礫岩の選択風化とつぼ石

朽 名 重 治*・坂 本 吉 宏**・松 倉 公 憲**・下 田 右**

Selective Chemical-Weathering in Conglomerate and Tsubo-ishi

Shigeharu KUCHINA*, Yoshihiro SAKAMOTO*, Yukinori MATSUKURA*
and Susumu SHIMODA**

Abstract

Tsubo-ishi, a weathered pebble having an iron-rich spherical crust on the surface and clay materials in the core, was collected in a conglomerate found in the Shimmiei Pass area, Gifu Prefecture. The conglomerate is composed of pebble sized and small fragments of chert and embedded in a matrix of clay materials. Occasional pebbles of mudstone, sandy tuff and granite are also found but they are usually weathered and changed to clay. On the other hand, the crust of Tsubo-ishi is composed of goethite and chert granules, whereas the core is dominantly mixture of kaolin minerals with minor mica clay minerals and quartz.

This report shows some mineralogical data on Tsubo-ishi and describes its mechanism of formation.

1. は じ め に

愛知県瀬戸市から岐阜県多治見市、土岐市にかけての更新統、鮮新統の砂礫層には、「つぼ石」、「なる石」、「すず石」、「いも石」、「だんご石」などと呼ばれる特異な形態を示す石が産する。これらの一般的な特徴としては、石の外部を鉄質物質の殻で固結し、内部には粘土物質が認められる。粘土物質が溶脱され、内部が中空になっているものもある。これらは、既に唐代から、大一禹余糧 (Tai-ichi U-yo-ryo) と呼ばれ、医薬品として用いられており、正倉院の薬物にも含まれている¹⁾。

この石の鉱物、岩石学的研究例は非常に少なく、上記のように呼ばれる石の分類は行われていない。本研

究では、形態的に見て、球状の鉄質外殻中に「礫」が認められるものを「つぼ石」として検討した。「鬼板」は板状形態を示し、つぼ石とは異なる。「なる石」、「すず石」などは球状の鉄質外殻を持つが、その外殻中にも、外殻の外側にも礫の認められないものについて用いているようである。

今回は、主に筆者らが得た 10 個のつぼ石の試料と、多治見、土岐市付近の地質を基に、つぼ石の鉱物学的性質とその成因を考察する。

2. 試料と試料採取地付近の地質

多治見、土岐市付近には、鮮新世から更新世にかけての小さな堆積盆が、幾つか知られている¹⁾。この報告の現地調査は、大洞地域 (大洞堆積盆) の神明峠近辺

平成元年 9 月 13 日受付、平成元年 11 月 21 日受理

*中京短期大学比較陶器研究所

Institute of Comparative Pottery, Chukyo Junior College, Mizunami 509-61.

**筑波大学地球科学系

Institute of Geoscience, University of Tsukuba, Tsukuba 305.

で行った。

この地域では、古生代（現在では、大部分の地層が中生代とされている）の地層と、それを抜いている花こう岩を基盤として、中新統の泥岩（土岐口付近）、その上に、鮮新統の土岐口層、土岐砂礫層が不整合に重なっている。土岐砂礫層については、下部更新統とする報告もある⁶⁾。

土岐口層は、蛙目粘土相、礫相、砂礫相、粘土（シルト）相、凝灰岩相に分けられ、全体の厚さは、20~30 mである。土岐砂礫層の礫種は、よく円磨されたチャートが主で、他に、花こう岩、泥岩（頁岩）、凝灰岩も、稀に認められる。礫の大きさは、チャートで最大約20 cm、他の礫では数 cm である。基質部は、珪質の砂~シルトからなる。この付近での層厚は20~30 mで、上部から下部への層相変化は余りない。しかし、所により局部的に粘土化が進んでいる所、膠結作用が進んでいる所などがある。

つば石は、この土岐砂礫層中に産出するが、その場所は、かなり狭い範囲に限られているようである。鬼板は、土岐砂礫層中の礫の多い部分と、粘土質部分、あるいは粘土のレンズ状の挟みとの間に形成されている（Fig. 1）。

3. つば石の形態

つば石の形態は複雑であるが、その大きさは、鉄質球形外殻の大きさに相当する。検討した10個のつば石の大きさは、最大約22 cm、最小2.8 cmで、平均は5.8 cmである。外殻は、つば石の大きさには関係なく、0.5~0.8 cmの厚さを持っている。

