

砥石型珪質頁岩の化学組成—その 1—

武蔵野 実*

MUSASHINO Makoto (1993) Chemical composition of the "Toishi-type" siliceous shale —Part 1—. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 44(12), p. 699-705, 5fig.

Abstract: "Toishi-type" siliceous shales from P/T boundary of the Tamba and the Chichibu Belts are characterized by enrichment of SiO_2 , REE, uranium and barium, and deficiency of manganese, calcium and strontium compared to average shale composition. These chemical characteristics are caused by the slow depositional rate of fine terrigenous materials under anoxic or less-oxic condition.

Chemical compositions of the "Toishi-type" siliceous shales from the Type-I Suite, the Type-II Suite of the Tamba Belt and the Type-II equivalence of the Chichibu Belt are slightly different each other, because of the geological variation of the source areas.

Black carbonaceous shale intercalating in the "Toishi-type" siliceous shale exhibits a little chemical difference from the latter, for example, high contents of titanium. This implies difference of source materials from those of the "Toishi-type" siliceous shale.

要 旨

丹波帯, 秩父帯の P/T 境界の砥石型珪質頁岩は平均頁岩組成値に比べ, SiO_2 , 希土類, ウラニウム, バリウムが多く, マンガン, カルシウム, ストロニウムが少なくない。これは無酸素あるいは低酸素環境下で細粒陸源物質がゆっくりと堆積したためである。

砥石型珪質頁岩の化学組成は, 後背地の地質の相違のために, 丹波帯 I 型地層群, II 型地層群および秩父帯の II 型地層群相当層の間ですこしずつ異なっている。

砥石型珪質頁岩に挟在する黒色炭素質頁岩はチタン濃度が高いなど化学組成が前者と少し異なる。これは起源物質が砥石型珪質頁岩と異なっていることを示している。

1. はじめに

丹波帯の I 型地層群中には, 三疊紀中世からジュラ紀中世にかけての層状チャートが分布し, この層状チャー

トの下位には淡緑灰色を呈する珪質頁岩が発達する。この珪質頁岩は風化したものが, 良質の仕上げ砥石として採掘されていることから, 砥石型珪質頁岩と呼ばれている (Imoto, 1984)。京都西北山地で採掘されているものは鳴滝砥石と名付けられ, 日本刀や剃刀の刃の仕上げに使われている。

砥石型珪質頁岩の主要構成鉱物は数ミクロン以下の細粒石英, イライト(絹雲母), 緑泥石であり, 副成分鉱物として黄鉄鉱, 菱鉄鉱等の炭酸塩鉱物, リン灰石(コノドント化石), 炭質物などが含まれる。

この砥石型珪質頁岩層の下部やチャートに移化して行く上部には, 黒色の炭素質頁岩が挟在する。炭素質物質が多く, 数%含まれる。これは極めて珪質なもののから粘土鉱物の多い頁岩まで変化に富む。

砥石型珪質頁岩層は丹波帯 I 型地層群の下部三疊系に認められるだけでなく, 美濃帯・秩父帯のペルム-三疊系境界付近にも認められている (山北, 1987; Imoto, 1984 など)。それはペルム系最上部と下部三疊系境界に

* 京都教育大学教育学部地学教室

Keywords: chemical composition, "Toishi-type" siliceous shale, Permo-Triassic boundary, rare-earth elements

あり、遠洋性堆積物中の中・古生界境界を代表する岩相となっている(山北, 1987; 石田他, 1992)。丹波帯Ⅰ型地層群や美濃帯の金山ユニット(Wakita, 1988)では三疊系チャート層の最下部は一般に砥石型珪質頁岩層である。稀に砥石型珪質頁岩層より下位にあたる層準にペルム系の浅海石灰岩や緑色岩が分布する場合もあるが両者の直接的な層序関係は不明である。

