

磁鉄鉱除去による河川堆積物の化学組成の変化

古川 直道*・柚原 雅樹*・伊藤 裕之**・高本 のぞみ***・柚原 美恵****

(平成16年11月30日受理)

Changes of chemical composition of stream sediments by removal of magnetite

Naomichi FURUKAWA*, Masaki YUHARA*, Hiroyuki ITO**,
Nozomi TAKAMOTO*** and Mie YUHARA****

(Received November 30, 2004)

Abstract

We collected stream sediments from three points in the Muromi River and from four points in the Harai River in Fukuoka Prefecture between November 2002 and November 2003. The stream sediments were analyzed for twenty six elements including Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sr, V, Th, Y, Zn and Zr, in order to examine for changes of those elements by removal of magnetite. Major elements and most of minor elements expect for Fe, Co and V show no changes. Fe, Co and V decrease by removal of magnetite. Magnetite is enriched in these elements and Cr, Zn and Zr.

Key words: stream sediment, chemical composition, removal of magnetite.

はじめに

近年環境問題への関心の高まりから、全国各地で地球化学図が作成され、それをもとにした地球環境評価が行われている（例えば、椎川ほか，1984；上岡ほか，1991；Tanaka et al., 1994；太田ほか，2002，2003）。我々の研究室でも、卒

業研究として福岡県内で地球化学図の作成にとりかかった（室見川・那珂川流域：伊藤，2004MS；今川・^{ほらいがわ}被川流域：高本，2004MS）。地球化学図作成のための試料には一般には河川堆積物が用いられるが（上岡ほか，1991），その試料処理として，磁鉄鉱を除去する場合（太田ほか，2002，2003など）と，除去しない場合（Tanaka et al.,

*福岡大学理学部地球圏科学科，〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1
Department of Earth System Science, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1
Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

**富士ソフト ABC 株式会社，〒243-0017 厚木市栄町1-7-16
FUJISOFT ABC Inc., 1-7-16 Sakae-cho, Atsugi 243-0017, Japan

***北九州典礼会館，〒802-0083 北九州市小倉北区江南町4-20
Kitakyushu Tenreihall, 4-20 Enami-cho, Kokurakita-ku, Kitakyusyu 802-0083, Japan

****〒814-0180 福岡市城南区梅林4-5-38
4-5-38 Umabayashi, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

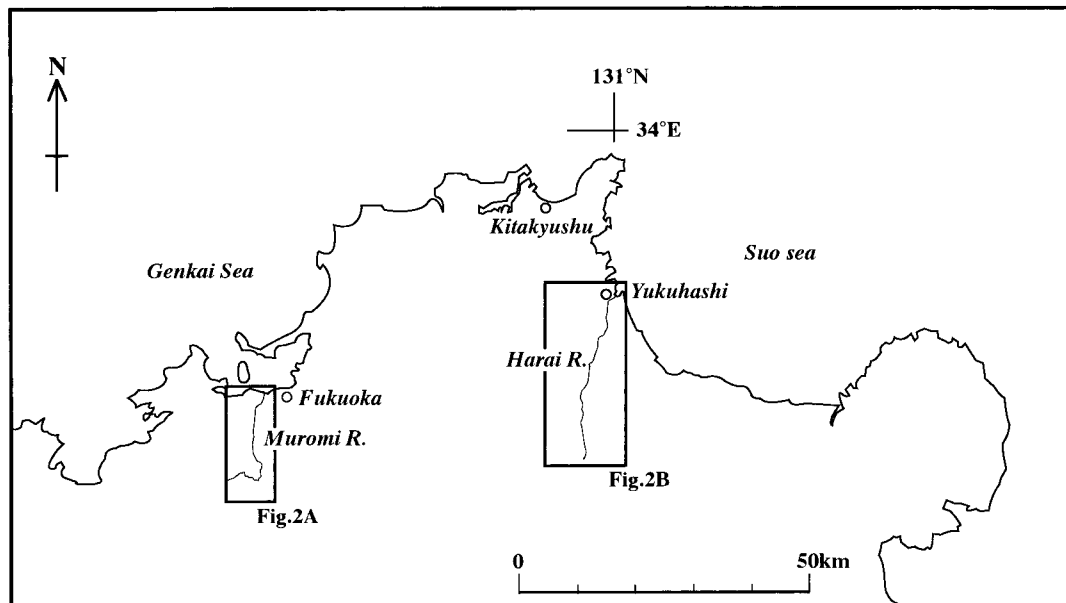


Fig.1 Location of the Muromi River and Harai River.

