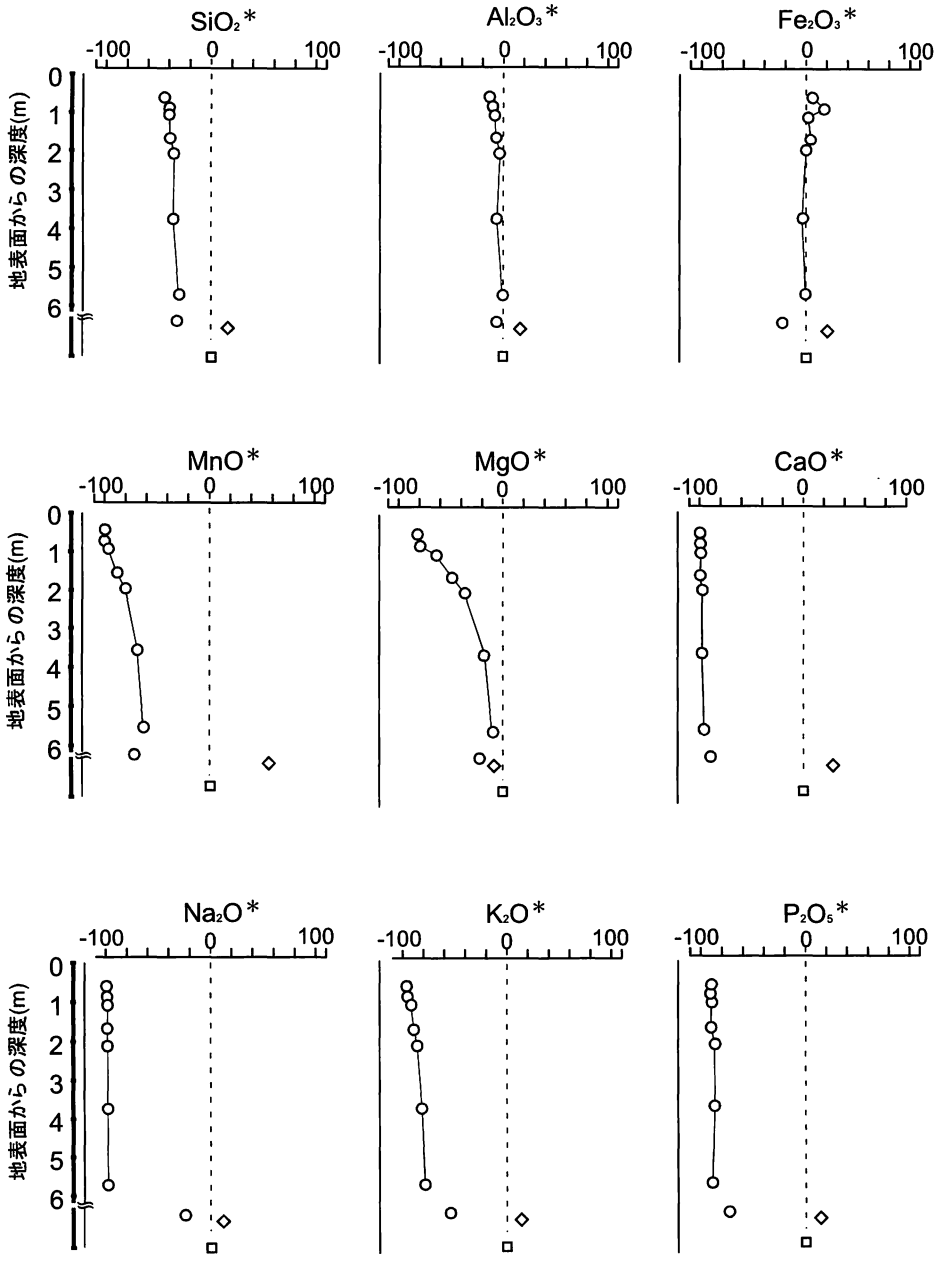

図８．石英斑岩の風化に伴う土壌中の主要元素の変動率と深度との関係.

