

琉球大学学術リポジトリ

沖縄近海の石灰質海底沈殿物の化学成分と結晶構造

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2012-02-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 兼島, 清, 渡久山, 章, 知名, 定則, Kaneshima, Kiyoshi, Tokuyama, Akira, China, Sadanori メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23539

沖縄近海の石灰質海底沈殿物の化学成分と結晶構造

兼島 清* 渡久山章* 知名定則**

Geochemical Study on Marine Carbonate
Sediments in OKINAWA

Kiyoshi KANESHIMA, Akira TOKUYAMA, Sadanori CHINA

Abstract

The geochemical studies and X-ray analysis were conducted on marine carbonate sediments obtained from off-shores of Okinawa Island.

The conglomerate or massive carbonate sediments are composed of 46.7 per cent of CaO and 4.0 per cent of MgO. These sediments contain, as impurities, relatively large amounts of silica, iron, aluminum and phosphate comparing with those of Riukiu limestone.

Positive correlations appear to exist between iron, aluminum and phosphate contents. The amount of sandy sediments diminish rapidly at the particle size near 65 meshes. The calcium carbonate content of sandy sediments also depend largely upon the particle size showing to positive correlation, whereas silicate and heavy minerals increase in fine powder sediments.

The conglomerate or massive carbonate sediments are composed of high-magnesian-calcite, aragonite and quartz. The coarse sandy sediments are composed of high-magnesian-calcite, aragonite, low-magnesian-calcite and quartz, whereas fine sandy sediments contain large amounts of silicate and heavy minerals.

緒 言

琉球石灰岩の地球化学的研究はこれまで沖縄本島産を主にして宮古島産の一部試料について、その主成分や微量成分の含有量について分析がなされ、それらの成分相互の関連や、時代の違いによる化学組成の相違や硬質か軟質かの違いによる化学成分の相違などの研究が兼島(1)によって行はれている。

琉球石灰岩の地球化学的研究の一環として、沖縄近海の石灰質海底沈殿物の地球化学的研究を行った。琉球石灰岩がサンゴや海の各種の生物の遺骸や骨格などから出来ているために、亜熱帯海域に産する石灰質海底沈殿物の研究は琉球石灰岩の生い立ちやその根元物質を知る意味でこの研究は意義があるものとする。

筆者らは沖縄近海で特に与論島、沖縄本島、宮古島、石垣島ならびに尖閣列島周辺の海域で1966年から1970年の間に、東京大学海洋研究所の淡青丸や東海大学の東海大学丸Ⅱ世号などの船を利用して、123個の海底沈殿物の採集を行い、また読売新聞社の深海作業潜水船「よみうり号」に

受付：1976年4月30日

*琉球大学理工学部化学科

**東海大学海洋学部

より琉球政府農林局水産部が行った琉球沿岸のサンゴ漁場調査の際得られた礫ならびに塊状の底質試料31個の提供を受けた。そのうち特に石灰質沈殿物46個の試料を選びその主成分、微量成分ならびに結晶構造などについて調べた、その結果について報告する。

1 試料

試料は「よみうり号」によって31個、淡青丸で4個、東海大学丸Ⅱ世号で119個である。これらの試料の採集場所ならびに採集月日については「よみうり号」による試料は琉球水産資源調査報告(琉球政府農林局1967年)²⁾および琉球大学理工学部紀要理学篇No.16(1973)³⁾に記載されている。また淡青丸および東海大学丸Ⅱ世号によって採集された試料については分析に供された試料17個について琉球大学紀要理学篇No.16(1973)³⁾に記載されている。これらを転載して表1に示す。

Table 1 Description of Marine Sediment Samples Collected by Yomiuri Go and Taisei Maru

No.	Date	Water Depth (m)	Location		
			Latitude	Longitude	
Yo-1-1	9/14/1967	210	26°03.2'N	127°44.7'E	(the offing of Minatogawa)
Yo-1-2	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-1-3	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-3-1	9/17/1967	182	26°02.7'N	127°38.7'E	(the offing of Minatogawa)
Yo-3-3	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-3-4	〃	200	〃	〃	〃
Yo-3-5	〃	182	〃	〃	〃
Yo-4-1	9/19/1967	150	26°47.0'N	128°01.0'E	(north east of Kori-Jima)
Yo-6-1	10/5/1967	60	24°41.5'N	125°22.0'E	(south of Tomori, Miyako-Jima)
Yo-6-2	〃	109	〃	〃	〃
Yo-6-3	〃	230	〃	〃	〃
Yo-7-1	10/9/1967	70	24°39.8'N	125°15.2'E	(south of Kurima-Jima, Miyako)
Yo-7-3-1	〃	240	〃	〃	〃
Yo-7-3-2	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-11-1-1	10/21/1967	41	24°23.5'N	124°04.5'E	(the mouth of Nakura-bay, Ishigaki)
Yo-11-2	〃	43	〃	〃	〃
Yo-11-3	〃	55	〃	〃	〃
Yo-11-4	〃	90	〃	〃	〃
Yo-11-5	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-12-1	10/29/1967	230	24°17.9'N	124°15.7'E	(the offing of Shiraho, Ishigaki-Jima)
Yo-12-3	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-12-4	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-14-1	10/30/1967	281	24°22.0'N	124°26.6'E	(the offing of Ibaruma, Ishigaki-Jima)
Yo-14-2-1	〃	284	〃	〃	〃
Yo-14-2-2	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-14-2-3	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-15-1-1	11/7/1967	200	26°32.8'N	127°53.5'E	(the Nago bay, Okinawa)
Yo-15-1-2	〃	〃	〃	〃	〃
Yo-18-1	11/14/1967	68	26°18.2'N	126°45.0'E	(the offing of Torishima, Kume-Jima)
Yo-19-1	11/20/1967	104	26°32.8'N	127°55.9'E	(the Nago bay, Okinawa)
Yo-19-2	〃	190	〃	〃	〃
Ta-20-1	5/26/1966	60	26°16.6'N	127°31.1'E	(the offing of Izena-Jima)
Ta-20-2	〃	〃	26°16.8'N	127°30.8'E	〃
Ta-21-2	5/25/1966	〃	26°53.7'N	127°54.3'E	〃
Ta-22-1	5/25/1966	76	27°01.4'N	128°29.4'E	(the offing of Yoron-Jima)

