静岡市西部瀬戸川帯の酸性凝灰岩および珪質泥岩の地球化学的研究

山 本 鋼 志*

Geochemical study of acidic tuffs and siliceous shales from the Setogawa Terrane in the western part of Shizuoka City

Koshi YAMAMOTO*

Abstract Nineteen acidic tuffs and 15 interbedded siliceous shales of the Setogawa Terrane in the western part of Shizuoka City, central Japan, were analyzed for 15 major and 15 minor components. The tuffs are enriched in SiO_2 and are very hard. The results were compared with those of volcanic materials as well as biogenic bedded cherts for finding geochemical criteria for the examination of origins of siliceous rocks. The following conclusions were obtained by this comparison. 1) Correlation between SiO_2 and the other elements in siliceous shales is identical with that in biogenic bedded cherts and shale partings. This evidence shows that siliceous shales can be regarded as mixtures of terrigenous clays and silica derived mainly from siliceous organic remains. Whereas, the correlation found in acidic tuffs is different from that in siliceous shales but similar to that in volcanic ashes and tuffs from various regions in the world. The characteristic correlation found in each siliceous rock and volcanic material shows that their origins can be distinguished by their chemical compositions. 2) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{—Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ diagrams can be useful for distinguishing origins of siliceous rocks. A ternary diagram of $50 \times \text{K}_2\text{O—Rb—Zr}$ is also useful for the same purpose.

Moreover, in order to examine depositional environments of silica-rich rocks of the Setogawa Terrane, the analytical data of siliceous shales were compared with those of recent argillaceous sediments from various marine environments. This comparison on the basis of MnO and Co values normalized to TiO_2 suggests that the siliceous shales are considered to have been formed in nearshore environments or marginal sea. Perhaps the same holds true for the acidic tuffs closely associated with the siliceous shales.

Whether or not these results can be generally applied to other different siliceous rocks of unknown origins, is not clear at present, but it is emphasized that the geochemical approach exemplified by the present investigation is efficient in examination of the origins of siliceous rocks.

はじめに

我国の“地向斜”堆積物には多量のチャートや珪質泥岩が含まれている。Glossary of Geology (BATES & JACKSON, 1980)によると、チャートとは「堅牢・緻密

なガラス質かつ微晶質もしくは隠微晶質の堆積岩で、主に径 $30 \mu\text{m}$ 以下の石英からなり、不純物として方解石や酸化鉄・珪質生物の遺骸等を含む」と定義されているが、その名前の用法は比較的あいまいで (TARR, 1938), フィールドネームとして緻密かつガラス質の珪質堆積岩に対して広く用いられている。本研究でもフィールドネームとして、チャートという言葉を用いることにする。チャートもしくは珪質泥岩を構成する多量のシリカの起

1983年12月23日受付。1984年4月9日受理。

* 名古屋大学理学部地球科学教室。Department of Earth Sciences, Nagoya University, Nagoya, 464 Japan

源については不明な点も多いが、大別すると、放散虫や珪藻などの珪質殻を持った生物の遺骸が集積したとする考え (WEAVER & WISE, 1974; 齊藤・井本, 1978 など) と、火山噴出物とくに酸性凝灰岩より由来したとする考え (例えば CALVERT, 1971) などがある。個々の珪質堆積岩の試料について、通常肉眼ならびに顕微鏡観察によってこのいずれの起源を持つかを明確に識別できる場合もあるが、その識別の不可能なものも多い。このような場合、化学的手段によりその起源が推定できれば、堆積岩の研究のうえで大きな意義がある。そこで、筆者らのグループはまずその起源が明確なものをとりあげて、その化学的性格を明らかにすることを試みている。

既に我々は、生物起源とみなされるチャート (岐阜県上麻生の三疊紀層状チャート) の地球化学的検討を行った (SUGISAKI *et al.*, 1982; 山本, 1983)。また、AUDLEY-CHARLES (1965) や BARRETT (1981) などによっても同様な研究が行われている。

一方、酸性凝灰岩とチャートとの成因関係に関する研究は、地質学的にも地球化学的にもほとんど見られない。HEIN *et al.* (1981) は、DSDP (Deep Sea Drilling Project) で得られた火山性物質が混入している生物起源の白亜紀のチャートを研究し、これを *tuffaceous chert* と呼んだ。また、山本 (1983) が報告した分析値のうち、チャート様凝灰質シルト岩 (ジュラ期中期) も HEIN *et al.* (1981) による *tuffaceous chert* と同類のものであろう。しかし、チャートの起源、とくにその酸性凝灰岩との成因上の関係については不明確な点が多い。

そこで、野外における岩相が通常のチャートと似ているが、鏡下では明らかに酸性凝灰岩であることがわかるものを研究対象としてここにとりあげた。すなわち、静岡市西部瀬戸川層群に含まれるチャート様酸性凝灰岩と珪質泥岩、計 34 試料について、主要成分 15 種と微量元素 15 種を分析し地球化学的検討を行った。さらに、これらの岩石の鏡下での特徴を参考として、チャート様酸性凝灰岩と生物起源のチャートとの化学的差異を明らかにし、両者を判別する指標の確立を試みた。もしもそのような判別法が確立されれば、その方法を使って、酸性凝灰岩起源でしかも続成・変成過程が進み岩石学的・鉱物学的に判別が不可能なものに対して、その起源を化学的に推定することができるのではないかという期待がもたれる。

さらに、瀬戸川層群の形成過程は、地史学的・構造地質学的に大きな関心がもたれている。これに関して、チ

Fig. 1. Sampling location with index map.

ャートなどの珪質岩は深海起源であるとする見解もある (CRESSMAN, 1962; BARRETT, 1981 など)。そこで、瀬戸川帯の構成物の一つである、酸性凝灰岩と互層を形成する珪質泥岩の化学的資料を用いて、その堆積環境の推定も試みた。

この研究は名古屋大学理学部地球科学教室の杉崎隆一が中心となって研究を進めている地向斜および海底堆積物の化学的対比に関する研究の一環をなすものである。

試料採取地点付近の地質および

試料の鏡下での特徴

試料は、静岡市宇津ノ谷東方で採取した (Fig. 1)。この付近の地層は、従来古第三系瀬戸川層群に属し、その時代は始新世～漸新世と考えられていた (千谷, 1931; 浅野, 1962; MATSUMOTO, 1966; HONJO & MINOURA, 1968; ONO, 1973; IJIMA *et al.*, 1979 など)。しかし、最近各所から中新世の放散虫が見出され、当地域に新第三系が存在することが明らかになった (IJIMA *et al.*, 1981)。本地域の第三系は、主に泥質および砂質タービダイトからなり、塩基性火山岩類・チャート・石灰岩・珪質凝灰岩を挟在する。これらの地層は北東—南西の走向を持ち、一般に北へ急傾斜する。試料の採取は、宇津ノ谷トンネル東方約 600m の国道一号線南の露頭 (U-1) と、その地点から北へ約 700m の露頭 (U-2) の 2 か所で行った。U-1 地点の地層は、IJIMA *et al.* (1981) の岡部層 (Okabe Formation) の下部層にあたり、黒灰色タービダイトおよび珪質泥岩が優勢で、酸性凝灰岩はごく少量しか存在しない。一方、U-2 地点の地層は、

	Vitric Tuff (13)	Crystal Tuff (6)		Vitric Tuff	Crystal Tuff
SiO ₂	74.85 + 4.18	78.00 + 3.82	Cr	6.0+ 4.6	7.5+ 4.3
TiO ₂	0.16 + 0.04	0.17 + 0.05	Co	1.4+ 0.5	1.8+ 1.4
Al ₂ O ₃	12.03 + 1.47	10.06 + 1.92	Ni	9.1+ 1.3	11 + 5.2
FeO	1.08 + 0.48	0.77 + 0.19	Cu	49 + 16	77 + 37
Fe ₂ O ₃	0.50 + 0.38	0.62 + 0.53	Zn	47 + 10	62 + 18
MnO	0.02 + 0.02	0.03 + 0.04	Rb	48 + 29	40 + 37
MgO	0.71 + 0.33	0.51 + 0.37	Sr	280 +300	240 +210
CaO	0.85 + 0.49	1.08 + 0.94	Y	22 + 11	25 + 11
Na ₂ O	4.24 + 0.83	4.17 + 1.80	Zr	140 + 64	180 + 92
K ₂ O	1.40 + 1.25	0.85 + 0.76	Nb	9.8+ 3.9	10 + 3.6
P ₂ O ₅	0.03 + 0.01	0.39 + 0.01	Mo	4.9+ 3.2	3.7+ 3.9
H ₂ O(-)	0.52 + 0.33	0.34 + 0.19	Pb	20 + 4.0	19 + 4.8
H ₂ O(+)	2.21 + 1.35	1.32 + 1.28	Th	15 + 3.7	13 + 5.0
CaCO ₃	0.13 + 0.45	0.28 + 0.69	Ba	510 +210	400 + 43
Res.	0.91 + 0.56	0.98 + 0.65	Ga	12 + 2.7	10 + 2.6

Table 1. Average chemical compositions and their standard deviations of vitric tuffs and crystal tuffs. Major elements are in %, minor ones in ppm. Figure in parentheses indicates the number of samples analyzed.