1994, 1996 ; 田中ほか, 1995 ; 戸上ほか, 1997 ; 山本ほか, 1998など)がある。我々の研究室で行っている研究では、磁鉄鉱除去はしていない。したがって、両者を比較する場合には、磁鉄鉱除去にともなう元素含有量変化の見積もりが必要となるが、そのような検討はなされていない。そこで、福岡県西部の室見川と東部の祓川 (Fig.1) において採取した季節変動解析用の河川堆積物試料 (古川ほか, 2004) を用いて、磁鉄鉱除去に伴う化学組成の変化の解析を行った。

試料採取および分析方法

試料は、古川ほか (2004) で採取した河川堆積物を用いた。これらの試料は、室見川の3ヶ所 (Fig.2A), 祓川の4ヶ所 (Fig.2B) で採取したものである。さらに、早良区神ノ原の椎原川の河川堆積物から磁石をつかい磁鉄鉱を採取した (Fig.2A)。また、早良の早良花崗岩の露頭下からも磁鉄鉱を直接磁石で採取した (Fig.2A)。これらの磁鉄鉱試料には多少なりとも多鉱物が含まれていると考えられるが、試料の採取方法が河川堆積物から磁鉄鉱を除去する方法と同じであるため、河川堆積物から取り除かれる元素をよく示している

と考えられる。

河川堆積物の採取方法は、田中ほか (2001) に従ったが、詳細については古川ほか (2004) で述べている。古川ほか (2004) に従って採取した試料の保存用試料の一部から磁石で磁鉄鉱を取り除き、メノウ乳鉢で粉碎した。除去した磁鉄鉱試料は数100mg程度しかなかったため、分析は行っていない。

磁鉄鉱を除去した試料と磁鉄鉱中の主成分10元素 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) および微量成分16元素 (Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sr, V, Th, Y, Zn, Zr) を、福岡大学理学部設置の理学電機工業社製蛍光X線分析装置 ZSX100e を用いて測定した。測定方法は、柚原・田口 (2003a, b), 柚原ほか (2004) に従った。FeO は過マンガン酸カリウム滴定法により定量した。しかし、磁鉄鉱はこの方法では完全に分解することが不可能なため、FeO の定量は行わなかった。試料の吸着水 (H_2O^{\cdot}) と構造水 (H_2O^+) は、強熱減量法により定量した。測定結果を Table 1, 2 に示す。