丹波帯Ⅱ型地層群のようにペルム系チャートから三疊系チャートまで連続するシークェンスの場合でも、多くの所ではペルム系と三疊系は断層で切られている。これは、P/T境界付近にはチャートと物性の異なる砥石型珪質頁岩層が存在し、大陸への付加過程においてデコルマ面として作用し、切断されてしまうためであると考えられている。このようにペルム紀から三疊紀へと層状チャートが堆積している中で、P/T境界では岩相が大きく変わり、放散虫遺骸をほとんど含まない砥石型珪質頁岩層が堆積している。P/T境界において生物群の大変化が生じていると考えあわせるならば、チャートから砥石型珪質頁岩への変化はそこで生じた重大な環境変化を示すものであると言えよう。この変化の実態を解析する一助として、砥石型珪質頁岩層の無機化学的な組成上の特徴について、検討をおこなった。

2. 砥石型珪質頁岩の化学組成

2.1 通常の頁岩の平均化学組成との差異

砥石型珪質頁岩の化学的特徴を把握するため、丹波帯Ⅰ型地層群、同Ⅱ型地層群および秩父帯のⅡ型地層群相当層の砥石型珪質頁岩について、希土類元素、Sc, Co, Hf, Ta, Th, U, Cs は機器中性子放射化分析, Cr, Y, Zr, Rb, Sr, Ba は蛍光X線分析, 主成分元素はEDS-微小部X線分析によって組成を求めた。Fig. 1は分析した諸元素について地帯毎に平均し、濃集率(Enrichment Factor)によって表したものである。

元素Xについての濃集率 E_x は

$$E_x = \frac{C_x, \text{ 試料 } / C_{Al}, \text{ 試料 }}{C_x, \text{ 標準 } / C_{Al}, \text{ 標準 }}$$

で表わされる。

ここで C_x は元素Xの濃度、標準試料はTaylor and McLennan (1985)による頁岩の平均組成値を用いた。

この図から明らかなように多くの元素については、頁岩平均値との差は大きくない。濃度差の大きい元素に注目してみると、濃集率で0.5以下の値を示す元素は、マンガン、コバルト、カルシウム、ストロンチウムなどであり、2以上の値を示す元素はシリカ、リン、ウラン、ルテチウム、バリウムなどである。なおここでは図示し

ていないが、丹波帯に普遍的に分布するジュラ紀の黒色シルト質頁岩の平均組成値は上記の頁岩の平均組成値とは、カルシウム、ストロンチウムが少ないことを除けば極めて良く一致している。

以下に頁岩平均組成値から外れる幾つかの元素およびアルカリ金属、希土類など特定元素の組成値について考察する。

2.2 シリカ

砥石型珪質頁岩の SiO_2 含有量は65~80%と幅があるが、シリカ量は頁岩の平均的な含有量よりも多い。この原因として酸性火山灰を源物質としている可能性がある。しかし、酸性凝灰岩であれば一般に $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が小さく、希土類パターンでもユーロビウム負異常を示すことが多い(Musashino, 1990)が、砥石型珪質頁岩ではそうした傾向は認められない(Fig. 2)。 SiO_2 が多い理由としては、放散虫などの生物殻からもたらされた可能性が高い。実際鏡下では、砥石型珪質頁岩には放散虫遺骸らしいもののゴーストがしばしば認められる。

2.3 アルカリ元素

丹波帯の中・古生界のような変動帯の海成頁岩では一般的に言えることであるが、 Na_2O の含有量は低く、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比は3前後となっている(Inazumi, 1980; 武蔵野, 未公表資料)。しかるに砥石型珪質頁岩では $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比が2~31、平均で6.5程度と Na_2O が非常に少ない。碎屑性堆積物中のナトリウムの多くは斜長石粒子に含有されていると考えられる。そこで鉱物的成熟度が増して、シルトサイズ以上の碎屑粒子が減少し粘土鉱物が主体となれば、 Na_2O が減少し K_2O が増加して行くことになる。Inazumi (1980)も西南日本の中・古生代頁岩の $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比を用いて頁岩の成熟度を検討しており、その比が1.5より大きいものを成熟度が高いものとして扱っている。したがって丹波帯の砥石型珪質頁岩の場合は、鉱物的成熟度の高い堆積物であると言えよう。ところで $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比に関して、堀・丸山(1991)は中・古生界のチャート層および挟みの頁岩の化学分析を行い、ジュラ紀前期に $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比の極めて高くなる現象を見出し、これを地球規模の酸性火成活動のイベントとして位置付けている。しかし、上述したように、細粒碎屑物の場合 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比は鉱物的成熟度によって大きく変化するものであることに注意しておく必要がある。