岡部層の中部層の中部(Utsunoyatoge Tuff)にあたり、灰白色のチャート様酸性凝灰岩と黒色の珪質泥岩の互層からなる。両者の割合はほとんど等しく、それぞれの単層の厚さは 10 cm~2.5 m である。全層厚は 50m 程度に達する。酸性凝灰岩には平行葉理がよく発達しており、まれに級化層理も認められる(IJIMA *et al.*, 1979)。

北方の U-2 からは酸性凝灰岩 19 試料・珪質泥岩 11 試料を採取したが、南の U-1 からは分析に適した酸性凝灰岩を得ることができなかったため、参考試料として珪質泥岩を 4 試料採取した。

これらの試料の顕微鏡観察から、酸性凝灰岩としたものはガラス質凝灰岩(vitric tuff)と結晶凝灰岩(crystal tuff)の 2 種類に分けることができる。ガラス質凝灰岩は Plate I—A, B に示したように、不定形の火山ガラスが非常に多く含まれており、vitroclastic structure もよく観察される。ガラス片は、しばしば長軸が葉理と平行していることがある。火山ガラスの他には、少量の斜長石・石英・黒雲母・粘土鉱物・不透明鉱物・放散虫化石も含まれている。結晶凝灰岩は脱ガラス化した微晶質石英の集合体基質中に、斜長石を多く含むが、石英や黒雲母片もかなり多く含まれる (Plate I—C)。まれにジルコン・燐灰石・放散虫化石も認められる。酸性凝灰岩は、部分的に曹長石・石英・方解石・方沸石などからなる後生の脈によって貫かれている。

珪質泥岩は U-1 と U-2 の 2 カ所の露頭から分析試料を採取したが、両者は鏡下では良く似ており、全体がほとんど細粒の石英・粘土鉱物(イライトとクロライトを主とする)・不透明鉱物からなる。不透明鉱物はしば

しば葉理に沿って濃集し、黒色のバンドを形成することがある。その中には、不透明鉱物で置換された放散虫や珪藻の化石が存在することが多い(Plate I—D)。珪質泥岩には、保存状態のあまり良くない放散虫の化石が普遍的に含まれている。また、二次的な石英・曹長石・方解石などの脈によって貫かれていることがある。

分析法および分析結果

試料の粉碎ならびに試料の調製は山本(1983)に従った。また、主要成分(SiO₂・TiO₂・Al₂O₃・total iron_{as} Fe₂O₃・MnO・MgO・CaO・Na₂O・K₂O・P₂O₅)の分析は、杉崎ら(1977)に従い蛍光 X 線分析装置(日本電子社製 JEOL JSX-100 S 型自動蛍光 X 線装置)を用いて行った。微量成分元素のうち、Cr は山本(1983)、その他の元素(Co・Ni・Cu・Zn・Rb・Sr・Y・Zr・Nb・Mo・Pb・Th・Ba・Ga)は杉崎ら(1981)に準じ同じ装置を用いて分析した。その他の成分(FeO・H₂O₍₊₎・H₂O₍₋₎・CO₂・Ignition Loss)のうち FeO は杉崎(1981a)、他は杉崎・田中(1971)の方法を用いて分析した。

以上の分析方法で得られた結果のうち、酸性凝灰岩を Appendix 1 に、珪質泥岩を Appendix 2 に示した。

考 察

酸性凝灰岩には火山ガラスに非常に富むガラス質凝灰岩(vitric tuff)と斜長石などの斑晶を多く含む結晶凝灰岩(crystal tuff)の 2 種類が存在していることは既に述べた。そこで、まずこれら 2 種類の酸性凝灰岩の化学組

Table 2. Average chemical compositions and their standard deviations of acidic tuffs and siliceous shales of the Setogawa Terrane, volcanic materials and shales.

Major elements are in %, minor ones in ppm.

The number of data is shown in parentheses.

▲ : total iron as Fe_2O_3 .

(Residual materials were calculated by subtracting H_2O and CO_2 from ignition loss.

They may contain sulfur, organic materials and others. SUGISAKI, 1981a).

	Acidic Tuff (19)	Siliceous Shale (15)	Volcanic ¹⁾ Ash (14)	Volcanic Ash ²⁾ and Glass (75)	Shale ³⁾	Shale ⁴⁾
SiO ₂	75.84 ± 4.24	77.55 ± 6.65	61.71 ± 1.69	69.24 ± 6.14	58.19	62.34
TiO ₂	0.17 ± 0.04	0.36 ± 0.12	0.63 ± 0.06	0.39 ± 0.42	0.77	0.69
Al ₂ O ₃	11.58 ± 1.71	9.67 ± 3.10	15.43 ± 0.67	13.50 ± 1.80	15.12	18.08
FeO	0.98 ± 0.43	1.76 ± 0.66				4.39
Fe ₂ O ₃	0.54 ± 0.42	0.92 ± 0.27	5.08 ± 0.30 [▲]	3.04 ± 2.80 [▲]	6.75 [▲]	1.88
MnO	0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.09	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.04	0.11	0.08
MgO	0.65 ± 0.35	1.24 ± 0.36	0.79 ± 0.41	0.84 ± 1.34	2.49	2.08
CaO	0.92 ± 0.65	0.89 ± 1.01	3.33 ± 0.21	1.26 ± 1.49	3.09	0.99
Na ₂ O	4.22 ± 1.17	1.69 ± 1.74	1.71 ± 0.17	3.43 ± 0.74	1.29	2.07
K ₂ O	1.23 ± 1.13	2.21 ± 1.00	2.22 ± 0.20	3.78 ± 1.70	3.20	2.97
P ₂ O ₅	0.04 ± 0.01	0.08 ± 0.07	0.17 ± 0.02	0.06 ± 0.06	0.12	0.13
H ₂ O(-)	0.46 ± 0.30	0.65 ± 0.29	1.30 ± 0.59	1.88 ± 2.16		0.58
H ₂ O(+)	1.93 ± 1.36	1.87 ± 0.59	1.68 ± 0.63	1.42 ± 1.82		2.78
CaCO ₃	0.17 ± 0.52	0.52 ± 1.56				0.43
Res.	0.93 ± 0.57	0.78 ± 0.41				
Cr	6.5± 4.5	13 ± 4.6	9.7± 3.4		90	
Co	1.5± 0.9	5.8± 2.7	8.2± 1.4		19	
Ni	9.6± 3.1	23 ± 7.8	8.2± 0.8		68	
Cu	58 ± 27	100 ± 35	11 ± 1.7		45	
Zn	52 ± 14	85 ± 19	73 ± 51		95	
Rb	45 ± 31	90 ± 48	79 ± 3.3		140	
Sr	270 ± 270	130 ± 69	460 ± 17		300	
Y	23 ± 11	18 ± 11	19 ± 1.2		26	
Zr	155 ± 74	125 ± 66	155 ± 5.9		160	
Nb	10 ± 3.7	8.0± 2.7	8.1± 1.7		11	
Mo	4.5± 3.4	5.9± 2.1	6.8± 1.8		2.6	
Pb	20 ± 4.1	23 ± 27	12 ± 2.5		20	
Th	15 ± 4.2	9.5± 5.0	4.5± 4.3		12	
Ba	470 ± 180	530 ± 170	540 ± 38		580	
Ga	11 ± 2.7	11 ± 2.9	18 ± 2.3		19	

Notes 1) Volcanic ashes discharged by the 1979 eruption of the Ontake Volcano (SUGIURA *et al.*, 1981).

2) Averages of volcanic ashes and glasses and tuffs in various region : Data sources are LIPMAN (1965), NINKOVICH & HEEZEN (1967), IZETT *et al.* (1972), and OBA *et al.* (1980).

3) Average compositions of shales of the world by TUREKIAN and WEDEPOHL (1961).

4) Average values of shales of the Honshu Geosyncline by ONO (1976).