筆者らが形態的に見て、典型的なつば石と考える試料（Fig. 2A）は、大きさが約6 cm、鉄質球形外殻の厚

さは約0.5 cmである。つば石の周囲に存在する礫は、チャートの円礫で、大きさが2.5~5 cmのものが6個、ほぼ2 cm大のものが5個認められる。そして、つば石の内部には、少量の白色粘土が存在する。鉄質球形外殻から、つば石の内部へ、0.1~1 cm程度のチャートの礫の突出が認められ（Fig. 2A）、これらの礫は、すべて円磨されている。つば石に接している礫には、つば石より大きいものは存在しないようである。

この地域の砂礫層には、膠結作用の進んだ所と、進

Fig. 1 Schematic drawing of the occurrence of Oniita (T) between gravel and clay, and Tsubo-ishi (T₁) in gravel

Fig. 2 Photographs of Tsubo-ishi ((A), conglomerate (B) and Oniita (C)
Scales are 2 cm.

Table 1. Minerals, rocks and their properties of some collected samples

Samples	Minerals	Rocks	Properties
1 Clay in clay facies	M K Q F		Yellow in colour
2 Clay in congl.	M K Q F		Yellow in colour
3 Pebble in congl. 1	C? M Q	Chert	White in colour with dark grey part, hard
4 Pebble in congl. 2	Q	Chert	White in colour, not so hard
5 Pebble in congl. 3	M K Q F	Sandy tuff	Yellow-dark brown in colour
6 Pebble in congl. 4	M K Q	Mudstone	Dark grey in colour, parallel partings
7 Pebble in congl. 5	M K Q F	Granitic rock	Weathered granitic rock
8 Pebble in congl. 6	M K Q	?	White angular fragment
9 Clay in Tsubo-ishi	M K Q F		Coarse-fine white clay
10 Out part of Tsubo-ishi	Q G		Dark brown in colour, spherical crust
11 Upper part of Oniita	M K? Q L X		White-yellow in colour, platy
12 Inner part of Oniita	M Q L		Bluish brown in colour, platy

Congl.: conglomerate C: chlorite M: mica mineral K: kaolin mineral Q: quartz F: feldspar G: goethite L: limonite X: unidentified mineral ?: uncertain 1-12: sample numbers

んでいない所とがあるが、つば石の産する所では、固結が進んでいるようである。そして、その礫の大部分はチャートの円礫であるが、風化の進んだ泥岩（頁岩）、凝灰岩、花こう岩などの円礫が認められることもある（Fig. 2B）。基質部は、一般に多孔質で、光学顕微鏡下では、上記の礫の微細片（砂～シルト）が認められる。基質部中のチャートは、礫に比較すると円磨されていない。このような礫の形状と基質部の状態が、つば石の球形外殻の成因を考える上で重要なものと思われる。

4. つば石と土岐砂礫層中の鉱物

つば石の鉱物種は、主に粉末 X 線回折法（XRD）で同定し、必要に応じて、化学分析、光学顕微鏡による観察、DTA、IR などを併用した。粉末 X 線回折分析では、通常のディフラクトメータと強力 X 線回折装置（RU-200 理学）を、化学分析では湿式分析と ICP の併用、光学顕微鏡による観察は、OPTIPHOT-POL（日本光学）、DTA は、サーモフレックス（DTA-TG 同時

測定型、理学）、IR は赤外分光光度計（260-30 形、日立）を使用した。

測定（分析）試料の調整は、原則としてはバルクの試料を、測定（検出）の目的により水ひ法で、20 μm 、2 μm などの粒径に分割して測定した。測定条件は試料と測定目的により異なるが、XRD では、Cu(Fe, Cr) ターゲットを用い、電圧、電流、走査速度、チャート速度、スリット条件などは、測定の目的により適宜選択した。DTA は、試料により異なるが 30～50 mg の試料を、ほぼ 10°C/min の加熱速度で、IR は数 mg の試料を KBr 錠剤法で測定した。

結果は Table 1 に示すように、この地域で認められた鉱物としては、石英、長石、カオリン鉱物、雲母鉱物が主であった。つば石を形成する球形外殻は、針鉄鉱で、鬼板は非晶質の水酸化鉄であった。