2.4 希土類元素

砥石型珪質頁岩の希土類元素組成の特性を見るため、分析値をNASC (North American Shales Composite; 北米頁岩平均組成)で正規化した希土類パターンで検討

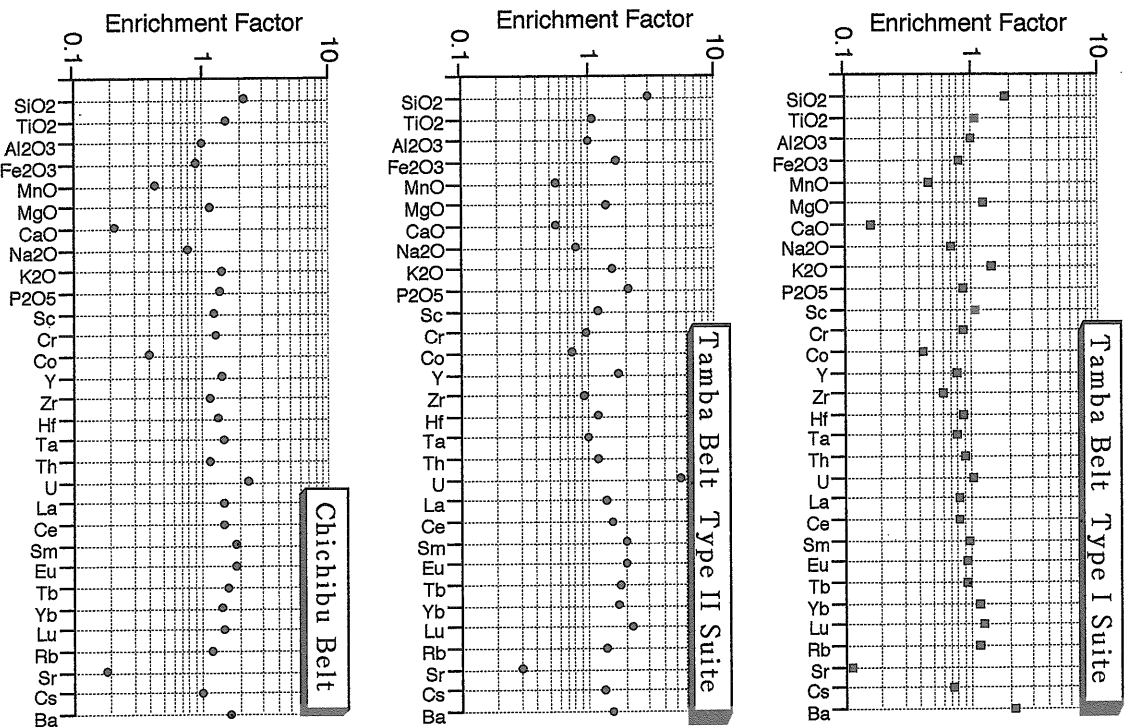


Fig. 1 Enrichment factor diagrams of the siliceous shales from the Type I and Type II Suites of the Tamba Belt, and the Type II equivalence from the Chichibu Belt.