成の対比を行った。

1) ガラス質凝灰岩と結晶凝灰岩の化学組成

Table 1 に、顕微鏡観察により分類したガラス質凝灰岩と結晶凝灰岩の平均値と標準偏差を示した。

主成分元素についてみると、結晶凝灰岩がガラス質凝灰岩より 3% 程度多く SiO_2 を含んでおり、逆に Al_2O_3 や FeO などはガラス質凝灰岩の方がわずかに富んでいる。また、 P_2O_5 の含有量は明らかに結晶凝灰岩の方が多く、ガラス質凝灰岩の 10 倍程度含んでいる。これは、結晶凝灰岩に含まれている燐灰石によるものと考えられる。しかし、 P_2O_5 以外の主成分組成は互いに良く一致している。

一方、微量元素組成については、結晶凝灰岩とガラス質凝灰岩の間には大きな差異は認められない。

以上のことから、結晶凝灰岩とガラス質凝灰岩とでは、鉱物組成と組織は著しく異なっているものの化学的にはほとんど同じ組成をもち、両者が全く異なった起源をもっているとは考え難い。従って、以後の議論では両者を区別せず、酸性凝灰岩として一括して扱うこととする。

2) 分析結果にみられる一般の特徴

酸性凝灰岩・珪質泥岩の分析結果の平均値および標準偏差を Table 2 に示した。珪質泥岩は 2 カ所の露頭から試料採取を行ったが、両者には岩石学的にも化学的にも大きな違いは見出されなかったため一つのグループとして扱った。

また、酸性凝灰岩の分析値と比較するために、他の著者により公表された火山灰や火山ガラスなどの分析結果を用いた。米国ネバダ州で主に採取された流紋岩質熔結凝灰岩など(中新世～鮮新世, 26 試料; LIPMAN, 1965)・地中海東部の Thera Island およびその周辺の海域のコアサンプルから得られた火山灰(5,000 年および 25,000 年前のもの, 5 試料; NINKOVICH & HEEZEN, 1967)・米国テキサス州に分布する Blanco Formation (更新世)に挟在する火山灰(9 試料; IZETT *et al.*, 1972)・大阪層群(鮮新世～更新世)に挟有される火山灰を構成する火山ガラス(24 試料; 吉川, 1978)・桜島の 1955 年以後の火山活動により噴出された火山灰(7 試料; 大庭ら, 1980)の分析値の平均値と標準偏差、および 1979 年の御岳山噴火の際に放出された火山灰(15 試料; 杉浦ら, 1980)の分析値を Table 2 に示した。以下これらを比較資料とよぶ。なお、杉浦ら(1980)による分析は、著者の属する研究室において今回とほとんど同じ方法で分析されたものであり、かつ他の分析資料とは異なる

Table 3. TiO_2 -normalized values of siliceous shales of the Setogawa Terrane and shales of the Honshu Geosyncline (ONO, 1976).

The number of analyzed samples is shown in parentheses.

	Siliceous Shale (15)	Shale
SiO_2	248 ±102	90.35
TiO_2	1.0	1.0
Al_2O_3	27.5 ± 3.48	26.2
FeO	4.99± 0.85	6.36
Fe_2O_3	2.67± 0.66	2.72
MnO	0.11± 0.17	0.12
MgO	3.81± 1.40	3.01
CaO	2.40± 1.83	0.13
Na_2O	4.41± 4.03	3.00
K_2O	6.57± 2.70	4.30
P_2O_5	0.19± 0.13	0.19

り微量元素の分析も行われているため別に示した。

一方、珪質泥岩と比較する分析値として小野(1976)による本邦地向斜泥岩の分析値ならびに TUREKIAN & WEDEPOHL(1961) による世界の頁岩の平均値をも並記した。

(i) 主成分元素 今回分析した酸性凝灰岩の SiO_2 含有量は、御岳山の火山灰や比較資料としての火山灰や火山ガラス等の平均値(それぞれ 61.71%, 69.24%)よりも高く、逆に、 SiO_2 以外の各成分の含有量は、酸性凝灰岩の方が全体的に低い。しかし、 Na_2O 含有量は酸性凝灰岩の方が大きく、しかも、火山灰や火山ガラス等のアルカリ金属の比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ が約 1 であるのに対して、酸性凝灰岩は約 3.5 の $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 比を示す。この相違は、酸性凝灰岩および火山灰等を構成する鉱物、特にアルカリ金属を多く含む長石などの組成の違いによるのかもしれない。あるいは、風化などの変質による両アルカリ金属の易動性の差によるものかもしれない。

一方、珪質泥岩の SiO_2 含有量は平均 77.55% を示し、本邦の地向斜性泥岩の平均値 62%(小野, 1976)より 15% も高い。しかしながら、 SiO_2 以外の成分を TiO_2 含有量で割って規格化した値 (Table 3; 山本, 1983)をみると、両者の間には、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比・ CaO/TiO_2 比を除いて大きな差異は認められず、比較的良く一致している。 CaO/TiO_2 比の不一致の原因は明らかではないが、以上のことは、珪質泥岩および本邦地向斜

Fig. 2. AFM diagram for acidic tuffs (●) and volcanic materials (□; LIPMAN, 1965; NINKOUICH and HEEZEN, 1967; IZETT *et al.*, 1972; YOSHIKAWA, 1978; OBA *et al.*, 1980; SUGIURA *et al.*, 1980).

性泥岩に含まれる泥質物質の組成には大きな差異がなく、前者には SiO_2 が付加していることを示すものと考えられる。

(ii) 微量成分元素 酸性凝灰岩の分析値を御岳山の火山灰の分析値(杉浦ら, 1980)と比較すると, $\text{Cu} \cdot \text{Pb} \cdot \text{Th}$ については前者が, $\text{Co} \cdot \text{Sr}$ については後者が富んでいる。しかし, 他の微量成分元素の組成は互いに良く一致している。両者は, 時代・地域ならびに SiO_2 含有量が大きく異なっているにもかかわらず, 微量元素組成に類似性がみられることは興味ある結果である。

つぎに珪質泥岩の微量元素組成について述べる。本邦地向斜性泥岩の微量元素の分析はほとんど行われていないため, 便宜的に TUREKIAN & WEDEPOHL(1961)による平均頁岩の微量元素組成と比較してみると, 珪質泥岩の微量元素の含有量は全体的に少なく, 特に $\text{Cr} \cdot \text{Co} \cdot \text{Ni}$ に乏しい。このように微量元素の含有量が少ないのは, 上述のように泥質成分に付加された SiO_2 によって微量元素も希釈効果を受けたものと解釈される。

3) 酸性凝灰岩の成因

凝灰岩に関する地球化学的研究は従来あまり行われていない。凝灰岩は, 火山岩の要素と堆積岩の性格をもっているため, その研究方法が確立されていなかったことによるものである。この項では, 今回分析を行った酸性凝灰岩に対し, 従来火山岩の検討に用いられた方法を適用し若干の考察を加えることとする。ここでは, 火山岩の化学組成変動の表示法として広く用いられる AFM 図にデータをプロットしてみた(Fig. 2)。

酸性凝灰岩を表わす点の多くは $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 70~90

% の付近に分布するが, その一部は 70% 以下の領域にも分布している。また, これらの点は $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 90%・total iron as FeO (以下 tot. FeO と略す) 10% と tot. FeO 60%・MgO 40% の点を結ぶ直線に近く分布しており, カルクアルカリ岩系列のマグマの分化傾向と似ている。

一方, 比較資料として用いたいろいろな地域の火山灰や火山ガラス等の組成を表わす点は, 主に $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 70~90% 付近と tot. FeO 50% 付近の2つの領域に分布している。これらの点のうち, tot. FeO が約 50% を占めるものは桜島火山(大庭ら, 1980)および木曾御岳火山(杉浦ら, 1980)において報告された安山岩相当の火山灰である。これらの火山灰は, 著者らが説明しているように, 熱水変質作用や水蒸気を含む火山ガスにより Na_2O が溶脱され, 本来の組成から変化している可能性がある。tot. FeO の割合の低いものでは $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が 70~90% と非常に高い。

以上のように, ここに分析した酸性凝灰岩も他の著者により分析された火山灰や火山ガラス等も, AFM 図上で $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の高い割合を示す。顕微鏡観察により, 曹長石や方沸石を含む脈は存在するものの, 酸性凝灰岩全体が曹長石化作用などのアルカリ金属を濃縮する変質を受けた形跡は認められない。従って AFM 図の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 頂点付近に分布することは, 酸性凝灰岩や火山灰などの特徴の一つと考えられる。

以上用いてきた分析結果には水や硫化物などが含まれており, これらの含有量は, その堆積環境や風化の状態などにより大きな影響を受ける。そこで, これらの成分

を除いた方が、相互の分析値の比較の上で有効と考えられるので、 $H_2O_{(+)} \cdot H_2O_{(-)} \cdot CaCO_3 \cdot Res.$ を除いて他の成分を 100% に再計算して議論を進める(杉崎, 1981 a)。

また、本研究の主な目的の一つとして、珪質岩の成因を推定するための指標の確立がある。そこで、今回得られた分析結果の検討にあたって、従来他の著者により分析されてきた火山灰や火山ガラス等との対比にとどまらず、珪質殻をもつ生物(主に放散虫)を起源とする層状チャートおよびその挟みの頁岩の分析値(山本, 1983)との対比をも試みた。