Table 1-2 Description of Marine Sediment Samples from Senkaku Retto

No.	Date	Water Depth (m)	Location	
			Longitude	Latitude
St. 69 - 8	6/24/1969	141	26°09.0'N	123°44.9'E
St. 69 - 12	6/24/1969	210	25°54.9'N	124°31.0'E
St. 69 - 29	6/30/1969	140	25°56.2'N	123°48.0'E
St. 69 - 31	7/ 1/1969	125	25°43.8'N	123°37.6'E
St. 69 - 35	7/ 4/1969	115	25°50.9'N	123°12.3'E
St. 69 - 41	7/ 5/1969	110	26°09.7'N	122°33.4'E
St. 69 - 67	7/ 7/1969	146	26°25.5'N	124°23.0'E
St. 69 - 70	7/ 7/1969	175	26°03.8'N	124°35.1'E
St. 69 - 72	7/ 8/1969	195	26°04.0'N	127°24.8'E
St. 69 - 73	7/ 8/1969	160	26°05.7'N	127°27.3'E
St. 70 - 24	6/19/1970	120	27°02.0'N	124°26.3'E
St. 70 - 36	6/20/1970	130	26°03.3'N	123°25.6'E
St. 70 - 37	6/20/1970	132	25°52.0'N	123°42.2'E

試料採集場所についても全紀要全篇に図が記載されているがこれを図1に示す。

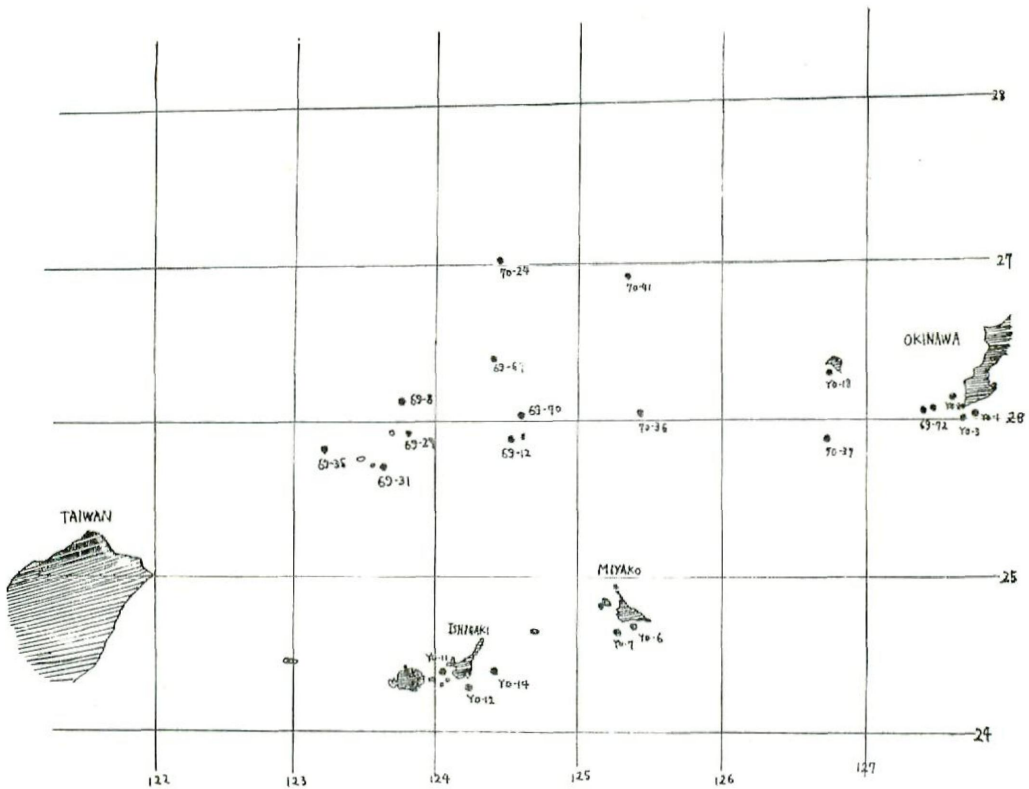


Fig. 1 Sampling Locations of marine sediment samples

試料は長日月風乾の後礫や塊状の試料は粉砕機にかけて粉砕し、砂質のものはふるいを用いて10メツシュ以上、10メツシュ、20メツシュ、42メツシュ、65メツシュ、80メツシュ、100メツシュの7段階にふるい分けして分析を行った。

2 分析方法

シリカ(SiO_2): 試料1gを王水で処理し過塩素酸を加えて蒸発溜乾し、後塩酸で処理して口別し、その不溶性残渣を乾燥、灼熱しひょう量してシリカの量とした。

酸化鉄と酸化アルミニウムの含量($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$): シリカの稀塩酸で処理したときの口液を一定容としこれから一定量を取り出し(この口液は其の後の成分の分析に皆用いる)酢酸アンモニウムを加えてpHを3に調節し、サリチル酸を指示薬としてM/100.EDTA標準液で滴定する。酸化第二鉄滴定後の溶液を煮沸し、Cu-PAN指示薬を添加し、M/100.EDTA標準液で赤色から黄色になるまで滴定して赤色に戻らなくなるまで行なう。

酸化カルシウム(CaO): 試料溶液の一定量を取りトリエタノールアミン、シアン化カリウムのマスキング剤および水酸化ナトリウムの溶液を加えてpHを13に調節し、NN指示薬を用いてEDTAで滴定する。

酸化マグネシウム(MgO): 試料溶液の一定量を取り、塩酸ヒドロオキシルアミン、トリエタノールアミン、シアン化カリウムのマスキング剤を加え塩化アンモニウム-アンモニア溶液を加えてpHを10に調節し、BT指示薬を加えてEDTAで滴定した。

五酸化リン(P_2O_5): 試料溶液の一定量を取り、モリブデン酸アンモニウム硫酸混液を加えて後3分後に1滴の塩化第一錫溶液を加えてモリブデンブルーの青色の発色を700m μ の波長で吸光度を測定する。