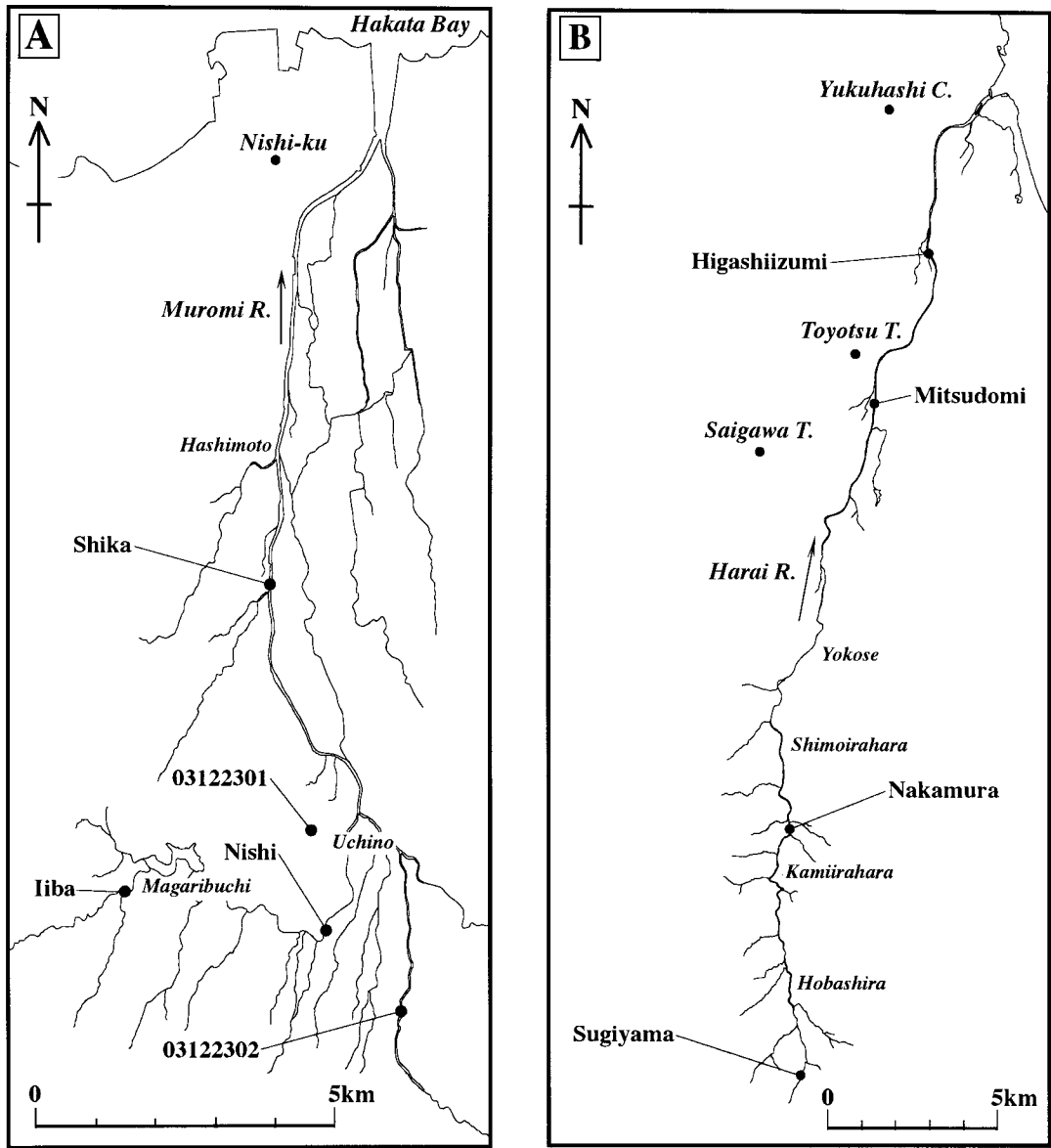


Fig.2 Sample localities of stream sediments in the Muromi River (A) and Harai River (B).

Table 1 Whole-rock chemical compositions after removal of magnetite of stream sediments from the Muromi River and Harai River.

	Tiba		Nishi		Shika			
Sample No.	03051901-M	03072801-M	03051902-M	03072802-M	03111702-M	03051903-M	03072803-M	03111703-M
SiO ₂ (wt.%)	53.15	55.78	56.42	58.97	57.45	55.14	55.06	54.31
TiO ₂	0.71	0.77	0.59	0.79	0.62	0.89	0.72	0.82
Al ₂ O ₃	17.59	17.02	17.22	16.91	17.23	16.77	17.61	16.91
Fe ₂ O ₃	5.29	5.89	4.32	4.53	4.16	5.93	4.99	5.85
FeO	0.23	0.14	0.30	0.28	0.46	0.30	0.31	0.27
MnO	0.13	0.14	0.13	0.15	0.13	0.24	0.14	0.27
MgO	2.15	3.08	1.67	1.94	1.68	1.68	1.63	1.77
CaO	3.09	4.11	2.74	3.31	2.83	3.19	3.16	3.18
Na ₂ O	2.56	2.80	2.82	3.10	2.88	2.97	3.13	2.62
K ₂ O	2.15	2.02	2.48	2.64	2.57	2.20	2.17	2.03
P ₂ O ₅	0.17	0.19	0.16	0.14	0.13	0.25	0.20	0.23
H ₂ O	2.56	1.41	2.27	1.21	1.89	2.21	2.23	2.39
H ₂ O'	8.95	4.89	7.61	4.21	7.18	6.41	6.79	8.19
Total	98.73	98.24	98.73	98.18	99.21	98.18	98.14	98.84
Ba(ppm)	453	455	540	561	557	429	462	431
Co	14	17	12	11	10	11	11	12
Cr	91	105	63	80	63	71	37	48
Cu	35	24	29	16	24	28	24	30
Ga	21	22	21	21	21	21	22	21
Nb	13	16	13	15	14	24	18	20
Ni	41	47	32	31	32	26	20	24
Pb	32	19	27	23	24	27	21	24
Rb	89	47	89	87	89	84	82	78
S	484	133	410	198	336	368	231	479
Sr	256	315	274	286	284	268	281	252
V	96	107	69	78	69	86	76	93
Th	9	10	12	25	9	57	21	21
Y	24	32	23	48	25	68	38	46
Zn	146	110	123	100	116	144	115	140
Zr	197	323	274	699	333	829	717	669

