

Mineralogical and Geochemical Study of Soils Developed on Osuzawa Limestone Cave in Saitama Prefecture

Yoriko YOKOO*

(Received February 28, 2007)

This study was undertaken to determine mineralogical, elemental, and Sr isotopic compositions of soil collected in Saitama prefecture, eastern Japan and to evaluate the provenance and formation of soils developed on a limestone cave. X-ray diffraction analysis showed that soil samples developed on the limestone cave were composed of quartz, feldspar and clay minerals. The soils contained no calcite minerals, although the underlying limestone was composed mainly of calcite. Moreover their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were slightly different from those of the limestone. These results suggest that the minerals in the soils were not derived from the underlying carbonate rock. The upper soil samples (depth: <50 cm) showed slightly lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values than those of the limestone, indicating that the soil minerals originated from volcanic materials which had low Sr isotopic compositions. The lower soil samples (depth: >50 cm) were enriched in Al, Ti, Fe, K, and Ba, probably mainly from clay mineral and feldspar, and had higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios than those of the upper soils and the limestone. These results implicate contribution of atmospheric input, such as rainwater and/or eolian minerals, during soil weathering and formation process.

Key words : soil mineral, limestone cave, Sr isotope, soil formation, weathering, atmospheric input

キーワード : 土壌鉱物, 鍾乳洞, Sr 同位体, 土壌生成, 風化, 大気降下物

埼玉県尾須沢鍾乳洞上に発達した土壌の鉱物・地球化学的研究

横 尾 頼 子

1. はじめに

森林-土壌系を構成する要素についての地球化学的情報は、地球表層の物質循環に関する基礎的データとして重要であるばかりでなく、酸性雨、森林破壊、土壌汚染といった今日の地球環境問題の解明にもつながるものと期待される。森林-土壌系では、基盤岩石母材からの土壌形成過程、大気由来物質の流入、植物-土壌系の物質循環を経て、様々な元素が循

環し、様々な鉱物が形成される。土壌形成過程や植物-土壌循環システムに関するこれまでの研究の多くは、複雑な元素・鉱物組成を持つ火成岩を母材とする土壌に対して行われている¹⁻⁶⁾。一方で主要な成分が炭酸カルシウムである石灰岩母材土壌についての研究からは、土壌形成過程での大気由来物質の起源や寄与、植物の役割が明らかになることが期待される。また、酸中和能の高い石灰岩地域の植物-土壌

*Department of Environmental Systems Science, Doshisha University, Kyoto
Telephone: +81-774-65-6687, FAX: +81-774-65-6801, E-mail: yyokoo@mail.doshisha.ac.jp

循環システムを解明することで、酸性雨や大気汚染といった環境問題に対する生態系の応答についての知見も得られる。以上の観点から本研究では特徴的な元素組成を示す石灰岩上に発達する土壌を選定し、鉱物学的・地球化学的手法を用いて検討を行った。

2. 試料および実験手法

2.1 試料

試料採取地域は埼玉県名栗村の尾須沢鍾乳洞で、秩父帯の石灰岩が露出している。鍾乳洞の石灰岩および鍾乳洞上に発達している土壌を深度 10–20 cm, 30–40 cm, 50–60 cm, 70–80 cm で採取した。

土壌試料は風乾後、2 mm の篩いを通し、粒径 2 mm 以下を分析試料とした。石灰岩、土壌試料とも微粉砕して分析に用いた。

2.2 鉱物組成分析

石灰岩および土壌試料に含まれる鉱物の同定は、同志社大学に設置されている X 線回折装置（理学製 MiniFlex）を用いて行った。分析条件は Fe 管球使用、スキャンスピード： 2° /分、サンプリング幅： 0.01° 、走査範囲： $2\sim 95^{\circ}$ である。

2.3 元素組成分析

元素組成分析は、同志社大学に設置されているプラズマ発光分光分析装置（SHIMADZU 製 ICPS8000）を用いて行った。土壌試料 50 mg を定量した後、テフロンボトルに入れ、 HNO_3 : 0.5 ml, HClO_4 : 0.5 ml, HF: 1.0 ml を加え、12 時間 100°C のホットプレート