硫酸根(SO_4): 試料溶液の一定量を取り、鉄およびアルミニウムを塩化アンモニウム-アンモニア水を加えて沈殿させ口別除去した後に塩化バリウム溶液を加えて硫酸バリウムの沈殿をつくり口別洗滌して後、乾燥灼熱して硫酸バリウムの重量をはかり硫酸根の定量を行った。

3 底質の粒度分布

試料の中で「よみうり号」で採集された試料は全部塊状で海底にころがっている転石が主であった。その詳細な記載については海底地形底質について、琉球大学の香村真徳、西島信昇、山里清および東北大学の江口元起らにより、深海作業潜水船「よみうり号」調査報告書⁽²⁾に報告され、さらに採集試料の地質学的岩石鉱物学的記載については東京水産大学の野野弘、東北大学江口元起、東海大学星野通平、東京教育大佐藤敏彦、東北大学久保重明および東海大学江口元勝らによって報告されている。⁽²⁾

尖閣列島の試料はサンゴ片、貝片、砂が主で灰色砂、シルト質砂、石灰質の褐色サンゴ砂、茶灰色石灰質サンゴ砂などがある。それらの砂の粒度分布については東海大学の尖閣列島周辺海底地質調査報告書(昭和44年、昭和45年)にそれぞれ報告があり、⁽⁴⁾⁽⁵⁾中央粒径値(Md ϕ)の値が3 ϕ の細粒砂が深い部分に、2 ϕ のものは灰色砂と茶灰色石灰質サンゴ砂で、1 ϕ のものは石灰質サンゴ砂で占められていると記載されている。筆者らは主として石灰質の砂27個について10、20、42、65、80、100の各メツシュについてJIS規格の標準フルイを用いて粒度分析を行った、その結果について表2に示す。その平均値を図示したのが図2である。図に見るように石灰質の砂

は粗粒砂ないし中粒砂で占められている。そしてその粒度は10メッシュ以下から10、20、42メッシュとだいたい平均した分布を示すが65メッシュ以下になると急激に減少している。

Table 2 The distribution of particulate in sandy sediments

Sample No.	100(Mesh) (%)	80(Mesh) (%)	65(Mesh) (%)	42(Mesh) (%)	20(Mesh) (%)	10(Mesh) (%)	under10Mesh (%)
69-11	4.65	3.90	2.15	26.54	28.48	17.01	17.24
69-29	1.60	5.34	2.24	31.73	39.79	14.13	5.16
69-67	5.10	8.15	3.42	45.09	24.91	9.55	3.77
69-13	1.06	1.02	0.56	14.51	37.36	18.11	27.37
69-14	0.33	0.72	0.50	8.68	44.04	33.59	12.14
69- 6	12.35	11.18	3.12	18.23	23.17	12.76	19.19
69-43	1.79	6.47	1.73	40.86	3.07	17.00	29.07
69-35	13.72	14.34	2.03	22.25	13.55	16.12	17.99
69-12	1.17	1.57	1.19	21.85	41.30	9.00	23.92
69- 8	33.62	30.98	1.56	10.66	8.65	6.92	7.61
69-28	2.24	12.35	5.04	35.52	22.28	15.03	7.54
69-22	11.62	20.37	8.55	17.55	4.32	10.96	26.63
69-36	7.33	6.64	2.59	39.49	13.49	16.63	13.82
69-15	0.00	0.00	0.00	2.47	32.00	41.00	24.53
69- 5	10.86	8.43	2.65	8.91	10.11	7.15	51.88
69- 7	2.59	2.45	1.40	4.50	6.38	3.35	79.33
69-20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	1.84	97.99
69-72	3.70	7.77	5.36	27.36	18.07	26.79	10.95
69-16	0.17	0.24	0.45	9.68	49.35	20.34	19.77
69-31	0.27	0.96	1.58	19.20	37.68	22.92	17.40
69-70	0.29	0.22	0.19	5.08	29.20	38.16	26.87
70-20	1.24	1.29	1.41	17.41	42.43	22.64	13.58
70-23	0.86	1.77	0.75	4.23	20.71	30.31	41.38
70-36	8.57	12.11	3.81	28.78	24.60	13.02	9.09
70-37	3.13	4.77	1.86	23.18	29.32	23.46	14.27
70-41	4.59	10.09	2.16	10.03	32.82	27.54	12.78
70-24	1.44	2.21	1.79	6.36	22.26	24.98	40.96
Average	4.97	6.49	2.15	20.39	24.43	18.53	24.90