した。この結果、軽希土類と重希土類との比 LREE/HREE 比が低くなるものが丹波帯 I 型地層群に認められるが、丹波帯 II 型地層群および秩父帯の II 型地層群相当層のものは平均的頁岩のノバターンとあまり変わらない (Fig. 2)。このノバターンはまた大陸地殻上部のものと類似したもので (Taylor and McLennan, 1985)、供給された物質は大陸的なものである可能性がある。Mushino (1990) は丹波帯 I 型地層群の砥石型珪質頁岩には LREE < HREE となるノバターンが見られることから、

中性火成岩が供給源物質となっている可能性を指摘した。しかしそのことは砥石型珪質頁岩について一般的に言えることではないことが明らかになった。また希土類元素の濃集率を見ると、丹波帯 I 型地層群ではその値が 1 内外で頁岩平均組成値の示す濃集率に近いが、他の地域のは、2 に近い濃集率となっている (Fig. 1)。供給された物質が希土類元素のような非調和元素をより濃集したものであることからすると、大陸源物質を供給源としていいると考えても良いであろう。

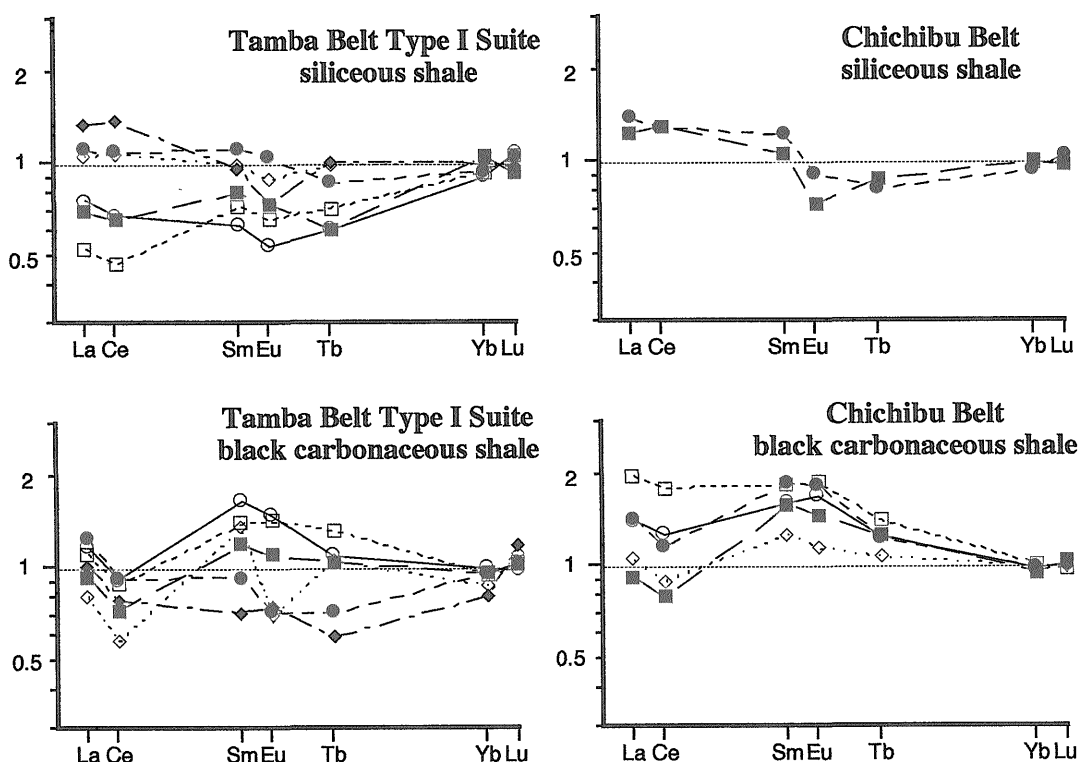


Fig. 2 NASC (North American Shales Composite)-normalized REE patterns of the "Toishi-type" siliceous shales and black carbonaceous shales from the Tamba and Chichibu Belts.

