岩手大学教育学部研究年報 第41巻第2号(1982.2) 97~118

南部北上山地の古生層礫岩・砂岩・泥岩の微量元素

片田正人*・後藤隼次**・吉井守正*・東野徳夫** (1981年10月6日受理)

1. はじめに

南部北上山地の古生層に関しては, 層序学的・古生物学的研究が早くから進んでおり, 供給 源岩や堆積環境の解明も進みつつある。

今回はこの古生層の礫岩・砂岩・泥岩の, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Vおよび Li を分析 し, それらの成分元素に関する地質学的な議論を試みる。

分析試料の採取は,従来の地質学的研究にささえられて,かなり系統的・網羅的に行うこと ができた。したがって今回の成果は,日本の古期堆積岩類の微量成分に関する,基礎的資料の 1つになるものと信じられる。

なお,地球化学的研究に必要な,南部北上山地堆積岩類の地質学的解説は,従来ほとんどな されていない。したがってここで,かなりの紙面をさいて,その解説にあてることにする。

2.地 質

(1) 地層の区分

南部北上山地の古生層は,地質時代の新しい方からいうと,二畳系からシルル系までほぼ連続的に発達している。しかし砂岩・泥岩などの砕屑岩類は,デボン系・シルル系にはあまりみられず,二畳系と,石炭系の一部に分布している。

二畳系は上位から,古生物学的に,登米(とよま)層・叶倉層・坂本沢層の3者に区分されている(Table 1)。登米層の比較的上部には細粒泥岩(粘土岩)が多く,比較的下部には粗粒泥岩(シルト岩)の多い傾向がある。叶倉層の泥岩はほとんどがシルト岩で,岩質の上からすると,登米層下部のシルト岩と区別がつかない。またこれら両シルト岩は,共通して薄衣

(うすぎぬ)礫岩とインターフィンガーの関係にある。この報文では,岩質を重視するため, 登米層の比較的上部だけを「上部」と定義し,登米層下部を叶倉層と一緒にして「中部」とす る。たとえば模式地の登米町でいえば,薄衣礫岩層上位の宮が沢層(佐藤,1969)とされた部 分は,礫岩層下位の叶倉層と一緒にして中部とする。砂岩・石灰岩の産状・性質もこの区分と 調和する。坂本沢層は「下部」とする。

石炭系にも砕屑岩類が発達するため、11個の試料を採取した。これらの砕屑岩類は、坂本沢 層のものと似た点がある。第1の類似点は、両者とも供給源岩に、苦鉄質一中性火山岩が比較

^{*} 岩手大学教育学部 ** 地質調査所技術部

^{*} 地質調查所鉱床部 ** 地質調查所環境地質部

的多かったと推定されることである。第2点は、両系の泥岩は両者とも成熟度が高く、ラテラ イト質のものが多いことである。したがって両者の砕屑岩類は、岩石学的にも化学的にも類似 する。この理由から、石炭系の試料は便宜的に、「下部」に含めて議論する。

なお今回の調査は,採石場が多いなどの理由により,下部よりも上・中部,とくに上部に関 して詳細にすすめられてきた。そこで議論は,上部をもとにして中・下部におよんだ方が都合 がよい。したがって記述のほとんどは,上部,つまり地質時代の新しい方からすすめる。

(2) 上・中・下部の分布岩の性質

上・中・下部の分布岩の種類は Table 1 に示される。上部はほとんど泥岩(おもに粘土岩) だけから成り、小量の砂岩・石灰岩薄層が挾在する。ただし上部のうちでも最上部の地層は、 歌津町陸前港東方海岸に露出しているが、ここには砂岩がやや顕著に発達する。

Age	Formation	Division in this Paper	Sediments
	Toyoma Formation	The Upper	Claystone (Sandstone) (Limestone)
	Usuginu Conglomerate		Conglomerate (Sandstone)
Permian	Kanokura Formation	The Middle	Mudstone Limestone Sandstone
	Sakamotozawa Formation	The Lower	Limestone Sandstone Mudstone Green stone
Carboni ferous			With Lateritic Mudstone

lable	1.	Division	of	formation	for	collected	samples.
-------	----	----------	----	-----------	-----	-----------	----------

Sediment in Parentheses : in small amounts.