緑色岩 - 名護市川上

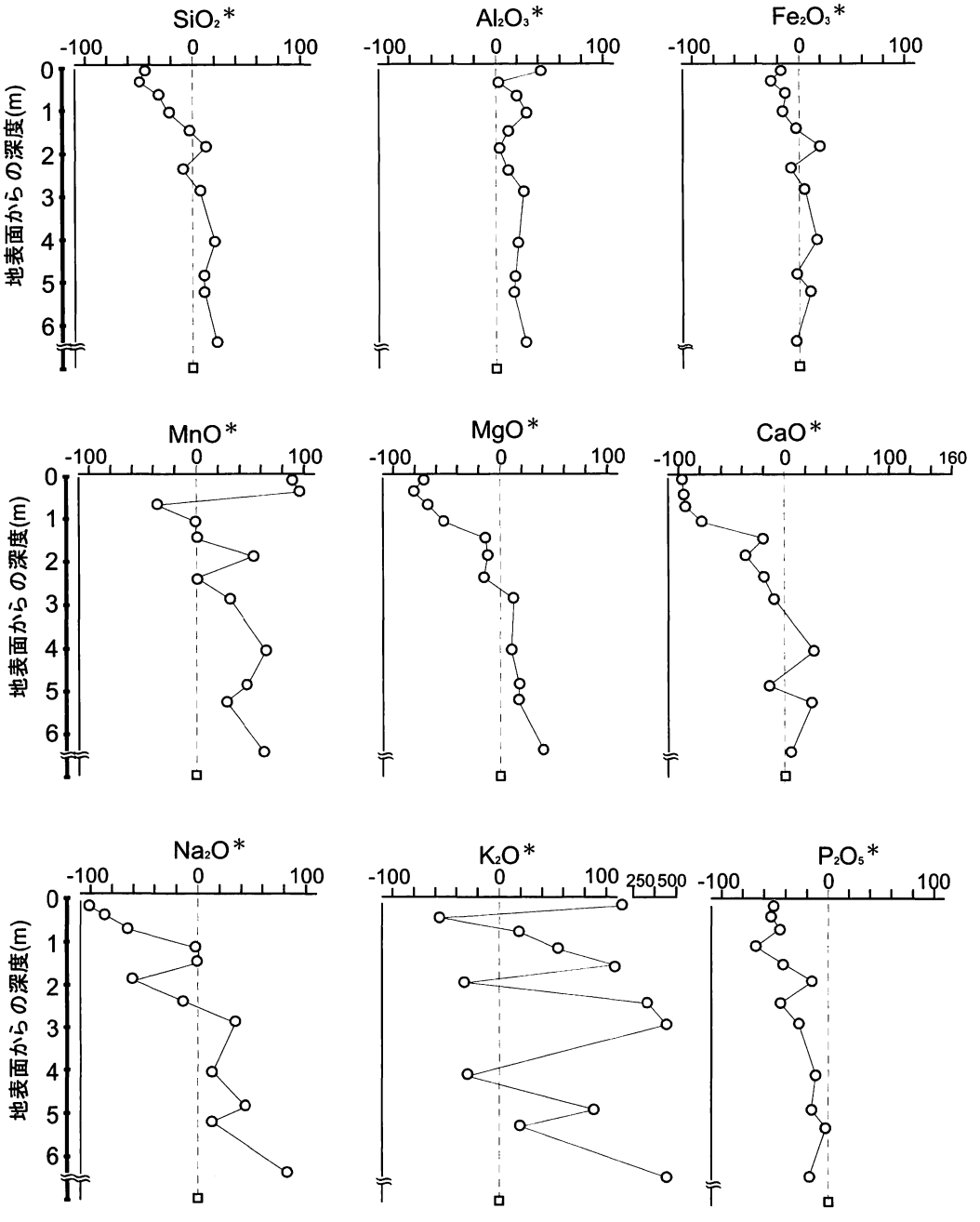

図９．緑色岩の風化に伴う土壌中の主要元素の変動率と深度との関係.

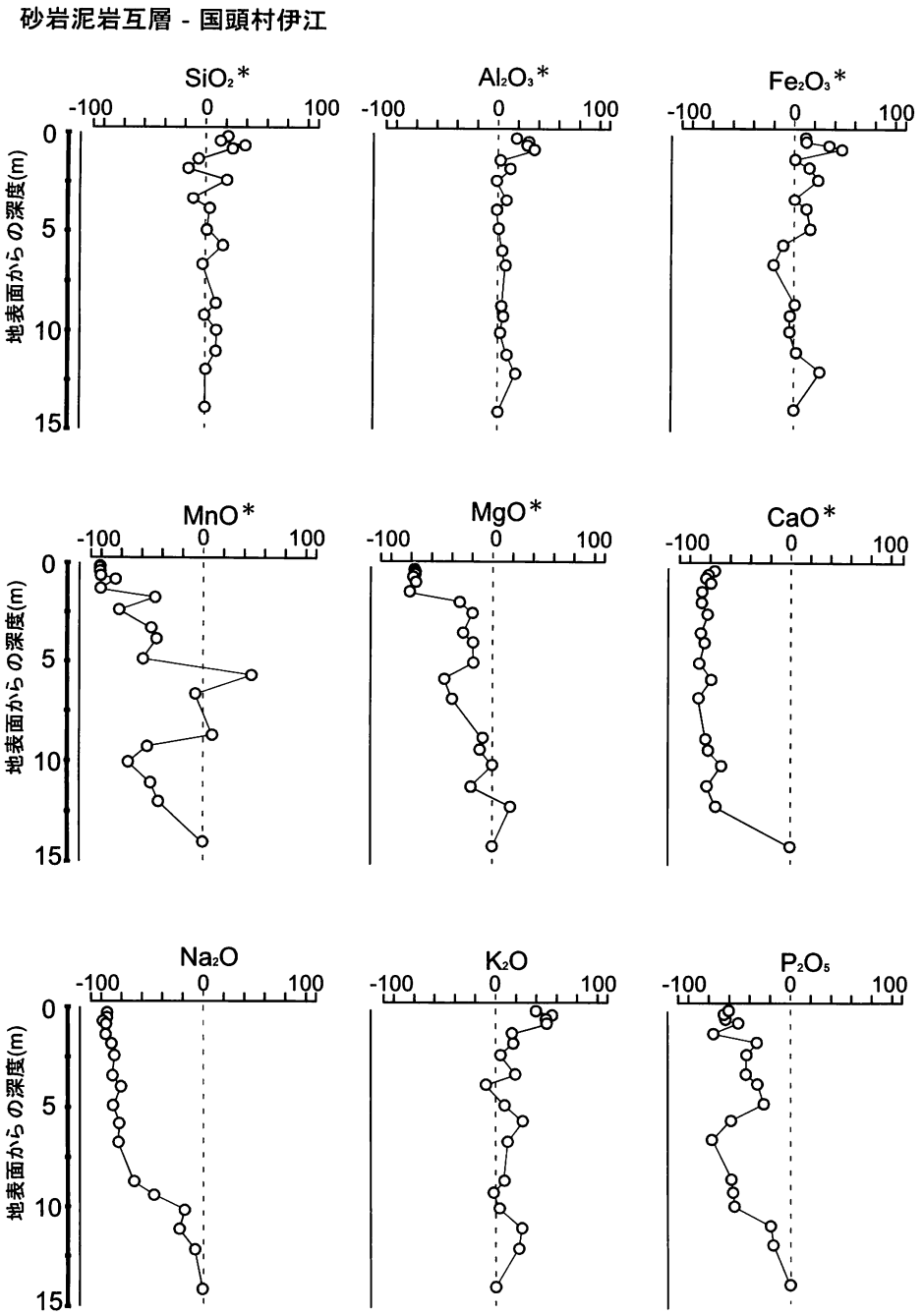

図10. 砂岩泥岩互層の風化に伴う土壌中の主要元素の変動率と深度との関係.