2.5 マンガン・コバルト

Mn および Co はともに酸化的海底環境下において、晶出性酸化物として沈殿する。ここでは Mn に代表させて考察する。

MnO は0.1~0.2%と低い。Matsumoto *et al.* (1985) は現世の海洋堆積物の検討から、マンガンは他の遷移金属とともに海水から海底堆積物へ沈積して行くものであり、MnO 含有量をもちいれば堆積速度の推定が可能であるとしている。これに従えば MnO 含有量が低い砥石型珪質頁岩は堆積速度が早かったことになる。

しかし、砥石型珪質頁岩には黒色炭素質頁岩がしばしば挟在しており、有機物が酸化されずに炭素として残されていることから、当時の堆積場は酸化的でなかった可能性が高い。石賀(1993)も砥石型珪質頁岩堆積時は無酸素あるいは低酸素環境であったと推測している。その様な条件下では、マンガンは二価となって海水にたいする溶解度が大きくなり、堆積速度の遅い堆積物でもマンガンの沈殿が伴わなかったと考えられる。

2.6 バリウム

丹波帯 I 型地層群の砥石型珪質頁岩層に関しては Ba の含有量が高い (Fig. 1 および Kakuwa, 1987)。Ba は珪酸塩鉱物としては K を置換してカリ長石や黒雲母に濃集し、またその他に硫酸塩鉱物(重晶石)として堆積物中に存在する。したがって K_2O -Ba 図 (Fig. 3) にプロットされたもののうち過剰の Ba は珪酸塩としてではなく重晶石として存在している可能性がある。とくに丹波帯 I 型地層群の砥石型珪質頁岩の場合には平均して高い値を示している。このことと関連して、丹波帯 I 型地層群の上部三疊系チャートでは Ba 含有量が1000 ppm を越えるものもあり、またそのチャート層中には炭酸マンガンの鉱床とともに、重晶石鉱床も胚胎することが知られている (Imoto, 1984)。

Puchelt (1970a) によるコンパイルでは、Ba 濃度は浅海水中では低いが、深海になるに従って海水中での Ba 濃度が増加している。また、現世の遠洋性堆積物では Mn など遷移金属酸化物の蓄積とともに、Ba も高い濃度を示すことが知られている。Ba は熱水活動によって

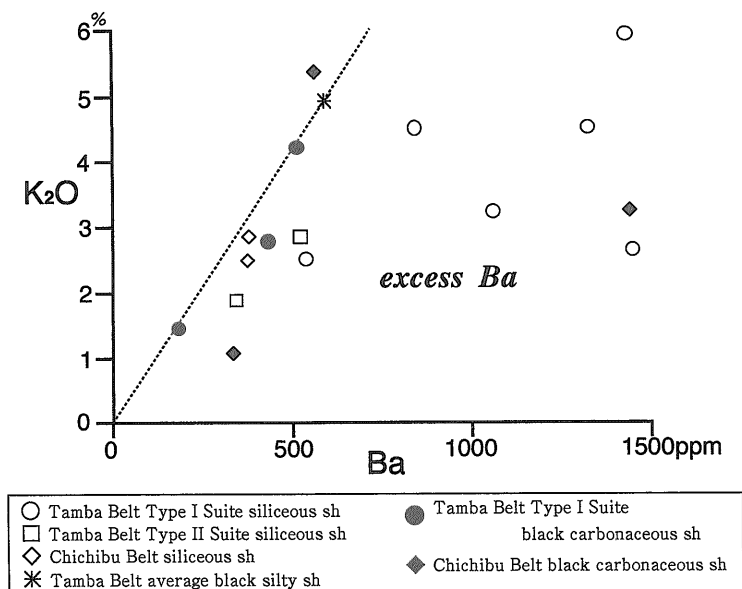


Fig. 3 K₂O-Ba diagram of the "Toishi-type" siliceous shales and black carbonaceous shales from the Tamba and Chichibu Belts. Excess Ba suggests the existence of barium sulfate in shales.