	Sugiyama		Nakamura		Mitsudomi			Higashiizumi	
Sample No.	03052201-M	03072701-M	03052202-M	03072702-M	03052802-M	03052203-M	03072703-M	03032803-M	
SiO ₂ (wt.%)	43.27	42.84	47.77	50.87	50.94	50.85	52.01	53.46	
TiO ₂	0.73	0.73	0.97	1.10	0.74	0.77	0.78	1.26	
Al ₂ O ₃	15.73	15.52	16.54	16.92	19.50	18.96	20.11	16.44	
Fe ₂ O ₃	5.57	5.51	7.85	8.63	6.21	6.08	5.69	7.19	
FeO	0.14	0.25	0.28	0.16	0.26	0.31	0.33	0.26	
MnO	0.14	0.14	0.19	0.19	0.19	0.17	0.15	0.21	
MgO	1.85	1.89	2.73	2.79	1.51	1.59	1.56	2.48	
CaO	3.40	3.30	4.42	4.52	2.54	2.60	2.50	3.35	
Na ₂ O	1.65	2.00	2.34	2.39	2.02	2.10	2.20	2.24	
K ₂ O	0.80	0.81	1.44	1.56	2.26	2.29	2.61	1.87	
P ₂ O ₅	0.21	0.21	0.33	0.22	0.22	0.22	0.16	0.19	
H ₂ O	7.76	7.69	4.44	2.54	3.31	3.88	2.61	2.78	
H ₂ O'	16.25	16.65	10.01	6.46	8.88	8.10	7.83	6.20	
Total	97.50	97.54	99.31	98.35	98.58	97.92	98.54	97.93	
Ba(ppm)	390	394	372	359	418	413	433	375	
Co	13	13	17	18	19	18	12	19	
Cr	46	50	38	43	36	37	32	59	
Cu	17	19	17	12	30	25	12	15	
Ga	18	18	20	20	25	24	25	19	
Nb	11	12	16	19	18	18	18	21	
Ni	18	18	13	11	15	15	14	15	
Pb	17	19	19	18	24	23	24	20	
Rb	34	34	68	63	130	127	136	83	
S	559	611	496	232	443	387	265	393	
Sr	286	276	237	250	175	179	176	219	
V	82	88	111	122	80	80	75	111	
Th	5	5	7	7	21	20	21	13	
Y	19	19	30	34	34	33	31	33	
Zn	86	88	139	126	135	130	117	128	
Zr	175	168	313	401	327	415	555	539	

Table 2 Chemical compositions of magnetite samples.

Sample No.	03122301	03122302	Average of stream sediments
SiO ₂ (wt.%)	14.84	17.16	51.97 (42.39-58.11)
TiO ₂	0.51	0.83	0.84 (0.61-1.35)
Al ₂ O ₃	2.53	3.20	17.13 (14.86-19.97)
Fe ₂ O ₃ *	53.87	54.30	6.75 (4.91-9.59)
MnO	0.29	0.15	0.17 (0.13-0.28)
MgO	0.19	0.74	2.01 (1.49-3.04)
CaO	0.19	1.06	3.20 (2.48-4.68)
Na ₂ O	0.39	0.50	2.41 (1.50-3.08)
K ₂ O	0.65	0.47	1.96 (0.81-2.60)
P ₂ O ₅	0.07	0.21	0.20 (0.14-0.35)
Total	73.53	78.62	98.54 (97.36-100.06)
Ba(ppm)	70	134	433 (339-557)
Co	117	158	15 (9-22)
Cr	101	302	61 (32-116)
Cu	n.d.	n.d.	23 (10-42)
Ga	47	16	21 (18-25)
Nb	16	15	17 (12-25)
Ni	n.d.	n.d.	24 (10-46)
Pb	11	13	23 (17-31)
Rb	15	6	85 (35-136)
S	102	35	376 (159-616)
Sr	33	55	249 (172-314)
V	452	1037	98 (74-133)
Th	83	7	16 (5-53)
Y	45	14	32 (19-69)
Zn	163	158	124 (89-150)
Zr	809	596	414 (170-879)

*: total iron as Fe₂O₃, n.d.: not detected.

結果および考察

磁鉄鉱除去による元素の含有量の変化を検討するために、元素ごとに磁鉄鉱除去前と除去後の含有量を比較した (Figs.3~5)。磁鉄鉱除去前の含有量は古川ほか (2004) の分析値を用いた。この際、H₂O⁻ が試料の乾燥状態により大きく変化するため、H₂O⁻ を除いて各元素の含有量を再計算した値を比較した。また、主成分元素は酸化物としてあつかい、鉄は三価の鉄を全 Fe (t-Fe₂O₃) とした。グラフには磁鉄鉱除去前と除去後の元素含有量が等しい線を示している。この線よりも上に点がプロットされれば磁鉄鉱除去により含有量が増加したことを示し、下に点がプロットされれば含有量が減少したことを示す。