CaO と Na_2O は地下深部まで，高い溶脱率を示している．MnO は深度６m付近で付加に転ずるものの全体としては高い溶脱率を示す．MgO は表層から1.5m付近までの間，高い溶脱率を示すが2.5m以深では溶脱は進んでいない．P_2O_5は全体的に溶脱が進んでいる．

5.2　微量元素の分析結果

千枚岩：千枚岩に認められる微量元素の変動率と深度の関係を図11に示す．Nb，Zr については変動率に顕著な変化が認められない．V および Cr については表層付近で付加が認められる．Rb，Ba，Ni は原岩から表層に向って溶脱している．Sr，Yについては，表層付近で溶脱が認められるものの，20m以深では付加を示す．

石英斑岩：石英斑岩の風化に伴う微量元素の変動率と深度の関係を図12に示す．V，Nb，Zr については変動率に変化が認められない．Sr，Ba，Cr，Ni については著しく溶脱が進んでいる．Rb，Yについても溶脱は進んでおり，概ね一定の値を示す．

緑色岩：緑色岩の微量元素の元素変動率と深度の関係を図13に示す．V，Nb，Zr については溶脱・付加が認められない．Yは１m付近で高い付加率を示すものの全体として変化は少ない．Ba は表層付近で著しく高い付加（＋500）を示し，全体としても付加の傾向にある．Sr は表層付近で高い溶脱率を示し，２m以深では僅かながら付加が認められる．Cr および Rb は変動率の変化が著しく，溶脱・付加を繰り返しながら変動する．Rb の大きな変化は含有量が低いことによる（5.2～16.8ppm）と思われる Ni の変動率はほぼ一定であるが，全体として溶脱している．

砂岩泥岩互層：砂岩泥岩互層の微量元素の元素変動率と深度の関係を図14に示す．溶脱・付加が認められないのは V，Nb，Zr である．Yは10m付近で付加を除くと全体の傾向はSr，Cr，Ni に類似しており，表層では溶脱を示す．

5.3　強熱減量（ＬＯＩ）の変化

強熱減量（ＬＯＩ）は乾燥状態の試料を強熱した後の重量減少量であり．試料中の腐植・有機物の灰化か鉱物中の結晶水の脱水分解による減少量を測定したものである．分析試料は腐食・有機物を避けながら採取したため減少量のほとんどは粘土鉱物の分解に由来する結晶水と考えられる．すなわちＬＯＩから試料中に含まれる粘土鉱物の含有量を推定することができる．各試料のＬＯＩ値と表層からの深度を図15に示す．千枚岩のＬＯＩ値は表層（6.3%）から19m（4.8%）付近にかけて約１%減少するが，25m付近から原岩にかけて再び上昇し6.2%を示す．石英斑岩のＬＯＩ値は表層（8.5%）から深度約３m（7.5%）まで顕著な変化は認められない．ただし，原岩は0.95%であり極めて少ない．緑色岩のＬＯＩ値は分析対象とした５つの露頭採取試料の中で最も高い値を示す．表層では14.3%近くに達するが，深度約1.5mでは急激に値が減少し約4.2%となる．それ以深では変動を繰り返しながら原岩では3.2%を示す．砂岩泥岩互層のＬＯＩ値は全体的に不規則な変化を示す．表層で5.2%を示し，上昇しながら深度約２mでは6.1%になる．さらに3.2mでは3.8%になる．その後，減少しながら原岩では約３%を示す．

5.4　化学的風化指標に基づく各露頭の評価

元素の移動度は岩石の鉱物組成，鉱物の風化抵抗性に左右されるために絶対的な値に換算することはできない（一國，1989）．化学的風化指標は，風化過程における元素の移動特性を考慮し，溶脱されやすい元素（移動性元素）と溶脱されにくい元素（不動性元素）の比較で風化の程度を示すものである．Nesbitt and Young（1982）は風化過程で最も安定な Al_2O_3と三種類の移動性元素の陽イオンCa^{2+}，Na^+，K^+の減少によって風化度を表す指標ＣＩＡ（Chemical Index of Alteration：化学的変質指標）を提唱した．

$$CIA = Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O) \times 100$$（各酸化物は分子比）

本指標は，長石類と各種粘土鉱物の変化の割合を反映しており，酸性～塩基性の珪酸岩石，堆積岩，変成岩に適応可能であるとされている（Nesbitt and Young, 1982）．ＣＩＡ値と深度の関係を図16に示す．石英斑岩のＣＩＡ値は表層で97を示し，深度５m付近でも94程度であり変化はわずかである．しかし，連続試料を採取した