も濃集するが、熱水活動が活発でない海域深海堆積物でも、Ba 濃度は浅海堆積物より高く (Puchelt, 1970b), 堆積速度の遅い堆積物には Ba が堆積物に付加されて行くことがわかる。Turekian (1968) はそうした観点から大西洋中央海嶺付近のコアについて調べ、Ba の底質への蓄積速度を $180 \sim 790 \mu\text{g}/\text{cm}^2/1000\text{yr}$ であるとしている。

ところで Garrels and Christ (1965) は pH および酸化還元電位によって水溶液から沈殿しうる塩類が変わることを示しているが、これによれば、マンガンおよび鉄酸化物の生成領域より酸化還元電位の低い領域でも、硫酸塩が沈殿することが示されている。したがって酸化還元電位が相対的に低く、無酸素あるいは低酸素分圧環境の海域ではマンガン酸化物の沈殿は生じないが、硫酸バリウムは沈殿し堆積物に付加されることとなる。

砥石型珪質頁岩は前述したように無酸素あるいは低酸素分圧の堆積環境を推定させる。砥石型珪質頁岩中で Mn 濃度が低く Ba の濃集率が高いのはそのような環境下でゆっくりと堆積したことを示すものと考えられる。

Fig. 4 は堆積物中の Mn および Ba の濃集率をプロットしたものであるが、これは Mn, Ba 両元素の濃集率が高い場合は酸化的堆積環境下に有り、Ba のみが高い場合はより低い酸素分圧下で堆積作用が生じたことを表現した図でもある。

2.7 砥石型珪質頁岩と黒色炭素質頁岩

砥石型珪質頁岩にはしばしば黒色炭素質頁岩が挟在する。この黒色炭素質頁岩には嫌気的環境下の堆積物に濃集する U が多く含まれる。また、堆積物中で比較的移動しにくいと考えられる Ti や Zr などの元素についても砥石型珪質頁岩との相違が認められる。山下他 (1992) が指摘しているように、Ti は黒色炭素質頁岩に多く、砥石型珪質頁岩の示す $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ のトレンドからは明らかに外れている (Fig. 5)。また希土類元素の NASC 正規化パターンにおいても、黒色炭素質頁岩では Ce が弱い負異常を示すほか、全体のパターンでも中希土類の正規化値がやや高く砥石型珪質頁岩とはやや異なっている (Fig. 2)。これは両者の細粒泥質物質の供給源の違いを示しているものと思われる。

3. ま と め

3.1 砥石型珪質頁岩の化学組成の特徴

砥石型珪質頁岩の化学組成と頁岩の平均的組成値 (Taylor and McLennan, 1985) とを比較すると、多くの元素はよく似た値を示しており、全体として通常の泥質堆積物との相違は大きくない。しかし砥石型珪質頁岩は SiO_2 , Ba, U 等が頁岩の平均組成値よりやや濃集し、Mn, Na, Ca, Sr 等がより少ない点でやや異なる。Na の濃集率が低いのは粘土鉱物と細粒石英以外の碎屑粒子が