上で溶解した後、蒸発乾固させたものを 1%硝酸で 1000 倍に希釈した。石灰岩試料は 50 mg をテフロンボトルに定量し、5%酢酸で溶解し、蒸発乾固させたものを 1%硝酸で 10000 倍に希釈した。酸はすべて高純度試薬を用いた。

2.4 Sr 同位体分析

土壌中の Ca の起源を明らかにするために、Ca と似た地球化学的挙動を示す Sr の同位体 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 分析を行った。試料 100 mg をテフロンボトルに入れ、混酸（硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸）で分解し、塩酸を用いてカラムクロマトグラフィーにより Sr を分離、濃集、精製した。酸はすべて高純度試薬を使用した。精製した Sr は W フィラメント上に塗布し、高知大学海洋コア総合研究センターに設置されている表面電離型質量分析装置（Thermo 社製 TRITON）を用いて、同位体分析を行った。標準試料として使用した NIST987 (SrCO_3) の値は、本研究の測定を通して、 0.7102584 ± 0.0000108 (2σ , $n=3$) であった。

3. 結果および考察

X 線回折の結果から石灰岩試料では方解石のみが同定された。一方、鍾乳洞上に発達する土壌層からは石英、長石、少量の 2:1 型粘土鉱物が同定され、方解石のピークは検出されなかった。土壌試料は塩酸とも反応しなかったことから石灰岩由来の方解石は土壌中に含まれていないことが明らかとなった。元素組成においても、石灰岩試料の主成分である Ca は土壌試料中では 2 wt.% と低く、石灰岩には含まれ

Table 1 Major and trace elemental compositions of the soils and the rock in Osuzawa Cave area

Sample	Depth cm	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ba Cr Cu Li Sc Sr Y Zn Zr								
		wt%									$\mu\text{g/g}$							
Soil-1	10-20	0.56	8.72	5.79	0.084	1.17	2.16	1.53	0.81	306	67	52	28	20	205	33	114	97
Soil-2	30-40	0.51	7.76	5.28	0.076	1.05	1.84	1.36	0.69	234	57	49	25	19	181	28	84	95
Soil-3	50-60	0.70	10.13	7.29	0.083	1.07	1.96	1.20	0.79	376	81	86	33	30	184	46	100	136
Soil-4	70-80	0.68	10.36	7.37	0.087	0.98	2.11	1.19	0.80	346	82	84	30	29	193	46	102	121
Limestone	Cave	n.d	n.d	n.d	n.d	0.095	50.81	n.d	n.d	72	44	0	33	1	1804	29	n.d	n.d

n.d: not determined.