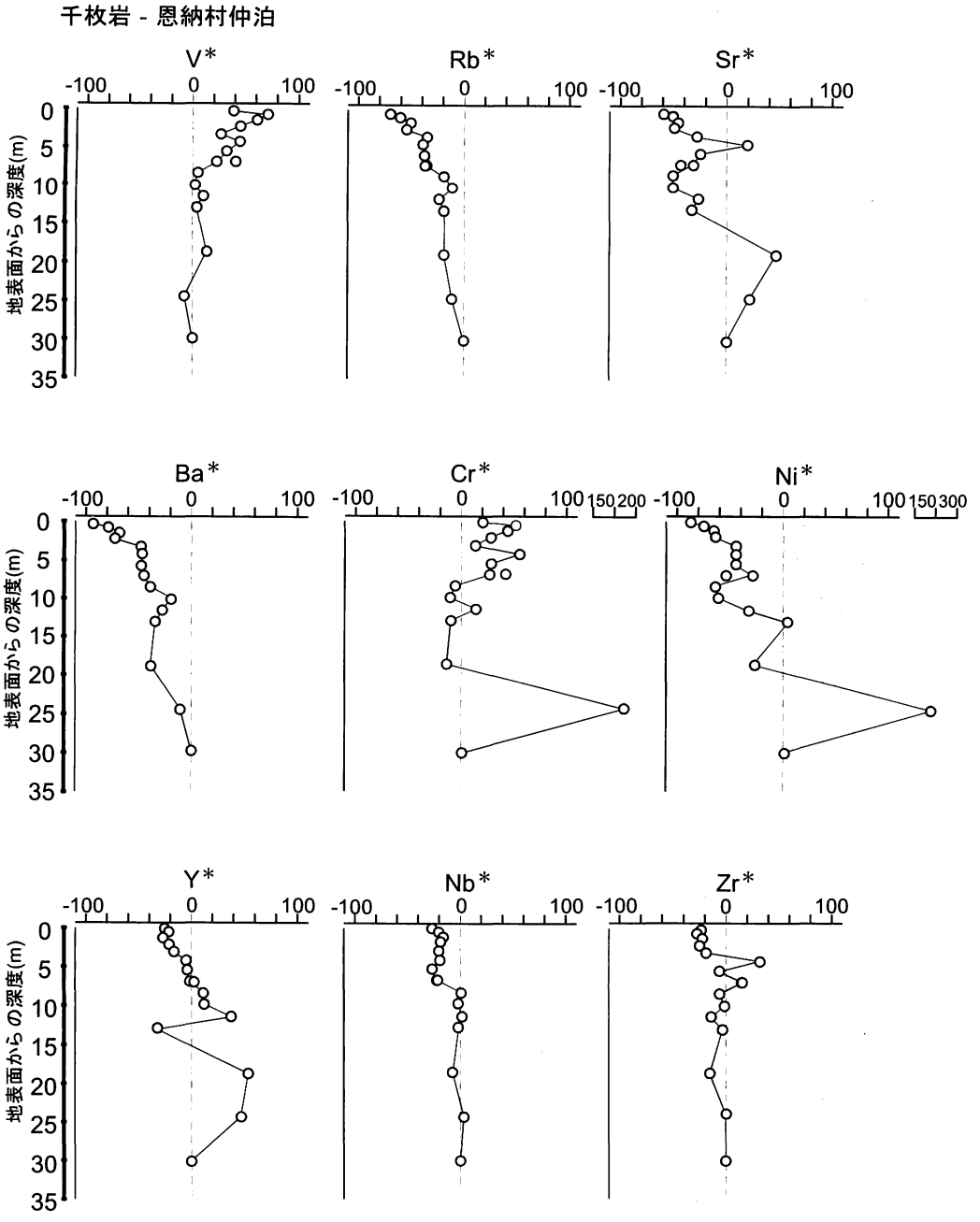

図11. 千枚岩の風化に伴う土壌中の微量元素の変動率と深度との関係.

石英斑岩 - 恩納村名嘉真

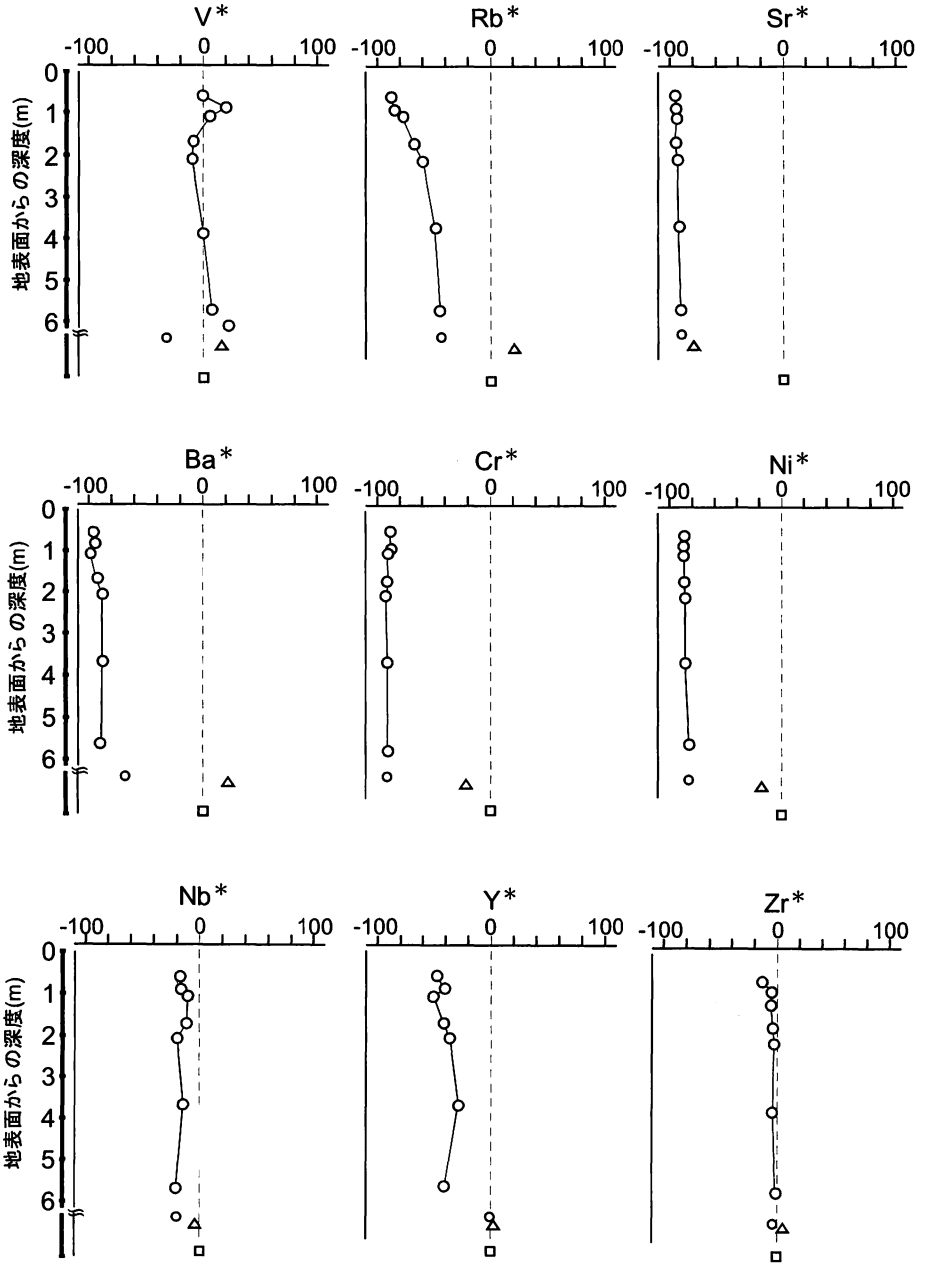

図12. 石英斑岩の風化に伴う土壌中の微量元素の変動率と深度との関係.