中部には,泥岩(おもにシルト岩)の多い部分と少ない部分がある。全体とすれば,泥岩・ 石灰岩・砂岩がほぼ等量分布している。

また中部には、同時異相の関係で薄衣礫岩層が分布する。この礫岩は、花崗岩など深成岩礫 を含むことで知られている。しかし礫全体をみると、礫種は、玢岩などを含む火山岩・深成岩 ・堆積岩であり、火山岩が比較的多い(岩井・石崎、1966;片田・小野、1978)。深成岩礫の 地質年代は、ほぼ 250Ma であって、 堆積時期と大ざっぱには同時期である(柴田、1973)。 この礫岩層は所により砂岩を挾んでいる。

下部の坂本沢層には石灰岩が卓越し,砂岩・泥岩がこれにつぐ。場所により緑色岩(凝灰 岩)がみられる。石炭系にも石灰岩が多く,以下緑色岩・泥岩・砂岩の順に発達する。層厚 は、二畳系が約 3,000m,石炭系はそれ以下である。

上部から上部から中部にかけての, とくに前者の泥岩の1つの特徴は, 外観が優黒色を呈す ることで, 一見して炭質物に富むようにみえる。しかし分析してみると, 炭質物は決して多く はなく、一般的には炭素の含有量は1%以下で、上・中部の18試料の平均値は0.72%(0.49-1.20%)にすぎない。しかし下部の坂本沢層には、炭質物の極めて多い泥岩が挾在する。たと えば、住田町下有住高瀬のものなどである(藤貫ほか、1974)。また下部の石炭系にも、かな り炭質物に富む泥岩が認められる。

下部,まれに中部にはラテライト質泥岩がみられる(Iwao, 1977;片田・小野, 1978)。この泥岩は非変成岩のときは目立たないが,変成作用をうけると、白雲母・紅柱石・菫青石・クロリトイド・アルマンディン・鉄鉱を多産する。そして下部の泥岩は、全体として、多少なりともラテライト質の傾向がある。

また少数例ではあるが、中部と下部坂本沢層に、主に磁鉄鉱から成る砂鉄層が存在する。た とえば気仙沼北方の戸屋沢や、宮守村雲の上山などのものである。

(3) 堆 積 環 境

A. 堆 積 盆

南部北上山地二畳系を、日本の他地域の二畳紀一ジュラ紀の地向斜堆積岩と比較してみる と、2つの異った特徴が認められる。その第1は、南部北上山地だけが供給源岩の性質を異に していたらしいことである。ここの二畳系の供給源岩には火山岩が多く、その中でも苦鉄質一 中性火山岩が相当量あった。一方他地域の二畳一ジュラ系の場合は、比較的珪長質の深成岩・ 火山岩・変成岩が多かったと推定されている(片田・小野、1978)。

ここの二畳系の特徴の第2は, 湊(1944)が論じたように, 浅海性・内湾性の堆積相を示す ことである。これら2つの特徴から考えると, 堆積時は, 他から孤立した独持の堆積盆であっ たようである。

石炭系は、内湾性であったかどうかはわからないが、比較的浅海性ではあったらしい。なぜ ならば、石炭系には石灰岩が多く、またラテライト質泥岩が多いからである。ラテライト質泥 岩は、陸上で形成されたものが再堆積したものである。このような独特の陸上堆積物が、拡散 しないで再堆積するためには、大型の堆積盆の沖合いの堆積物と考えるよりも、比較的小型の 堆積盆内のものか、大型であっても縁辺部のものと考えた方が合理的である。

上述のように、上部から中部にかけては、優黒色の泥岩の単調な連続である。湊(1944)の 推定によれば、この泥岩は腐泥質のもので、還元性の条件下で堆積したものという。たしかに 泥岩中の鉄鉱は、共通して黄鉄鉱・磁硫鉄鉱が多く(これらの硫化物を含むために泥岩の外観 が優黒色なのであろう)、これらは還元性の環境下で晶出したものである。しかしながら、泥 岩中の Th, Uは普通の量であり(金谷・片田、1975)、炭質物も多くない。また泥岩の表面 には、生物の這いまわった跡が生痕として無数に残されている。これらの諸事実からすると、 堆積面またはその上位の海水中まで酸素が欠乏していたのではなく、堆積物中の間隙水だけが 還元性であったものと解される。これから述べる微量元素が普通量であることも、以上の結論 を支持している。