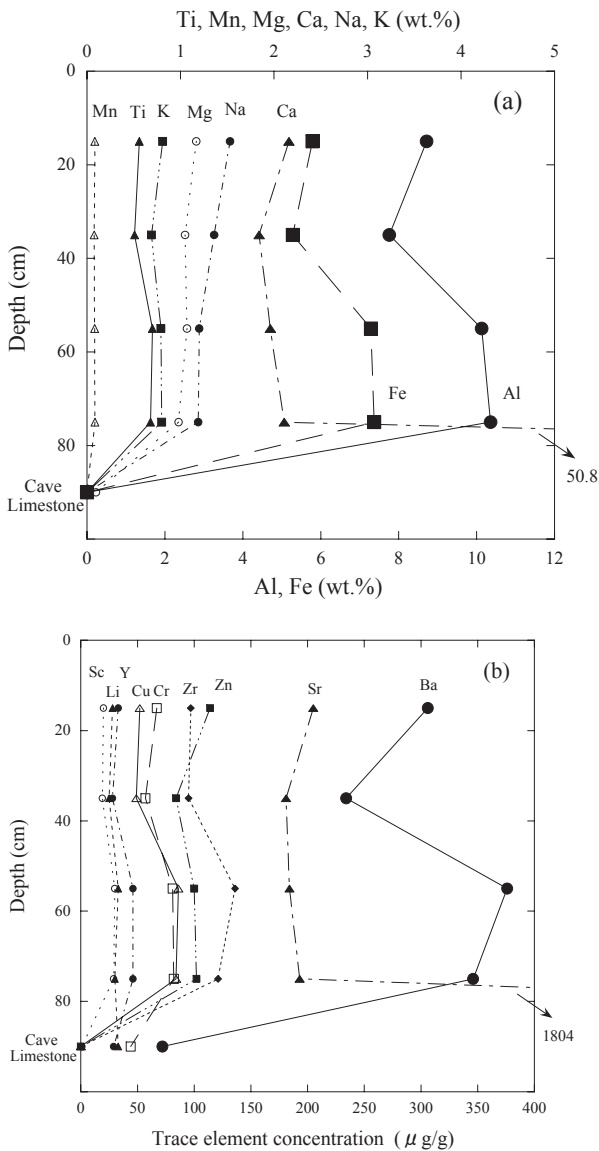


Fig. 1 Major (a) and trace (b) elemental composition in the soil profile developed on the limestone cave and the limestone.

ない長石や粘土鉱物に由来する Al, Ti, Fe, K, Ba などが高い (Table 1). 以上の結果から、土壌下部の石灰岩とは起源が異なる母材から土壌が形成されたことが示唆される。

また深度別にみると、深度 50cm 以浅の土壌上層では土壌下層に比べて石英や長石の XRD のピークが強く検出されたが、深度 50cm 以深では石英と長石は減少し、粘土鉱物のピークが検出された。元素組成においても、粘土鉱物に由来すると考えられ、風化に伴って濃集する元素である Al, Ti, Fe, K, Ba など

Table 2 Sr isotopic ratios of the soils and the rock in Osuzawa

Cave area		
Sample	Soil Depth	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Soil-1	10-20 cm	0.707819
Soil-2	30-40 cm	0.707666
Soil-3	50-60 cm	0.708302
Soil-4	70-80cm	0.708269
Limestone	Cave	0.707995

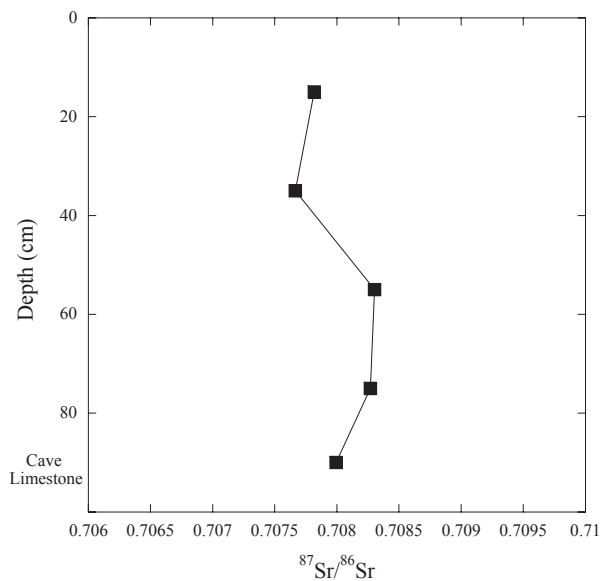


Fig. 2 Sr isotopic ratios in the soil profile developed on the limestone cave and the limestone.

は深度 50cm 以深の土壌下層に多い (Table 1, Fig. 1). 一方、土壌上層で高い傾向の見られる Ca, Na, Mg, K, Sr, Zn は長石やその他の一次鉱物に由来すると考えられる。またほとんどの元素は深度 10~20 cm で高い濃度を示しており、根圏の植物や生物活動の影響や大気降下物の寄与も考えられる。

石灰岩以外の土壌母材の起源および形成過程について明らかにするために、Sr 同位体を適用した。Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は天然の岩石では大きな変動があり、かつ大気輸送過程やその後の堆積過程で変化しないため、土壌の Sr 同位体組成を分析することでその起源や形成過程が明らかできると考えられ

る^{1, 7-8)}. 結果を Table 2 および Fig. 2 に示す.