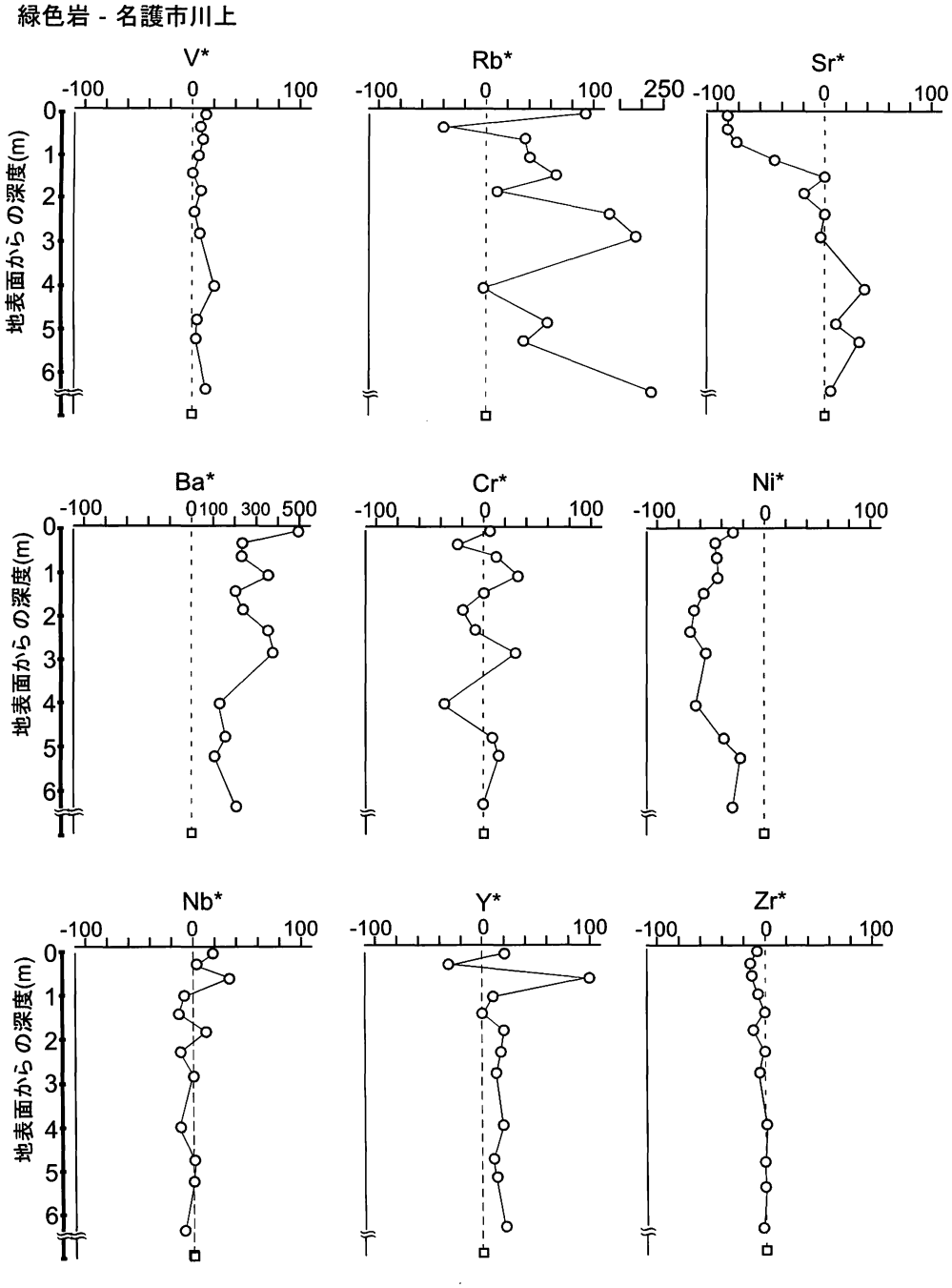

図13. 緑色岩の風化に伴う土壌中の微量元素の変動率と深度との関係.