B.供給源地

a. 地 形

上部では,現在の露頭に関する限り,ほとんど泥岩だけが発達し,砂岩は少量しかみられない。この時期には,供給源地も堆積盆もともに起伏が小さかったと推定される。最上都,つまり古生代末期の不整合の時期に近づくと砂岩がやや多くなるのは,起伏が次第に大きくなったからであろう。そして起伏が小さかった時期には,風化殻が比較的厚く発達していた可能性が強い。

中部と下部には,特殊な地形を示すような特徴はみられない。泥岩にはシルト岩が多く,砂 岩も多いことから考えると,上部よりは起伏に富んでいたであろう。

ここで注目すべき薄衣礫岩の存在である。この礫岩は中部の泥岩とインターフィンガーの関係にあるもので、野外でみると両者は非常に対蹠的な印象を与える。しかし片田・小野(1978) が指摘したように、この礫岩の礫種は、今まで述べた砂岩の供給源岩(おもに火山岩)の深部 相にあたるように思われる。当時、供給源地域の一部に、局所的に急峻な山地が形成され、そ こから深成岩を含む砂礫が供給されて薄衣礫岩を堆積したのであろう。したがって本質的に は、砂岩・泥岩への供給物質と、薄衣礫岩へのそれとの差は、見かけほど大きくない筈であ る。

b. 砂岩・泥岩の供給源岩

砂岩・泥岩の供給源岩に関してはすでにふれたが、ここでもう一度まとめて全体像を示す。 中部と下部の供給源岩は、(薄衣礫岩以外の)礫岩の礫種や砂岩の岩片から、その推定は比 較的容易である。それによると、下部の供給源岩は、火山岩と少量の堆積岩*である。模式地 の坂本沢層下部には、ほとんど珪長質火山岩物質だけから構成される礫岩・砂岩が存在する が、総体的には苦鉄質一中性火山岩起源のものがかなり多い。

下部,まれに中部には緑色岩(凝灰岩)がみられるから,供給源岩となった火山岩は,下部 層などの堆積時期にも活動していたと解される。薄衣礫岩の礫としてみられる火成岩もその時 期に活動したものであろう。

中部の供給源岩は,叶倉層中の礫岩から推定すると,深成岩が増したものと思われる。ただ し砂岩中の石英やカリ長石は,ほとんど増加していないから, 珪長質のものは特に多くはなか った。

上部では礫岩はみられず,砂岩の多くも変質作用をうけているので,供給源岩の推定は容易 でない。しかしおそらく,中部とあまりかわらなかったであろう。

C.気 候

気候条件を指示する最も特徴的な事実は、下部のラテライト質泥岩の存在である。この事期の気候は、高温で、多雨または雨期・乾期が交代するものであった。下部にみられる、炭質物に

^{*}供給源岩として古期堆積岩がまざっていても、それが一般的砂岩・泥岩が多い限り、新たに堆積した砂岩・泥岩の化学 的特徴に大きな影響を与えはしないであろう。とくに新たに堆積したものが、成熟度の高いものであればなおさらであ る。したがって第一近似として、供給源岩としての堆積岩の存在を、それが多量でない限り、考慮しないですますこと ができる。なお、確岩の疎のうちでは、チャートと珪長質火山岩とが区別しにくい。そのため、碟としてのチャートの 在存が過大にみられがちなのは注意すべきである。

富む泥岩の存在も高温気候を示している。

中部には、ラテライト質に近い性質の泥岩がまれにみられる。

上部にはラテライト質泥岩も炭質物に富む泥岩も認められない。中・下部に多い石灰岩もま れにしかみられず,砕屑岩中の化石も乏しい。砕屑粒としては,泥岩の場合でも,風化作用に 対する抵抗性の小さな斜長石が石英より多い。このような現象から推定すると,上部の気候 は,決して高温ではなく,もしかしたら寒冷気候に近いものであったかも知れない。いずれに せよ,全体からすると,下部から上部にかけて,気候は寒冷化に向っていたものと思われる。