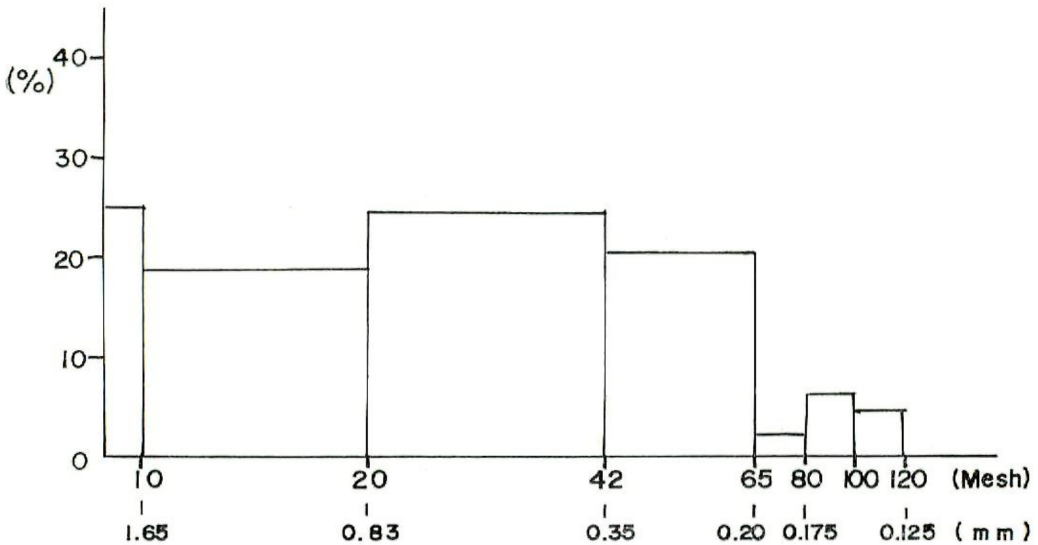


Fig. 2 Size distribution of particulate of marine sediments

4 底質の化学組成

「よみうり号」で採集した31個の試料、淡青丸で採集した4個の試料および東海大学丸Ⅱ世号で採集した石灰質のサンゴ砂の13個の試料の粒度別に分類したものについて分析した結果はすでに琉球大学紀要理学篇No.16に報告してあるが表3にこれを示す。この分析結果から「よみうり号」や淡青丸で採集した試料はYO-19の試料を除いてCaOの平均含量46.87%でMgOは4.05%となっており、琉球石灰岩に比較してCaOは幾分低い値を示すがMgOは琉球石灰岩で0.2~0.3%であるのに比べ1桁も大きな値を示しており、これら底質は High-Mg-Calcite で出来ていることをうかがわせる。この塊状のものは其他の不純物としてシリカ (SiO₂)3.3%、鉄、アルミナ (Fe₂O₃+Al₂O₃)0.9%程度を含有し、微量成分でリン (P₂O₅) を0.11%程度含有する。これら沈殿物のマグネシウムや鉄、アルミナおよびリン等の含有量は琉球石灰岩の平均値よりも高い値で特にマグネシウム含量の高いのを特長としている。鉄、アルミナとリンとの間には図3に示すように明瞭な正の相関があり、このことは琉球石灰岩でも全く同様な関係が見られ、琉球石灰岩がこれら海底沈殿物を出発物質としたなら、リン酸鉄、アルミナがカルシウム塩と比較して溶け

Table 3 The Major and Minor Components in Marine Sediment Samples
Collected by Yomiuri Go and Tansei Maru

No.	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₄ (%)
YO- 1-1	4.78	0.59	0.96	45.54	4.11	0.117	0.61
# 1-2	7.01	2.76	1.07	42.02	4.75	0.291	0.55
# 1-3	6.99	2.38	0.82	42.51	4.81	0.249	
# 3-1	2.52	0.13	0.43	47.06	4.03	0.093	0.63
# 3-3	1.53	0.16	0.33	49.73	2.84	0.082	0.54
# 3-4	3.11	0.41	0.73	45.75	3.23	0.109	
# 3-5	1.54	0.20	0.29	49.95	2.87	0.083	
# 4-1	12.69	0.51	0.52	41.87	4.38	0.103	
# 6-1	0.32	0.04	0.05	48.04	5.14	0.076	0.64
# 6-2	0.54	0.08	0.11	47.64	5.17	0.077	
# 6-3	1.94	0.22	0.28	48.28	4.44	0.109	
# 7-1	0.16	0.07	0.03	48.60	4.52	0.075	0.56
# 7-3-1	2.40	0.21	0.33	47.76	4.54	0.101	
# 7-3-2	5.36	0.81	0.53	45.36	4.59	0.136	0.48
# 11-1-1	0.80	0.02	0.08	47.73	4.69	0.008	
# 11-2	0.88	0.04	0.64	47.32	4.72	0.088	
# 11-3	0.82	0.19	0.18	48.81	3.87	0.116	0.52
# 11-4	4.38	1.29	0.65	45.08	4.52	0.164	
# 11-5	5.00	0.78	0.52	45.08	4.08	0.171	0.57
# 12-1	4.84	0.54	0.36	45.87	4.75	0.143	
# 12-3	2.87	0.38	0.46	47.38	4.66	0.111	0.52
# 12-4	5.14	0.67	0.46	45.84	4.62	0.133	0.51
# 14-1	10.33	13.85	1.52			0.271	
# 14-2-1	3.58	0.53	0.51	48.70	3.16	0.172	0.40
# 14-2-2	4.04	0.19	0.39	47.20	3.59	0.112	
# 14-2-3	4.24	0.57	0.54	47.73	3.35	0.141	0.34
# 15-1-1	8.13	0.89	0.67	43.41	3.87	0.129	0.62
# 15-1-2	8.16	1.01	0.56	43.40	3.45	0.130	
# 18-1	0.87	0.12	0.17	50.20	1.09	0.039	0.68
# 19-1	63.68	0.83	0.77	15.27	1.92	0.052	
# 19-2	64.62	1.54	0.93	14.63	2.06	0.084	
TA-20-1	1.10	0.15	0.14	48.03	4.14	0.081	
# 20-2	0.75	0.12	0.14	48.43	4.28	0.069	0.64
# 21-2	0.50	0.08	0.02	50.29	2.73	0.051	
# 22-1	0.25	0.07	0.05	49.32	4.59	0.086	0.63

難しいことなどからリンは鉄、アルミナと共に風化に耐えて残ったことが考えられ、鉄、アルミナがリンの濃縮に何らかの役割をはたしていることがうかがわれる。沖縄近海で採集された塊状の石灰質沈殿物や尖閣列島周辺で採集された石灰質の砂や貝片と琉球石灰岩の中で時代の古い那覇石灰岩およびそれより新しい読谷石灰岩の主成分および微量成分のリン等の平均値を比較したのが表4である。表の中の石灰質の砂については10メツシュ以下の粗いものから20メツシュまでの粒子の粗い試料についてのみ比較の対照とした。その結果表4に見るようにMgO含量に明らかな相異があり、その最も含量の多いのが塊状の石灰質沈殿物で4.07%を含み、次に石灰質の砂の2.83%と減少し、琉球石灰岩で読谷石灰岩、那覇石灰岩には0.2~0.3%程度と急激に減少している。また $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ も琉球石灰岩との間に相異があり、尖閣列島周辺で採集された石灰質の砂が最も高く1.79%を示し、次に塊状の石灰質沈殿物が0.92%と減少し、そして読谷石灰岩や那覇石灰岩などの琉球石灰岩ではこれらよりもさらに少く含有され、海底沈殿物は High-Mg-Calcite が主成分で鉄やアルミナ等をより多く不純物として含んでいることが分析の結果は示している。