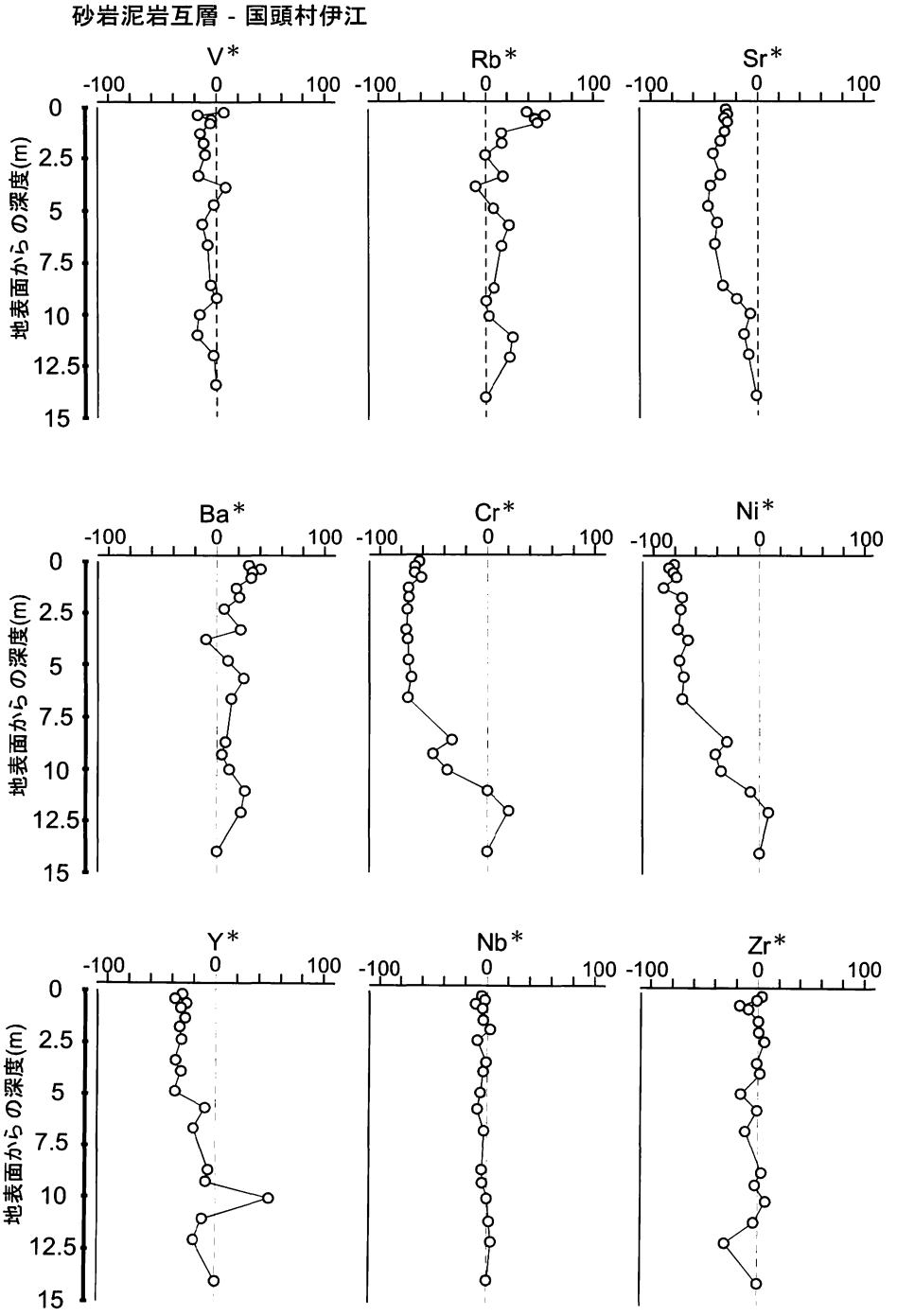

図14. 砂岩泥岩互層の風化に伴う土壌中の微量元素の変動率と深度との関係.

露頭とは異なる場所の原岩は54を示す．このことから露頭での風化は極めて強く進行していることがわかる．緑色岩のＣＩＡ値は，原岩から深度３ｍまでは42-47を示し，それ以浅（特に２ｍ付近）では急激に上昇し84に達する．千枚岩と砂岩泥岩互層の原岩のＣＩＡ値は 75および68をそれぞれ示す．ともに表層に向かってＣＩＡ値は増加していくが，その増加量はともに15程度である．これは緑色石や石英斑岩の増加量と比べて極めて小さい．

６．考察

６.１　元素の変化について

今回，研究対象とした岩石は火成岩（石英斑岩），堆積岩（砂岩，砂岩泥岩互層），変成岩（千枚岩，緑色岩）がそれぞれ風化した土壌～風化岩である．これらの原岩はそれぞれ異なる化学組成を有するものの，風化の進行に伴う元素含有量の変化は一様であることが予想される．しかし，今回測定した各元素の変化は異なっていた．未風化の原岩から強風化した表層に向って，全ての岩相で共通して溶脱し，減少する元素は MgO，Na_2O，Sr，Ni である．MnO，CaO，K_2O，P_2O_5なども減少する傾向を示すが，その変化は岩体・岩相によって異なっている．たとえば， CaO の付加が千枚岩の表層で，K_2O の付加が砂岩泥岩互層の表層でそれぞれ確認されるが，他の岩石に認められる傾向と一致しない．また，SiO_2については緑色岩のみ表層で減少する．Al_2O_3は表層に向って千枚岩で減少，砂岩泥岩互層・緑色岩で付加する．Fe_2O_3についても千枚岩，砂岩泥岩互層では付加を示す．このような岩体・岩相の違いと元素の変動率の相違について以下に考察を行う．

石英斑岩のＣＩＡ値（95～98）から判断すると，分析試料を採取した露頭の風化は強く進行し溶脱が進んでいることが分かる．おそらく，これらの風化岩は粘土鉱物により構成されることが予想される．本露頭において，Al_2O_3およびFe_2O_3は表層でもほとんど変化しない．粘土鉱物はAl_2O_3を主成分元素とするためAl_2O_3は粘土鉱物中に固定されたと考えられ，また，Fe_2O_3は岩石の風化に際し水酸化物として土壌中に残存している可能性が高い．一方，移動性元素の CaO，

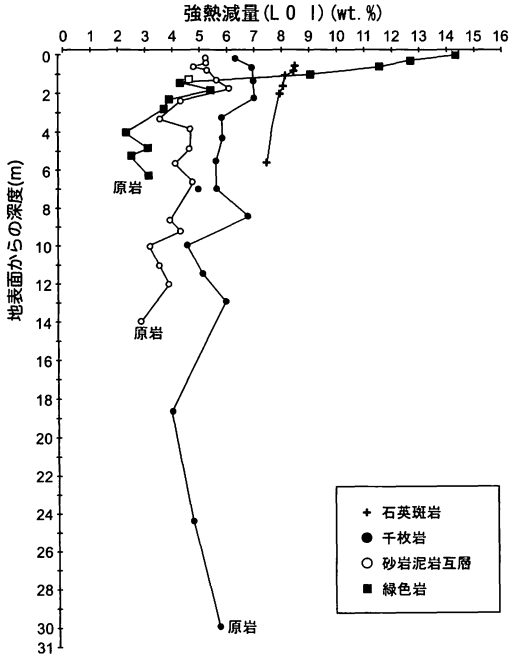

図15. 風化に伴う強熱減量（ＬＯＩ)(wt.%）と深度との関係.