大部分の主成分および微量元素は、多少ばらつくものもあるが、この線上にプロットされ、磁鉄鉱除去後も含有量はほとんど変化しない (Figs.3~5)。しかし、全 Fe、Co、V は、ほとんどが線の下もしくは線上に点がプロットされる。したがっ

て、磁鉄鉱除去により全 Fe、Co、V 含有量は減少しているといえる。

磁鉄鉱試料は、全 Fe、Co、Cr、V、Zn、Zr に富む傾向がある (Table 2)。このうち、全 Fe、Co、V は河川堆積物における含有量よりも明らかに高い。Sasaki et al. (2003) は Cr、V に富む磁鉄鉱を報告している。また、磁鉄鉱の成分は Fe²⁺Fe³⁺₂O₄ と表され、Fe の一部または全部が Mg、Zn、Mn、Ni によって置き換えられることがある (木下・小川, 1995) とされる。さらに、Co も磁鉄鉱に濃集するとされる (Rollinson, 1993)。これらの元素については、今回の分析結果と矛盾しない。Zr は磁鉄鉱には濃集しないことから (Rollinson, 1993)、磁鉄鉱試料は、ジルコンといった Zr に富む鉱物を含んでいると考えられる。したがって、全 Fe はもとより、Co や V は、磁鉄鉱除去により減少するといえる。Cr、Zn、Zr の減少が認められないのは、河川堆積物における含有量とほぼ同じレベルであるため (Table 2)、磁鉄鉱除去の影響がでなかったためであると考えられる。

以上のことから、磁鉄鉱を除去した河川堆積物試料によって作成された地球化学図と除去処理をしていない試料によって作成された地球化学図を比較する場合、ほとんどの元素はそのまま比較することができるが、全 Fe、Co、V においては磁鉄鉱除去による元素含有量の減少を考慮しなければならぬといえる。

謝 辞

本論文は古川の福岡大学理学部地球圏科学科における平成15年度の卒業研究の一部をまとめたものである。研究を進めるにあたり、福岡大学理学部地球圏科学科の奥野 充博士、鮎沢 潤博士には様々なご意見、御討論をいただいた。福岡大学理学部地球圏科学科の田口幸洋教授には査読をしていただき、有益な助言をいただいた。以上の方々 に心よりお礼申し上げます。