Table 3-2 The Major and Minor Components in Marine Sediment Samples from Senkaku Retto

No.	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₄ (%)
St. 69-8	7.78	1.84	47.14	1.63		
㊦. 69-12	6.30	2.64	43.86	3.85	0.043	0.51
㊦. 69-29	3.52	1.34	49.26	1.89	0.023	0.53
㊦. 69-31	4.84	0.75	46.08	3.69		
㊦. 69-35	9.46	1.40	45.25	2.50	0.030	0.32
㊦. 69-41	8.45	1.64	46.36	1.40		
㊦. 69-67	8.68	1.63	45.58	1.60		
㊦. 69-70	5.14	1.54	47.22	2.78		
㊦. 69-72	3.27	1.09	47.73	3.37	0.029	0.65
㊦. 69-73	3.70	1.11	45.89	4.59	0.032	
St. 70-24	5.78	1.81	48.30	0.90		
㊦. 70-36	6.43	1.39	46.80	2.08	0.044	0.43
㊦. 70-37	7.65	1.78	44.97	2.79		

Table 4 Average of Chem. Comp. of Various Kinds of Calcar. Rocks

Sample	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Samp. Numb.
Calcareous Rock	3.36	46.75	4.07	0.92	0.11	33
Calc. Coral Sand	6.19	45.63	2.83	1.97	nd.	36, ~20M
Naha Lime Stone	4.64	50.82	0.33	0.67	0.081	68
Yomitan Lime Stone	2.36	53.12	0.28	0.54	0.079	34

MgO Content

Yomitan Lime Stone
Naha Lime Stone <Calc. Coral Sand<Coral Rock

Fe₂O₃+Al₂O₃ Content

Yomitan Lime Stone,
Naha Lime Stone <Coral Rock<Calc. Coral Sand

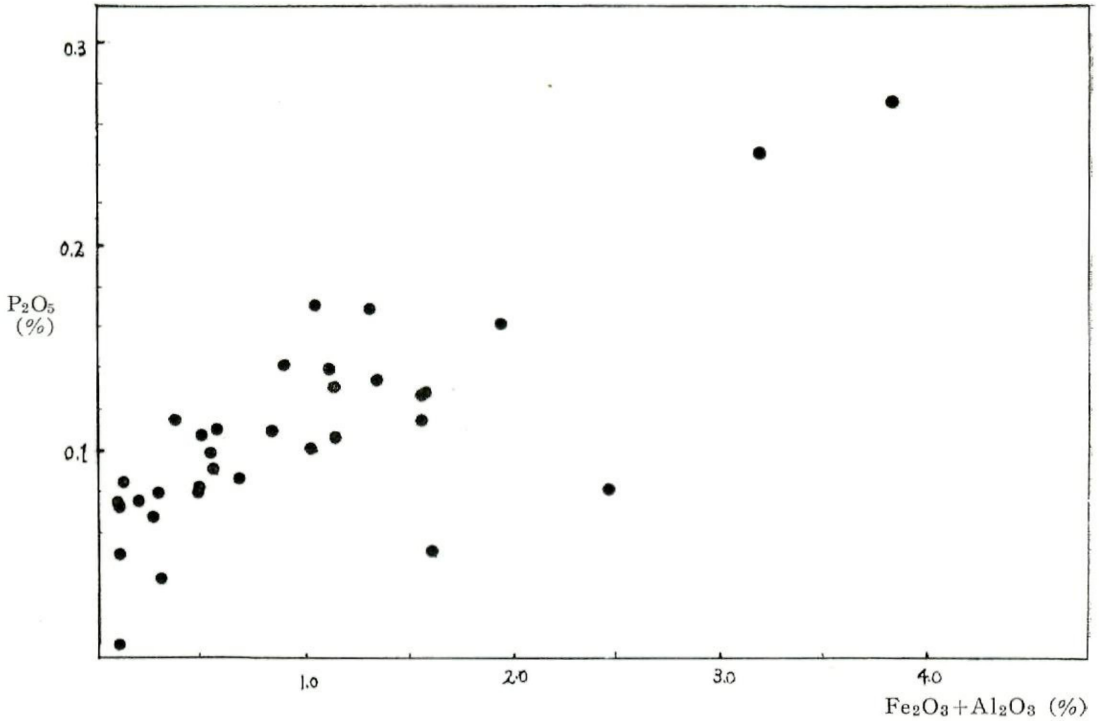


Fig. 3 The relation between iron, aluminum and phosphate in the calcareous marine, sediments

5 底質の粒度と化学組成の関係

尖閣列島周辺の海底で採集した石灰質の砂や貝片からなる海底沈殿物について、10メツシュ以下、10、20、42、65、80、100メツシュとそれぞれにふるい分けして、シリカ、鉄およびアルミナ、カルシウム、およびマグネシウムについて分析した結果を表5と表6に示す。表5には石灰質のサンゴ砂や貝片を主とした白色の4個の試料の平均を示し、表6には灰褐色の石灰質の砂8個の試料の平均値を示した。これらの各々の試料について粒度とシリカの含有量についてプロットしたのが図4であり、酸化カルシウム含有量についてプロットしたのが図5であり、また酸化鉄とアルミナの含量についてプロットしたのが図6である。

Table 5 Average of Chem. Comp. of Calcar. Coral Sand

Mesh	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃
M	4.82	46.22	3.42	1.51
10M	3.23	46.94	3.42	1.26
20M	3.84	46.72	3.67	1.50
42M	9.80	43.27	3.57	1.86
65M	16.16	40.57	3.63	2.33
80M	18.49	37.46	3.90	2.57
100M	35.05	28.69	3.89	2.64

N=4

Table 6 Average of Chem. Comp. of Coral Brow. Grey Sand

Mesh	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃
M	7.22	46.71	1.85	1.60
10M	6.19	46.39	2.45	1.93
20M	10.30	42.31	3.19	3.21
42M	49.67	20.81	2.71	5.22
65M	75.07	7.17	2.01	5.77
80M	79.92	4.45	2.27	5.52
100M	72.65	8.82	1.96	5.08