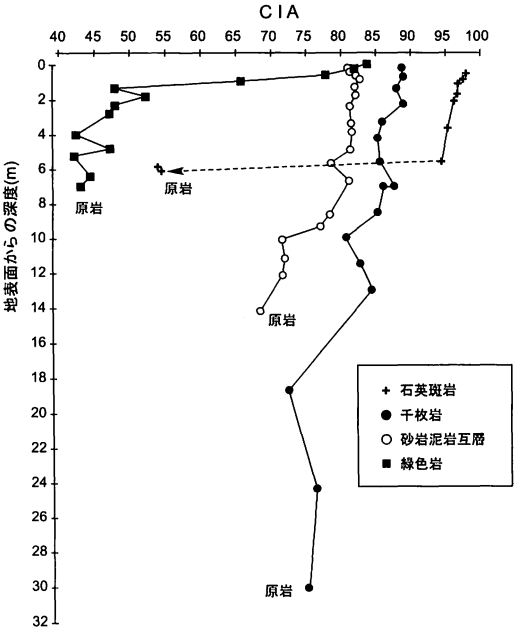

図16. 風化に伴うＣＩＡと深度の関係.

Na_2O, K_2O は完全に溶脱しており，これは石英斑岩の主要構成鉱物である斜長石（Ca, Na を多く含有する）の分解が強く進んだ結果であろう．MgO の変化は他の元素とは異なり深度４m以深では溶脱が認められない．下層において MgO の溶脱がさほど進行していない理由として黒雲母の存在が考えられる．表層付近では黒雲母は分解が進み観察することはできないが下層に行くにつれ褐色に変質した黒雲母が確認される．黒雲母の化学組成は $K_2(Fe^{2+}, Mg)_{6-4}(Fe^{3+}, Al, Ti)_{0-2}(Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20}(OH, F)$ であることから，黒雲母中に含まれる MgO がこの変化を規制していると推察される．しかし K_2O については，ほぼ完全に溶脱していることから Mg－スメクタイトを形成している可能性が高い．微量元素のなかで Rb, Sr, Ba, Cr, Ni などは溶脱しているが，V, Nb, Zr などは変化が少ない．V, Nb, Zr は HFS 元素（high field strength element）と呼ばれ，一般に移動しにくい元素である（Nesbitt and Young, 1982）．一方，Cr については従来，風化に際して難移動性の元素と考えられているが（一國，1989），本研究の結果はそれを支持しない．また Rb は移動性の高い元素と考えられているが MgO と似た挙動を示す．これは Rb が黒雲母中に含まれているためではないかと推察される．Ba, Sr などの微量元素は斜長石に含まれる元素であるが，分解により完全に溶脱している．

千枚岩および砂岩泥岩互層の構成鉱物は基本的に同一であるが，元素の変化から見ると以下の点で異なっている．砂岩泥岩互層でFe_2O_3, Al_2O_3, K_2O は表層付近（深度２m）で付加しており，千枚岩では Fe_2O_3, CaO は付加するものの，Al_2O_3 と K_2O は溶脱している．砂岩泥岩互層，千枚岩に共通して認められる Fe_2O_3 の付加は水酸化鉱物であるゲータイト［FeO(OH)］の形成によると想起される．この形成に泥質岩中の黄鉄鉱が関与した可能性が高い．黄鉄鉱の溶解によって以下のような酸化反応がおこることが知られている（Andrews et al., 1997）．

$$FeS(S) + 7/2\,O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

このとき鉄は溶存２価鉄として岩石中から溶脱されるが，水酸化鉄が存在可能な条件であれば，3価鉄として再び岩石中に固定され，溶脱による移動を起こさないと考えられる．水酸化鉄の生成反応は以下の式で示される．

$$Fe^{2+} + 1/2\,O_2 + H^+ = Fe^{3+} + 1/2\,H_2O$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3(S) + 3H^+$$

千枚岩及び砂岩泥岩互層に認められる Fe_2O_3 の局所的な付加率の上昇は原岩中の黄鉄鉱が不均質な分布をしていたことに起因すると考えられる．

砂岩泥岩互層の Al_2O_3 と K_2O の変動率は類似した変化を示すが，その原因として土壌中の粘土鉱物が関与した可能性が挙げられる．沖縄本島中北部の土壌中に含まれる主要な粘土鉱物にはカオリナイト［$Al_2Si_2O_5(OH)_4$］，イライト［$K(AlSi_3)\ Al_2O_{10}(OH)_2$］，バーミキュライト［$M^1_{0.86}(Al_{0.86}Si_{3.14})\ Al_2O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$］などがあり，イライトやバーミキュライトは Al と K を構成元素として含む．Al_2O_3 と K_2O の挙動が表層で類似した傾向を示すのはそれらの粘土鉱物が生成していることがその理由であろう．微量元素の Cr, Ni はその挙動が K_2O に類似しているが，その原因について今後検討する必要がある．

一方，千枚岩に認められる Al_2O_3 と K_2O の溶脱は粘土鉱物の形成に否定的である．また，CaO が付加している点は他の岩層には認められない特徴である．特に Ca は風化の進行とともに溶脱する元素であるが，千枚岩では深度５m付近と20m付近で付加している．この原因として地下水の流入による二次的な Ca の付加が挙げられる．試料を採取した露頭上部に石灰岩を確認することはできないが，周辺の海岸には琉球層群の石灰岩が各所に認められる．沖縄島南部のような石灰岩分布域の河川および地下水中の Ca 含有量は高いことから，本露頭の上位にかつて石灰岩が累重していたとすると，このような CaO の変化を説明することが可能である．

緑色岩の主要および微量元素で SiO_2 の溶脱，MnO の付加は他の岩相に認められない特徴である．K_2O の変化も著しいがこれは岩石中の含有量が低いことに起因するのであろう．MnO は表層で100％近くの付加率を示しており，表層においてマンガン団塊が発達している可能性が示唆される．一般にマンガン団塊は太洋底に分布するが，沖縄では陸上の風化残留土壌中にマンガン団塊が