土壌上層の深度 10~20 cm および 30~40 cm の土壌試料の Sr 同位体比はそれぞれ 0.70782 および 0.70767 であり, 石灰岩の値: 0.70799 よりも若干低い. 低い Sr 同位体比を示し, 石英や長石や粘土鉱物の起源物質となるものとして火山噴出物が考えられる. 特に関東地方の表層環境を考える上では, 富士火山噴出物などの寄与を無視することはできない⁹⁾. 母材テフラの地球化学データについて詳細な検討が必要であるが, 安山岩質-デイサイト質であるので低い ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比 (0.704~0.707) と考えられ⁸⁻¹⁰⁾, 土壌鉱物中の Sr および Ca の起源として火山噴出物が示唆される.

土壌下層の Sr 同位体比は深度 50~60 cm: 0.70830, 70~80 cm: 0.70827 であり, 石灰岩や土壌上層部よりも若干値が高い (Table 2, Fig. 2). 土壌上層に比べて土壌下層では長石のような一次鉱物が少なく, 粘土鉱物が多いこと, その粘土鉱物に由来すると考えられ, 風化に伴って濃集する元素である Al, Ti, Fe, K, Ba などが多いことといった鉱物組成や元素組成の結果から, 高い Sr 同位体組成をもたらす要因としては 2 つあげられる. 第一には風化に伴って, 降水や湿性降水物などの大気起源物質の寄与が大きくなることである. 日本の降水の Sr 同位体組成は火山岩地域であれば平均 0.709 前後を示し, 海塩起源 (0.7092), 周辺地域の地質起源, 中国から飛来する黄砂の水溶性鉱物起源 (0.711)¹¹⁾ が混合して 0.708~0.712 の範囲で季節変動をする¹²⁻¹⁴⁾. 火山岩の風化過程においては, 高い Sr 同位体比を示す大気由来成分が二次鉱物の形成に関与して, Sr 同位体比が若干高くなることが報告されており^{3, 15)}, 本研究の土壌下層の鉱物風化においても大気由来成分の寄与が示唆される. 第二には高い Sr 同位体比を示す外来物質 (例えば黄砂鉱物 > 0.720¹⁶⁾) の流入が考えられるが, さらに詳細な鉱物同定や石灰岩上の堆積環境の調査が必要である.

また, 本研究の土壌層では一次および二次鉱物の起源は火山噴出物と考えられるが, Sr 同位体比は石灰岩の値 (0.70799) 前後のわずかな変動であった. 土壌下部に位置する石灰岩には Ca および Sr は多量

に含まれるため, 石灰岩由来の方解石が土壌中に見られなくても, 土壌の交換性成分に大きく寄与している可能性はある. さらに土壌鉱物の起源を明らかにするためには, 段階溶出や粒径分離を行って, 土壌成分ごとや土壌鉱物ごとに鉱物組成, 元素組成, 同位体組成分析を行う必要がある¹⁷⁾.

4. 結論

本研究では特徴的な元素組成を示す石灰岩上に発達する土壌を選定し, 鉱物学的・地球化学的手法を用いて土壌形成過程および土壌鉱物の起源について検討を行った.

X 線回折の結果から石灰岩試料では方解石のみが同定された. 一方, 鍾乳洞上に発達する土壌層からは石英, 長石, 少量の 2:1 型粘土鉱物が同定され, 方解石のピークは検出されなかった. 石灰岩由来の方解石は土壌中に含まれていないことが明らかとなった. 元素組成においても, 石灰岩試料の主成分である Ca は土壌試料中では 2 wt.% と低く, 石灰岩には含まれない長石や粘土鉱物に由来する Al, Ti, Fe, K, Ba などが高く, 土壌下部の石灰岩とは起源が異なる母材から土壌が形成されたことが示唆される. 土壌の Sr 同位体分析から, 土壌上層では石灰岩よりも低い Sr 同位体比を示す火山噴出物の寄与が考えられ, 土壌下層では風化過程に伴う大気起源物質の寄与が示唆された.