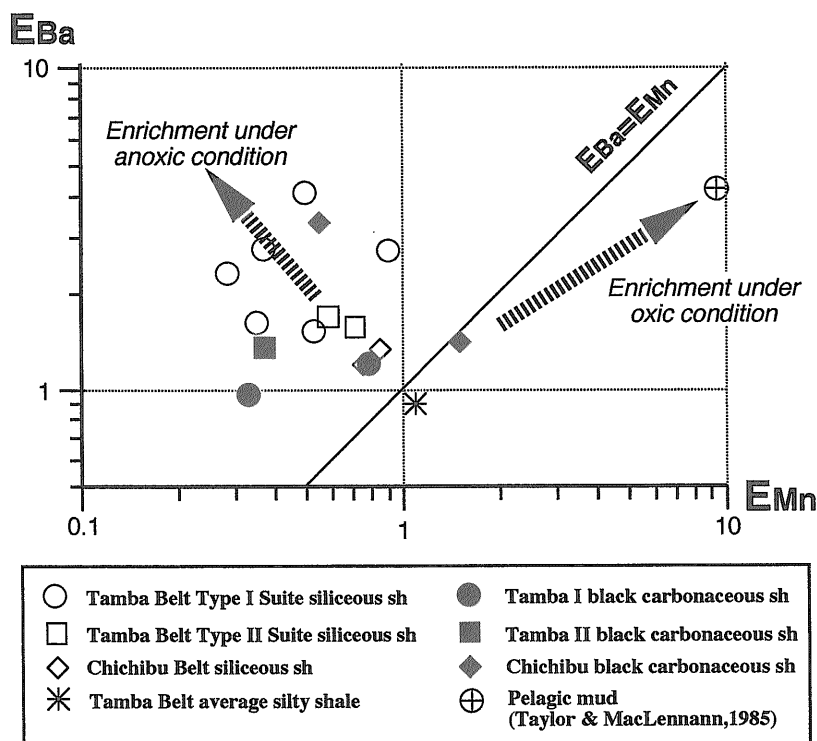


Fig. 4 E_{Mn} - E_{Ba} diagram of the "Toishi-type" siliceous shales and black carbonaceous shales from the Tamba and Chichibu Belts. Arrows exhibit enrichment of Ba and Ba+Mn in deep sea sediments.

少ないため、砥石型珪質頁岩が鉱物的成熟度の高い堆積物であることを示している。Baの濃集率が高いのは、堆積速度が遅いため、Baが海水より付加されたことによると考えられる。このことは、一般に堆積速度の遅い遠洋性堆積物で濃集する元素であるMnの濃集率が低いことと矛盾する。しかし現在の海洋の底層水よりも酸化還元電位が低い環境にあれば、Mn酸化物の沈殿は生ぜず、Baの硫酸塩が沈殿することも有り得るといえる。つまり砥石型珪質頁岩堆積時には、海洋底は無あるいは低酸素条件下にあったことが想定出来る。

3.2 地域性について

砥石型珪質頁岩の化学組成は地域毎に相違があり、汎地球的に同一の細粒物質が供給された物ではない。丹波帯Ⅰ型地層群のものでは、やや中性火成岩の卓越する後背地から、丹波帯Ⅱ型地層群や秩父帯のⅡ型地層群相当層の場合はより大陸的な後背地から細粒物質が供給されたものと考えられる。

3.3 黒色炭素質頁岩について

黒色炭素質頁岩は淡緑灰色を呈する砥石型珪質頁岩と

はTiやZr含有量や希土類パターンが異なっており、その堆積時には、異なる供給地から細粒碎屑物がもたらされた可能性がある。

謝辞：蛍光X線分析には島根大学理学部地質学教室の蛍光X線分光分析装置を使用させていただいた。信州大学理学部地質学教室の三宅康幸博士には同装置の使用法および補正計算についてご教授いただき、島根大学の石賀裕明博士、石田耕太郎氏、西松建設の山下雅之氏には測定でお世話になった。放射化分析は京都大学原子炉実験所の共同利用研究によるものである。共同利用に当たっては同実験所の故小山睦夫教授、高田実弥技官、松下録治技官にお世話になった。以上の方々に御礼申し上げます。

文 献

- Garrels, R. M. and Christ, C. L. (1965) *Solutions, minerals and equilibria*. Harper & Row, New York, 450p.