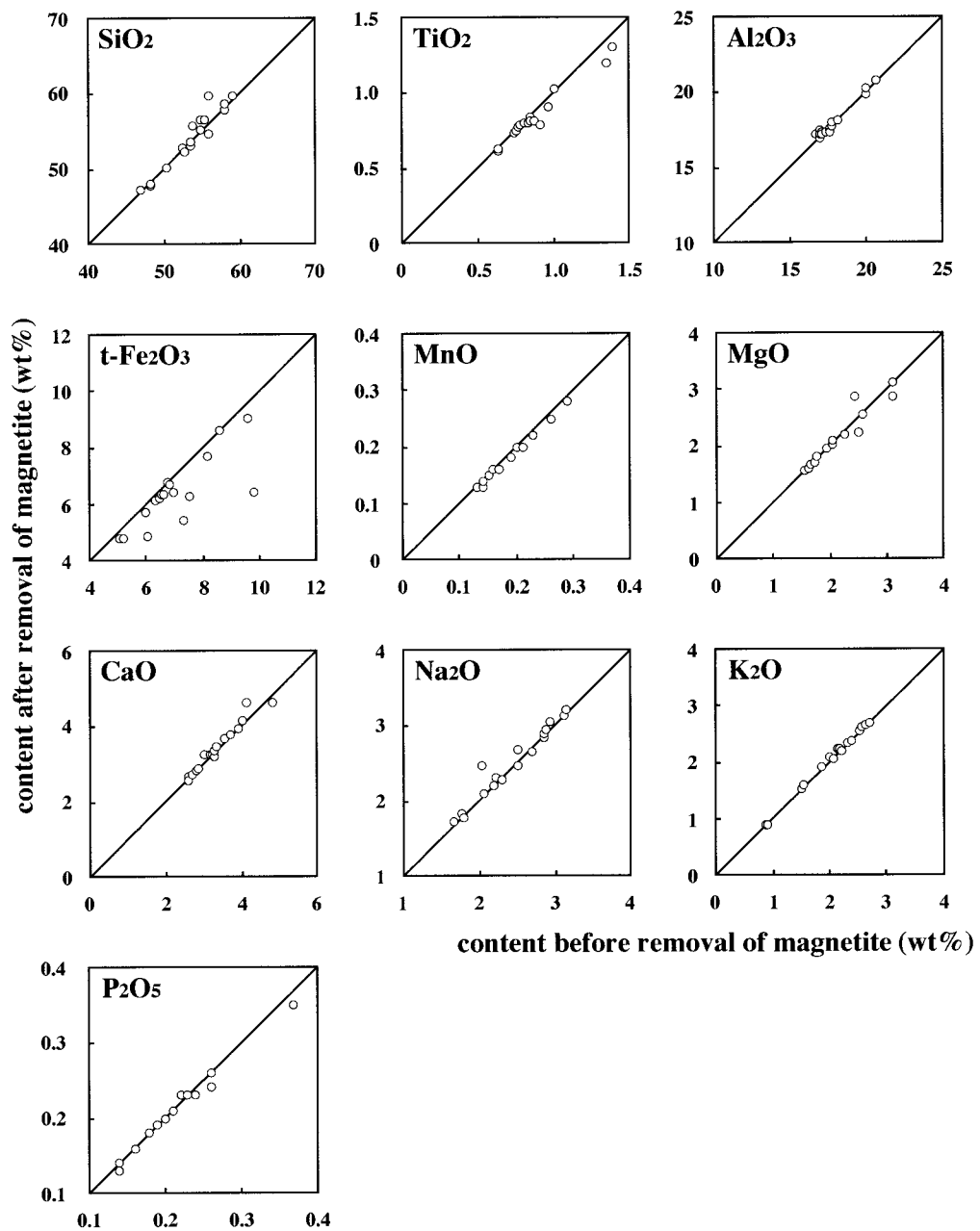


Fig.3 Changes of chemical composition of stream sediments by removal of magnetite.

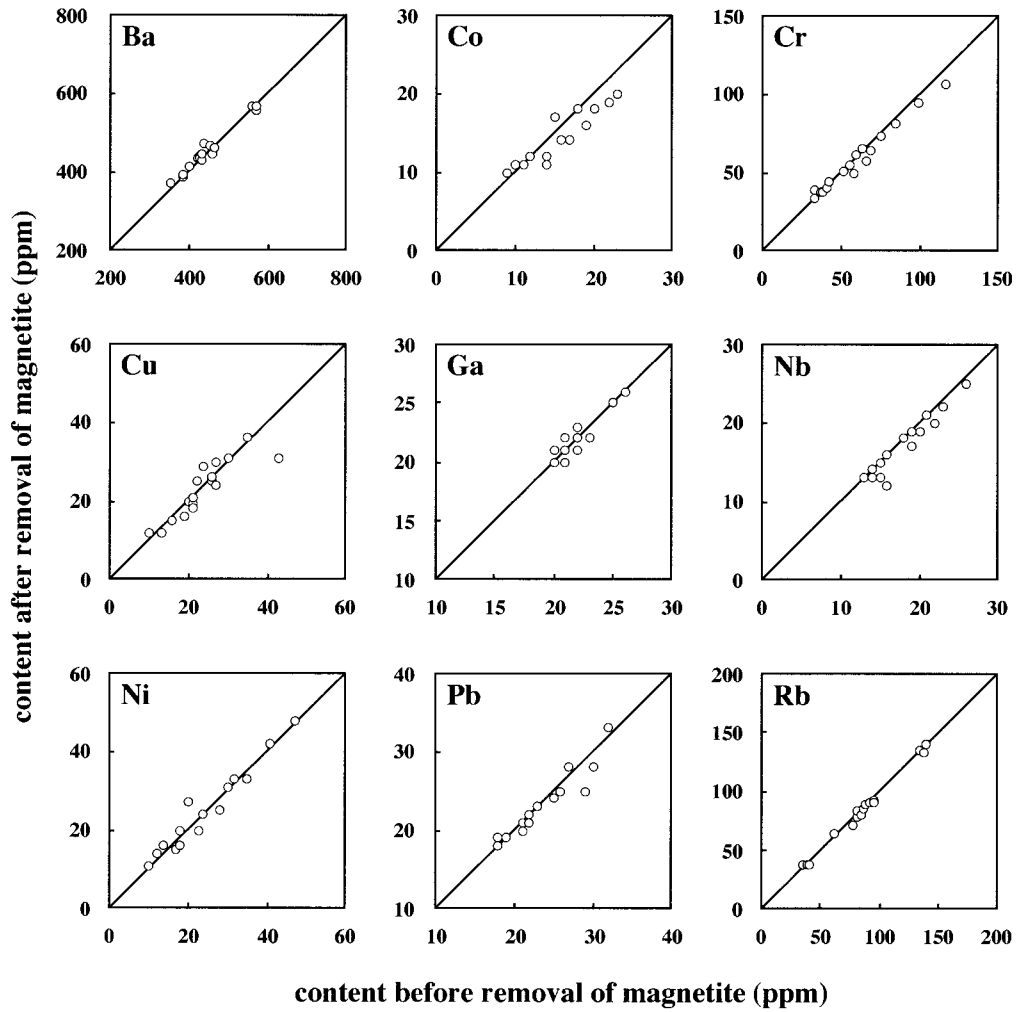


Fig.4 Changes of chemical composition of stream sediments by removal of magnetite.