東京農工大学農学部の楊宗興助教授および小出理博氏, 古市淑子氏には試料採取にあたってご協力をいただいた. また同位体分析では海洋研究開発機構の谷水雅治博士にご指導いただいた. 本研究は, 2004 年度同志社大学理工学研究所研究助成金および海洋コア総合研究センター共同利用研究 (05A0018) によって行った. ここに記して謝意を表する.

参考文献

- 1) R. C. Capo, B. W. Stewart and O. A. Chadwick, "Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods", *Geoderma*, **82**, 197-225 (1998).
- 2) B. W. Stewart, R. C. Capo and O. A. Chadwick,

- “Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling”, *Geoderma*, **82**, 173-195 (1998).
- 3) T. Nakano, Y. Yokoo and M. Yamanaka, “Strontium isotope constraint on the provenance of basic cations in soil water and stream water in the Kawakami volcanic watershed, central Japan”, *Hydrological Processes*, **15**, 1859-1875 (2001).
 - 4) T. Nakano, Y. Yokoo, R. Anma and J. Shindo, “Ca depletion in the soil column on a granite substrate on the island of Yakushima, a world natural heritage site”, *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 733-738 (2001).
 - 5) B. W. Stewart, R. C. Capo and O. A. Chadwick, “Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotope composition of Hawaiian soils”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1087-1099 (2001).
 - 6) Y. Yokoo and K. Kitayama, “Sr isotopic study of the soil-vegetation system in tropical rainforest”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, A566 (2003).
 - 7) C. Kendall and J. J. McDonnell, *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier, p. 839 (1998).
 - 8) G. Faure and T. M. Mensing, *Isotopes: Principles and applications* (3rd ed.), John Wiley & Sons, Inc., p. 896 (2005).
 - 9) 町田洋, 新井房夫, 「新編火山灰アトラス」, 東京大学出版会, p. 336 (2003).
 - 10) 倉沢一, 新井房夫, 町田洋, “Sr 同位体比による始良 Tn 火山灰 (AT) の同定”, *火山*, **29**, 115-118 (1984).
 - 11) Y. Yokoo, T. Nakano, M. Nishikawa and H. Quan, “The importance of Sr isotopic compositions as an indicator of acid-soluble minerals in arid soils in China”, *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, 763-768 (2001).
 - 12) T. Nakano and T. Tanaka, “Strontium isotope constraints on the seasonal variation of the provenance of base cations in rain water at Kawakami, central Japan”, *Atmospheric Environment*, **31**, 4237-4245 (1997).
 - 13) T. Nakano, K. Kasasaku, T. Minari, K. Satake, Y. Yokoo, M. Yamanaka and S. Ohde, “Geochemical characteristics of wet precipitation on the deep-forest, mountainous island of Yakushima, southern Japan: Sr isotopic signature of plant-derived Ca in rain”, *Global Environmental Research*, **4**, 39-48 (2000).
 - 14) 諸橋聡美, “我が国の 6 地点における降水の地球化学的研究”, 筑波大学大学院生命環境科学研究科修士論文, p. 134 (2004).
 - 15) T. Nakano, Y. Yokoo and T. Tanaka, “Strontium isotopic composition of surface water in the Kawakami forested basin, central Japan: Implication for the chemical weathering of andesite”, *Annual Report of the Institute of Geoscience, University of Tsukuba* **22**, 41-43 (1996).
 - 16) Y. Yokoo, T. Nakano, M. Nishikawa and H. Quan, “Mineralogical variation of Sr-Nd isotopic and elemental compositions in loess and desert sand from the central Loess Plateau in China as a provenance tracer of wet and dry deposition in the northwestern Pacific”, *Chemical Geology*, **204**, 45-62 (2004).
 - 17) Y. Yokoo and T. Nakano, “Sequential leaching of volcanic soil to determine plant-available cations and the provenance of soil minerals using Sr isotopes”, *Water, Air and Soil Pollution* **130**, 1583-1588 (2001).