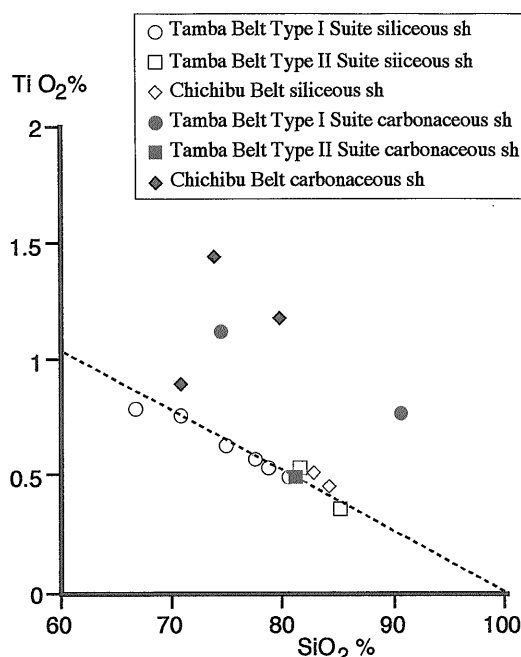


Fig. 5 SiO_2 - TiO_2 diagram of the "Toishi-type" siliceous shales and black carbonaceous shales from the Tamba and Chichibu Belts. Solid line exhibits the correlation between SiO_2 and TiO_2 in the siliceous shales.

堀 利栄・丸山茂徳(1991) 地球史を通じた大陸の平均化学組成の変化と超大陸の形成・分裂. 月刊地球, vol. 13, p. 428-440.

Imoto, N. (1984) Late Paleozoic and Mesozoic cherts in the Tamba Belt, Southwest Japan. Part 1. *Bull. Kyoto Univ. Educ., Ser. B*, no. 65, p. 15-40.

Inazumi, A. (1980) Chemical composition of Mesozoic shales from southwest Japan. *Jour. Geol. Soc. Korea*, vol. 16, p. 169-179.

石田耕太郎・山下雅之・石賀裕明(1992) 丹波帯の遠洋性堆積物中のP/T境界について. 島根大学地質学研究報告, no. 11, p. 39-57.

石賀裕明(1993) 西南日本の中・古生界層状チャートの研究—とくに層状チャートに記録された海洋無酸素事変. 地球科学, vol. 47, p. 63-73.

Kakuwa, Y. (1987) Petrography and geochemis-

try of argillaceous rocks associated with Triassic to Jurassic bedded chert of the Mino-Tamba Terrane. *Sci. Pap. Coll. Arts & Sci., Univ. Tokyo*, vol. 36, p. 137-162.

Matsumoto, R., Minai, Y., and Iijima, A. (1985) Manganese content, cerium anomaly, and rate of sedimentation as aids in the characterization and classification of deep sea sediments. In Nasu, N. *et al.* (eds.), *Formation of active ocean margins*, p. 913-939.

Musashino, M. (1990) The Panthalassa—a cerium-rich Atlantic-type Ocean: sedimentary environments of the Tamba Group, southwest Japan. *Tectonophysics*, vol. 181, p. 165-177.

Puchelt, H. (1970a) 56-I. Abundance in natural waters. In Wedepohl, K. H. *et al.*, (eds.) *Handbook of Geochemistry*, II/2, 56-I-1-56-I-7.

———(1970b) 56-K. Abundance in common sediments and sedimentary rock types. In Wedepohl, K. H. *et al.*, (eds.) *Handbook of Geochemistry*, II/2, 56-K-1-56-K-8.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985) *The continental crust*, Blackwell Sci. Pub., London, 312p.

Turekian, K. K. (1968) Deep-sea deposition of barium, cobalt and silver. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 32, p. 603-612.

Wakita, K. (1988) Origin of chaotically mixed rock bodies in the Early Jurassic to Early Cretaceous sedimentary complex of the Mino terrain, central Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 39, p. 675-757.

山北 聡(1987) 四国東部秩父帯中のチャート相二疊系-三疊系間の層序関係. 地質雑, vol. 93, p. 145-148.

山下雅之・石田耕太郎・石賀裕明(1992) 丹波帯に見られるトリアス紀古世~中世層状チャートとP/T境界の黒色有機質泥岩. 島根大学地質学研究報告, no. 11, p. 87-96.

(受付: 1993年6月18日; 受理: 1993年10月20日)