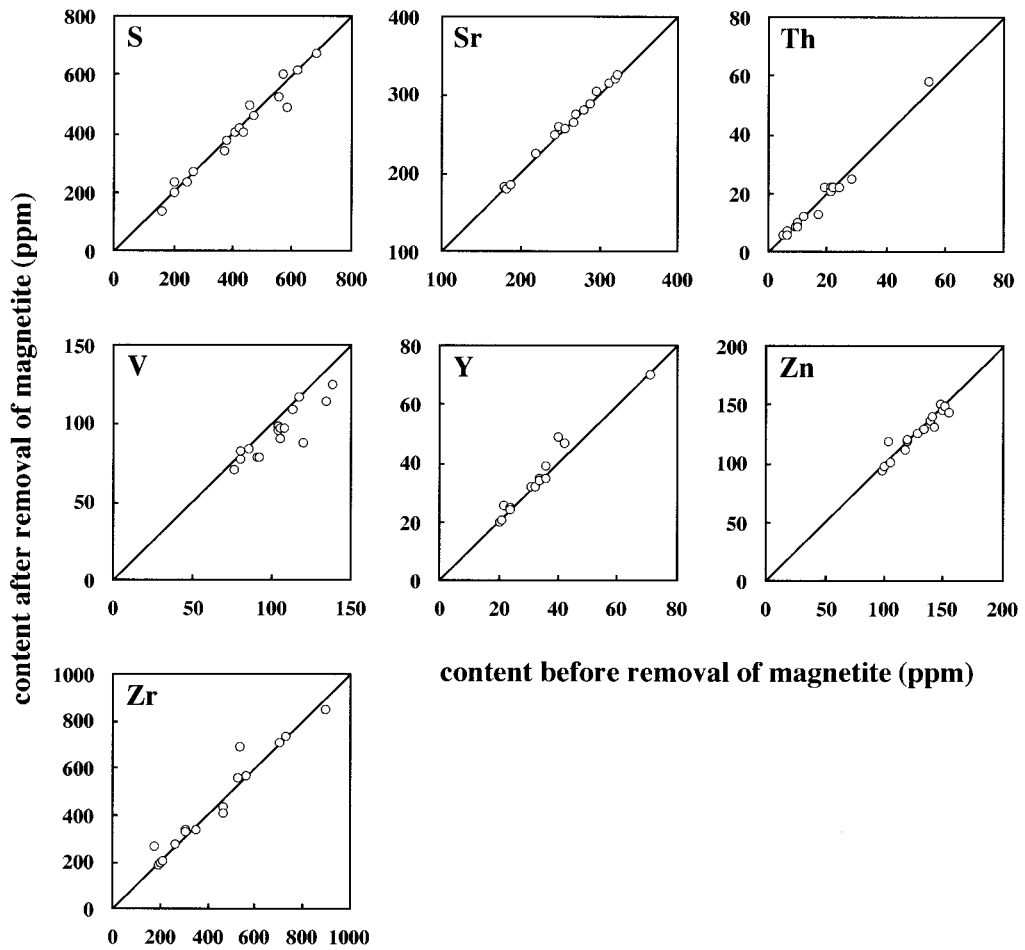


Fig.5 Changes of chemical composition of stream sediments by removal of magnetite.