つば石中のカオリン鉱物は、カオリナイトと思われるが、加水ハロイサイト（10 Å）とする報告がある^{4,5)}。この試料の示す 10 Å の回折線は、加熱処理、水処理、EG 処理などによっても、その位置、形を変えないので、雲母鉱物の回折線と考えた。しかし、カオリン鉱

Table 2. Chemical analyses of some samples

	1	2	3	4	6	9	10	11	12
SiO ₂	57.46	57.10	96.58	97.89	81.13	67.25	45.00	70.59	55.49
TiO ₂	0.59	0.38	0.03	0.02	0.58	0.29	0.24	0.25	0.10
Al ₂ O ₃	25.67	25.84	1.09	1.04	8.11	18.59	7.45	7.62	3.48
Fe ₂ O ₃	2.59	2.71	0.40	0.22	3.98	0.88	34.67	14.79	30.54
MnO	0.03	0.04	—	—	0.07	0.01	0.06	—	—
CaO	0.17	0.20	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.05	0.04
MgO	0.42	0.44	0.04	0.07	0.98	0.12	0.13	0.27	0.12
Na ₂ O	0.52	0.64	0.04	0.03	0.06	1.00	0.04	0.12	0.08
K ₂ O	1.52	1.61	0.37	0.32	1.03	0.93	0.39	1.78	1.04
P ₂ O ₅	0.18	0.19	0.04	0.03	0.11	0.14	0.60	0.47	1.53
H ₂ O(+)	8.42	8.53	0.97	0.30	2.67	5.51	5.80	3.23	5.99
H ₂ O(-)	2.47	2.33	0.42	0.09	1.21	5.21	5.66	0.88	1.62
Total (%)	100.04	100.01	100.00	100.02	99.95	100.04	100.06	100.06	100.03

Numbers correspond to those of Table 1.

物としたものには、カオリナイトとハロイサイト(7Å)の混合物の可能性も考えられるので、今後検討してみたい。化学分析値は Table 2 に示すが、この分析試料には、雲母鉱物と少量の石英が含まれている。

つば石中の雲母鉱物は、1M型のイライトである。しかし、砂礫岩の泥岩礫中の雲母鉱物は、混合層鉱物(I/S)化していて、10.8Åの回折線は、EG処理で10.0Åに移動する。泥岩の礫の化学分析値は、Table 2 に示した。

つば石の外殻の鉄質物質は、XRDで4.17, 2.69, 2.46Å等の回折線が認められたので、針鉄鉱と同定した。この鉄質球形外殻中には、チャートの礫の存在(この研究でのつば石の定義)を考えているので、Table 2の分析値のSiO₂分45.00%のほとんどは、チャートによるものとする。筆者らが標準的なつば石と考えているもの(Fig. 2A)では、針鉄鉱の4.17Åと石英の4.27ÅのXRDの回折線強度比は1.24であった。つば石の鉄質球形外殻は針鉄鉱であるが、その中にはチャートの礫が含まれる混合物と結論した。ただし、Al₂O₃が7.45%含まれているので、この問題は今後の研究課題である。

鬼板の内部(硬い部分, Fig. 2C)には、Fe₂O₃が30.54%含まれているが、XRDでは鉄鉱物を特定する回折線は認められなかった。したがって、Table 2に

示すようにFe₂O₃の30.54%は、非晶質の水酸化鉄と考えた。しかし、鬼板の表面を形成する粘土質部分では、SiO₂ 70.59%, Al₂O₃ 7.62%, Fe₂O₃ 14.79%で、石英と粘土物質の濃集が考えられる。また、鬼板の上部にある礫層の基質部(20μm以下の粒径のもの)と、その下部にある粘土層には、カオリン鉱物、雲母粘土鉱物、石英、長石が認められた。そして、両者の鉱物組成の量比は、ほとんど同じで、化学組成も近似していた(Table 2)。しかし、両者間の粘土分の量比は著しく異なるので、透水性は、両者の間で異なると思われる。

チャートは、ほとんど石英からできていて、化学分析でも、SiO₂を96%以上含む(Table 2)。しかし、礫の母材の一つと考えられる未風化の硬いチャート中には、少量の雲母と緑泥石が含まれていたが、礫岩中のチャートの礫中には、それらの鉱物は認められなかった。両者の化学組成は、ほとんど同じであるが、詳細を見ると、チャート礫では、母材のチャートに比較して、SiO₂の増加、Fe₂O₃とH₂Oの減少が認められる。これは、チャートの礫化の過程で、石英の粒子間に存在した粘土鉱物が、風化作用で溶脱したためと思われる。