産することが知られている（加藤・新城，1988）．このマンガン団塊はマンガンの酸化物を主体とするケイ素と鉄の酸化物の混合物である．石灰岩の風化土壌中で形成されることが確認されているが，緑色岩の MnO 含有量は他の試料に比べて多いことから，同一の気候条件下であれば陸上で形成しても矛盾しない．しかし，土壌中からこの団塊は直接確認することはできないので，ここでは可能性を挙げるにとどめる．

各露頭にみられる微量元素の変化では含有量の多少はあるもの原岩の違いを問わず１）Ba，Rb，K_2O と２）Sr，CaO の挙動が類似する．これらの元素は全て可溶性元素である．また，V，Nb，Zr については風化による変化は極めて少ない元素であることが再認識される結果を得た．上記の主要元素と微量元素挙動に関する詳細を明らかにするためには粘土鉱物の含有量，土壌の pH 測定などを行うことが重要である．

6.2　ＣＩＡの変化について

ＣＩＡ値の全体的な変化の傾向として，石英斑岩，千枚岩，砂岩泥岩互層，緑色岩において表層から原岩にかけて多少の増減はあるものの，共通してその値は減少する傾向が認められる．しかし，岩体・岩相によりその勾配は大きく異なっている．特に緑色岩は深度２ｍを境にＣＩＡ値は急激に値が低くなり原岩とほぼ変わらない値を示す．この変化はＬＯＩ値でも同様である．一方，千枚岩，砂岩泥岩互層にはこのような急激な変化は認められず，みかけ上，風化の程度が変化しても数値としてその違いを判断することはできない．このことから，千枚岩，砂岩泥岩互層などのような岩石についてＣＩＡ値を風化の指標として用いることが不適であることが示される．これらの岩石の主要構成鉱物に層状ケイ酸塩鉱物である絹雲母や白雲母を含むため，風化により粘土鉱物が直接形成され，K^+などの陽イオンがそのまま残存していることに起因する可能性もある．

風化の程度を示す化学指標にはＣＩＡ以外にも数十種が提案されている（例えば，Duzgoren-Aydin et al. (2002)，Table 5参照）．Price and Velbel (2003) はこれら数種の指標を珪長質で均質な変堆積岩類の風化に適応し，それぞれの指標の有効性について検討した．彼らの試料では“Weathering Index of Parker (ＷＩＰ)”が最もよく風化程度を反映しているらしい．このように，本研究の試料についても今後ＣＩＡ以外の指標を適応し評価する必要がある．また，これら化学指標を独立に計測できる isovolumetric 法 (Millot, 1970) に基づく値の検討も必要である．

７．まとめ

１）沖縄本島北部に分布する火成岩（石英斑岩），堆積岩（砂岩，砂岩泥岩互層），変成岩（千枚岩，緑色岩）の風化の進行に伴う元素含有量の変化は一様であると予想されたが，測定した各元素の変化は多様であった．その要因として，構成鉱物の分解と粘土鉱物の形成，地下水の流入，マンガン団塊の形成，酸化還元条件の差異が関与した可能性を考察した．

２）ＬＯＩ値とＣＩＡ値はその変化が概ね類似しており，風化の程度を知る上で有効と考えられる．しかし，千枚岩や砂岩泥岩互層などのような岩石についてはＣＩＡ値の変化は小さく，風化の指標として用いることが不適である可能性も示唆される．

３）各露頭にみられる微量元素の変化では含有量の差異はあるもの，原岩の違いを問わず可溶性元素（Ba，Rb，K_2O の変化と Sr，CaO の変化）の挙動がそれぞれ類似する．また，HFS 元素（V，Nb，Zr）については風化による変化は極めて少ないことが再認識された．

８．謝辞

本研究を進めるにあたり．渡久山章名誉教授（琉球大学理学部），伊藤彰英教授（琉球大学教育学部），渡嘉敷義浩名誉教授（琉球大学農学部）には土壌の分析に関して貴重なご意見をいただいた．また，城間吉主氏，宮城裕次氏，仲村芳人氏には野外調査に際しご助力をいただいた．上記の方々に厚くお礼申し上げる．本研究を進めるにあたり科学研究費補助金（課題番号：20300261代表：松田伸也，課題番号：17253005代表：小山内康人）の一部を使用した．ここに心より感謝申し上げる．

9．引用文献

Andrews, J.A., Brimblecombe, P., Jickells, T.M. and Liss, P. S.（渡辺正　訳）(1997) 地球環境化学入門．シュプリンガー・フェアラーク東京，264p

千木良雅弘（1988）泥岩の化学的風化－新潟県更新統灰爪層の例－．地質学雑誌 94, 419-431.

Duzgoren-Aydin, N.S., Aydin, A. and Malpas, J. (2002) Re-assessment of chemical weathering indeces：case study on pyroclastic rocks of Hong Kong. Engineering Geology, 63, 99-119.

一國雅巳（1989）ケイ酸塩の風化とその生成物．季刊化学総説４土の化学，７-18.

飯塚文雄・佐久間敏雄・岡島秀夫（1978）畑土壌における水分と無機塩類の挙動（第３報）表層添加中性塩の溶脱経過と陽イオンの挙動．日本土壌肥料学会誌49，75-81.

加藤祐三・新城竜一（1988）沖縄産陸成マンガン団塊の成因．岩鉱，83，121-122.

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.

木崎甲子郎編（1985）琉球弧の地質史，沖縄タイムス社，93p

Millot, G. (1970) Geology of Clay. Springer, New York, 429p.

宮城調勝（1982）国頭まあじ．九州・沖縄における特殊土，土質工学会九州支部．209-219.

Nesbitt, H. W. and Young, G. M. (1982) Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature 299, 715-717.

Price, J. R. and Velbel, M. A. (2003) Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. Chemical Geology, 202, 397-416.

新城竜一・宮本正雪（2007）蛍光Ｘ線分析装置（XRF）による1：５希釈ガラスビードを用いた全岩主成分・微量成分元素の定量分析．琉球大学理学部紀要　84，５-13.

矢島一仁・小野勝・藤巻宏和（2001）XRFによる１：５希釈ガラスビードを用いた全岩主要成分・微量成分の分析精確度および精密度．岩石鉱物科学30，28-32.