4) SiO_2 と他の諸元素との関係

火山岩の化学成分の検討にあたって、 SiO_2 含有量をマグマの分化の指標として用いることがある。これは、マグマの分化に伴って SiO_2 が増加することによる。また、 SiO_2 以外の種々の成分も分化に伴って様々な挙動を示す。一方、生物起源の層状チャートおよびその挟みの頁岩は、 SiO_2 と他の成分($Al_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot K_2O \cdot Ga \cdot Zr$ など)との間に非常に良い負の相関を示す(SUGISAKI *et al.*, 1982; 山本, 1983)。従って、 SiO_2 と他の成分との相関を調べることにより、酸性凝灰岩と生物起源のチャートとの間に、成因の違いを背景とした化学的特徴の違いが得られるものと期待される。そこで、若干の成分について SiO_2 含有量との相関を検討してみたが、その相関は生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩に比べて著しく悪い。これは、酸性凝灰岩の組成範囲が狭いことが一つの原因と考えられる。

(i) $SiO_2-Al_2O_3$ 相関図 生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩については SUGISAKI *et al.* (1982) や山本(1983)が報告したように、 SiO_2 と Al_2O_3 との相関は非常に良く、その回帰直線($SiO_2 = -1.89 \times Al_2O_3 + 98.9$)は Al_2O_3 0%・ SiO_2 99% の点を通る (Fig. 3-1)。この関係は、泥質物質にほとんど純粋な SiO_2 、すなわち放散虫の珪質殻が加わっていることを示し、生物起源のチャートは両者の混合物とみなされる。今回分析した珪質泥岩も、生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩とほとんど同じ傾向を示し、その回帰直線は $SiO_2 = -1.90 \times Al_2O_3 + 99.4$ となる。従って、この珪質泥岩もやはり泥質成分とほとんど純粋な SiO_2 との混合物と考えることができる。そして、その SiO_2 の供給源として珪質生物の遺骸が考えられる。しかし、珪質泥岩に含まれる放散虫化石の数はそれ程多くはなく、これ以外の供給源が存在する可能性も残されている。

一方、比較資料として用いた火山灰・火山ガラス等の

分析値についてみると、その SiO_2 と Al_2O_3 の相関は、珪質泥岩や生物起源のチャートとその挟みの頁岩のそれより著しく悪い。これは、試料採取地点の全く異なる 6 つの研究結果を一つのグループとみなしたためであろう。しかし、 SiO_2 の増加に伴い Al_2O_3 が減少する傾向は認められ、その回帰直線は $SiO_2 = -3.48 \times Al_2O_3 + 122.2$ で表わされる。その傾きおよび切片は、生物起源のチャートなどのそれらとは明らかに異なっている。

この図上での今回分析した酸性凝灰岩の分布傾向は、回帰直線 $SiO_2 = -1.45 \times Al_2O_3 + 96.2$ で表わされる。これは、生物起源のチャートとその挟みの頁岩に似た傾向と言える。しかし、酸性凝灰岩の組成を示すプロットは、生物起源のチャート等の分布傾向と、比較資料として用いた火山灰や火山ガラス等の示す傾向の交差する付近に分布しており、どちらに属するかを明確に判断することは困難である。

(ii) SiO_2-TiO_2 相関図および SiO_2 -total iron as Fe_2O_3 相関図 生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩において、 Al_2O_3 をはじめ $TiO_2 \cdot total\ iron\ as\ Fe_2O_3$ (以下 tot. Fe_2O_3 と表わす)・Ga など風化に対して安定な成分は、 SiO_2 に対して非常に良い負の相関を示し、相関係数はいずれも -0.9 以下である。しかし、酸性凝灰岩中のそれらの成分の SiO_2 に対する相関は悪い。例えば、 $TiO_2 \cdot tot. Fe_2O_3 \cdot Ga$ についての相関係数はそれぞれ -0.18・-0.42 および -0.31 である。そこで、これらの成分が SiO_2 に対してどのような挙動を示すかをみるために、 SiO_2-TiO_2 相関図および $SiO_2-tot. Fe_2O_3$ 相関図を描いた (Fig. 3-2, 3)。

SiO_2-TiO_2 相関図についてみると、生物起源の層状チャートおよびその挟みの頁岩の SiO_2 と TiO_2 の関係は、 Al_2O_3 の場合と同様に良い負の相関を示し、放散虫と泥質成分の混合を示す。また、今回対象とした珪質泥岩についても SiO_2 と TiO_2 は良い負の相関関係が成立し、同様な推論が可能である。しかし、同じ TiO_2 の値で比べると、珪質泥岩は生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩よりも SiO_2 が乏しい。これは、珪質泥岩に含まれる泥質成分の組成と、生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩に含まれる泥質成分の組成がわずかながら異なっているためと考えられるが、これについては後に再び触れる。

一方、比較資料としての火山灰および火山ガラス等の SiO_2 と TiO_2 との関係は、珪質泥岩などのそれと明確に区別できる。これら火山灰や火山ガラスなどは SiO_2 の増加に対する TiO_2 の減少が著しく、 SiO_2 約 60 か

Fig. 3. Relationships of SiO_2 against 1) Al_2O_3 , 2) TiO_2 and 3) total iron as Fe_2O_3 in acidic tuffs (●), siliceous shales (○), biogenic bedded cherts and shale partings (△; YAMAMOTO, 1983) and volcanic materials (□; data source are the same as for Fig. 2).

ら 80% の変化に対して TiO_2 0.8 から 0.1% へと変化する。前述のように、 TiO_2 は続成作用や風化などに対して安定であり、堆積後の元素の移動の少ない成分と考えられる。従って、マグマの分化に伴い SiO_2 の増加が起こるのに対して、 TiO_2 は著しく減少することを示している。また、今回研究対象とした酸性凝灰岩の分

布傾向は、火山灰や火山ガラスなどのそれと類似しており、同じ TiO_2 含有量のものを比べると生物起源の層状チャートよりも著しく SiO_2 に乏しい領域に分布する。このことは、酸性凝灰岩は比較資料としての火山灰や火山ガラスなどと、その成因が類似していることを示している。

Fig. 4. Relationships of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ against 1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ and 2) $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ in acidic tuffs (●), siliceous shales (○), biogenic bedded cherts and shale partings (△; YAMAMOTO, 1983) and volcanic materials (□; data source are the same as for Fig. 2).

SiO_2 —tot. Fe_2O_3 相関図 (Fig. 3-3) を用いても, SiO_2 — TiO_2 相関図と同様な議論が可能である.

5) 珪質岩の成因を推定するための指標

以上のように, 生物起源の層状チャートと問題にしている酸性凝灰岩では, SiO_2 — TiO_2 相関図や SiO_2 —tot. Fe_2O_3 相関図において相違がみられる. これらの相関図は, 珪質岩類の起源の識別のための指標とし得る. しかし, 以下に示すように, 2成分の関係に第3の成分を加えることによって, 起源の違いをより明確に示す指標を得ることができる.

(i) $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 相関図および $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 相関図 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 相関図 (Fig. 4-1) によると, 生物起源の層状チャートおよびその挟みの頁岩は, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比が約 23 の値を保ちながら $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比の大きな変化を示す. 生物起源のチャートを構成する物質としては, 放散虫などの珪質殻と泥質成分が考えられる. TiO_2 や Al_2O_3 などの成分は珪質殻にはわずかしき含まれていない (山本, 1983). 従って, チャート中のこれらの成分は主に泥質成分に由来するものであり, 生物起源のチャートの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比は泥質成分の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比を示していると考えることができる. このことは, チャート中に占める珪質殻

もしくは泥質成分の割合に無関係に, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比がほとんど変化しない理由である. 一方, 珪質殻を構成する成分のほとんどは SiO_2 である. 従って, チャート中の珪質殻の割合が増加するにつれて SiO_2 含有量も増加する. 逆に, 珪質殻の増加に伴い泥質成分の割合は減少し, チャートの TiO_2 含有量は減少する. 以上のことから, チャート中の珪質殻の占める割合が変化することに伴って, その $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比も大きな変化を示す. このような理由から, 生物起源の層状チャートの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比は変化が少なく, その $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比が大きな変化を示すものと解釈される.

一方, 比較資料に用いた火山灰および火山ガラス等についてみると, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比が 30 程度から 800 へと増加するにつれて, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比も 10 から 130 へと大きく変化している. SiO_2 — Al_2O_3 相関図で示したように, 火山灰や火山ガラスなどに含まれる Al_2O_3 の SiO_2 含有量に対する変化は, 生物起源の層状チャートの示す変化と大きくは違わない. これに対して, SiO_2 含有量の増加に対する TiO_2 含有量の減少は, 火山灰や火山ガラスなどの方が生物起源の層状チャートよりも著しく大きい. 従って, 火山灰および火山ガラス等は $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比の増加に伴って $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比の大きな増加を

Fig. 5. Ternary plot showing $50 \times K_2O$ —Rb—Zr in acidic tuffs (●), siliceous shales (○), biogenic bedded cherts and shale partings (△; YAMAMOTO, 1983) and volcanic ashes (□; SUGIURA *et al.*, 1980).