引用文献

- 古川直道・柚原雅樹・伊藤裕之・高本のぞみ・柚原美恵, 2004, 河川堆積物の化学組成の季節変動 室見川および祓川の例 . 福岡大学理学集報, 34, 27-44.
- 伊藤裕之, 2004MS, 福岡県西部 (室見川・那珂川流域) における地球化学図を用いた地圏環境評価. 福岡大学理学部地球圏科学科卒業論文, 63p.
- 上岡 晃・田中 剛・伊藤司郎・今井 登, 1991, 元素の地表分布パターンとその解析 北関東の地球化学図. 地球化学, 25, 81-99.
- 木下亀城・小川留太郎, 1995, 岩石鉱物. 保育社, 180p.
- 太田充恒, 今井 登, 岡井貴司, 遠藤秀典, 石井武政, 田口雄作, 上岡 晃, 御子柴 (氏家) 真澄, 寺島 滋, 2003, 地球化学図を用いた仙台市周辺地域の元素挙動の解明と環境評価. 地球化学, 37, 61-72.
- 太田充恒・今井 登・岡井貴司・遠藤秀典・川辺禎久・石井武政・田口雄作・上岡 晃, 2002, 山形市周辺地域における元素分布の特徴について 山形盆地南部の地球化学図 . 地球化学, 36, 109-125.
- Rollinson, H. R., 1993, Using Geochemical Data : Evaluation, Presentation, Interpretation. Logman, 352p.
- Sasaki, K., Nakashima, K. and Kanisawa, S., 2003, Pyrophanite and high Mn ilmenite discovered in the Cretaceous Tono pluton, NE Japan. *N. Jb. Miner. Mh.*, 2003, 302-320.
- 椎川 誠・金山道雄・滝沢行雄, 1984, 秋田県の地球化学図. 秋田大学教育学部地学教室, 29 p .
- 高本のぞみ, 2004MS, 今川・祓川流域における地球化学図を用いた地圏環境評価. 福岡大学理学部地球圏科学科卒業論文, 145p.
- Tanaka, T., Kawabe, I., Hirahara, Y., Iwamori, H., Mimura, K., Sugisaki, R., Asahara, Y., Ito, T., Yurai, H., Yonezawa, C., Kanda, S., Shimizu, O., Hayashi, M., Miura, N., Mutoh, K., Ohta, A., Sugimura, K., Togami, K., Toriumi, T. and Matsumura, Y., 1994, Geochemical survey of the Sanage-yama area in Aichi Prefecture for environmental assessment. *J. Earth Planet. Sci. Nagaya Univ.*, 41, 1-31.
- 田中 剛・川邊岩夫・山本剛志・岩森 光・平原靖大・三村耕一・浅原良浩・伊藤貴盛・米澤千夏・ドラグシャヌ クリスチャン・神田 聡・清水乙彦・林 正人・三浦典子・青木浩・太田充恒・戸上 薫・鳥海貴弘・松村陽子・榊原智康・谷水雅治・水谷嘉一・宮永直澄・村山正樹・大森芙美子, 1995, 愛知県瀬戸市周辺における河川堆積物中の元素分布と地球環境評価の試み. 地球化学, 29, 113-125.
- Tanaka, T., Kawabe, I., Yamamoto, K., Iwamori, H., Hirahara, Y., Mimura, K., Asahara, Y., Minami, M., Ito, T., Dragusanu, C., Miura, N., Aoki, H., Ohta, A., Togami, K., Triumi, T., Matsumura, Y., Sakakibara, T., Tanimizu, M., Mizutani, Y., Miyanaga, N., Murayama, M. and Takayanagi, Y., 1996, Geochemical mapping of the northern area of Toyota City, Aichi Prefecture, central Japan : Distinct chemical characteristics of stream sediments between granitic and sedimentary rock areas. *J. Earth Planet. Sci. Nagaya Univ.*, 43, 27-47.
- 田中 剛・川邊岩夫・山本鋼志・三村耕一・浅原良浩・南 雅代, 2001, 地学野外実習としての地球化学図作成. 地質ニュース, 558, 41-47.
- 戸上 薫・田中 剛・岩森 光, 1997, 愛知県北東部津具地域の元素濃度分布とその規定要因. 資源地質, 47, 305-318.
- 山本鋼志・田中 剛・川邊岩夫・岩森 光・平原靖大・浅原良浩・金 奎漢・Richardson, C.・伊藤貴盛・Dragusanu, C.・三浦典子・青木浩・太田充恒・榊原智康・谷水雅治・水谷嘉一・宮永直澄・村山正樹・仙田量子・高柳幸央・井上祐介・川崎啓介・高木真理・根布悟志・稲吉正美, 1998, 愛知県豊田市北東部の領家花崗岩地域の地球化学図. 地質雑, 104,

688-704.

柚原雅樹・古川直道・田口幸洋, 2004, 粉末ペレット法による珪酸塩・炭酸塩岩石の微量元素の蛍光X線分析. 福岡大学理学集報, 34, 43-49.

柚原雅樹・田口幸洋, 2003a, 蛍光X線分析装置

ZSX100e による, 珪酸塩岩石の主成分および微量元素の定量分析. 福岡大学理学集報, 33, 25-34.

柚原雅樹・田口幸洋, 2003b, ガラスビード法による珪酸塩岩石の Co および S の蛍光X線分析. 福岡大学理学集報, 33, 77-81.