N=8

図4に見るようにシリカ含有量の粒度による変化は粒子が細くなるにつれてシリカは増大する。すなわち20メッシュまでは3~4%程度のものが42メッシュ以上になると急激に増大し、65メッシュから80メッシュと粒子が細くなるにつれてシリカの増大が見られる。ところが灰褐色石灰質の砂と白色石灰質サンゴ砂との間には幾分か様子を異にし、灰褐色のものは42メッシュ以上で急激なシリカの増大が見られるが、白色サンゴ砂はそれほど変化は大きくない。これは図5の酸化カルシウムの変化では全くシリカの場合と逆でシリカの増大する42メッシュでカルシウムは減少を示している。そして灰褐色の試料でそれが顕著なのに比べ白色サンゴ砂ではそれほど大きく変化していない。

それは図4と図5の中それぞれの平均値のプロットの変化すなわち灰褐色のAと白色サンゴ砂のBの曲線によってよく示されている。このことは白色サンゴ砂の試料はほとんど炭酸カルシウムだけで出来た砂であるのに灰褐色の砂には粒の粗い部分だけが炭酸カルシウムで粒子の細かい部分にはケイ酸塩岩石の微細粒子や粘土質物を多く含んだものであることを示している。また

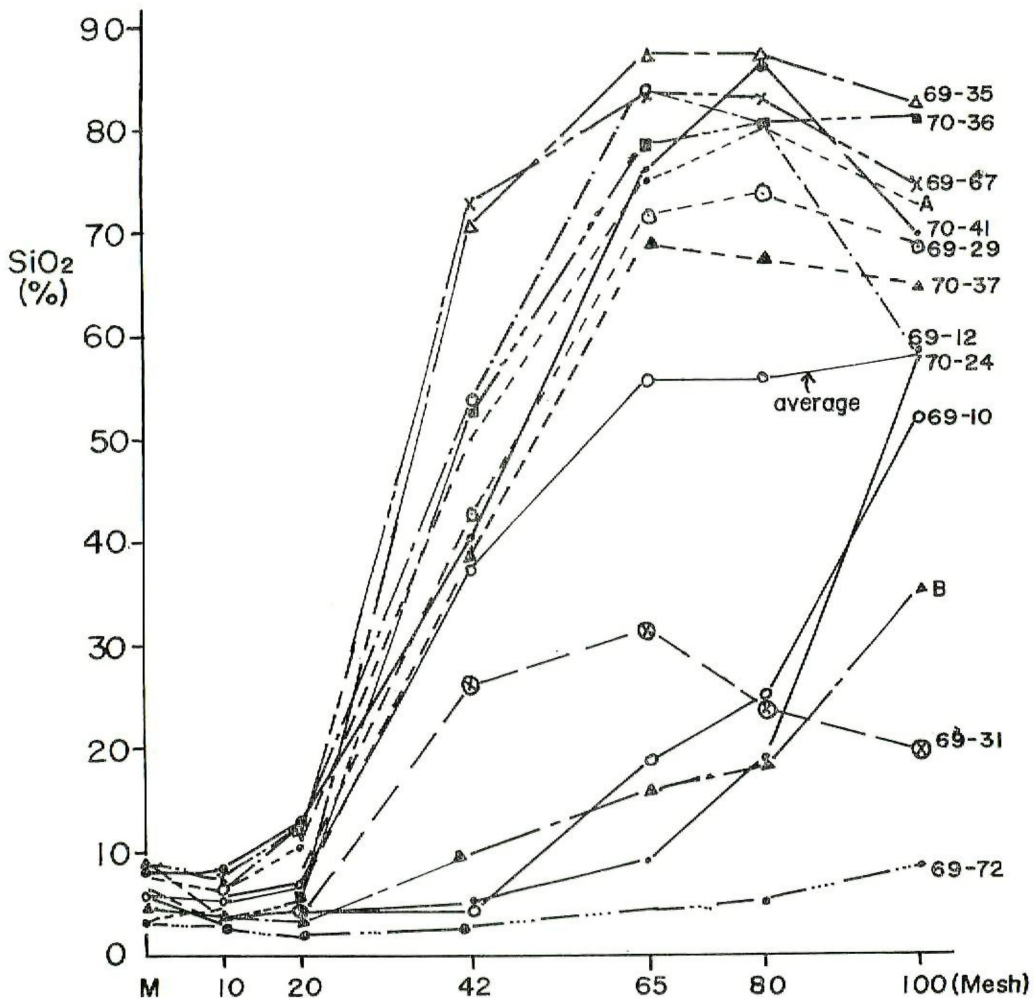


Fig. 4 The relationships of SiO₂ contents and size of samples

図6に示した酸化鉄とアルミナの含量の変化はシリカの変化にその傾向は一致しているがシリカの変化ほどに42メッシュ以上の微細粒子における含量の変化は大きくない。しかしやはりその平均値の変化を見ても、白色サンゴ砂より灰褐色砂の方が鉄およびアルミナを多く含み、鉄などを含む重鉱物が灰褐色砂にはより多く含まれていることがうかがわれる。