5. 礫岩の選択風化とつば石の形成

この地域の礫岩は、チャート礫からできているので、その供給源を考えなければならない。しかし、本研究では、それを特定することはできなかったが、礫が円磨されていること、礫岩中での礫の並び方に方向性があることなどから、他の場所から移動してきたものと思われる*。

基質部を形成する粒子の大きさは、礫と比較して著しく小さいので、礫の運搬速度とは異なり、また、常に供給されていたと考えられる。礫岩中の礫が、同じ大きさの球形と考えれば、それらが作る最密充填の空間が、基質物質が充填できる場所となる。基質中の礫の大きさは、礫岩を構成する礫の大きさによって決まるが、基質部は圧密の影響を受けることは少ないと思われる。したがって、基質の場合は、砂以下の粒径の微細岩片の集積の場でもあるが、イオンの溶脱と濃集の場でもあり得る。

礫岩中の礫は、それ自身が礫であるので、風化作用を受けると、 $aA + bB + \dots$ が、 $yY + zZ + \dots$ に変化する。この時の平衡定数 K は、

$$K = [Y]^y \cdot [Z]^z \dots / [A]^a \cdot [B]^b \dots$$

で与えられる。 K は、礫によりその鉱物組成、大きさや形状、鉱物間の結合の状態などにより異なる。したがって、礫岩中の礫には風化されやすいものと、されにくいものとが生ずる。本研究地域で、礫岩中の礫の風化を、この選択風化²⁾の立場で見れば、風化されやすいものは、花こう岩、凝灰岩、泥岩などで、されにくいものはチャートである (Fig. 2B)。

つば石は、その内部は粘土、外殻は鉄質物質 (針鉄鉱) からできているので、内部での粘土 (カオリン鉱物と雲母鉱物) の形成と外部での針鉄鉱の形成を考えなければならない。花こう岩、凝灰岩、泥岩などの風化による粘土化はよく知られているが、それらの岩石からの鉄分の溶脱、拡散などについての研究は少ない。この研究では、チャートの礫の表面には鉄質物質が存在しない、風化を受けた岩石の礫は、もとの形状を保

ちながらその表面に鉄分の濃集が認められることから、つば石は、礫 (花こう岩、凝灰岩、泥岩など) の選択風化によって形成されたと考えた。

つば石の球形外殻の形成機構は複雑で、それを明確に示すことはできない。しかし、現在までに得られたデータと、地質学的な考察から、次のように説明できるであろう。

化学反応の速度論で示される拡散層の形成は、

$$dm/dt = D \cdot S \times (C_0 - C) \delta$$

で示される³⁾。拡散層の厚さ δ は、 C_0 と C (2つの相、この場合では、礫と基質中の溶液の鉄の濃度) によって決まる。礫岩中の礫が選択風化を受ければ、それに含まれている鉄はイオン化する。礫中の鉄は、柴田・須藤⁴⁾の研究のように、黄鉄鉱などの特別な鉄鉱物を含まない (現在は認められない) ので、黒雲母などの粘土鉱物中のものと考えられる。風化された礫中の鉄は、現在はほとんど3価であるが、その詳細は、今後検討してみたい問題である。

礫中の鉄は、礫を一つの相と考えているので、その全量は限られている。そこで、外部 (界面) への鉄イオンの移動が起ると、内部の濃度は小さくなる。しかし、外部 (基質) の鉄イオンは、上位の地層中から供給されれば、その供給量は無限である。そして、その濃度は、基質中を流れる水の量、水の性質、鉄を含む鉱物の溶解度などによって定まる。基質の鉄分の濃度は、外界の条件により変化 (増、減の繰り返し) するが、礫中の鉄の濃度は風化により減少の方向に変化する。したがって、両者間に濃度差が生じ、内部 (礫) からの鉄の移動と外部 (基質) からの鉄の移動が起り、現在見られる鉄質球形外殻が形成されたとされる。Fig. 2A に示したつば石の鉄質球形外殻の厚さ 0.5~0.8 cm の形成には、内部からの鉄分の供給のみでは説明できないので、このように外部からの鉄分の供給も考えなければならないと思う。

この考えを図示すれば、Fig. 3 のようになる。礫岩が形成され、選択風化が起りその礫に含まれていた鉄分が外部に移動し、鉄質球形外殻を形成する (Fig. 3A)。この場合は、選択風化を受ける礫中に、鉄分が多いこ

*土岐砂礫層中には、チャートの礫が非常に多く、付近の基盤岩である古生層から、すべて供給されたとはいえにくい。飛騨川⁵⁾や木曽川から運搬されたものが多いと思われる。

Fig. 3 Schematic drawing of the formation of the iron-rich spherical crust of Tsubo-ishi. A, B, and C are the trends of the formation. Detail explanation is given in the text.

とが条件となる。礫中の鉄イオン濃度が減少し、基質中の濃度とほぼ一定となり、平衡論的に考えられる場合が Fig. 3B である。礫と基質中の鉄イオン濃度に差が生じ、外部から鉄イオンの供給が考えられる場合が Fig. 3C である。外部からの鉄イオンの濃集は、チャートの表面には認められないので、既に形成されている針鉄鉱の表面に選択的に吸着されたと考えられる。

鬼板は、礫層と粘土層の境に形成されているので、両層の透水性の差によって形成されたものと思われる。そして、本研究で調べた鬼板の鉄質物質は、すべて非晶質の水酸化鉄であった。

6. ま と め

この地域のつば石の形成と礫岩の風化は、次のようにまとめられる。

- 1) 礫岩層の礫は、チャートが主で、稀に、泥岩、凝灰岩、花こう岩などの礫が認められる。礫のほとんどが円磨されており、最大で約 20 cm、大部分は 10 cm 以下であった。
- 2) つば石の内部には、常にカオリン鉱物が存在し、それに少量の雲母鉱物と石英が認められた。つば石

の外部には、常に鉄質の球形外殻があり、その厚さは 0.5~0.8 cm で、鉱物種は針鉄鉱であった。

- 3) 礫岩を形成する礫には、礫種により早く風化されるものと、されにくいものがある。選択風化を受けた泥岩、凝灰岩、花こう岩などの礫中の鉄は、礫からの溶脱と拡散によって、その表面に拡散層を形成する。
- 4) この拡散層の表面に、外部（基質中の水溶液）から鉄イオンが供給され、つば石の表面に見られる鉄質球形外殻が形成したと考えた。
- 5) 鬼板は、礫層と粘土層の間に認められ、両層の透水性の差によって、形成されたものと考えた。

この研究では、つば石について十分な検討を行なえなかったが、その後、つば石、なる石の試料を数種採取できた。また Otsubo⁷⁾の研究も報告されたので、つば石、なる石、鬼板などの成因を、今後地質学的、鉱物学的、更に化学的な面から検討してみたい。

謝 辞

この研究は、多くの方々のご協力を得て、まとめることができた。特に、筑波大学菊池芳文技官、滝沢茂博士には、色々のご助言、ご協力を得たことを記し、心からのお礼を申し上げる。また、指田勝男博士、青木直昭教授には、チャート、堆積作用などについて、色々のご教授をいただいた。千葉大学新藤静夫教授、新潟大学吉村尚久教授、東洋大学西山勉教授、名古屋工業技術試験所下坂康哉博士、常葉学園浜松大学長沢敬之助教授には、色々のご討論頂き、有益なご助言を頂いた。ここに、深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) Fujii, N.: *Genesis of the fireclay deposits in Tajimi-Toki district, Gifu Prefecture, Central Japan*, Report No. 230, 1-56, Geol. Survey Japan. (1968).
- 2) Gary, M., McAfee, R. Jr., and Wolf, C.L. eds.: *Glossary of Geology*. p.805 Am. Geol. Inst., Washington. D.C. (1977).
- 3) 広田鋼蔵：反応速度，p. 260，共立出版 (1965).
- 4) 益富寿之助：正倉院薬物を中心とする古代薬石の

- 研究, 正倉院の鉱物 I, p. 211, 日本地学研究会館 (1973).
- 5) Masutomi, K. and Yamasaki, K.: J. Earth Sci., Nagoya Univ., **1**, 1 (1953).
- 6) 森山昭雄・丹羽正則: 地理学評論, **58** (Ser. A)-5, 275 (1985).
- 7) Ohtsubo, M.: Clay Sci. **7**, 227 (1989).
- 8) 柴田秀賢・須藤俊男: 原色鉱物岩石検索図鑑, p. 344, 北隆館 (1964).