示すものである。

以上の議論から、類似の SiO_2 含有量を示す珪質岩のうち、特に SiO_2/TiO_2 比が 200 以上 (SiO_2 含有量約 73% 以上に相当) の試料について、それが生物起源か火山性物質起源かの推定には SiO_2/TiO_2 — Al_2O_3/TiO_2 相関図が有効である。ただし、 SiO_2/TiO_2 比が 200 以下の試料については両者の識別が困難であるが、このような試料の SiO_2 含有量は 73% 未満のものが多く、珪質岩に含まれないものも多い。

今回分析した酸性凝灰岩をこの指標にあてはめると、 SiO_2/TiO_2 比が増加するにつれて Al_2O_3/TiO_2 比も増加し、他の火山灰や火山ガラス等に見られる傾向と一致する。ただし、1 試料は小さな Al_2O_3/TiO_2 比を示し他の酸性凝灰岩とは区別されるが、その原因は顕微鏡観察を通してははっきりしなかった。一方、珪質泥岩は約 25 の Al_2O_3/TiO_2 比を示し、 SiO_2/TiO_2 比に対して変化が小さい。これは、生物起源の層状チャートと同様な傾向であり、両者の成因上の類似性を示している。なお、珪質泥岩の一部の試料は 25 よりも大きな Al_2O_3/TiO_2 比を示すが、これらの試料には隣接する酸性凝灰岩を構成する火山性物質が混入していることが、鏡下で観察された。以上のように、今回分析した試料の化学的特徴は顕微鏡観察の結果と良く一致し、この指標が珪質岩類の成因の推定に有効であることが示された。

また、Fig. 4-2 に示したように、 SiO_2/TiO_2 — Na_2O/TiO_2 相関図も SiO_2/TiO_2 — Al_2O_3/TiO_2 相関図と同様に珪質岩類の成因の推定に有効であろう。ただし、

$SiO_2 \cdot TiO_2 \cdot Al_2O_3$ などは堆積後の元素の移動の少ない成分であり、 SiO_2/TiO_2 — Al_2O_3/TiO_2 相関図は試料の保存状態にかかわらず有効な指標であろう。一方、 Na_2O は風化により容易に溶脱される成分であるため (SUGISAKI *et al.*, 1980)、風化の著しい試料では、火山性物質を起源にもつ珪質岩であっても小さな Na_2O/TiO_2 比を示す可能性がある。従って、 SiO_2/TiO_2 — Na_2O/TiO_2 相関図は、新鮮な試料についてのみ適用できるものである。

(ii) $50 \times K_2O$ —Rb—Zr 図 一般に、主要成分元素に比べて微量成分元素の挙動は、火山岩においても堆積岩についても複雑であり、その研究例は少ない。しかし、山本 (1983) が報告した生物起源の層状チャートの分析値と今回行った珪質泥岩および酸性凝灰岩の分析結果から、 $50 \times K_2O$ (%)—Rb (ppm)—Zr (ppm) 図 (Fig. 5) が珪質岩類の起源を推定するための指標となる可能性があることがわかった。

Fig. 5 からわかるように、生物起源のチャートとその挟みの頁岩の $K_2O : Rb : Zr$ 比がほとんど一定であるのに対して、酸性凝灰岩では三成分のうち Zr の占める割合が大きく変化する。これは、生物起源のチャートに含まれる $K_2O \cdot Rb \cdot Zr$ のほとんどが泥質成分に由来しており、しかも泥質成分中のこれらの成分の相互比がほとんど変化しないために、チャートの $K_2O : Rb : Zr$ 比もほぼ一定に保たれる。一方、前述したように、酸性凝灰岩にはジルコン ($ZrSiO_4$) が少量ながら普遍的に含まれており、このジルコンが $K_2O : Rb : Zr$ 比

Fig. 6. Sampling locations of marine argillaceous sediments used as reference data.

- 1) SUGISAKI (1978)
- 2) SUGISAKI (1980)
- 3) SUGISAKI (in press)
- 4) SUGISAKI (1979)
- 5, 6) SUGISAKI & KINOSHITA (1981)
- 7) SUGISAKI (1981b)
- 8) SUGISAKI & KINOSHITA (1982)

に影響しているものと考えられる。マグマの分化において、Zr は末期に濃縮することからも、この酸性凝灰岩にみられる Zr の挙動は一般的な特徴と考えられる。

また、珪質泥岩の多くは生物起源の層状チャートと良く似た $K_2O : Rb : Zr$ 比をもち、 $SiO_2/TiO_2-Al_2O_3/TiO_2$ 相関図で得た結果と一致する。しかし、4つの試料に関しては、大きな Zr 存在比を示す。これは、Zr について火山性物質の影響が強く及んだためと推定される。

6) 珪質泥岩と現世海洋泥質堆積物との比較ならびに堆積環境の推定

生物起源の層状チャートの堆積環境については古くから議論が重ねられており、CRESSMAN (1962) などにより深海が、Iijima *et al.* (1978) などにより浅海の環境が提案されてきた。また SUGISAKI *et al.* (1982) および山本 (1983) は、 MnO/TiO_2 比や Co/TiO_2 比を用いた現世海洋泥質堆積との比較がチャートの堆積環境の推定に有効であり、美濃帯の層状チャートは大陸棚や縁海などの海域で堆積したものと推定した。さらに、SHIMIZU & MASUDA (1977) は、チャートと海洋堆積物の化学的対比、とくに希土類元素中の Ce-anomaly の有無により、美濃帯のチャートを近海で生成したものと推定した。

本研究で取り扱った試料のうち、珪質泥岩は生物起源のチャートとほとんど同じ成因をもつことが、前述の議論より示された。そこで、珪質泥岩について現世海洋泥質堆積物との比較を行い、その堆積環境の推定を行って

みる。

比較に用いた現世海洋泥質堆積物は、Fig. 6 に示したように、日本周辺の近海海域 (1. 四国沖から南海トラフに亘る海域。SUGISAKI, 1978 : 2. 東北日本沖。SUGISAKI, 1980 : 3. 西津軽沖。SUGISAKI, in press) をはじめ、日本海 (大和堆を中心とする海域。SUGISAKI, 1979) や小笠原海溝周辺 (5. 小笠原海溝部 : 6. 小笠原海溝東部の深海。SUGISAKI & KINOSHITA, 1981) および中部太平洋 (7. SUGISAKI, 1981b : 8. SUGISAKI & KINOSHITA, 1982) の表層堆積物である。なお、比較に用いる資料の中には同一グループ内で異常な値を示すものが含まれるが、これらの資料を山本 (1983) が用いた統計的処理法により除き、平均値に対する異常値の影響を補正した。また、今回分析した珪質泥岩についても同じ処理を行った。

(i) Al_2O_3/TiO_2 比および Ga/TiO_2 比を用いた比較 珪質泥岩と現世海洋泥質堆積物との化学的対比にあたって、まずこれらの試料に含まれる泥質成分の組成を比較することを目的とし、 Al_2O_3/TiO_2 比・ Ga/TiO_2 比を Fig. 7 に示した。この図からわかるように、現世海洋泥質堆積物の Al_2O_3/TiO_2 比の平均値は約 20~25 の値を示し変動が少ない。さらに、これらの平均値は花崗岩平均値と玄武岩平均値 (TAYLOR, 1964) の中間領域に分布している。このことは、海洋泥質堆積物は地殻を構成する代表的な岩石である花崗岩と玄武岩に由来しており、その骨格をなす部分は陸源性のものであることを

Fig. 7. Comparison of Al_2O_3/TiO_2 and Ga/TiO_2 ratios of siliceous shales, biogenic bedded cherts and shale partings (YAMAMOTO, 1983) and marine argillaceous sediments: Data sources are the same as for Fig. 6. Part of data for minor elements have been reported by KINOSHITA (1981), and the others are unpublished. ● and * represent the average values of granites and basalts (TAYLOR, 1964), respectively.