3. 試科採取・化学分析および分析値の計算・図示

(1) 試科採取

試料は、なるべく広範囲の多くの層準から採取するようにつとめた。総数は 179個である。 採取地点の概要は Fig. 1 に示す。

次の岩種またはそれに近いものの分析値は,主な議論から除外してある。イ)中・下部にみ られる砂鉄層,ロ)下部坂本沢層の珪長質火山岩起源の砂岩,ハ)同層などの炭質物に富む泥 岩,ニ)下部,とくに石炭系に多い凝灰岩質の砂岩・泥岩,ホ)石灰質の砂岩・泥岩(方解石 40%以上のもの)。

ただし参考資料として、上記ロ)の岩石および、ヘ)緑色岩、ト)不純石灰岩の分析値を Table. 4 に示した。

(2) 微量元素の分析法

この報文でとりあつかった微量成分は, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, V および Li の 8 元素 である。

分析はすべて原子吸光法によった。まず 100メッシュ以下に粉末化した岩石試料 0.5gを, 少量の水で湿したテフロンビーカー(容量 100 ml)にはかりとり, ふっ化水素酸10 ml, 硝酸 5 ml, 過塩素酸 5 ml を加えた後, 静かに振り混ぜ, 砂皿上(表面温度 250°C 前後)で加熱分 解する。

過塩素酸白煙を充分に発生させ、乾固直前まで過熱を続けた後、砂皿よりおろし、やや冷却後、塩酸(1+2)5mlを加えて残留物を溶解する。溶解後、メスフラスコ(容量25ml)に 水を用いて移し、全量を25mlとする。よく振り混ぜて静置後、上澄み液を試料溶液とする。

各元素の分析波長は、Zn 213.9nm, Cu 324.8nm, Pb 217.0nm, Ni 232.0nm, Co 240.7 nm, Cr 357.9nm, V 318.4nm, Li 670.8nmを用いた。分析用フレームは、Cr とVはアセチレンー亜酸化ちっ素、その他の元素はすべて、空気ーアセチレンである。

標準溶液としては,苦鉄質火成岩礫・珪長質火成岩礫・砂岩・泥岩・各平均組成にもとづい て合成試料を作成し,これに測定元素が 0-10 ppm 含まれるように調整し,酸濃度も試料溶 液と同じにしたものを用いた。分析に際しては,岩種別に検量線を使いわけた。



Fig. 1. Sample localities.

Circle and ellipse : sampling areas. Shadow : the Toyoma Formation. E : the Eastern Area. C : the Central Area. W : the Western Area. S : the Southern Area. Town names—1 : Kamiarisu. 2 : Ubaishitoge. 3 : Setamai. 4 : Sakamotozawa. 5 : Yukisawa. 6 : Kesennuma. 7 : Usuginu. 8 : Utatsu. 9 : Toyoma. 10 : Okatsu.

(3) 化学分析値の計算・図示

化学分析値の計算処理は、横河ヒューレット・パッカード社製 YHP-9820A 会話型卓上電子 計算機で行った。計算機に入力された試料数は 179個、化学成分数は、微量成分8、主要成分 13、これらのほか、今回はとりあつかわなかったが、Th とUの分析値のあるものは(金谷・ 片田、1975)入力した。

入力データは、カセット式磁気テープに保存し、必要のつど計算機に入力して処理を行った。

計算プログラムは、9820A用に作成したデータ処理プログラム(吉井、1978)を一部修正し

て使用した。このプログラムは、多量のデータの中から必要なものだけを、使用者があらかじ め定義した分類コード番号によって選び出す仕組になっている。コード番号は、3種のサブコ ード番号から構成されており、3種類の互に独立な事象をもとに、データを分類することがで きる。各サブコード番号をそれぞれ、試料の層準・岩質および産地と定義した。