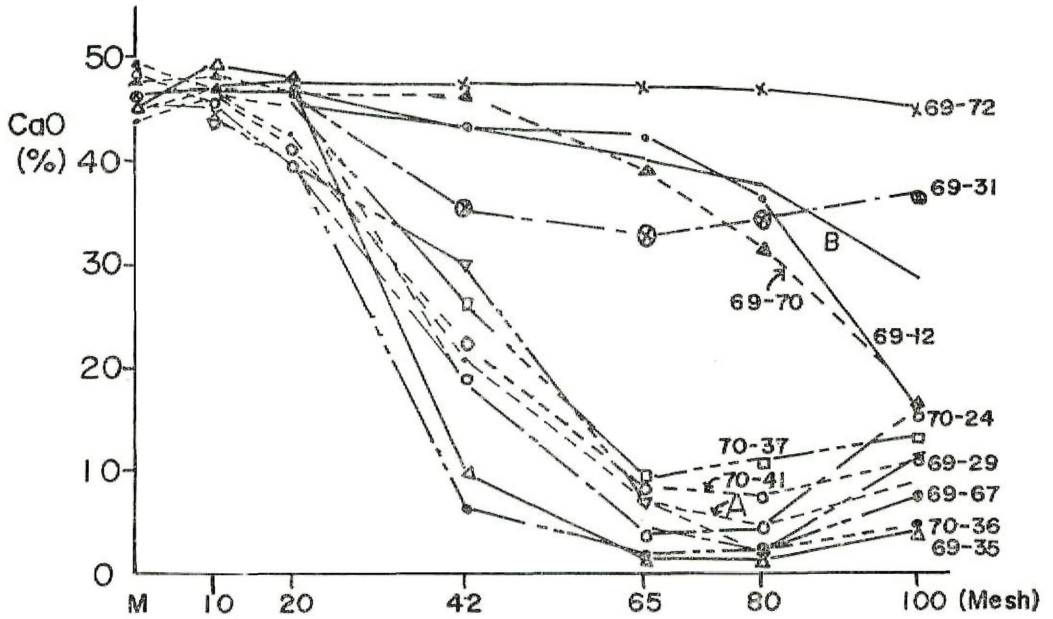


Fig. 5 The relationships of CaO contents and size of samples

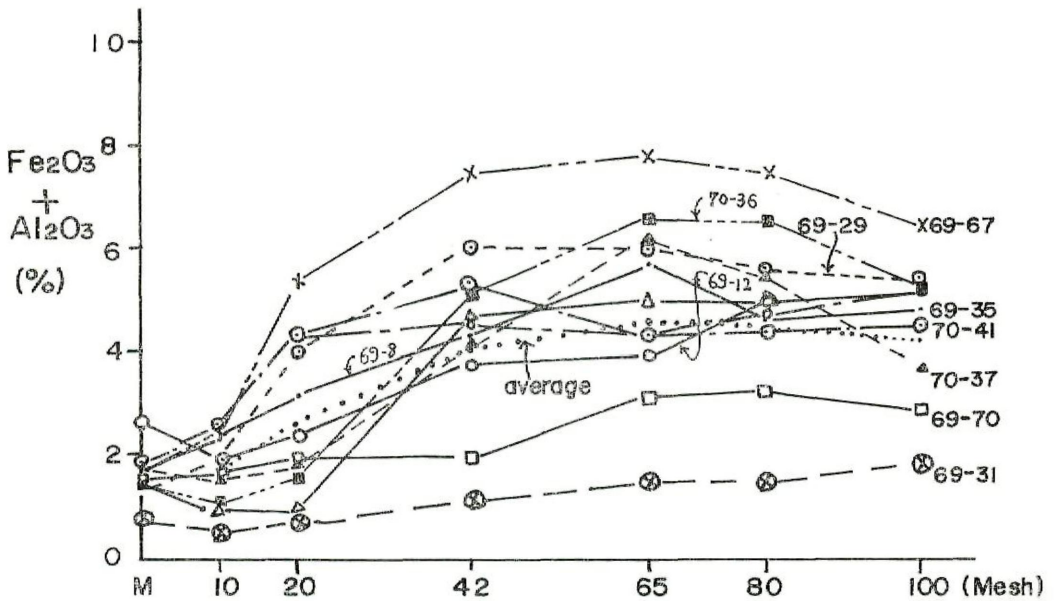


Fig. 6 The relationships of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ contents and size of samples

6 石灰質沈殿物の結晶構造

石灰質の海底沈殿物について粉末X線回折法によって結晶構造を調べた。試料は塊状の石灰質沈殿物は風乾したものを粉碎し、60メツシュのふるいを通したものを試料とし、尖閣列島周辺で採集した砂は粒子が細くなるとケイ酸塩岩石が多くなるのでそのような細かい粒子は除外して粒子の粗い20~42メツシュ以下の石灰質の試料について結晶構造を調べた。しかし尖閣列島周辺で採集された試料のうち69-72の試料は粒子の細いものも石灰質のものであったので、この試料については100メツシュの細かいものについても調べた。

其の結果を塊状の試料については表7に砂質のものについては表8に示す。そしてそれらの平均値をまとめたものが表9である。これらの表から沖縄近海の礫又は塊状の沈殿物はHigh-Mg-Calciteを主成分とし、少量のAragoniteおよび少量のQuartzを含み、Low-Mg-Calcite

Table 7 Mineral content of Calcarous Rocks

No.	High-Mg-Cal. %	Arago. %	Quar. %	CaO %	MgO %	SiO ₂ %
1-1	75±8	15±8	4.8	45.54	4.11	4.78
1-2	81±8	4±2	7.0	42.02	4.75	7.01
1-3	81±8	5±2	7.0	42.51	4.81	6.99
3-1	75±8	18±8	2.5	47.06	4.03	2.52
3-3	54±8	41±8	1.5	49.73	2.84	1.53
3-4	57±8	32±8	3.1	45.75	3.23	3.11
3-5	55±8	41±8	1.5	49.95	2.87	1.54
4-1	68±8	16±8	12.7	41.87	4.38	12.69
6-1	95±8	2±1	0.32	48.04	5.14	0.32
6-2	95±8	2±1	0.54	47.64	5.17	0.54
6-3	85±8	10±5	1.94	48.28	4.44	1.94
7-1	88±8	10±5	0.16	48.60	4.52	0.16
7-3-1	87±8	10±5	2.4	47.76	4.54	2.40
7-3-2	84±8	8±5	5.4	45.36	4.59	5.36
11-1-1	87±8	2±1	0.8	47.73	4.69	0.80
11-2	93±8	2±1	0.8	47.32	4.72	0.88
11-3	74±8	22±8	0.8	48.81	3.87	0.82
11-4	80±8	10±5	4.3	45.08	4.52	4.38
11-5	73±8	20±8	5.0	45.08	4.08	5.00
12-1	90±8	2±1	4.84	45.87	4.75	4.84
12-3	89±8	6±3	2.84	47.38	4.66	2.87
12-4	85±8	7±3	5.14	45.84	4.62	5.14
14-2-1	89±8	5±2	3.58	48.70	3.16	3.58
14-2-2	87±8	5±2	4.04	47.20	3.59	4.04
14-2-3	82±8	10±5	4.24	47.73	3.35	4.24
15-1-1	67±8	20±8	8.13	43.41	3.87	8.13
15-1-2	58±8	30±8	8.16	43.40	3.45	8.16
18-1	20±8	70±8	0.87	50.20	1.09	0.87
20-1	78±8	17±8	1.1	48.03	4.14	1.10
20-2	82±8	14±5	0.75	48.43	4.28	0.75
21-2	52±8	44±10	0.50	50.29	2.73	0.50
22-1	91±8	8±4	0.25	49.32	4.59	0.25

Table 8 Mineral Content of Coral Sand

No.	Hi-Mg-Cal. %	Aragon. %	Quartz %	CaO %	MgO %	SiO ₂ %
69-72-M	80±8	13±6	7	47.73	3.37	3.27
69-72-10M	90±9	5±3	5.5	47.48	4.29	2.92
69-72-20M	90±9	5±3	5.1	47.99	4.06	2.10
69-72-42M	86±9	10±5	5.2	47.62	4.33	3.02
69-72-65M	85±9	8±4	6.9	47.19	3.90	4.68
69-72-80M	80±8	12±6	7.8	46.97	3.66	5.39
69-72-100M	77±8	11±6	11.6	45.19	3.35	8.73
70-36-M	47±10	43±10*	6.4	46.80	2.08	6.43
70-36-10M	61±10	32±10*	3.8	48.30	2.53	3.81
70-36-20M	69±10	30±10*	5.7	45.86	3.39	5.74
69-35-M	65±8	20±8*	9.5	45.25	2.50	9.46
69-35-10M	50±8	40±8*	3.4	49.41	1.80	3.40
69-35-20M	64±8	28±8*	4.5	48.11	2.34	4.49
69-12-M	82±5	5±3	6.3	43.86	3.85	6.30
69-12-10M	85±5	6±3	3.5	46.08	3.59	3.46
69-12-20M	88±5	2±1*	4.4	45.47	3.73	4.38
69-12-42M	84±5	2±1	5.0	43.44	3.73	5.08
69-29-M	53±5	40±5*	7.36	49.26	1.89	3.52

* Aragonite + Low-Mg-Calcite

Table 9 Summary of Mineral Content of Rock & Sand (%)

		Hi-Mg-Cal.	Arag.	Quartz	
Rock	Aver.	76.8	15.9	3.3	
	Max.	95	70	12.7	
	Min.	20	2	0.25	
Sand	Aver.	74.2	17.3	6.1	
	Max.	90	43	11.6	
	Min.	53	2	3.4	

はみられない。しかしその中には Aragonite を 70% も含むものや、また 44~20% を含むものもある。これらを陸上に見られる琉球石灰岩と比較した場合、琉球石灰岩はほとんど Mg を含まない Calcite のみの構造であることから、陸地の岩石が破砕されて海に流出して転石や礫として海底にころがったり堆積したものでないことは明らかである。砂質の沈殿物は 20メッシュの粗いものについては、High-Mg-Calcite を主成分に Aragonite と Low-Mg-Calcite および Quartz を含み、粒度が小さくなるにつれて鉄を含む重鉱物やケイ酸塩岩石等を多く含むようになっておることがうかがわれ、このことは東海大学の尖閣列島周辺海底地質調査報告の砂の重鉱物の分析結果によって裏付けられ、筆者らの化学分析結果ともよく一致している。

ま と め

沖縄近海の石灰質海底沈殿物について化学成分、粒度分布、および結晶構造について調べた。その結果、礫や塊状のものは平均値が CaO 46.7%、MgO 4.0% を含み、不純物として SiO₂ 3.3%、Fe₂O₃ + Al₂O₃ 0.9%、および P₂O₅ 0.11% を含んでいる。これらは琉球石灰岩よりその含有量が

多く、特にMgOを多く含むのを特長とする。また鉄やアルミナとリンの間には 琉球石灰岩と同じく正の相関がある。砂質のものはその粒度が粗いものすなわち42メツシュまでは粒度の分布はほぼ平均しているが65メツシュ以上になると急に減少する。化学成分も粗いものに炭酸カルシウムが多く、20メツシュまではCaOの平均値が43%であるのに65メツシュ以上になるとCaOが10%以下に急激に減少し、ケイ酸塩や重鉍物が増加する。その結晶構造は塊状の沈殿物では High-Mg-Calcite を主成分に少量の Aragonite と Quartz を含む。砂質のものは20メツシュまでは High-Mg-Calcite を主成分に少量の Aragonite と Low-Mg-Calcite と Quartz を含み、粒子が細くなるにつれて Silicate や鉄を含む重鉍物類を多く含むようになることがうかがわれる。

謝 辞

この研究に使用した海底沈殿物は多くの方々の協力を得て採集された提供を受けた。塊状の試料については東京大学海洋研究所の 淡青丸を利用し、名古屋大学の 北野康教授にお世話になった。

また「よみうり号」によって採集された試料は琉球大学理工学部の 山里清教授、香村真徳助教授、西島信昇助教授らの採集によるものであり、皆のご好意により分析試料の提供を受けた。さらに尖閣列島周辺で採集された試料は東海大学丸Ⅱ世号を利用した。採集にあたりご協力いただいた東海大学の職員には色々お世話になった、特に佐藤孫七船長にはドレッジの最初から最後まで重労働のものともせず採集にご協力いただいた。以上多くの方々に心から厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- (1): 兼島清 琉球諸島に産する各種石灰岩の比較, 琉球大学文理学部紀要, 理学篇, 第8号 pp.23-54 (1965)
- (2): 琉球政府農林局, (1967年) 琉球水産資源調査報告書
- (3): K. KANESHIMA, H. TAIRA, A. TOKUYAMA, T. OOMORI, (1973) The Study on the Ryukyu Limestone and Associated Materials Bull. of Science & Eng. Div. Univ. of the Ryukyus. Math. & Nat. Sciences, No. 16. pp. 134-161
- (4): 東海大学 (昭和44年) 尖閣列島周辺海底地質調査報告書
- (5): 東海大学 (昭和45年) 尖閣列島周辺海底地質調査報告書
(昭和45年11月, 日本化学会九州支部会, 沖縄特別常会講演, 於那覇市)