示唆している (SUGISAKI, 1978, 1980; WAKEEL & RILEY, 1961 など)。

生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩も海洋泥質堆積物とほとんど同じ Al_2O_3/TiO_2 比をもち、それらに含まれる泥質部分は海洋泥質堆積物のそれと同源であろうと推論できる (SUGISAKI *et al.*, 1982; 山本, 1983)。一方、今回とりあげた珪質泥岩の Al_2O_3/TiO_2 比は約27の値を示し、明らかに海洋泥質堆積物や生物起源の層状チャートの Al_2O_3/TiO_2 比よりも高い。これは、 Al_2O_3/TiO_2 比 73 という高い平均値をもつ酸性凝灰岩が珪質泥岩に影響を及ぼしているためであろう。しかしながら、珪質泥岩と海洋泥質堆積物の Al_2O_3/TiO_2 比の違いはそれ程大きいものではなく、珪質泥岩に対する火山性物質の寄与は小さいものと見積もられる。

また、Ga は微量元素ではあるが Al と電荷が同じでイオン半径も似ているため、地球化学的に Al と同じ行動をとることが期待され、 Ga/TiO_2 比もまた Al_2O_3/TiO_2 比と同じような指標として使用できよう。海洋泥質堆積物の Ga/TiO_2 比は、一海域を除いて Al_2O_3/TiO_2

TiO_2 比と同様に、その値の変動が小さく、その組成に大きな変化は認められない。これに対し、今回分析した珪質泥岩や生物起源の層状チャートやその挟みの頁岩の Ga/TiO_2 比は、海洋泥質堆積物のそれよりわずかに大きい。珪質泥岩の Ga/TiO_2 比が大きいのは、 Al_2O_3/TiO_2 比と同様に、酸性凝灰岩 (Ga/TiO_2 比は 67) の影響によるものと解釈できる。生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩のこの比が大きい原因は明らかでない。

以上のことから、珪質泥岩には互層を形成する酸性凝灰岩の影響がわずかにみられるが、その泥質物質の組成は現世海洋泥質堆積物の組成とそれ程違わない。

(ii) MnO/TiO_2 比・ Co/TiO_2 比を指標とした堆積環境の推定 珪質泥岩・生物起源の層状チャートおよびその挟みの頁岩と海洋泥質堆積物の MnO/TiO_2 比・ Co/TiO_2 比を Fig. 8 に示した。 MnO/TiO_2 比についてみると、海洋泥質堆積物のその比は、陸からの距離が増すにつれて著しく大きな値へと変化している。これは、陸から離れるにつれて陸源性の碎屑物の堆積速度が減少するうえ、陸源性の有機物の量が減って酸化環境と

Fig. 8. Comparison of MnO/TiO_2 and Co/TiO_2 ratios of siliceous shales, biogenic bedded cherts and shale partings (YAMAMOTO, 1983) and marine argillaceous sediments: Data sources are the same as for Fig. 6. Part of data for minor elements have been reported by KINOSHITA (1981), and the others are unpublished. ○ and * represent the average values of granites and basalts (TAYLOR, 1964), respectively.

なり、Mn が不溶性の氧化物として沈積しやすくなるためと考えられる(浜口ら, 1953; KRISHNASWAMI, 1976 など)。そして、生物起源の層状チャートおよびその挟みの頁岩は、比較的小さな MnO/TiO_2 比を示し、日本近海から日本海(大和堆を中心とする海域)の堆積物の比と同程度の値を示す。従って、これらのチャートは、大陸棚もしくは縁海で堆積したものと推定された (SUGISAKI *et al.*, 1982; 山本, 1983)。

一方、今回分析した珪質泥岩の MnO/TiO_2 比は 0.11 で、他のどのデータよりも小さい。この珪質泥岩には、前述のように、火山性物質の寄与が考えられるが、酸性凝灰岩の MnO/TiO_2 比は 0.17 を示し珪質泥岩のそれと大きくは変わらない。従って、珪質泥岩の MnO/TiO_2 比は、火山性物質の多少の寄与にかかわらず泥質成分の MnO/TiO_2 比に近い値を示していると考えても良い。そして、その値は日本近海(四国沖から南海トラフに亘る海域や東北日本沖)の泥質堆積物の MnO/TiO_2 比とほとんど等しく、珪質泥岩が大陸棚もしくはせいぜい縁海海域といった近海で堆積したことを

示す。この結果は、美濃帯の生物起源の層状チャートについて得られた結果と良く一致している。

また、Co も Mn と同様堆積環境の酸化還元条件に影響され行動する。現世海洋泥質堆積物の Co/TiO_2 比は、 MnO/TiO_2 比ほど顕著ではないが、陸から離れるに従って大きくなっている。これに対して珪質泥岩の Co/TiO_2 比は小さく、日本近海の泥質堆積物のそれとよく一致し、従ってその堆積環境として大陸棚・大陸斜面などの陸に近い海域を指示している。

酸性凝灰岩は、珪質泥岩と互層を形成し、また漸移するので、両者の堆積環境が異なっているとは考えられない。つまり、ここに検討した酸性凝灰岩も珪質泥岩も共に、太平洋の中央といった深海部ではなく、比較的大陸に近い場所で堆積したと結論することができる。

要約および結論

以上の研究により明らかになったことを以下にまとめる。

①今回分析した酸性凝灰岩は、組織および構成鉱物が

ら、ガラス質凝灰岩と結晶凝灰岩に分類しうるが、両者の化学組成は互いに良く一致し、同じような成因をもつことを示している。

②AFM 図上では、今回の酸性凝灰岩はカルクアルカリ岩系列のマグマの分化傾向をもつ。

③今回分析した珪質泥岩は、先きに研究した内帯三疊系の生物起源の層状チャートとその挟みの頁岩と同様、 SiO_2 含有量と TiO_2 および total iron as Fe_2O_3 の間に非常に良い負の相関を示す。そして、その回帰直線は SiO_2 ・99%・他成分 0% の点を通る。このことは、これらの珪質泥岩は、泥質成分とほとんど純粋な SiO_2 との混合により生じたことを示す。一方、今回分析した酸性凝灰岩および比較のために用いた他地域の火山灰・火山ガラスなどの上記の相関は悪く、しかも、その回帰直線は珪質泥岩などのそれと著しく異なる傾き・切片をもつ。この違いは、これら2つのグループの成因の違いを示している。

④珪質岩の成因の推定、特に珪質生物を起源にもつか、火山性物質に由来するかの判定には $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 相関図および $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 相関図が有効である。とくに、前者は試料の保存状態に左右され難い指標となりうる。また、 $50 \times \text{K}_2\text{O}$ — Rb — Zr 図も珪質岩の成因を推定するための指標となる可能性がある。

⑤ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比および Ga/TiO_2 比から、珪質泥岩にはそれと互層を形成する酸性凝灰岩からの成分の混入が推定され、鏡下で確認された。

⑥ MnO/TiO_2 比および Co/TiO_2 比を指標とした堆積環境の推定により、今回分析した珪質泥岩は大陸棚ないし、大陸斜面で堆積したという推論が得られる。従って、それと互層を形成する酸性凝灰岩についても同様な環境が考えられる。

本研究を通じて以上のような結果が得られた。しかしながら、これらの結果はチャートの一部が酸性凝灰岩に由来することを示すのではなく、その明確な証拠も今のところ報告されていない。また、本研究は風化・続成作用等による元素の移動の少ない成分 (SiO_2 ・ TiO_2 ・ Al_2O_3 など)を用いて珪質岩の成因を推定するための指標の確立を試みたが、これらの結果が有効であるか否かは、今後の研究に依っている。また、本研究は珪質生物を起源とする珪質岩と火山噴出物に由来する珪質岩との化学的識別を目的としたが、他にも珪質岩の成因としては、湖沼あるいは海洋におけるシリカの無機的沈殿 (EUGSTER., 1969 など)や熱水作用によるシリカの供給

(例えば岩生, 1976)なども考えられている。しかし、これらの珪質岩の化学的特徴はほとんど報告されていない。これらの珪質岩をも含めた地球化学的検討および成因を推定するための指標の確立・生成環境の推定といった課題は、本邦に多く産出する起源の不明確な珪質岩の性状を知るうえで非常に重要であり、“地向斜”の歴史を知るうえで有効な情報となる可能性を秘めている。従って、従来広く用いられてきた岩石学的・堆積学的方法に加えて、本研究で用いた地球化学的方法を考慮した広範な分野からの珪質岩の研究が期待されるものである。

謝 辞

本研究をすすめるにあたり、名古屋大学理学部地球科学教室の方々に終始多くの助言を頂いた。とくに、足立守博士には、試料採取をはじめ多くの助言・援助を頂いた。与語節生氏には、全ての試料の薄片を作成して頂いた。また、磯部由美子氏には、研究作業の過程で多くの援助を頂いた。さらに、富田俊弘氏には、粘土鉱物の同定にあたって協力して頂いた。ここに記し、深く感謝の意を表わします。

文 献

- 浅野 清, 1962: 有孔虫化石からみた日本の古第三系。東北大学理学部地質学古生物学教室研究邦文報告, 57, 1-32.
- AUDLEY-CHARLES, M. G., 1965: Some aspects of the chemistry of Cretaceous siliceous sedimentary rocks from eastern Timor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1175-1192.
- BARRETT, T. J., 1981: Chemistry and mineralogy of Jurassic bedded chert overlying ophiolites in the north Apennines, Italy. *Chem. Geol.*, 34, 289-317.
- BATES, R. L. and JACKSON, J. A. eds. 1980: *Glossary of Geology* (2nd ed.). American Geol. Institute, 749 p.
- CALVERT, S. E., 1971: Composition and origin of north Atlantic deep sea cherts. *Contr. Mineral. Petrol.*, 33, 273-288.
- 千谷好之助, 1931: 7万5千分の1地質図幅および同説明書。48 p., 地質調査所。
- CRESSMAN, E. R., 1962: Nondetrital siliceous sediments. in *Date of Geochemistry* (6th ed.), U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 440-T, 23 p.
- EUGSTER, H. P., 1969: Inorganic bedded cherts from the Magadi Area, Kenya. *Contr. Mineral. Petrol.*, 22, 1-31.
- 浜口 博・太田直一・板谷実平・島田正子, 1953: 深海底土の化学的研究(その 14~15). 日本化学雑誌, 74, 761-770.
- HEIN, J. R., VALLIER, T. L. and ALLAN, M. A.,

- 1981: Chert petrology and geochemistry, mid-Pacific Mountains and Hess Rise, Deep Sea Drilling Project Leg 62. *Init. Rep. DSDP*, **62**, 925-939.
- HONJO, S. and MINOURA, N., 1968: *Discoaster barbadensis* TAN SIN HOK and the geologic age of the Setogawa Group. *Proc. Japan Acad.*, **44**, 165-169.
- IJIMA, A., KAKUWA, Y., YAMAZAKI, K. and YANAGIMOTO, Y., 1978: Shallow-sea, organic origin of the Triassic bedded chert in central Japan. *Jour. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. II*, **19**, 369-400.
- , INAGAKI, H. and KAKUWA, Y., 1979: Nature and origin of the Paleogene cherts in the Setogawa Terrain, Shizuoka, central Japan. *ibid.*, **20**, 1-30.
- , MATSUMOTO, R. and WATANABE, Y., 1981: Geology and siliceous deposits in Tertiary Setogawa Terrain of Shizuoka, central Japan. in *the Second International Conference on Siliceous Deposits in the Pacific Region*, 108-155.
- IZETT, G. A., WILCOX, R. E. and BORCHARDT, G. A., 1972: Correlation of a volcanic ash bed in Pleistocene deposits near Mount Blanco, Texas, with the Guaje pumice bed of the Jemez Mountains, New Mexico. *Quart. Res.*, **2**, 554-578.
- 岩生周一, 1976: 赤白珪石鉱床の生成に要した年数の推定. 鉱山地質, **26**, 1-11.
- 木下 貴, 1981: 日本海海底泥質堆積物の微量元素を中心とした地球化学的特徴, 地質雑, **87**, 369-381.
- KRISHNASWAMI, S., 1976: Authigenic transition elements in Pacific pelagic clays. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 425-434.
- LIPMAN, P. W., 1965: Chemical composition of glassy and crystalline volcanic rocks. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1201-D, 24 p.
- MATSUMOTO, E., 1966: Geology of the Palaeogene and lower Neogene formations in the lower course of River Ooigawa, Shizuoka Prefecture, central Japan. Part I. Stratigraphical succession and the geological structure. *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, Ser. B*, **33**, 115-133.
- NINKOVICH, D. and HEEZEN, B. C., 1967: Physical and chemical properties of volcanic glass shards from Pozzuolana Ash, Thera Island, and from upper and lower ash layers in eastern Mediterranean deep sea sediments. *Nature*, **213**, 582-584.
- 大庭 昇・富田克利・山本温彦・大迫暢光・井ノ上幸造, 1980: 桜島火山灰の鉱物組成, 化学組成および形成機構. 岩鉱, **75**, 329-336.
- 小野千恵子, 1976: 岩石の平均化学組成とその図示 4. 本州(秩父)地向斜の泥岩. 地調月報, **27**, 519-533.
- ONO, S., 1973: Slaty cleavages in the Paleogene Setogawa Group in central Japan. *Jour. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. II*, **18**, 431-454.
- 斉藤靖二・井本伸広, 1978: 珪質生物遺骸のチャート化作用. 地質学論集, No. 15, 91-102.
- SHIMIZU, H. and MASUDA, A., 1977: Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation. *Nature*, **266**, 346-348.
- 杉崎隆一, 1981a: 泥質堆積物の全組成の分析法ならびに表示法—とくに海底堆積物の場合—. 地質雑, **87**, 77-85.
- ・田中 剛, 1971: 同時処理による岩石の大量分析法と標準岩石の分析—とくに含炭酸塩鉱物岩石の場合—. 同上, **77**, 453-463.
- ・下村孝行・安東和人, 1977: 蛍光X線による珪酸塩岩石の主成分元素の自動分析. 同上, **83**, 725-733.
- ・木下 貴・下村孝行・安東和人, 1981: 蛍光X線による岩石中の微量元素の自動分析. 同上, **87**, 675-688.
- SUGISAKI, R., 1978: Chemical composition of argillaceous sediments on the Pacific margin of southwest Japan. *Geol. Surv. Japan, Cruise Rep.*, **9**, 65-73.
- , 1979: Chemical composition of argillaceous sediments around the Yamato Bank in the Japan Sea. *ibid.*, **13**, 75-88.
- , 1980: Major element chemistry of the Japan Trench sediments, Legs 56 and 57, Deep Sea Drilling Project. *Init. Rep. DSDP*, **56/57**, 1233-1249.
- , 1981b: Major element chemistry of bottom sediments from the GH 79-1 area, the northern central Pacific Basin. *Geol. Surv. Japan, Cruise Rep.*, **15**, 236-244.
- , in press: Chemical composition of argillaceous sediments around the Nishitsugaru Basin in the Japan Sea. *ibid.*
- and KINOSHITA, T., 1981: Chemical composition of marine argillaceous sediments around the Izu-Ogasawara Islands. *ibid.*, **14**, 146-158.
- and ———, 1982: Major element chemistry of the sediments on the central Pacific transect, Wake to Tahiti, GH 80-1 cruise. *ibid.*, **18**, 293-312.
- , ANNO, H., ADACHI, M. and UI, H., 1980: Geochemical features of gases and rocks along active faults. *Geochem. Jour.*, **14**, 101-112.
- , YAMAMOTO, K. and ADACHI, M., 1982: Triassic bedded cherts in central Japan are not pelagic. *Nature*, **298**, 644-647.
- 杉浦 孜・杉崎隆一・水谷義彦・日下部実, 1980: 1979年御岳山噴火放出物および火山ガスの地球化学的研究. 火山, **25**, 231-244.
- TARR, W. A., 1938: Terminology of the chemical siliceous sediments. *Report of the Committee of Sedimentation for 1937-1938*, National Research Council, 8-30.
- TAYLOR, S. R., 1964: Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geo-*

- chim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- TUREKIAN, K. K. and WEDEPOHL, K. H., 1961 : Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. America Bull.*, **72**, 175-192.
- WAKEEL, S. E. EL and RILEY, J. P., 1961 : Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 110-146.
- WEAVER, F. M. and WISE, S. W., Jr., 1974 : Opaline sediments of the southeastern coastal plain and Horizon A : Biogenic origin. *Science*, **184**, 899-901.
- 山本鋼志, 1983 : 岐阜県上麻生付近の三疊系層状チャートの地球化学的研究. 地質雑, **89**, 143-162.
- 吉川周作, 1978 : 大阪層群火山灰層中の火山ガラスの化学組成について. 同上, **84**, 131-140.

静岡県西部瀬戸川帯の酸性凝灰岩および珪質泥岩の地球化学的研究

山 本 鋼 志

(要 旨)

珪質岩の成因を推定するための指標の確立を目的とし、静岡県西部瀬戸川帯の酸性凝灰岩 19 試料を分析し、生物起源のチャートとの化学的対比を行った。その結果、 SiO_2 - TiO_2 相関図および SiO_2 -total iron as Fe_2O_3 相関図において、火山性物質と生物起源のチャートは異なった分布傾向を示す。そして、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 相関図および $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 相関図が珪質岩の成因の推定に有効であることが明らかになった。

また、瀬戸川帯の珪質および凝灰質堆積岩の堆積環境の推定するために、酸性凝灰岩と互層する珪質泥岩 15 試料について現世海洋堆積物との化学的対比を試みた。その結果、両者に含まれる粘質成分の化学組成には大きな差異がみられず、 MnO/TiO_2 比および Co/TiO_2 比を指標とした堆積環境の推定により、大陸棚ないし大陸斜面で堆積したという推論が導かれた。

Appendix 1

Sample No.	1	2	3	4	5*	6*	7*	8	9	10
SiO ₂	69.24	79.02	79.11	72.81	77.53	77.38	84.18	74.48	78.29	83.88
TiO ₂	0.23	0.10	0.15	0.15	0.18	0.13	0.27	0.15	0.13	0.13
Al ₂ O ₃	14.39	12.01	10.63	11.16	11.99	11.39	7.19	11.95	11.89	8.99
FeO	1.16	0.41	0.85	1.92	0.82	0.86	0.80	1.18	1.04	0.43
Fe ₂ O ₃	0.74	0.07	0.36	0.43	0.37	0.34	1.68	0.41	0.30	0.24
MnO	<0.005	0.009	0.007	0.064	0.009	0.018	0.023	0.029	0.015	<0.005
MgO	0.81	0.27	0.60	1.08	0.35	0.41	1.22	0.57	0.42	0.12
CaO	0.63	1.20	1.12	2.05	0.56	0.64	0.71	0.55	1.05	0.43
Na ₂ O	4.07	5.04	5.03	3.98	5.53	4.38	0.60	4.19	5.35	4.16
K ₂ O	2.30	0.10	0.11	0.81	0.43	0.81	2.24	1.00	0.65	0.04
P ₂ O ₅	0.062	0.018	0.024	0.020	0.040	0.036	0.039	0.044	0.035	0.029
H ₂ O()	0.75	0.17	0.16	0.32	0.23	0.50	0.20	0.46	0.15	0.11
H ₂ O(+)	3.25	0.38	0.76	2.52	0.54	3.00	0.59	2.85	0.75	0.44
CaCO ₃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Residual	1.40	0.99	1.02	1.93	0.44	0.82	0.46	1.19	0.45	0.24
Cr	3	16	8	3	8	5	15	3	16	5
Co	2	1	1	2	1	1	5	1	1	1
Ni	11	8	8	8	9	9	21	9	7	8
Cu	51	1	55	51	70	78	140	58	59	41
Zn	44	32	60	58	67	64	91	61	53	42
Rb	79	13	15	38	20	37	110	36	11	30
Sr	130	770	950	480	280	54	76	62	130	220
Y	14	17	22	24	26	33	11	38	22	31
Zr	120	110	110	160	260	220	77	230	190	210
Nb	6	10	11	10	12	13	5	15	10	12
Mo	4	7	5	4	0	1	9	1	2	1
Pb	18	19	29	28	24	22	17	18	18	16
Th	16	11	10	12	7	21	11	17	18	14
Ba	820	230	390	440	440	360	460	440	150	480
Ga	13	9	10	12	10	10	10	12	9	14

Sample No.	11*	12*	13	14	15*	16	17	18	19
SiO ₂	80.31	70.20	73.49	75.63	72.31	75.12	73.46	73.05	71.54
TiO ₂	0.16	0.19	0.14	0.17	0.20	0.15	0.15	0.19	0.18
Al ₂ O ₃	10.30	13.71	12.61	12.86	12.23	10.15	10.87	11.76	13.89
FeO	0.54	1.91	1.05	0.95	1.53	0.56	0.82	0.77	1.01
Fe ₂ O ₃	0.64	0.49	0.35	0.30	0.51	0.34	0.38	1.61	0.71
MnO	<0.005	0.061	0.028	0.015	0.028	0.12	0.050	0.018	0.008
MgO	0.21	0.76	0.55	1.04	0.99	0.32	0.44	1.16	0.94
CaO	0.73	1.01	0.84	0.66	0.38	3.93	2.19	0.39	0.33
Na ₂ O	5.28	4.01	4.49	2.43	3.72	4.72	4.81	3.23	5.10
K ₂ O	0.32	1.83	1.09	1.90	1.74	0.20	4.71	1.83	1.20
P ₂ O ₅	0.037	0.027	0.045	0.033	0.032	0.036	0.028	0.036	0.036
H ₂ O()	0.19	0.81	0.66	1.01	0.94	0.27	0.34	0.78	0.76
H ₂ O(+)	0.41	3.44	2.94	3.16	3.28	0.46	0.71	3.44	3.71
CaCO ₃	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.68	1.63	<0.1	<0.1
Residual	0.47	1.44	1.47	0.09	0.93	2.02	0.91	0.69	0.02
Cr	8	3	3	5	3	5	5	4	4
Co	2	0	1	2	2	2	2	2	2
Ni	9	10	9	11	10	8	8	11	10
Cu	74	42	32	68	51	63	46	63	46
Zn	59	60	50	46	40	39	36	42	38
Rb	16	64	52	91	76	6	27	80	61
Sr	350	85	72	83	87	580	540	81	66
Y	29	46	38	12	15	12	12	14	15
Zr	220	280	250	82	100	53	64	92	120
Nb	9	19	15	7	7	7	5	8	9
Mo	6	0	0	7	8	7	10	6	9
Pb	12	20	23	19	18	16	18	17	22
Th	10	25	13	14	15	16	14	15	18
Ba	380	830	370	700	580	380	670	510	330
Ga	11	18	15	10	12	7	8	11	12

Appendix 2

Sample No.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
SiO ₂	79.51	62.93	76.06	78.76	77.75	84.25	84.40	77.57	81.02	87.53
TiO ₂	0.32	0.51	0.39	0.36	0.34	0.22	0.22	0.33	0.30	0.19
Al ₂ O ₃	8.28	12.90	10.07	9.02	8.56	7.18	5.98	9.12	8.18	5.16
FeO	1.63	1.54	2.00	1.75	1.57	1.00	1.14	1.80	1.74	0.83
Fe ₂ O ₃	0.79	1.33	1.09	1.03	1.27	0.67	0.76	0.85	1.02	0.45
MnO	0.015	0.36	0.026	0.021	0.019	0.013	0.012	0.021	0.012	0.022
MgO	1.49	0.89	1.81	1.59	1.60	1.08	1.21	1.60	0.95	0.98
CaO	0.72	7.85	0.73	0.67	0.61	0.47	0.50	0.80	0.54	0.54
Na ₂ O	0.65	2.29	0.54	0.64	0.50	0.88	0.54	0.56	1.38	0.55
K ₂ O	2.40	3.29	3.36	2.69	2.67	1.55	1.63	3.22	2.52	1.60
P ₂ O ₅	0.038	0.29	0.043	0.047	0.045	0.033	0.029	0.040	0.044	0.026
H ₂ O()	0.83	1.01	1.00	0.82	1.01	0.46	0.60	1.01	0.49	0.58
H ₂ O()	2.02	1.76	2.54	2.20	2.45	1.93	1.81	2.18	1.99	1.55
CaCO ₃	<0.1	6.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Residual	0.66	0.02	0.86	0.96	1.13	1.21	0.87	0.78	0.69	0.44
Cr	15	9	20	18	16	15	13	17	6	10
Co	4	3	7	6	6	4	6	4	2	4
Ni	21	16	27	31	28	20	23	20	14	15
Cu	100	86	110	160	140	75	120	130	45	78
Zn	90	83	110	120	110	68	84	90	57	61
Rb	120	100	150	120	130	82	85	140	7	82
Sr	92	250	90	97	93	110	79	89	270	69
Y	9	37	11	11	14	10	7	19	38	5
Zr	73	110	100	92	92	66	59	110	260	50
Nb	6	7	10	6	7	6	5	8	12	5
Mo	7	5	7	6	8	7	8	7	5	8
Pb	14	13	16	18	16	10	21	18	16	9
Th	13	8	14	5	6	6	9	0	18	4
Ba	450	910	590	520	520	430	340	550	400	400
Ga	11	11	15	13	14	10	10	14	10	7

Explanation of Appendixes

Appendix 1 Analyses of acidic tuffs.

* indicates crystal tuff, and others are vitric tuffs.

Appendix 2 Analyses of siliceous shales.

Major elements are in %, minor ones in ppm.

Residual materials were calculated by subtracting H₂O and CO₂ from ignition loss. They may contain sulfur, organic materials and others. (SUGISAKI, 1981a)

Sample No.	30	31	32	33	34
SiO ₂	83.86	73.85	76.69	71.86	67.14
TiO ₂	0.25	0.44	0.35	0.51	0.60
Al ₂ O ₃	6.20	13.58	12.96	12.63	15.20
FeO	1.58	2.66	1.35	2.51	3.37
Fe ₂ O ₃	0.83	0.81	0.48	1.18	1.18
MnO	0.020	0.057	0.027	0.043	0.035
MgO	1.20	1.07	0.53	0.98	1.63
CaO	0.47	0.83	1.29	1.04	0.64
Na ₂ O	0.40	5.85	4.93	3.15	2.50
K ₂ O	2.06	0.27	0.33	2.12	3.43
P ₂ O ₅	0.038	0.18	0.068	0.11	0.11
H ₂ O()	0.48	0.22	0.14	0.48	0.68
H ₂ O()	1.22	1.14	0.67	1.65	2.98
CaCO ₃	<0.1	0.96	0.84	<0.1	<0.1
Residual	1.49	0.02	0.44	0.77	0.82
Cr	11	6	6	11	18
Co	6	8	5	13	8
Ni	30	21	14	42	25
Cu	82	63	57	99	150
Zn	89	78	58	83	110
Rb	110	8	9	77	140
Sr	72	220	200	150	100
Y	9	33	22	23	21
Zr	69	220	180	190	200
Nb	5	12	9	11	11
Mo	9	2	2	4	4
Pb	13	28	14	26	120
Th	7	13	14	10	16
Ba	470	400	430	850	720
Ga	8	10	6	11	17

Explanation of Plate I

- A Vitric tuff
- B Vitric tuff containing radiolarians
- C Crystal tuff
- D Black lamina in siliceous shale ; note a well-preserved radiolarian remain
(scale bar=0.3 mm)