計算処理の際は、行程の最初で、使用者が3種類のサブコード番号について、それぞれ必要 とする範囲を指定する。処理の実行過程では、試料のうち指定されたサブコード番号の範囲内 にあるものが選択的に処理される。

今回行なったおもな計算は、各化学成分の平均値・標準偏差値および各成分総当たりの相関 係数の算出である。さらに計算機にプロッタ(YHP-9862A)を接続して、各成分のヒストグ ラム、任意の2成分の相関図、および任意の3成分の三角図をかかせ、種々の検討を加えた。

この報告では、以上の中から、ヒストグラムと Zn-Pb-Cu および Ni-Co-Cr 三角図をFig. 2, Fig. 3 としてあげる。ヒストグラムは、縦軸に度数百分率を取り、最大値 100%、目盛20 %ごとにした。横軸は、最大値 240 ppm、階級の幅15 ppm で図を統一した。

4. 砂岩・泥岩の鉱物組成と主成分化学組成

ここでは微量成分に関する議論の前定としての,砂岩・泥岩の鉱物組成および主成分化学組 成についてふれよう。

片田・小野(1978), 片田・寺岡(1981)が議論しているように, 南部北上山地の砂岩・泥 岩の組成は, 日本の他地域の古・中生層と比較して特異である。これは, すでに述べたよう な,供給源岩の特異性の反映である。

砂岩の鉱物は,斜長石>石英>カリ長石であって,容量比は,斜長石35-55%,石英10-15%,カリ長石0-3%である。火山岩岩片(8-14%)が多い。

南部北上山地と本州地向斜の砂岩・泥岩の主成分化学組成は Table 2 に示される (no. 1 を 除き,片田・小野 (1978) による。他の著者の分析値も加えて計算してある)。南部北上山地 の砂岩 (no. 1) は砂岩平均値 (no. 4) に比較して, SiO₂, K₂Oが少なく, *Σ* Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O が多い。したがって南部北上山地砂岩の主成分は,苦鉄質火成岩に近い組成をも っている。

南部北上山地泥岩は,一般のものに比較して,砕屑粒の石英・カリ長石が少なく,曹長石質 斜長石が多い。マトリックスには,緑泥石・硫化鉄の多いのが特徴的である。

主成分は、上・中部のもの(Table 2, no. 2)は、平均値(no. 5)に比べて、SiO₂、K₂O が若干少なく、Ae₂O₃、 Σ Fe₂O₃、MgO, CaO が多い。下部のもの(no. 3)はSiO₂、K₂O が 少なく、Al₂O₃、 Σ Fe₂O₃、CaO が多い。上・中部のものは、苦鉄質火成岩的であるし、下部 のものは、その特徴の上に、ラテライト的性質が重なっている。CaO の過半は、上・中・下 部とも生物起源と思われる。

つぎに砂岩・泥岩両者を比較する。泥岩も上・中部と下部で若干差があるから、3者を比較 しよう。

まず SiO₂ の量は, 3 者でほとんど差がない。 砂岩は通常石英に富むため, 泥岩に比べて SiO₂ の多いのが一般的である。 南部北上山地の場合のように, 同一堆積盆内の砂岩と泥岩で 差が認められないのは, めずらしい現象である。その原因は, 両者の供給源岩中に, 石英が少

	1	2	3	4	5
Si02	56.33	59.94	57.60	72.27	64.78
TiO2	0.80	0.79	0.89	0.39	0.65
A1,0,	15.45	18.00	21.88	11.91	16.48
FeçO	1.20	1.77	2.59	0.71	1.63
FeO	5.60	4.68	6.51	2.14	3,65
MnO	0.15	0.07	0.09	0.06	0.07
MgO	3.10	2.65	2.01	1.18	2.01
CaO	5.39	1.53	1.65	2.43	0.78
Na ₂ 0	4.11	2.34	1.66	3.22	2.30
к,0	0.84	2.24	2.08	2.04	3.40
P_05	0.13	0.20	0.09	0.08	0.14
Ν.	13	29	47	43	295

 Table 2. Mean values of major element content in sediments from the South Kitakami Mountains and Japan.

1 : sandstone of the Upper, