

足摺岬深成岩類風化土壌の希土類地球化学： 希土類資源としての蓋然性について

村 上 浩 康*・石 原 舜 三**

(2006年3月13日受付, 2006年6月13日受理)

REE geochemistry of weathered soil within Miocene granitoids in the Ashizuri-misaki area, SW Japan: possiblity as REE resources

Hiroyasu MURAKAMI* and Shunso ISHIHARA**

* Institute for Geo-resources and Environment, Geological Survey of Japan,
AIST, AIST Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

** Special Councillor, AIST, AIST Central 7,
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

Rare earth element (REE) contents and mineral assemblages of weathered granitic soil (crust) in the Ashizuri-misaki area, have been investigated in order to evaluate potential REE resources. The weathered soil with maximum thickness of about 5 meters formed at the surface of the Middle Miocene granitic rocks which consist mainly of quartz syenite and alkaline and fluorine-rich granite with high content of light REE such as La and Ce. In the weathered soil, chlorite, gibbsite, and kaolinite are pronounced when compared with the underlying granitic rocks, which mainly resulted from the decomposition of biotite and plagioclase during a weathering process. Almost all the quartz and K-feldspars in granitic rocks are, however, preserved during a weathering. The weathered soil in the Ashizuri-misaki area records the average Σ REE+Y value of 342 ppm with maximum contents of Σ REE+Y 701 ppm. The REE contents, especially light REE with exception of Ce and Eu, of the weathered soils are slightly depleted than those of the underlying granitic rocks. The depletion is considered to be caused by a leaching of LREE from LREE-bearing minerals such as chevkinite and fluocerite. The REE contents within the weathered soils reflect mainly residual REE-bearing minerals such as zircon and Nb-bearing multiple oxides which are originated in the granitic rocks. Enrichment of REE which is equivalent to the ion-adsorption style REE deposits in southern China is not expected to occur in the weathered soil within the granitic rocks in the Ashizuri-misaki area.

Key words: REE, soil, weathered crust, A-type granitoid, Ashizuri-misaki, ion-adsorption style REE deposit, mineral resources.

1. はじめに

* 独立行政法人産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

** 独立行政法人産業技術総合研究所特別顧問

〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

希土類資源の用途は触媒, 光学ガラス, 超伝導材料など, 時代に伴う技術革新と共に変化・拡大し続けている。将来, 重希土類元素を使用する電子機器や磁性体の製造産業の多様化・活発化に伴う需要増大が確実とされ(石原・村上, 2005), 2007年には酸化希土類

全消費量の17~18%が磁性材料に用いられるとの予想もある (Roskill, 2004)。世界全体の酸化希土類生産量は、このような需要拡大とあいまって1980年の約2万7,000トンから2004年の10万2,000トンへ急増しており (US Department of the Interior & USGS, 2004)、2004年の酸化希土類生産量の90%超にあたる9万5,000トンが中国において生産されている。また、日本は2002年における酸化希土類輸入量の90.2%を中国に依存している (経済産業省資源エネルギー庁, 2004)。

希土類資源の重要な特徴は、中国一国に偏在する点に加え、鉱床によって軽希土類元素や重希土類元素に富むタイプに分割される点にもある (神谷, 1988; Kanazawa and Kamitani, 2006)。例えば、ランタンやセリウムなどの軽希土類に富む中国・内モンゴル自治区のバイユンオボ (白雲鄂博) 鉱床は世界の50%以上の酸化希土類を生産するが、重希土類に乏しい。一方、中国華南地域の希土類元素に富む花崗岩類の風化殻中に発達したイオン吸着型鉱床には、重希土類に著しく富むものも認められる (Wu *et al.*, 1990)。イオン吸着型鉱床は漂砂鉱床と異なりトリウムなどの放射性元素濃度が低いことから、今後の主要な探査・開発対象となると予想されている (Spoonner, 2005)。

一般に、花崗岩類の風化に伴う希土類元素の挙動は希土類含有鉱物の風化抵抗性の違いに依存しており、風化変質しない希土類含有鉱物が相対的に残留・濃集する場合と、風化変質鉱物から溶脱した希土類元素が二次的な風化生成物 (粘土鉱物) に吸着される場合があると考えられている (Middelburg, *et al.*, 1988)。中国華南地域におけるイオン吸着型希土類鉱床はその後者に該当し、希土類元素イオンが花崗岩風化殻中のカオリナイトやハロイサイトなどの粘土鉱物表面の水酸基に吸着・濃集したものである (Yang *et al.*, 1981; 石原・佐藤, 1982; Wu *et al.*, 1990)。このタイプの鉱床はカーボナタイトに伴う鉱床に比べて小規模 (鉱量: 1万t~数十万t)、低品位 (酸化希土類濃度: 0.05~0.2 wt%) であるが、粘土鉱物表面に吸着している希土類元素イオンが硫酸アンモニウム等を用いたイオン交換反応で容易に分離抽出できる特徴を持つ (Yang *et al.*, 1981)。現在まで中国以外でこのタイプの鉱床発見の報告はなく、その殆どは南嶺山脈周辺の燕山期 (ジュラ紀~白亜期) 花崗岩類を母岩とする風化殻中に分布している (Wu and Bai, 1996)。各イオン吸着型鉱床では濃集する希土類元素種が異なっ

おり、この元素種の違いは、原岩である花崗岩類中の希土類含有鉱物種や希土類含有量に規制されていると考えられている (Yang *et al.*, 1981; Yang, 1987)。Wu *et al.* (1990) は、江西省南部竜南地域に分布する足洞及び関西花崗岩体の風化殻が、それぞれ母岩の化学組成を反映して重希土類並びに軽希土類に富むことを報告している。また、イオン吸着型鉱床が多く分布する江西省南部はケッペンの気候区分でCw (温暖夏雨気候) に区分され年間降雨量は1,580 mmである (石原・村上, 2005)。この温暖湿潤な気候条件も花崗岩風化殻の形成促進に重要な役割を果たしたと考えられている (Yang *et al.*, 1981)。このように、イオン吸着型鉱床の形成には、母岩となる花崗岩類の希土類特性に加えて、花崗岩類の風化作用が促進されつつ希土類元素が花崗岩風化殻に吸着・濃集するという独特の気候条件も必要である。

足摺岬深成岩類は一般にアルカリ岩的性質を示し、チタン鉄鉱や磁鉄鉱を含む。本地域の深成岩類は、中田・高橋 (1979) の報告したチタン鉄鉱系に属するその他の西南日本外帯中新世深成岩類と比較して、地球化学的性質が異なっている。足摺岬深成岩類のうち、閃長岩質岩石やそれら深成岩類の最末期に活動した流紋岩岩脈はフッ素や希土類元素に富んでいる (村上ほか, 1983; 村上・増田, 1984; Ishihara *et al.*, 1990)。一方、深成岩類は風化が促進され、地表面付近には厚さ数m程度の風化土壌が認められる。なお、本地域の平均気温は17.9℃、平均年間降水量は2,421 mmと温暖で雨が多い (気象庁, 2005)。

このような背景のもと、国内の希土類資源、特にイオン吸着型希土類鉱床賦存の蓋然性を把握することは、これまで中国以外で報告のない同種の鉱床タイプと類似した地質環境の基本情報を提供する上でも重要と考えられる。本研究では、日本の深成岩類の中でも希土類元素濃度の高い四国南部の足摺岬深成岩類を母材として発達する風化土壌を対象とし、それらの産状や化学的特性を明らかにすると共に、化学組成変化に基づく風化土壌中での希土類元素の存在形態や移動・濃集メカニズムの考察結果について報告する。

2. 足摺岬地域の深成岩類

足摺岬地域には、上部四万十層群の古第三紀頁岩・砂岩互層である清水層群と、これに貫入するアルカリ岩的性質を持つ深成岩類が分布する。深成岩類中に認

められる黒雲母の K-Ar 法年代から、この深成岩体の貫入年代は 13 ± 2 Ma と考えられている (Shibata and Nozawa, 1967)。本深成岩体は陸上では南方に開いた半環状構造を持っており、南方の海中部分にも連続して分布することが確認されている (地質調査所, 1977)。村上ほか (1983) は、この深成岩体が早期の第 I 期から晩期の第 IV 期に至る貫入時期の異なる数種類の岩相に分化していることを明らかにした。主要な貫入時期及び岩相は南から北に向かって、第 II 期の石

英閃長岩、アルカリ花崗岩及び優黒色閃長岩→第 III 期の粗粒閃長岩+ラパキビ花崗岩→第 I 期の斑れい岩岩塊を伴う粗粒閃長岩→第 IV 期の粗粒黒雲母花崗岩、の 4 期 5 岩相に分割される (Fig. 1)。このうち、石英閃長岩、アルカリ花崗岩及び優黒色閃長岩はカルシウム及びアルミニウム含有量が低く、 K_2O/Na_2O 比及びフッ素含有量が高いことから Loiselle and Wones (1979) の A タイプ (非造山性のアルカリに富む深成岩) 的な性格を持つ (村上ほか, 1983)。また A タ

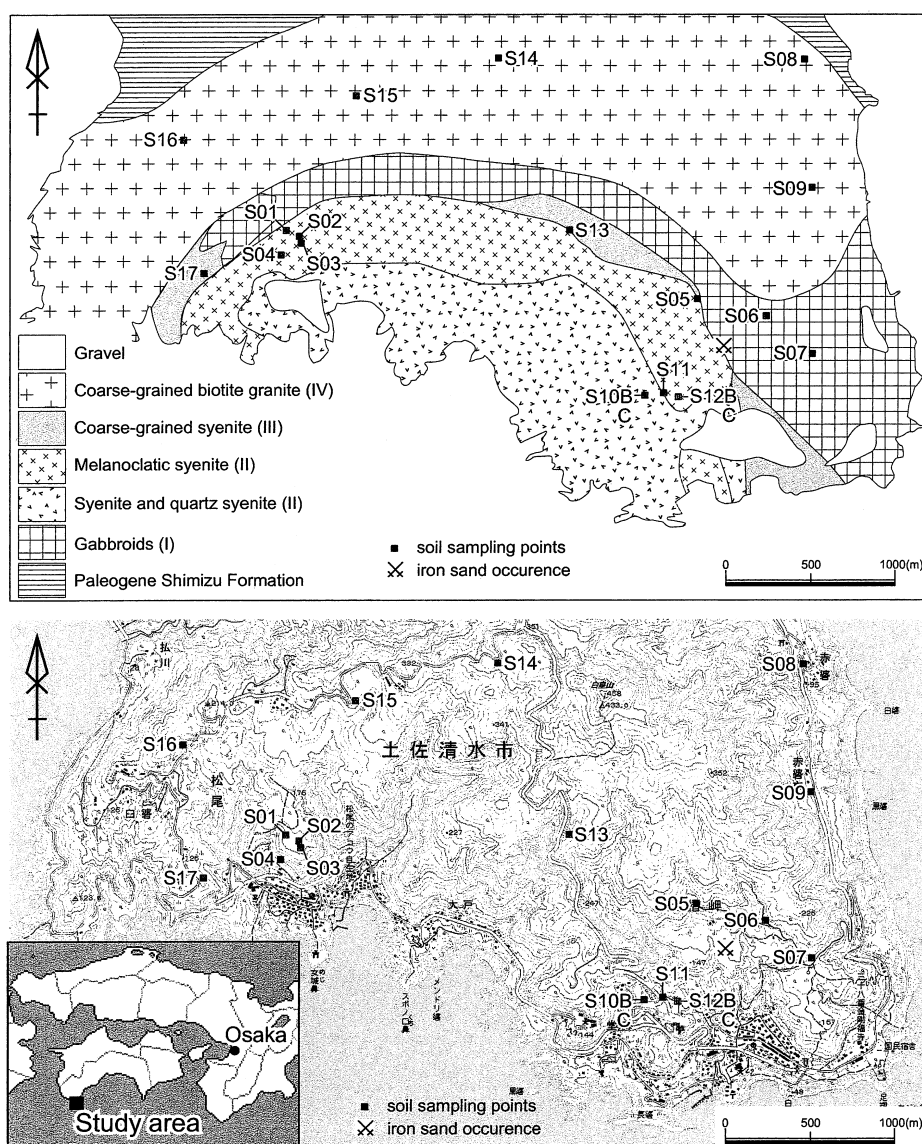


Fig. 1 Geological and topographic maps with location of soil samples (based on topographic map Ashizuri-misaki, scale 1: 25,000 by the Geographical Survey Institute). Numbers correspond to soil samples listed in Table 1. Geological map and the numbers from I to IV correspond to the rock facies in the legend modified after Murakami *et al.* (1983).

イブ的性質を示す深成岩類は、ランタンやセリウムなどの軽希土類元素群の濃度が特徴的に高い(村上・増田, 1984)。Ishihara *et al.* (1990) は、足摺岬深成岩類を貫く過アルカリ流紋岩岩脈の平均値として総希土類濃度751 ppm 及びイットリウム濃度161 ppm という極めて高い値を報告している。

石原(1988)は足摺岬深成岩類がモード分析上で、カリウム長石に富む閃長岩類がアルカリ岩類のトレンドに、斑れい岩と黒雲母花崗岩が斜長石に富むカルクアルカリ岩系トレンドに2分されることを示している。前者のアルカリ岩類のトレンドを示す石英閃長岩やアルカリ長石-石英閃長岩閃中の岩石組織はほぼ同様の特徴を持つとされ(村上ほか, 1983), それらの主要構成鉱物はカリ長石, 斜長石, 石英, 角閃石及び黒雲母から成る。このうち, モード組成で約80%を占めるアルカリ長石は, 平均粒径2 mm を示し, 正長石組成に富むマイクロパーサイトである。斜長石はラブラドライト組成を示し, 部分的にアルカリ長石に置換されている。粒間やアルカリ長石中に観察される石英の量は変化に富む。含水鉱物の角閃石や黒雲母はアルカリ長石や石英の粒間を埋めるような産状から, これらの含水鉱物の結晶化が岩体固結の末期に起こり, 閃長岩を形成したメルト中の含水量が元々低かったとされる(村上・増田, 1984; 村上・今岡, 1985; 黒田ほか, 1989)。アクセサリー鉱物として, チェフキナイト(セリウム含有酸化物), 螢石, アパタイト, 褐簾石, チタン石, モナザイト, フェルグソナイト, サマルスキー石, ジルコン, 磁鉄鉱, チタン鉄鉱等が記載されており, このうちチェフキナイトは主にアルカリ長石の粒間を埋める石英中に産している(Imaoka and Nakashima, 1994a and b)。また, Nakashima and Imaoka (1998) は, 中粒から細粒のアルカリ長石-石英閃長岩中や過アルカリ流紋岩岩脈に認められるチタン鉄鉱中にチタンを置換してニオブが固溶されることを明らかにし, これらのチタン鉄鉱と共生する独立鉱物としてユークセナイト, フェルグソナイトやサマルスキー石などのNb-REE 含有酸化物を報告している。一方, カルクアルカリ岩系トレンドの黒雲母花崗岩は, アルカリ岩質の閃長岩類よりも石英及び斜長石に富んでおり, モード組成上花崗岩質から花崗閃緑岩質を示している(村上ほか, 1983)。

3. 鉱 床

本地域においては, 現在までに生産量が報告された鉱業活動は行われていない。しかしながら, 1800年代の藩政時代に深成岩体分布範囲の東部において, 貨幣鑄造原料として風化した花崗岩類からチタン鉄鉱や磁鉄鉱を主体とする砂鉄を採取している(Fig. 1)。また, この残留砂鉄鉱床の残鉱から, 日本で初めてウラン・トール石が発見・報告されている(林ほか, 1969)。この砂鉄鉱床は斑れい岩中に閃緑岩類が貫入する部分の風化土壌を水洗し得られていることに加え, 砂鉄の主要鉱物が深成岩類に含まれるチタン鉄鉱や磁鉄鉱などに由来することから, ウラン・トール石も原岩の造岩鉱物であると考えられている(石原, 1988)。このウラン・トール石が体積比97%まで濃縮された試料では, Ce_2O_3 含有量で1.75 wt%に達する(林ほか, 1969)。

4. 試料と分析方法

深成岩類の主要岩相を母材とする土壌の元素組成変化を広域的に把握するため, 村上ほか(1983)による深成岩類の岩相分帯図に基づき合計17地点を選定し, 深成岩類を母材とする風化断面から合計21個の土壌試料を採取した(Fig. 1 and Table 1)。土壌採取地点の標高は, 海拔100 m から350 m の範囲に位置する。試料は, 第I期斑れい岩分布域の4個, 第II期閃長岩類分布域の9個, 第III期アルカリ岩類分布域の3個, 第IV期粗粒黒雲母花崗岩分布域の5個から成る。試料採取にあたっては, ハンドオーガーやスコップを用い, 草や木の根などの有機物は現地にて出来る限り取り除いた。また, 土壌断面の色調変化が比較的明瞭に認められる地点では, 松本(1989)並びに松井(1988)の土壌層位の模式図に基づき, 有機物や鉄酸化物の多い赤色から褐色を呈するB層, 並びに有機物を殆ど含まず母岩組織の残存する黄色のC層をそれぞれ分類して採取した。本研究では, B層は地表から15~60 cm の範囲内, C層は100~350 cm の範囲内に発達する土壌について調査を行った。

得られたすべての試料について1週間程度室温(約20℃)で風乾したのち粉碎し, その全土壌粉末試料のX線粉末回折試験により各試料の構成鉱物を同定した。X線回折試験は, 産業技術総合研究所のRI-GAKU社製RINT 2000を用いた。測定には対陰極に銅を採用し管電圧40 kV, 電流値100 mA の条件で行

Table 1 Geochemical data for the weathered soil (crust) in the Ashizuri-misaki area, Japan

Sample No	S07C	S07B	S07A	S06	S12B	S03	S02	S01	S12C	S04	S11	S10B	S10C	S05	S13	S17	S15	S09	S08	S14	S16
Geology	Gb	Gb	Gb	Gb	Ms	Ms	Ms	Ms	Ms	Ms	Ms	S	S	CgS	CgS	CgS	BiG	BiG	BiG	BiG	BiG
Stage	I	I	I	I	II	II	II	II	II	II	II	II	II	III	III	III	IV	IV	IV	IV	IV
Media	C	C	B	B	B	B	B	B	C	C	B	B	C	BC	B	B	B	B	B	B	C
Depth (cm)	400	300	150	50	50	30	30	30	100	120	20	60	350	25	20	20	15	45	25	60	100
SiO ₂ (wt%)	21.59	25.89	31.99	54.11	53.52	55.58	57.02	57.03	57.69	57.8	60.61	59.92	64.16	56.85	58.97	72.08	50.56	53.82	62.72	64.91	66.58
TiO ₂	2.9	2.58	1.8	1.47	0.86	0.53	0.54	0.6	0.72	0.5	0.7	0.72	0.55	0.83	0.69	0.38	0.79	1.49	0.77	0.51	0.35
Al ₂ O ₃	28.31	28.99	27.86	18.56	20.36	15.99	16.35	16.34	19.58	19.21	17.25	18.05	16.42	17.47	16.32	16.46	19.59	19.23	14.3	16.22	16.11
Fe ₂ O ₃	16.58	15.06	12.53	8.19	6.22	4.95	5.55	7.27	5.08	5.57	4.63	4.97	4.13	6.01	6.78	2.98	5.09	7.83	4.2	3.87	2.84
MnO	0.117	0.241	0.115	0.113	0.068	0.068	0.06	0.061	0.072	0.049	0.08	0.068	0.07	0.106	0.061	0.028	0.155	0.106	0.063	0.053	0.027
MgO	2.72	1.83	1.36	1.41	0.66	0.3	0.2	0.16	0.47	0.44	0.55	0.53	0.47	0.54	0.23	0.24	0.6	1.47	1.35	0.55	0.32
CaO	0.39	0.08	0.03	0.35	0.46	0.45	0.29	0.23	0.51	0.22	0.99	0.61	0.69	0.6	0.3	0.28	0.41	0.61	1.39	0.21	0.2
Na ₂ O	0.07	0.04	0.07	0.67	1.81	3.41	3.55	3.2	2.07	2.56	3.4	2.82	4.21	1.93	4.47	2.21	0.76	1.1	2.18	0.99	1.52
K ₂ O	1.18	0.96	0.91	3.42	4.25	4.86	4.79	5.06	6.12	4.79	5.45	5.45	5.84	4.29	3.82	4.99	1.76	3.74	4.11	4.28	4.9
P ₂ O ₅	0.32	0.27	0.12	0.09	0.04	0.06	0.04	0.06	0.06	0.04	0.03	0.04	0.09	0.09	0.05	0.03	0.06	0.12	0.12	0.04	0.03
LOI	25.11	22.93	22.57	11.05	11.19	13.47	10.56	9.37	6.34	8.52	5.53	5.78	2.48	10.66	7.92	<0.01	18.99	10.3	8.44	7.7	6.23
Total	99.31	98.88	99.37	99.43	99.43	99.65	98.94	99.37	98.7	99.68	99.21	98.95	99.1	99.37	99.61	99.67	98.75	99.83	99.63	99.32	99.1
Rb (ppm)	62	77	178	178	168	194	170	238	223	208	309	321	178	123	213	97	180	165	217	257	
Sr	24	20	12	52	67	28	13	21	75	24	84	80	93	74	30	27	90	92	40	34	
Cs	6	10.7	9.4	8	9.4	4.2	6.5	3.9	6.2	8.6	6.4	12.1	10.8	4.5	4.6	7.7	6.4	5.8	5	10.4	
Ba	409	310	196	494	708	467	314	476	1040	380	885	925	928	636	385	255	266	643	487	331	
U	18.9	18.3	28.2	23	32.9	18.9	20.4	20.8	31.9	34.2	35.7	47.7	32.4	31.3	21.2	35.6	21.1	25.1	16.7	41.6	
Th	4.96	4.67	7.46	5.61	6.61	3.77	3.65	3.92	7.98	6.65	6.01	7.2	6.66	6.17	4.67	6	4.44	5.25	3.48	7.71	
Nb	83	77.8	60.7	67.9	110	94.8	128	121	131	110	121	166	184	136	134	62.2	31	65.9	37.2	61.6	
Ta	5.01	5.19	4.07	5.99	7.21	6.29	8.13	7.64	8.01	7.63	7.96	12.6	11.7	8.69	8.03	5.35	2.65	5.15	3.45	5.73	
Zr	242	249	191	288	742	385	160	388	493	329	541	535	478	474	399	258	293	238	190	280	
Hf	6.6	6.4	5.2	9	16.3	9.5	5.1	9	12.8	8.8	14.2	15	13.8	12.5	9.8	7.3	8.9	7.1	5.7		
V	441	375	295	180	58	30	21	20	35	38	31	38	27	60	23	20	67	159	85		
Co	41	75	40	43	23	27	20	20	27	25	26	32	39	32	21	39	35	40	35		
Ga	29	28	27	23	28	23	24	22	27	27	24	27	26	25	25	20	22	23	17		
Ge	1.6	2.5	2	1.8	1.8	1.1	1.3	1.4	1.8	2	1.4	1.8	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	2.1	1.4		
La	50.7	26.8	18.5	66.7	67.5	44.7	50.4	36.9	67.8	51.2	86	126	177	77.5	42.7	29.8	46.3	93.9	46.8		
Ce	135	173	385	130	193	91	118	122	169	209	176	231	232	233	123	108	103	128	90		
Pr	13.2	7.7	4.52	13.5	13.2	7.95	8.35	6.07	12.5	8.27	15.9	22.5	30	15.3	7.18	5.69	12	18.4	9.16		
Nd	50.4	30.5	17	46.9	44.8	25	26.1	18.1	41.5	26.7	51.6	71.2	99.1	51.2	20.7	18.7	43.8	63	29.9		
Sm	10.7	6.68	3.44	8.97	8.21	4.08	4.18	2.94	6.98	4.54	8.83	11.5	19	9.72	3.59	3.55	9.14	10.9	5.3		
Eu	2.56	1.66	0.80	2.03	1.56	0.98	1.08	1.02	1.54	0.93	1.50	1.74	2.34	1.47	1.03	0.59	1.59	2.15	1.14		
LREE	262.6	246.3	429.3	268.1	328.3	173.7	208.1	187.0	299.3	300.6	339.8	463.9	559.4	388.2	198.2	166.3	215.8	316.4	181.9		
Gd	8.74	4.59	0.05	8.28	6.04	3.54	3.15	2.24	5.41	3.59	7.38	10.20	17.30	8.17	2.88	2.82	8.67	10.40	4.94		
Tb	1.24	0.79	0.44	1.34	1.09	0.60	0.56	0.43	0.91	0.69	1.18	1.61	2.70	1.50	0.51	0.56	1.47	1.47	0.74		
Dy	6.86	4.56	2.53	8.14	6.75	3.68	3.43	2.77	5.50	4.40	7.06	10.00	16.60	9.23	3.33	3.66	9.16	8.87	4.39		
Ho	1.25	0.86	0.49	1.62	1.35	0.74	0.69	0.60	1.08	0.90	1.37	2.01	3.23	1.82	0.70	0.79	1.87	1.72	0.86		
Er	3.66	2.56	1.49	4.90	4.16	2.41	2.16	2.03	3.34	2.92	4.21	6.19	9.52	5.47	2.30	2.52	5.64	5.16	2.64		
Tm	0.58	0.42	0.24	0.76	0.71	0.42	0.38	0.36	0.55	0.50	0.68	1.01	1.48	0.88	0.41	0.44	0.93	0.79	0.42		
Yb	3.53	2.61	1.54	4.95	4.69	2.80	2.49	2.51	3.58	3.36	4.44	6.42	9.25	5.78	2.90	2.98	6.10	4.98	2.70		
Lu	0.49	0.38	0.23	0.74	0.70	0.43	0.36	0.40	0.54	0.50	0.66	0.88	1.24	0.82	0.46	0.44	0.90	0.72	0.41		
HREE	26.4	16.8	7.0	30.7	25.5	14.6	13.2	11.3	20.9	16.9	27.0	38.3	61.3	33.7	13.5	14.2	34.7	34.1	17.1		
Y	32.3	21.5	13.4	46.1	32.9	19.2	17.8	15.2	27.9	24.0	35.4	54.5	81.0	43.8	18.0	21.3	48.5	47.9	23.3		
LREE+Y	321.2	284.6	449.7	344.9	386.7	207.5	239.1	213.6	348.1	341.5	402.2	556.8	701.8	465.7	229.7	201.8	299.1	398.4	222.3		
L/HREE+Y	4.5	6.4	21.0	3.5	5.6	5.1	6.7	7.0	6.1	7.4	5.4	5.0	3.9	5.0	6.3	4.7	2.6	3.9	4.5		
Geology indicates the rock types at the sampling points: Gb=gabbroids; Ms=Melanocratic syenite; S=Syenite; CgS=coarse-grained syenite; BiG=biotite granite. Stages of the plutonic rocks are the same as shown in Figure 1.																					
Medias: B=iron-hydroxydric rich soil; C=weathered bed rock; BC=mixture of B and C.																					

Geology indicates the rock types at the sampling points: Gb=gabbroids; Ms=Melanocratic syenites; S=Syenites; CgS=coarse-grained syenite; BiG=biotite granite. Stages of the plutonic rocks are the same as shown in Figure 1.
Media: B=iron-hydroxide rich soil; C=weathered bed rock; BC=mixture of B and C.

い、 $K\beta$ 線はニッケルフィルターにより取り除いた。更に、全土壌粉末試料を用いて主要及び微量成分の分析を行った。主要元素分析では、試料0.5gを1,050℃以上で2時間焼結した後、乾燥試料0.5gと5gの四硼酸リチウムとを混合して溶融させガラスペレットを作成し、それらガラスペレットについて蛍光X線分析装置(Philips PW-2400 sequential XRF analyzer)を用いて定量分析を行った。微量成分分析では、試料と四硼酸リチウムとの混合物を誘導加熱溶融した後、その溶融物を5%の硝酸溶液にて完全に溶解させて得られた溶離液をICP-MS(Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000)に導入して定量分析を実施した。なお、これら土壌の化学組成分析はActivation Laboratories Ltd.に依頼して行った。

5. 分析結果

5.1 土壌の産状

本地域は赤黄色土壌分布域に相当し(農林水産省, 1976), 一般に腐植含量の低い薄い表層を伴い, その下50 cm 程度までは粘土含量の高いB層が発達して

いる(Fig. 2)。B層下部には母岩の組織が残るC層が認められ, そこでは植物根は無くB層に比べて明るい色を呈し, 下部に向かって新鮮な原岩に移化している。B層はその色調から赤色土と黄色土に分けられるが, 両者の違いは局所的な母岩中の含鉄鉱物の質量の差と内部排水の良否によるものと一般に考えられている(松本, 1989)。本地域においても母岩に鉄分が多い(母岩のmafic鉱物の量が多い)場合, 赤色を呈する傾向がある。特に苦鉄質鉱物を多く含む閃長岩の分布する地域でB層における赤色土の発達が顕著である(Fig. 2中のS10)。なお, 西南日本の温暖帯地域に広く分布している赤色土は, 過去の地質時代(更新世)の亜熱帯的気候条件下で生成した赤色土が残存した古土壌であるとされる(農林水産省, 1976)。

土壌断面(S10)の基部ではやや風化した粗粒黒雲母閃長岩が認められ, 地表に近づくに伴って黒雲母や斜長石に産状変化が認められる。本断面基底部付近の黒雲母は板状結晶で油脂状光沢を呈し変質は殆ど認められないのに対して, 断面上部の土壌中では黒雲母結晶は殆ど存在せず, 板状で細粒の緑泥石様鉱物が散点

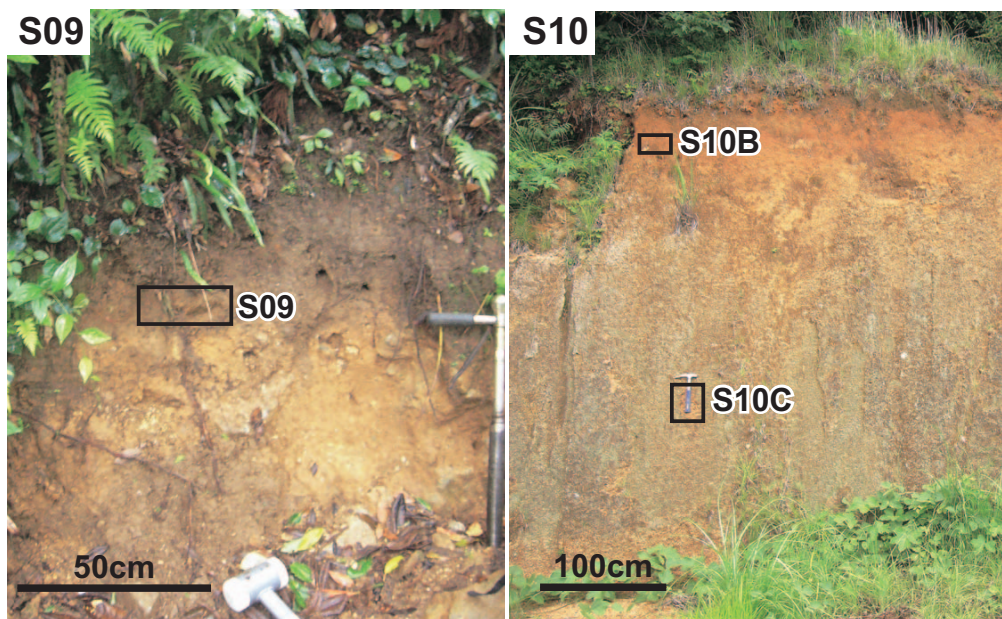


Fig. 2 Representative soil profiles formed as the top of biotite granite (S 09) and syenite (S 10B and S 10C). Note: weathered syenite shows relatively bright reddish brown due to its mafic (Fe) rich nature.

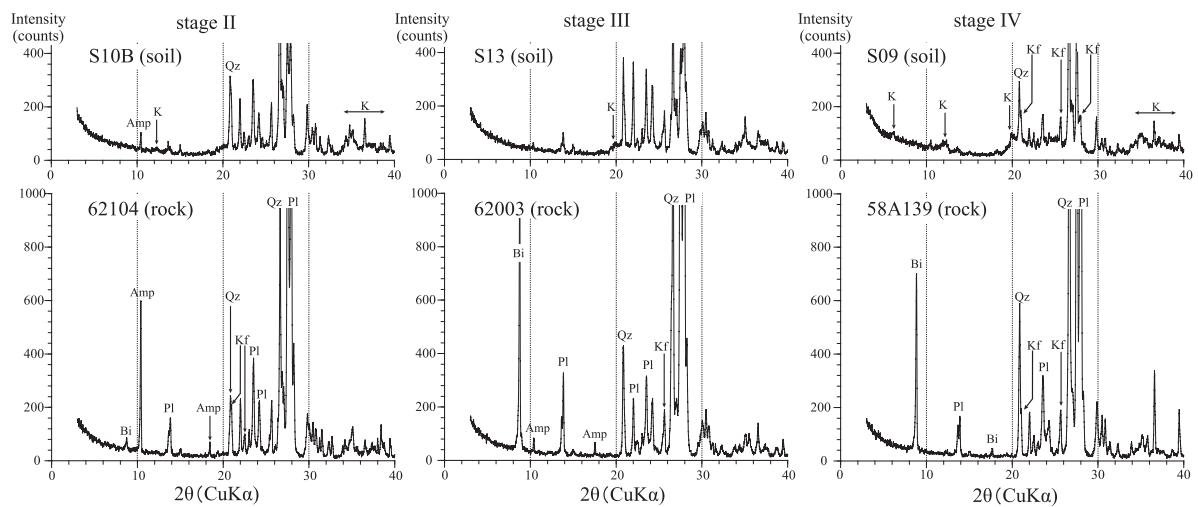


Fig. 3 XRD chart of representative rocks and soils for each rock type within the Ashizuri-misaki plutonic rocks.

的に認められる。また、斜長石は基底部の閃長岩で概ね半透明であるが、断面上部の土壌中では透明な部分は極めて少なくなり、全体的に白色を呈するようになる。この白色部を水分で濡らした場合に粘着性が認められることから、白色変質した斜長石は主にカオリン鉱物によって置換されていると予想される。一方、カリ長石の産状変化はほとんど認められず、上部の土壌では石英粒やカリ長石粒を頻繁に伴う“蛙目粘土”状の産状を示している。これらの産状変化は基部の閃緑

岩から地表に向かうに連れその割合が増している。このような産状変化は地表からの浸透水を主な媒体として進行した風化変質によるものと解釈される。

5.2 土壌のX線回折試験

試料採取地域に分布する深成岩類の岩石とそれら分布域の土壌を対象としてX線回折試験を実施した。各貫入時期の深成岩風化土壌試料のX線チャートを、比較のため土壌母材となっている各種深成岩類の全岩試料のX線チャートと併せFig. 3に示す。以

下、母材別に土壌の特徴について述べる。なお、以下の文章中特に断りのない限り、第Ⅰ期、第Ⅱ期、第Ⅲ期及び第Ⅳ期の深成岩類を母材とする土壌の記載を、それぞれ“第Ⅰ期の土壌”という記述に簡略化する。

5.2.1 第Ⅰ期斑れい岩分布域の土壌 第Ⅰ期斑れい岩のX線回折試験には石原・村上(2006)のAZR1(新鮮な第Ⅰ期斑れい岩試料)を用いた。本試料は、黒雲母に相当する $10.08\text{ \AA}$ ($2\theta=8.8^\circ$)及び $3.35\text{ \AA}$ ($2\theta=26.5^\circ$)、灰長石成分に富む斜長石に起因する $4.04\text{ \AA}$ ($2\theta=21.98^\circ$)、 $3.18\text{ \AA}$ ($2\theta=28.04^\circ$)、加えて $3.77\text{ \AA}$ ($2\theta=23.6^\circ$)などの正長石に相当するピークが特徴的であり、石英に対応するピークは殆ど認められない。このような鉱物組み合わせは、村上ほか(1983)による岩石記載と調和的である。

第Ⅰ期の土壌ではその鉱物組み合わせに加えて、 150 cm 、 300 cm 及び 400 cm の各深度別土壌における鉱物組み合わせ変化も検討した。Fig. 4に異なる深度で採取した3試料のX線チャートを示す。なお、浅部から深部に向かって試料番号は07Aから07Bを経て07Cと変化する。いずれの試料も母材の主要構成鉱物である黒雲母、斜長石、正長石等のピークは殆ど存在せず、 $4.85\text{ \AA}$ ($2\theta=18.3^\circ$)、 $4.37\text{ \AA}$ ($2\theta=20.3^\circ$)及び $3.35\text{ \AA}$ ($2\theta=26.6^\circ$)にピークを持つグビサイトが認められることを特徴とする。この他にも、 $14.4\text{ \AA}$ ($2\theta=6.1^\circ$)、 $12.6\text{ \AA}$ ($2\theta=7.0^\circ$)、 $10.1\text{ \AA}$ ($2\theta=8.7^\circ$)、 $7.25\text{ \AA}$ ($2\theta=12.2^\circ$)、 $4.46\text{ \AA}$ ($2\theta=19.9^\circ$)、 $4.16\text{ \AA}$ ($2\theta=21.34^\circ$)付近に幅広いピークが存在し、これらのピーク強度には採取深度別に違いが認められる。例えば、 $10.1\text{ \AA}$ 、 $7.25\text{ \AA}$ 及び $4.46\text{ \AA}$ のピークは地表に最も近い07Aで明瞭に確認できるが、07Bでは $10.1\text{ \AA}$ のピークがほぼ消失すると共に残り2つのピーク強度も微弱になり、07Cではいずれのピークも殆ど出現しなくなる。また、 $2.5\text{ \AA}$ ($2\theta=35^\circ$)から $2.35\text{ \AA}$ ($2\theta=38^\circ$)付近に広がるピーク強度も07Aから07Cに向かって減少しており、同様に $2\theta=25^\circ$ 付近の幅広いピークの頂点も07Aから07Cに向かって高角側に移動($2\theta=24.9^\circ$ から $2\theta=25.1^\circ$ にシフト)している(Fig. 4中07A及び07Cの点線矢印)。逆に、深部の07Cで認められる $9.5\text{ \AA}$ ($2\theta=9.3^\circ$)付近に認められる若干のカウント数の上昇や、 $4.57\text{ \AA}$ ($2\theta=19^\circ$)の微弱な幅広いピーク、 $3.18\text{ \AA}$ 及び $3.13\text{ \AA}$ ($2\theta=27^\circ$ から 28.5°)の鋭いピークは(Fig. 4中07Cの太矢印)、07A及び07Bでは全く認められない。一方、 14.4

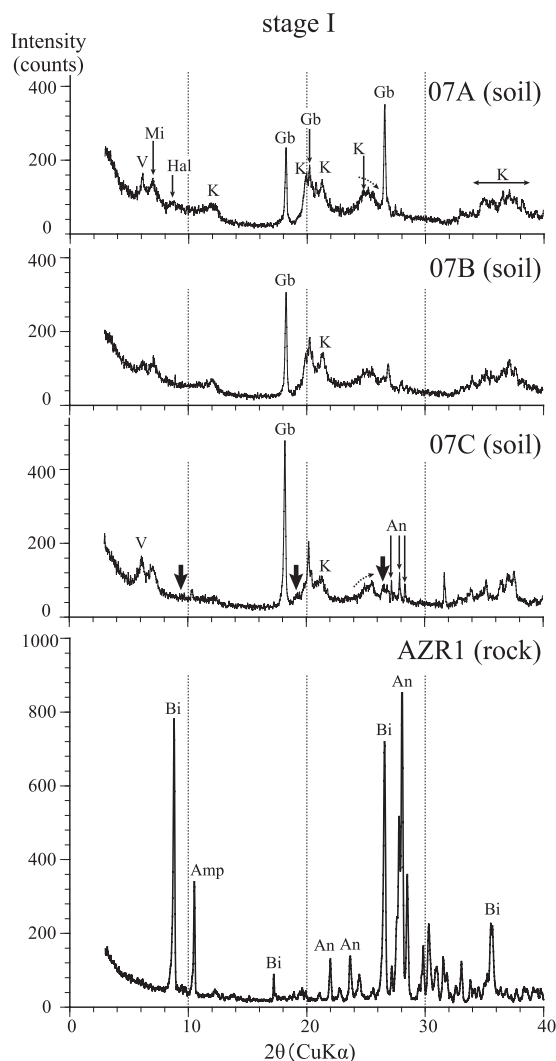


Fig. 4 XRD chart of soils (07A, 07B and 07C) within weathered gabbro and fresh gabbro (AZR1 in Ishihara and Murakami, 2006). See text for explanation of bold arrows. Dotted arrows in the charts of 07A and 07C indicate peak shift to low and high angles around $3.5\text{ \AA}$ ($2\theta=25^\circ$), which correspond to distinct kaolinite and chlorite, respectively. Abbreviations: Gb=gibbsite; Mi=illite-montmorillonite mixed clay; Hal=halloysite 10A, K=kaolinite or chlorite; V=vermiculite; Bi=biotite; Amp=amphibole; An=anorthite.

$\text{\AA}$ 、 $12.6\text{ \AA}$ 及び $4.16\text{ \AA}$ のピークはいずれの試料でも同程度の強度で確認できる。

これら変化のうち、地表に最も近い試料の07Aで明瞭な $10.1\text{ \AA}$ 、 $7.25\text{ \AA}$ 及び $4.46\text{ \AA}$ の幅広いピークはカオリン鉱物または緑泥石の存在を示している。特に

10.1 Å の幅広ピークは地表近傍でのハロイサイト10 Å の存在を示唆している。また、7.25 Å 付近にピークが認められることから、カオリナイト／モンモリロナイト混合層鉱物が含まれる可能性がある。2θ = 25° 付近の幅広ピークに加え、2.5 Å 及び2.35 Å のピークもカオリン鉱物や緑泥石の底面反射と考えられ、これら幅広ピークの強度変化はカオリン鉱物が土壌断面深部で減少する傾向を示している。白水 (1988) は、3.5 Å の底面反射がカオリナイトで低角側 (2θ = 24.9°) に、緑泥石では高角側 (2θ = 25.1°) に現れる傾向があることを述べている。この点において、2θ = 25° 付近に認められるピーク頂点の高角側へのシフトも、低角側にピークを持つカオリン鉱物が土壌断面深部に向かって減少することを反映しているのかもしれない。ただ、カオリナイトに特有な4.16 Å 付近のピークはすべての試料で認められることから、カオリン鉱物のうちカオリナイトだけは土壌断面で普遍的に存在している可能性がある。つまり、この土壌断面ではカオリナイトが普遍的に認められ、地表に近づくに連れてカオリナイト／モンモリロナイト混合層鉱物やハロイサイトも卓越するようになると考えられる。加えて、10.1 Å、7.25 Å 及び4.46 Å などのピークや2.5 Å (2θ = 36°) 付近では幅広い反射が認められることから、これらの幅広い反射に対応するカオリン鉱物は積層不整が著しいと推察される。

また、すべての試料に出現する14.4 Å のピークは、7.25 Å 及び4.46 Å といった緑泥石の持つ底面反射の強度変化と連動しておらず、14.1 Å よりも高角側に位置することから、緑泥石ではなくパーミキュライトに対応するものと判断される。また、12.6 Å 付近のピークは、混合層鉱物の中でも岩石の続成作用で形成されやすいイライト／モンモリロナイト混合層鉱物 (白水, 1988) の存在を示すと推察される。このうち、イライト／モンモリロナイト混合層鉱物は微弱ながら9.5 Å、4.57 Å 及び3.33 Å に、パーミキュライトは4.57 Å にもそれぞれ幅広ピークを持っており、これらの幅広ピークは深部の試料07C中で認められる (Fig. 4中07Cの太矢印)。このことから、土壌断面浅部ではケイ素及びアルミニウムを主体とする鉱物が、土壌断面深部ではケイ素及びアルミニウムに加えてカリウムやナトリウムなども含むパーミキュライトやイライト／モンモリロナイト混合層鉱物が卓越すると考えられる。これらの鉱物は、ギブサイトやカオリン鉱物などに比べて風化に伴う元素溶脱の程度が低い

風化生成物と判断される。一方、深部の試料07Cの3.18 Å 及び3.13 Å のピークは、母岩で最も卓越する灰長石成分の存在を示すと考えられる。

5.2.2 第Ⅱ期閃長岩類分布域の土壌 石原・村上 (2006) の2104 (新鮮な第Ⅱ期閃長岩試料) のX線チャートから、角閃石族鉱物に相当する8.5 Å (2θ = 10.4°) 及び4.8 Å (2θ = 18.4°) が明瞭であり、カリ長石に相当する4.22 Å (2θ = 21.2°)、3.94 Å (2θ = 22.5°)、3.47 Å (2θ = 25.6°) 及び3.24 Å (2θ = 27.5°)、石英に相当する4.26 Å (2θ = 20.8°)、3.34 Å (2θ = 26.6°)、黒雲母に相当する10.08 Å (2θ = 8.8°) 及び3.34 Å (2θ = 26.6°) のピーク、曹長石または灰長石に起因する4.04 Å (2θ = 21.98°)、3.78 Å (2θ = 23.5°) 及び3.19 Å (2θ = 27.9°) などのピークが認められる。このような鉱物組み合わせは、本岩石がカリウム長石に富み、モード組成で約80%を占めるアルカリ長石、石英、角閃石及び黒雲母を伴うという村上ほか (1983) による岩石記載と調和的である。

閃長岩分布域の土壌断面における採取深度の異なる試料 (10B 及び10C) のX線チャートでは、長石類のピークはほぼ母岩に含まれている長石類と同様・同程度の強度で認められる。一方、苦鉄質鉱物では、角閃石のピークは認められるが、地表に近い10Bでは10.1 Å 付近の黒雲母のピークは認められず、幅広のピークが7.15 Å、4.79 Å、4.45 Å 及び2.6~2.3 Å 付近にそれぞれ認められる。このうち、4.79 Å のピークの存在並びに2.6~2.3 Å の幅広ピークが高角側で強度が増加していることから、これらの幅広ピークは緑泥石の存在を示していると考えられる。この土壌中に黒雲母が存在しないことから、苦鉄質鉱物の化学組成を引き継ぐような緑泥石が風化作用によって形成されたと推察される。10Bに比べて母岩に比較的近い10Cでは黒雲母に相当する10.1 Å 付近のピークも僅かに認められる。この10Cでは7.15 Å 付近に幅広ピークが存在しており、これは緑泥石の最強ピークに相当する。つまり、本土壌断面では地表に近づくに連れ黒雲母の風化変質に伴い緑泥石が形成されており、緑泥石の量は地表に近づくに連れて増加していると考えられる。

5.2.3 第Ⅲ期アルカリ岩類分布域の土壌 石原・村上 (2006) の2003 (新鮮な第Ⅲ期優黒質アルカリ岩質の閃長岩試料) のX線チャートは上記の第Ⅱ期閃長岩類とほぼ同様の鉱物組み合わせを持ち、黒雲母、

カリ長石、曹長石、灰長石、石英の各ピークが明瞭であり、角閃石族鉱物のピークも認められる。また、第Ⅱ期閃長岩類とは対照的に黒雲母を比較的多く含んでいる。

第Ⅲ期の土壌のX線チャートでは、石英や長石類のピークはほぼ母岩に含まれている長石類と同様・同程度の強度で認められる。一方、母岩で認められた苦鉄質鉱物のうち、角閃石のピークは認められるが10.1 Å付近の黒雲母のピークが完全に消失している。幅広のピークは4.79 Å, 4.46 Å及び2.6~2.3 Å付近にそれぞれ認められる程度である。土壌で黒雲母が完全に消失していることから、これらの幅広ピークは第Ⅰ期及び第Ⅱ期と同様、緑泥石を示している可能性がある。このように、第Ⅲ期の土壌はその他の深成岩類の土壌に比べて粘土鉱物の発達あまり認められず、黒雲母を除き原岩の構成鉱物と酷似している。

5.2.4 第Ⅳ期粗粒黒雲母花崗岩分布域の土壌 黒雲母花崗岩は、アルカリ岩質の閃長岩類よりも石英及び斜長石に富んでおり、モード組成上花崗岩質からアダメロ岩質を示している（村上ほか, 1983）。石原・村上（2006）の58 A 139（新鮮な第Ⅳ期黒雲母花崗岩試料）のX線チャートにおいても、黒雲母、カリ長石、曹長石、灰長石、石英の各ピークが明瞭に認められる。

黒雲母花崗岩の分布域で採取した2ヵ所の土壌（S 09及びS 16）のX線チャートはいずれも同様の傾向を示す。すなわち、黒雲母のピークが認められず、変わって幅広のピークが14.5 Å, 7.15 Å, 4.79 Å, 4.45 Å, 3.5 Å及び2.6~2.3 Å付近にそれぞれ認められる。また、4.79 Å付近の幅広ピークには4.85 Å付近に明瞭なピークが認められる。更に、母岩と比較した場合、長石類を示すピーク群のうち曹長石の存在を示す6.40 Å及び3.66 Åのピークが土壌では消失している。4.79 Åに幅広ピークが存在し、かつ2.6~2.3 Åの幅広ピークが高角側で強度が増加していることから、緑泥石が存在すると考えられる。つまり、第Ⅳ期の土壌中においても風化作用によって黒雲母が緑泥石に変質していると推察される。また、4.85 Å付近の明瞭なピークはギブサイトの最強ピークに相当することから、第Ⅰ期の斑れい岩と同様に、本岩石を母岩とする土壌中にも広範囲にギブサイトが形成されている可能性が高い。黒雲母花崗岩を母岩とする土壌では、風化変質によって黒雲母が主に緑泥石に変質すると共に、長石成分のうち曹長石が消失し変わってギブサイ

トが晶出する傾向がある。

上記のように、足摺岬地域の深成岩類を母岩とする土壌断面では、地表面に近づくに連れ、黒雲母や斜長石（特に曹長石成分）が減少し、対照的に、緑泥石、ギブサイト及びカオリン鉱物が増加している。一方、石英やカリ長石はあまり変化しない傾向が認められる。特に第Ⅰ期の斑れい岩地域ではカオリン鉱物の中でもハロイサイトが地表に近づくに連れ成長・増加する傾向がある。これらの鉱物変化は、過去の地質時代に生成した古土壌、その後の続成作用並びに現世の土壌形成を伴う一連の風化作用を反映していると考えられる。

5.3 土壌の化学組成変化

本研究では、土壌の元素組成が母岩に比べてどの程度変動しているかを表す場合、化学的風化作用によって変動しないとみなし得る基準元素で規格化した指標を採用する。この際、規格化する基準元素は水溶液中で溶解度が低いことに加えて母岩で均質な分布を示すことが必要で、アルミニウム、チタン及びジルコニウム、トリウムが従来の研究で検討または取り扱われている（e.g., Nesbitt, 1979; Nesbitt and Wilson, 1992; Braun *et al.*, 1993; 木村ほか, 1999）。本研究における基準元素を検討するため、岩石と土壌のチタン、アルミニウム及びジルコニウム濃度の組成変動幅を各深

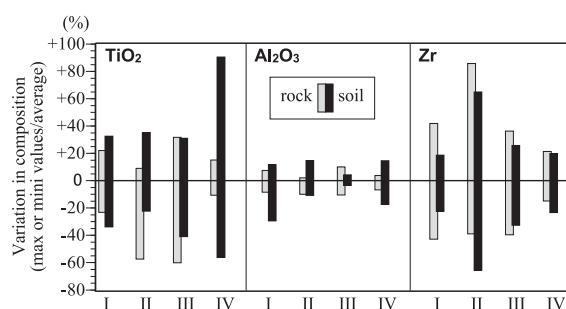


Fig. 5 The percentage change of TiO_2 , Al_2O_3 , and Zr contents in the soils and plutonic rocks for each rock type is shown relative to average values. The numbers from I to IV correspond to the rock facies in Murakami *et al.* (1983). The ordinate is given by the following equation; $[(\text{max or mini value of sample})/(\text{average of soils or rocks of each facies}) - 1] \times 100$. Chemical composition data of the rocks were taken after Murakami and Masuda (1984) and Ishihara and Murakami (2006).

成岩類別に検討した (Fig. 5)。なお、変化幅の算出には次式を用いている；[(試料の最大値または最小値)/(各深成岩類別の土壌または岩石の平均値) - 1] × 100。深成岩類の各岩相別化学組成平均値の計算には、村上ほか (1983) 及び石原・村上 (2006) の分析値を使用した。

チタンでは第Ⅰ期及び第Ⅳ期において、アルミニウム濃度では第Ⅲ期を除くすべての岩相において、岩石の濃度変化幅に比べ土壌の濃度変化が大きい。一方、ジルコニウム濃度は、第Ⅱ期の岩相で岩石の濃度変化幅が若干土壌を上回るものの、各岩相の平均値と土壌の平均値との差異が最も少ない。しかしながら、濃度変化幅を比較した場合、アルミニウムがその他の元素に比べて極めて一定である。アルミニウムは岩石や土壌中の主要元素であり、個々の試料間での化学的不均質性がジルコニウムに比べて小さい。これらのことから、本研究ではアルミニウムを化学的風化作用における基準元素として取り扱うことにする。これらの結果に基づき、以下に示す算出式により土壌と母岩との元素濃度変化を、それぞれのアルミニウム含有量で規格化した100分率に換算した元素変動値として示す。なお、変化幅の算出には次式を用いる；[(C_s/Al_s)/(C_{pr}/Al_{pr}) - 1] × 100。ここで、Cは任意の元素濃度、Alはアルミニウム濃度、下付文字s、prはそれぞれ土壌及びその土壌分布域の深成岩類を示す。

5.3.1 土壌断面の化学組成変化 一般に、土壌試料の化学組成は母材となる深成岩類の化学組成に加え、採取深度によっても変化している。このような観点から、第Ⅰ期の土壌断面で採取した深度別試料 (07A, 07B 及び07C) について垂直方向での化学組成変化を検討した (Fig. 6)。この結果、断面基底から表層 (07C から07A) に向かって化学組成変化が認められ、単調減少するチタン、全鉄、マグネシウム、単調増加するケイ素、あるいは複雑に変化する元素やほとんど変化しない元素が認められる。このうち、単調増加しているケイ素は、XRDで検出された一連の粘土鉱物の増加に起因しており、チタン、全鉄、マグネシウムの増加は、黒雲母が母岩に向かって増加する傾向を示している。このように、土壌中の主要元素群の変化は主要な土壌構成鉱物の変化にほぼ対応していると考えられる。また、土壌断面における希土類元素の垂直方向の変化では、セリウムを除く希土類元素が原岩濃度に比べ、C層からA層に向かって減少する傾向がある。一方、A層のセリウム濃度は原岩濃度に比

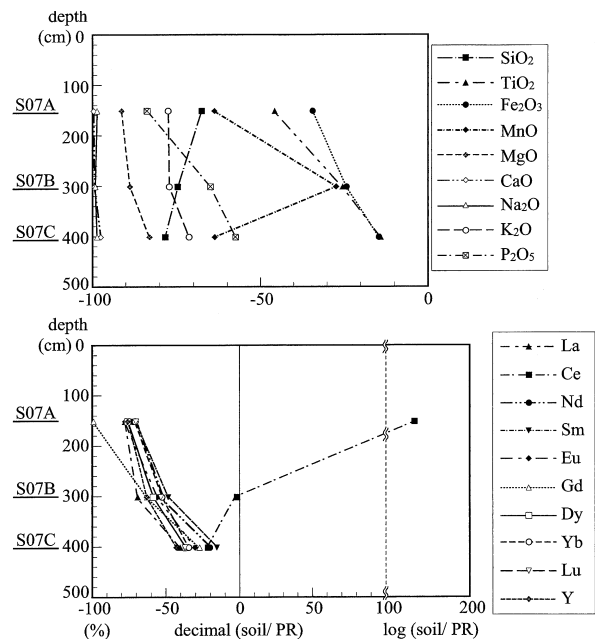


Fig. 6 The vertical percentage change of composition in the soil profile at site 07 is shown relative to average values of gabbro as parent rock (PR). The compositional changes are normalized by Al₂O₃ values. Chemical composition data of the rocks after Murakami and Masuda (1984) and Ishihara and Murakami (2006).

べて高い値が顕著であり、S 07以外の本地域の土壌断面でもB層におけるセリウム濃度を大きく上回っている。このように、マンガンや一部の軽希土類元素を除くすべての元素は母岩よりも増加する元素群または減少する元素群に分割することができる。また、これらの主要元素や殆どの希土類元素はFig. 6中でマイナス側にプロットされており、深度変化に関係なく元々の母岩濃度に比べて減少する傾向がある。

5.3.2 岩相別の主要・微量元素変動値 岩相別の主要元素変動値を Fig. 7 に示す。

第Ⅰ期から第Ⅳ期の土壌すべてに共通する変化としては、カルシウム、ナトリウム、カリウム及びケイ素濃度が母岩の値に比べて減少する傾向があり、逆にマグネシウム、全鉄、チタン及びLOI (強熱減量) で増加する傾向が認められる。特に、LOIは第Ⅰ期の土壌でその平均値が約14.7%と最も高く、粘土鉱物等が多いことを反映している。マグネシウムなどの元素増加傾向は第Ⅳ期の土壌で特に顕著であり、第Ⅱ期の土壌ではあまり明瞭ではない。また、リン及びマンガンの元素変動値はその傾向にバラツキが認められる。

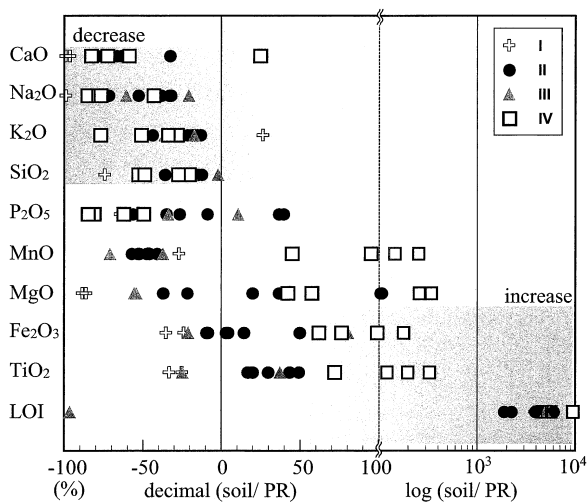


Fig. 7 The percentage change of major composition in B-horizon soils is shown relative to the possible immobile species of Al_2O_3 . Note: elements predominantly present in feldspar decrease, while elements in mafic mineral such as biotite increase.

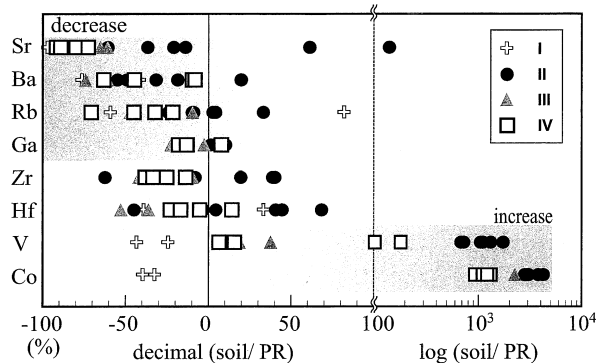


Fig. 8 The percentage change of minor composition in B-horizon soils is shown relative to the possible immobile species of Al_2O_3 .

幾つかの微量元素の変動値を Fig. 8 に示す。本地域における土壌のストロンチウム、バリウム及びルビジウムは母岩の値に比べて減少、逆にバナジウム及びコバルトでは増加し、ガリウム、ジルコニウム、ハフニウムでは増加あるいは減少するものの両者が認められる。

5.3.3 岩相別の希土類元素変動値 本地域の土壌における希土類元素の濃縮率を希土類元素の変動値として Fig. 9 に示す。一部の土壌を除き、足摺岬地域では土壌中の希土類元素濃度は原岩の濃度に比べて減少する傾向が顕著であり、土壌における希土類元素の

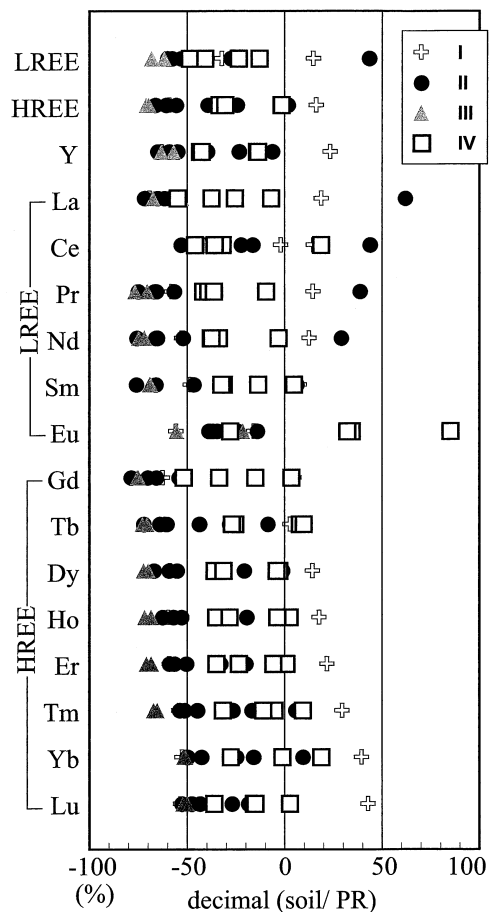


Fig. 9 The percentage change of REE and Y in B-horizon soils is shown relative to the possible immobile species of Al_2O_3 .

濃縮は殆ど認められなかった。特に、本地域の深成岩類で比較的高い総希土類濃度をしめす第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌は、おしなべて希土類変動値が低いことを特徴としている。また、軽希土類元素群と重希土類元素群との変動値を比較した場合、重希土類の中でもホルミウム以上の原子量を示す5元素で減少量が緩和している。希土類元素別の変化では、酸化・還元状態に敏感な元素であるセリウム及びユウロピウムがその他の希土類元素群に比べて減少量が少なく、一部の第Ⅱ期及び第Ⅳ期の土壌では著しい濃集を示すものも認められる。対照的に、第Ⅰ期斑れい岩や第Ⅳ期黒雲母花崗岩を母岩とする一部の土壌はほとんどの希土類元素変動値が正の値を示し、比較的高い重希土類濃度も併せ持つ。なお、これら希土類元素変動値が正の値を示すものと、負の値を示す土壌との間で系統的なアルミニウム濃度の違いは認められない。換言すると、一部の試料で希土類元素変動値が正の値を持つのは、アルミ

ニウム濃度を用いた規格化に伴う誤差,あるいは採取地点の異なる試料間における濃度のバラツキを示していると考えられる。いずれにせよ,足摺岬深成岩類分布域における土壌では希土類元素の濃縮は殆ど認められず,一部の土壌においても総希土類元素濃度の濃縮率は母岩の1.4倍程度に過ぎない。

6. 議 論

6.1 土壌中の主要・微量元素の挙動と構成鉱物との関係

主要元素組成変化のうち,カルシウム,ナトリウムなどの減少する傾向を示す元素群は主にアルカリ長石や斜長石に含まれる成分である。逆にマグネシウム,全鉄,チタンなどの増加する元素群は主に黒雲母に伴われる元素群と考えられる。このような元素変動と鉱物組成の関係は,本地域では母岩に比べて土壌の黒雲母や斜長石が減少し,ギブサイト,緑泥石及びカオリン鉱物が増加する傾向と調和的である。花崗岩の風化作用では灰長石成分に富む長石に限らず曹長石成分に富む長石も溶解すると考えられている (Casey *et al.*, 1991; Stillings and Brantley, 1995)。つまり,カルシウム及びナトリウムの減少には,斜長石に含まれる灰長石成分や曹長石成分の分解によるこれら元素の溶脱が主に寄与していると推察される。一方,本地域の風化土壌ではカリ長石は殆ど風化の影響を受けていない。また,カリ長石中のカリウムは風化によって溶出しにくいことが一般に知られている (Harlavan and Erel, 2002)。本地域の土壌におけるカリウムの減少は長石成分ではなく,主に黒雲母が風化により分解してカリウムが溶脱されることを反映していると考えられる。黒雲母に多く含まれるマグネシウム,全鉄並びに鉱物の構造水に起因する LOI は緑泥石を構成する主要元素群でもあり,黒雲母の変質に伴い緑泥石が増加する傾向とも一致する。このように,マグネシウムなどの元素群の増加は,岩石中の黒雲母から土壌中の緑泥石の形成に繋がる一連の風化変質過程の結果生じたものと解釈される。

微量元素のうち,ストロンチウム,バリウムは主に灰長石などのカルシウム席を置換し,ルビジウムは黒雲母またはアルカリ長石中のカリウム席を,ガリウムは斜長石中のアルミニウム席を置換する傾向が強い (Deer *et al.*, 2001)。また,ハフニウムは主にジルコン中に含まれており,バナジウムやコバルトは銅などの親石元素群と共に,主に黒雲母などの苦鉄質鉱物中

に分配される傾向がある。このような微量元素の性質に基づけば,ストロンチウム及びバリウムの減少は,斜長石の消失に伴うカルシウムの減少傾向と調和的である。また,アルミニウム席を置換するガリウム濃度がカルシウムなどの元素に比べて減少量が少なく,むしろ相対的に増加する傾向があることは,斜長石が風化変質により分解する過程で,斜長石中に含まれているガリウムに加えてアルミニウムも土壌中に相対的に残留・濃縮する可能性を示している。実際,アルミニウムを含有するカオリナイトなどの粘土鉱物やギブサイトが本地域の土壌に認められることと矛盾しない。この点で,灰長石中のアルミニウム含有量は約36 wt %, カオリナイトのそれは約40 wt %, ギブサイトは約65 wt %に達することからも,土壌形成に伴うアルミニウムの相対的な濃縮は明らかである。これらのことから,本地域の土壌における緑泥石以外のアルミニウム含有鉱物の晶出は,主に母岩中の長石成分の風化変質作用に起因していると考えられる。また,本地域ではルビジウムの減少量がストロンチウムやバリウムよりも比較的少ないことから,ルビジウムやカリウムの減少は主に黒雲母の風化変質に依存しており,長石成分は寄与していないと考えられる。一方,バナジウム及びコバルトの増加傾向は,マグネシウムなどの主要構成元素群と同様に,これらを微量に含む黒雲母などの苦鉄質鉱物の風化に伴って,これら金属元素が土壌中に残留・濃縮していることを示している。

6.2 土壌中のREE元素の挙動と構成鉱物との関係

各岩相別の土壌の希土類元素と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比,ジルコニウム,イットリウム及びニオブ濃度との関係を軽希土類元素及び重希土類元素に分割して Fig. 10に示す。ここで, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比を構成するアルミニウム濃度は深成岩類の風化に伴って相対的に残留・濃縮する粘土鉱物を,カルシウム濃度は斜長石の減少をそれぞれ反映する。土壌の全岩分析結果等を用いた様々な風化指標が現在までに報告されているが (e.g., Price and Velbel, 2003), 本論では単純に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比を採用する。本地域では風化の進んだ土壌で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比が高い値を示す。また,ジルコニウム,イットリウム及びニオブ濃度は深成岩類中に存在する主にジルコンやフェルグソナイトを構成する元素群である。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比の増加 (風化作用の進行) に伴い希土類元素は概ね減少する傾向を示すが,土壌分布域の岩相別に異なる傾向が認められる。第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比の増加に伴い軽・重希土類元素

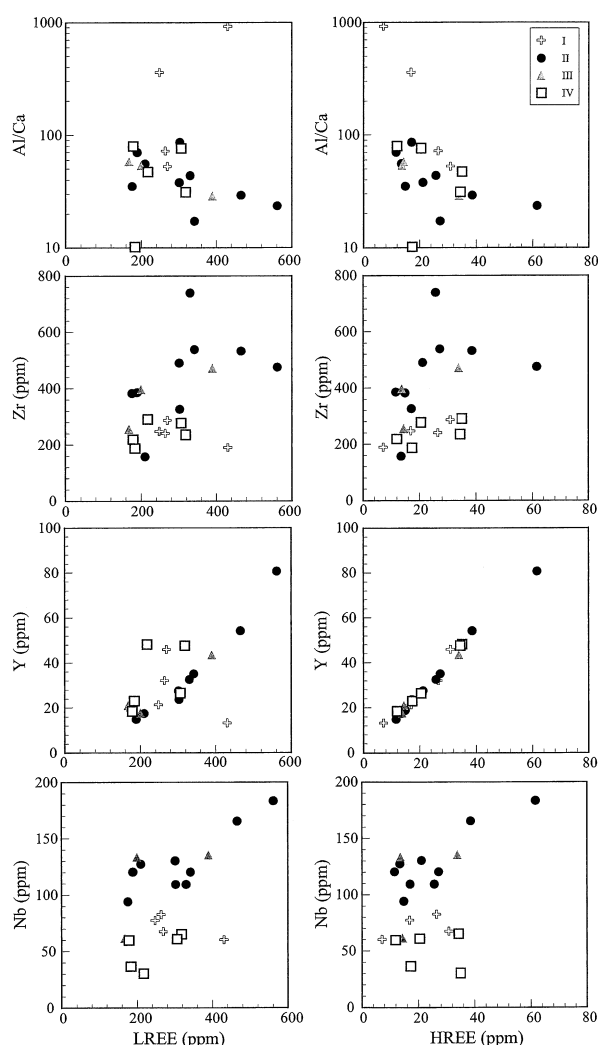


Fig. 10 Relationships between light (LREE) and heavy rare earth elements (HREE) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratio, Zr, Y, and Nb contents of soil in the Ashizuri-misaki area.

群共に減少する傾向が認められ、ジルコニウム、イットリウム及びニオブ濃度の増加に伴う軽・重希土類両元素群の増加傾向が明瞭である。第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌でも $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比の増加に伴い重希土類元素群は減少する。一方、軽希土類元素群と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 比との間には規則的な変化が認められない。また、第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌では、ジルコニウム及びイットリウム濃度の増加に伴って重希土類元素群は増加するものの、ジルコニウム、イットリウム濃度と軽希土類元素群との間に系統的な変化は殆ど認められず、ニオブ濃度と軽・重希土類元素群とは全く相関していない。このうち、イットリウム濃度はすべての試料で重希土類元素群と明瞭な正相関を示し、重希土類元素／イット

リウム濃度比 ($\Sigma\text{HREE}/\text{Y}$ 比) が約0.73の傾きを持つ直線上にプロットされている。なお、第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌はジルコニウム、イットリウム及びニオブ濃度間すべてで正相関が認められるのに対して、第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌はジルコニウムとイットリウムとの間のみ正相関を示している。

石原・村上(2006)によれば、足摺岬深成岩類の重希土類元素濃度はイットリウムやジルコニウム濃度に伴い増加する傾向を持つ。とりわけ、深成岩類のイットリウム濃度と重希土類元素との間には、土壌同様に、重希土類元素／イットリウム濃度比が約0.65を示す直線的な正の相関が認められる。このような重希土類元素と Y 濃度との間に認められる直線関係は、おそらく、重希土類元素に富む鉱物（ジルコンやゼノタイム等）における Y と重希土類元素との置換関係を反映していると考えられる。足摺岬深成岩類中に含まれるアクセサリー鉱物のうち、ジルコニウムを含むジルコンやそのメタミクト、イットリウム及びニオブを含むフェルグソナイトは、一般に軽希土類元素に限らず重希土類元素も含む傾向がある (Exley, 1980; Deer, 1997)。Harlavan and Erel (2002) は、花崗岩中に含まれるアクセサリー鉱物の風化抵抗性の実験を行い、ジルコンはほとんど風化されないことを報告している。第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌では軽・重希土類元素群が、第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌では重希土類元素群が、それぞれジルコニウムと強い相関を示している。これらの土壌中の各希土類濃度は、風化変質の影響を受けずに残留するジルコンの量に規制されている可能性が高い。Nakashima and Imaoka (1998) は、第Ⅱ期及び第Ⅲ期の閃長岩類中でフェルグソナイト等のニオブ含有鉱物やチタン鉄鉱にニオブが固溶されることを報告している。これらニオブ含有鉱物の風化抵抗性は明らかではないが、ニオブ及びイットリウムと相関を示す第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌の希土類濃度に、これらのニオブ含有鉱物も寄与していると推察される。

一方、第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌の軽希土類濃度はランダムに変化しており、ジルコニウム、イットリウム及びニオブ濃度とも目立った相関を示さないことを特徴とする。つまり、第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌の軽希土類濃度変化は、ジルコン以外の軽希土類元素に富む鉱物の量に関連している可能性がある。足摺岬地域の流紋岩岩脈では、軽希土類元素に富む鉱物としてフッ化セリウム石 $[(\text{Ce}, \text{La})\text{F}_3]$ 、バストネサイト

$[(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}_3]$ が記載されている (Imaoka and Nakashima, 1994a)。足摺岬深成岩類の軽希土類元素濃度はフッ素濃度との相関を示すことから (石原・村上, 2006), 深成岩類の軽希土類元素濃度に上記のようなフッ素含有鉱物が寄与している可能性を示唆する。また, 深成岩類に微量に含まれているアラナイトも一般に軽希土類元素に富んでおり, Harlavan and Erel (2002) は, アラナイト>アパタイト>チタン石の順に風化耐性が低く希土類元素が溶脱されやすいことを示している。Smedley (1991) は, 花崗岩地域の表流水や地下水に溶存している希土類元素のコンドライト規格化パターンが花崗岩類と同様のパターンを示すことから, 花崗岩に含まれるモナザイトやアパタイトなどの希土類含有鉱物と地下水との反応により, 希土類元素が少なからず溶出していることを報告している。Fig. 9 に示したように, 本地域の個々の土壌試料では希土類元素が風化作用に伴って減少する傾向があり, 特にその傾向が軽希土類元素で比較的顕著である。この点から, 深成岩類中のフッ化セリウム石等の軽希土類元素含有鉱物が風化作用に伴い分解し, 軽希土類元素が溶脱しているのかもしれない。この点で, Fig. 6 の土壌断面で認められた A 層における正のセリウム異常は軽希土類元素の溶脱・再濃集を示唆している。市橋ほか (1990) は, 足摺岬地域の花崗岩類を母材とする土壌断面において, 地表から 15 cm 以内の A 層でセリウム濃度が比較的高い値を示すことを明らかにし, 有機物起源とされる C (炭素) 濃度が A 層で高い値を示すことから, 希土類元素と有機物との間で親和性を示す可能性を指摘した。一方, このような土壌表層部の正のセリウム異常は, 様々な岩石を母材とする土壌でも報告されており, 酸化的雰囲気中で形成された二次的なセリアナイトに起因すると考えられている (Braun *et al.*, 1990; Marsh, 1991)。同様に, 中国の江西省に分布するイオン吸着型鉱床でも地表浅部での正のセリウム異常が認められている (e.g., Wang *et al.*, 1980; Yang *et al.*, 1981; Yang, 1987)。Wu *et al.* (1990) は電子顕微鏡による鉱物観察を行い, この正のセリウム異常が, セリアナイト (CeO_2) などの酸化物やセリウム水酸化物の形成に関連することを明らかにしている。本研究で認められたセリウム異常は地表下 150 cm の C 層であり, 植物などの有機物起源の C 濃度が高いわけではない。従って, 足摺岬の地表付近に認められる正のセリウム異常は, 地表付近に比較的多く分布する植物起源

の炭素との親和性というより, むしろ地表付近の浸透天水中に多く含まれている溶存酸素と土壤中から遊離したセリウムイオンが結合した結果と解釈される。これはセリウムが強酸化剤として機能する 4 価のイオンの形を取りうることで, 酸素の多い環境下ではその他の希土類元素に比べてセリウムの水酸化物は溶解度が低いため沈殿しやすいことと調和的である (坂巻・神谷, 1988)。また, セリウムと同様にユウロピウムもその他の希土類元素群に比べて減少量が少なく, 一部の土壌では著しい濃集を示している。Compton *et al.* (2003) は, 風化土壌のユウロピウムの正異常が風化抵抗性の高いカリ長石の卓越に関連することを示した。同様に, 本地域のユウロピウム異常も風化に伴いカリ長石が相対的に土壌中で卓越することを反映しているのかもしれない。

このような軽希土類元素の溶脱はどのようなプロセスで実際に起こっていたのであろうか。本地域の深成岩類風化過程で黒雲母は様々な程度に分解されており, これら黒雲母中のフッ素濃度は比較的高い値を持つと考えられている (村上ほか, 1983)。Bilal *et al.* (1979) は, 塩化溶液中に F^- イオンを添加した際, 希土類元素はフッ化物錯体として溶液中に溶存することを示した。このような黒雲母の分解に伴うフッ素の放出によって F^- イオンが地表の浸透水中に供給され (e.g., Chae *et al.*, 2006), なおかつ希土類元素がフッ素含有鉱物やアラナイトから分解・供給されると仮定した場合, F^- イオンはこれら希土類元素を運搬する主要な錯体形成イオンとして機能する可能性がある (Wood, 1990)。

一方, コンドライトで規格化した重希土類元素のルテチウムと軽希土類元素のネオジムとの比は, 第 II 期の土壌を除いて, リン酸と負の相関を示している (Fig. 11)。これは, 風化に伴って溶脱された軽希土類元素が土壌中で軽希土類元素に富むリン酸塩として晶出・固定されていることを示唆している (e.g., Braun *et al.*, 1998)。このような風化過程において軽希土類元素含有鉱物が様々な程度に分解あるいは残留した結果, 第 I 期及び第 IV 期の土壌がランダムな軽希土類濃度変化を示すに至ったのかもしれない。

今後の課題として, 土壌中での希土類元素含有鉱物の存在形態を明らかにすることも含め, 足摺岬地域の地表水または土壌中の浸透水の F^- イオン濃度を希土類濃度と関連づけて解析することにより希土類濃度変化プロセスを解明することが望まれる。

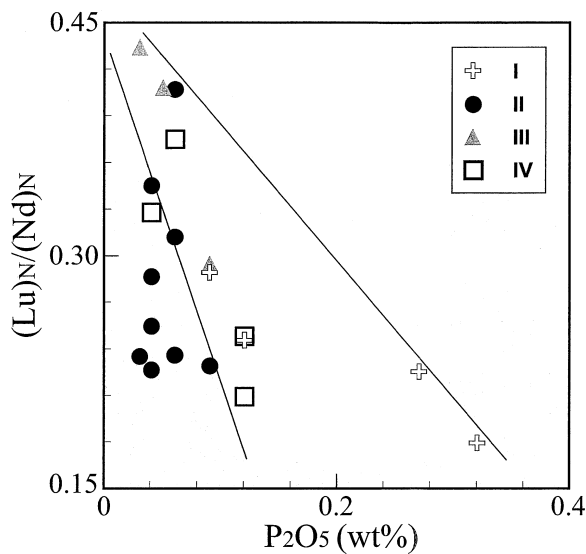


Fig. 11 Relationship between P_2O_5 and the ratio of Condrite-normalized (N) values of Lu and Nd for soils. LREE has a negative correlation with P_2O_5 with exception of the soil within weathered syenitic rocks of stage II.

6.3 中国のイオン吸着型鉱床との比較

本地域の土壌の平均 $\Sigma REE+Y$ 濃度は342 ppmであり、第I期の土壌は350 ppm、第II期の土壌は377 ppm、第III期の土壌は299 ppm、第IV期の土壌は296 ppmを示している (Table 1)。軽希土類及び重希土類の平均元素比は (LREE/HREE+Y) は約6である。一方、中国江西省南部に分布するイオン吸着型鉱床では、花崗岩風化殻中の総酸化希土類濃度は一般に原岩濃度の2～5倍に濃縮しており、 $\Sigma REE+Y$ 濃度が500～900 ppm、1以下のLREE/HREE+Y比を持つ (Wu *et al.*, 1990; 石原・村上, 2005)。中国のイオン吸着型鉱床と比較した場合、本地域の土壌は比較的希土類濃度が低く、軽希土類元素に富んでいると言える。石原・村上 (2006) によれば、足摺岬深成岩類の平均 $\Sigma REE+Y$ 濃度は419 ppmを示し、土壌の平均 $\Sigma REE+Y$ 濃度を上回っている。更に、母岩と土壌とのコンドライト希土類規格化パターンを比較した場合、いずれの土壌も母岩濃度と同様の希土類濃度範囲を示している (Fig. 12)。従って、本地域の土壌、すなわち深成岩風化殻における希土類元素の濃縮は殆ど認められない。

一般に、岩石が風化作用により土壌に変化する過程では希土類元素も含めた元素が移動・分別し、土壌が原岩濃度とは異なる様々な化学組成を持つことが知ら

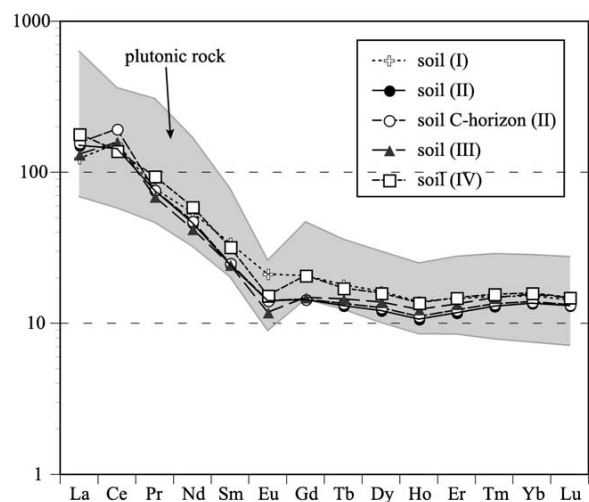


Fig. 12 Condrite-normalized REE patterns showing the averages of the analyzed B- and C-horizons soil and ranges of the Ashizurimisaki plutonic rocks (shaded area). Chemical data of the plutonic rocks were taken from Ishihara and Murakami (2006). Note REE patterns of the soils are totally involved in that of the parent rocks; it is suggested that concentration and/or dissolution of REE in soil was not significant in the studied area.

れている (e.g., Nesbitt, 1979)。花崗岩、玄武岩及び堆積岩とそれらの風化殻とを対象とした研究によれば、土壌断面における希土類元素の挙動は風化プロセスに伴う鉱物組成変化や、地域の気候条件によって規制されると考えられている (Balashov *et al.*, 1964; Nesbitt, 1979; Nesbitt and Wilson, 1992; Wu *et al.*, 1990; Aubert *et al.*, 2001; Ji *et al.*, 2004)。母岩の化学組成という観点から、本地域の土壌と中国のイオン吸着型鉱床の花崗岩風化殻との間には、総希土類濃度に大きな差は認められない。両者の間に認められる土壌中の希土類元素濃縮度合いの大きな違いは、希土類元素含有鉱物の種類やその存在形態の違い、または風化プロセスでの希土類元素の溶脱及び再濃集メカニズムの違いが関係していると考えられる。

中国の江西省南部地域の花崗岩中の初生希土類含有鉱物は明らかではないが、その風化殻にはハロイサイトやカオリナイトなどのカオリン鉱物が多産する。それらハロイサイトなどを多く含む土壌細粒成分のイオン交換反応実験では、希土類元素が容易に溶出されることが明らかにされ、風化作用に伴う希土類濃集にハ

ロイサイトなどのカオリン鉱物が希土類元素キャリアとして重要な役割を果たしたと考えられている (e.g., Wu *et al.*, 1990)。一方、本地域の土壌ではハロイサイトの発達第Ⅰ期斑れい岩分布域にのみ僅かに認められる程度である。対照的に、本地域の第Ⅰ期から第Ⅲ期の斑れい岩や閃長岩を主体とする風化土壌は、第Ⅳ期黒雲母花崗岩の土壌に比べてケイ素濃度が低く、ギブサイトが卓越することを特徴とする。ギブサイトの電荷零点（鉱物表面が電氣的に中性になる pH 値）は高く、pH が 7 以上でもギブサイトの表面は正電荷を持っている (Bolt, 1980)。土壌溶液中の希土類元素は陽イオンとして存在することから、多くの自然環境下の土壌が示す pH 範囲（5～7）では正の電荷を持つギブサイトの表面に希土類元素イオンが吸着される可能性は低い。一般に、土壌中でのギブサイトやカオリン鉱物の常温・常圧における安定度は土壌間隙水の pH やケイ素濃度と共に、気候条件（雨量・気温）などにより変化し、特に、雨量が多く土壌の洗脱が激しい場合は土壌間隙水の pH が低下してギブサイトはカオリンよりも安定となる (Bolt, 1980)。実際、本地域の年間平均降水量は 2,421 mm であり、イオン吸着型鉱床の多く分布する江西省の 1,580 mm よりも雨量が多い (気象庁, 2005)。このように、風化土壌中の主要構成鉱物の違いは、各地域の母岩の化学組成（特にケイ素濃度）に加えて気候の違いにも起因していると考えられる (e.g., Tardy *et al.*, 1973)。

一般に雨水などの天水は地表に浸透し、その一部は土壌中に間隙水として滞留している。中国の江西省南部地域及び本研究地域の平均気温や標高はほぼ同等であることから、両地域の蒸発散量も同等であると推察される。しかしながら、両地域の年間降水量を比較すると、足摺岬地域は江西省の降雨量を約 1,000 mm も上回っていることから、降雨量の多い足摺岬地域では土壌中に浸透する天水の量が中国の江西省に比べて多量であったと考えられる。世界中の主要な河川水中の浮遊物質は、フィルターにて濾過した河川水に比べて軽希土類元素に富むという一般的傾向が明らかにされている (Goldstein and Jacobsen, 1988; Smedley, 1991)。地表水に溶脱された希土類元素、特に軽希土類元素を多く含む浮遊物質が足摺岬地域で存在したとしても、降雨量の多い足摺岬地域では粘土鉱物に希土類元素が吸着される機構があまり発達しなかったのかもしれない。更に、黒雲母花崗岩の風化断面における研究では、粒径の小さい粘土を主体とする土壌で希土

類元素が濃縮することが報告されている (Minarik *et al.*, 1998)。足摺岬地域の土壌構成鉱物に、陽イオンとして溶存する希土類元素群を吸着できるような細粒で表面積の大きい粘土鉱物が発達しなかったことも希土類濃集が機能していなかった要因のひとつである可能性もある。第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌の高い総希土類濃度は、主に風化変質を免れたジルコンの量に規制されており、風化変質に伴う土壌形成プロセスではむしろ希土類元素の減少を伴う。この点で、本地域の土壌は軽希土類濃度の減少量が多いことを特徴とし、特に第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌では風化によって軽希土類含有鉱物からの希土類元素の溶脱が起こっていたことを示唆している。従って、足摺岬地域に分布する深成岩類を母岩とする土壌（風化殻）では、イオン吸着型鉱床のような希土類元素の濃縮は生じなかったものと考えられる。

7. ま と め

足摺岬地域の深成岩類を母岩とする土壌断面では、地表面に近づくに連れ、黒雲母や斜長石が減少し、緑泥石、ギブサイト及びカオリン鉱物が増加している。対照的に、石英やカリ長石は殆ど風化の影響を受けていない。土壌の化学組成はこれら風化に伴う鉱物の増加・減少を反映して変化している。第Ⅰ期から第Ⅳ期のカルシウム、ナトリウム、カリウム、ケイ素、ストロンチウム、バリウム、ルビジウム濃度が母岩の値に比べて減少する傾向があり、母岩中の長石成分や黒雲母由来のカリウムが風化変質作用により減少することを示している。逆にマグネシウム、全鉄、アルミニウム、チタン、LOI（強熱減量）、バナジウム及びコバルトで増加する傾向が認められ、黒雲母が緑泥石へと風化変質する過程でこれらの元素が土壌中に残留・濃縮することを示している。特に、LOI は第Ⅰ期の土壌でその平均値が約 14.7% と最も高く、粘土鉱物等が多いことを反映している。斜長石中のアルミニウムを主に置換するガリウム濃度はカルシウムなどの元素に比べて減少量が小さい。このことは斜長石が風化変質により分解する過程で、斜長石に含まれているガリウムに加えてアルミニウムも土壌中に残留する可能性があることを強く支持しており、ギブサイトの存在からも土壌中でのアルミニウムの相対的な濃縮は明らかである。

足摺岬深成岩類分布域における土壌では母岩の希土類元素濃度を上回る濃縮は殆ど認められず、総希土類

元素濃度の濃縮率は最高でも1.4倍程度である。むしろセリウム及びユウロピウムを除く軽希土類濃度で若干の減少が認められ、第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌では風化によって軽希土類含有鉱物からの元素溶脱が起こっていることを示唆している。一方、セリウム及びユウロピウムはその他の希土類元素群に比べて減少量が少なく、セリウムは二次的な酸化物として、ユウロピウムは風化抵抗性の高いカリ長石が相対的に土壌中でそれぞれ卓越することを反映していると考えられる。第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌では軽・重希土類元素群が、第Ⅰ期及び第Ⅳ期の土壌では重希土類元素群が、風化変質の影響を受けずに残留するジルコンの量に規制されている可能性が高い。特に第Ⅱ期及び第Ⅲ期の土壌では、フェルグソナイト等のニオブ含有鉱物やチタン鉄鉱もその希土類濃度変化に寄与していると推察される。

このように本地域における土壌の希土類元素濃度変化は、ジルコン等の風化抵抗性の強い希土類含有鉱物量の違いに加え、風化に伴う軽希土類含有鉱物の分解に伴う鉱物からの軽希土類元素の溶出に起因すると考えられる。また、足摺岬地域は土壌構成鉱物として陽イオン吸着能の低いギブサイトが卓越しており、降雨量も多い。これらの産状や気候条件は中国のイオン吸着型鉱床とは明らかに異なっていることから、足摺岬地域に分布する深成岩類を母岩とする土壌（風化殻）では、イオン吸着型鉱床のような希土類元素の濃縮は期待できないと結論される。

謝 辞

本稿をまとめるにあたり、名古屋大学博物館の吉田英一博士には、風化プロセスにおける希土類元素の挙動解析に関するいくつかの重要な視点について教示して頂くと共に、貴重なコメントを頂きました。また、匿名の査読者からは風化による組成変化の指標に関して、広島大学大学院理学研究科の高橋嘉夫博士からは軽希土類元素とリン酸との相関に関し、有益な助言を頂きました。以上の皆様に謝意を表します。本研究を遂行するにあたり、財団法人東京地学協会からの研究・調査助成金の一部を使用しました。

文 献

Aubert, D., Stille, P. and Probst, A. (2001) REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and

Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 387-406.

Bilal, B. A., Herrman, F. and Fleischer, W. (1979) Complex formation of trace elements in geochemical systems: Potentiometric study of fluoro-complexes of rare elements in fluorite-bearing model systems, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 347-350.

Bolt, G. H. (1980) 土壌の化学. 岩田進午他訳, 学会出版センター, 45.

Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., Bilong, P., Michard, A. and Cuillet, B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 781-795.

Braun, J. J., Pagel, M., Herbillon, A. and Rosin, C. (1993) Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4419-4434.

Braun, J. J., Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Ndam, J. and Muller, J. P. (1998) Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, east Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 273-299.

Balashov, Y. A., Ronov, A. B., Migdisov, A. A. and Turanskaya, N. V. (1964) The effects of climate and facies environment on the fractionation of rare earths during sedimentation. *Geochem. Int.* **10**, 951-969.

Casey, W. H., Westrich, H. R. and Holdren, G. R. (1991) Dissolution rates of plagioclase at pH=2 and 3. *Amer. Mineral.* **76**, 211-217.

Chae, G. t., Yun, S. T., Kwon, M. J., Kim, Y. S. and Mayer, B. (2006) Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochem. J.* **40**, 95-102,

Compton, J. S., White, R. A. and Smith, M. (2003) Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol.* **201**, 239-255.

- 地質調査所 (1977) 西南日本外帯海底地質図, 1,000,000万分の1.
- Deer, W. A. (1997) Rock forming minerals: Vol. 1 A; Orthosilicates. Geological Society, London. 932 p.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (2001) Rock Forming Minerals. Vol. 4 A; Framework silicates: Feldspars. Geological Society, London. 966 p.
- Exley, R. A. (1980) Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: Implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Letters* **48**, 97-110.
- Harlavan, Y. and Erel, Y. (2002) The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 837-848.
- Huang, D-H., Wu, C-Y. and Han, J-Z. (1989) REE geochemistry and mineralization characteristics of the Zudong and Guanxi granites, Jiangxi Province. *Acta Geol. Sinica* **2**, 139-157.
- Imaoka T. and Nakashima, K. (1994a) Chevkinita in syenites from Cape Ashizuri, Shikoku Island, Japan. *N Jb Miner. Mh* **8**, 358-366.
- Imaoka T. and Nakashima, K. (1994b) Fluocerite in a peralkaline rhyolite dyke from Cape Ashizuri, Shikoku Island, Southwest Japan. *N Jb Miner. Mh* **12**, 529-539.
- 林 昇一郎・石原舜三・坂巻幸雄 (1969) 現地残留鉍床に伴うウラン-高知県, 足摺岬におけるウラン・トール石鉍床-。日本におけるウランの産状。その2 地調報告, **232**, 93-103.
- 市橋秀樹・森田秀芳・本田克久・立川涼 (1990) 四国西部における未耕作土壤中希土類元素の分布。地球化学, **24**, 115-121.
- 石原舜三 (1988) A タイプ花崗岩とREE 鉍床。地質ニュース, **409**, 6-24.
- 石原舜三・佐藤岱生 (1982) 中国の鉍物資源③-華南の花崗岩類-。地質ニュース, **340**, 30-45.
- 石原舜三・村上浩康 (2005) いまレアアースが面白い-イオン吸着型鉍床は将来の高度先端産業を支えられるか?-。地質ニュース, **609**, 4-18.
- 石原舜三・村上浩康 (2006) 西南日本花崗岩類のレアアース特性: 足摺岬の新第三紀深成岩類と山陽帯の後期白亜紀花崗岩類。地質調査研究報告, (投稿中)。
- Ishihara, S., Tanaka, T., Terashima, S., Togashi, S., Murao, S. and Kamioka, H. (1990) Peralkaline rhyolite dikes at the Cape Ashizuri: A new type of REE and rare metal mineral resources. *Mining Geol.* **40**, 107-115.
- Ji, H., Wang, S., Ouyang, Z., Zhang, S., Sun, C., Liu, X. and Zhou, D. (2004) Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: II. The mobility of rare earth elements during weathering. *Chem. Geol.* **203**, 29-50.
- 坂巻幸雄・神谷雅晴 (1988) レアメタル資源2。レア・アース(1)。地質ニュース, **404**, 17-29.
- 神谷雅晴 (1988) レアメタル資源2。レア・アース(2)。地質ニュース, **405**, 26-51.
- Kanazawa, Y. and Kamitani, M. (2006) Rare earth minerals and resources in the world. *J. Alloy. Compd.* **408-412**, 1339-1343.
- 経済産業省資源エネルギー庁 (2004) レアメタル要注視9鉍種等の需給の現状について, 13 p.
- 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.
- 気象庁 (2005) 気象観測統計指針, 116 p.
- 黒田吉益・山田哲雄・松尾禎士 (1989) 花崗岩質マグマの水の問題。岩鉍, 特別号, **4**, 179-197.
- Loiselle, M. C. and Wones, D. R. (1979) Characteristics and origin of anorogenic granites. *Abst. w. Prog. Geol. Soc. America*, **11**, 468 p.
- Marsh, J. S. (1991) REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. *Chem. Geol.* **90**, 189-194.
- 松井健 (1988) 土壌地理学序説。築地書館, 31 p.
- 松本聰 (1989) 土の生成と土壌型。土の化学, 季刊化学総説4, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, 19-32.
- Middelburg, J. J., Van der Weijden, C. H. and Woittiez, J. R. W. (1988) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks.

- Chem. Geol.* **68**, 253–273.
- Minárik, L., Zígova, A., Bendl, J., Skřivan, P. and Št'átný, M. (1998) The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ríčaný granite massif, Central Bohemia. *Sci. Total Environ.* **215**, 101–111.
- 村上允英・増田康之 (1984) 高知県足摺岬産第三紀火成岩類の微量元素. 岩鉱, **79**, 318–328.
- 村上允英・今岡照喜 (1985) 高知県足摺岬のラパキビ花崗岩. 地質学雑誌, **91**, 179–194.
- 村上允英・蟹沢聡史・増田康之 (1983) 高知県, 足摺岬産第三紀火成岩類の高フッ素含有量. 岩鉱, **78**, 497–504.
- 中田節也・高橋正樹 (1979) 西南日本外帯・瀬戸内区における中新世の中性～珪長質マグマの化学組成広域的变化. 地質学雑誌, **85**, 571–582.
- Nakashima, K. and Imaoka, T. (1998) Niobian and zirconian ilmenites in syenites from Cape Ashizuri, Southwest Japan. *Mineral. Petrol.* **63**, 1–17.
- Nesbitt, H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* **279**, 206–210.
- Nesbitt, H. W. and Wilson, R. E. (1992) Recent chemical weathering of basalt. *Am. J. Sci.* **292**, 740–777.
- 農林水産省 (1976) 農蚕園芸局地力保全基本調査耕地土壌図, 125 p.
- Price, J. R. and Velbel, M. A. (2003) Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chem. Geol.* **202**, 397–416.
- Roskill (2004) The economics of rare earths & yttrium, 2004. Roskill Information Service Ltd., 263 p.
- Shibata, K. and Nozawa, T. (1967) K-Ar ages of granitic rocks from the outer zone of Southwest Japan. *Geochim. J.* **1**, 131–137.
- 白水晴雄 (1988) 粘土鉱物学. 朝倉書店, 185 p.
- Smedley, P. L. (1991) The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2767–2779.
- Spooner, J. (2005) Rare earths: China dominates. *Mining Journal* October **7**, 16–19.
- Stillings, L. L. and Brantley, S. L. (1995) Feldspar dissolution at 25 °C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1483–1496.
- Tardy, Y., Bocquier, G., Paquet, H. and Millot, G. (1973) Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. *Geoderma* **10**, 271–284.
- US Department of the Interior & USGS (2004) Mineral commodity summaries 2005. Rare earths. Mineral yearbook, 197 p.
- Wang, L. K., Zhao, B., Zhu, W. F., Cai, Y. J. and Li, T. J. (1980) Characteristics and melting experiments of granites in southern China. *Mining Geol. Spec. Issue* **8**, 29–38.
- Wood, S. A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1. review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* **82**, 159–186.
- Wu, C-Y. and Bai, G. (1996) Rare earth deposits in China, in Jones, A. P., Wall, F. and Williams, C. T. eds., Chapman & Hall, The Mineralogical Society. *Series* **7**, 281–310.
- Wu, C-Y., Huang, D-H. and Guo, Z-X. (1990) REE geochemistry in the weathered crust of granites, Longnan area, Jiangxi Province. *Acta Geol. Sinica* **3**, 193–210.
- Yang, Y., Hu, Z. and Luo, Z. (1981) Geological characteristics of ion-absorption type rare earth deposits and their prospecting direction. *Bull. Inst. Mineral Deposit, Chinese Acad. Geol. Sci.* **1**, 102–118. (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z. (1987) A study on clay minerals from the REE-rich weathered crust developed on the Longnan granite in Jiangxi. *Sci. Geol. Sinica* **1**, 70–80. (in Chinese with English abstract).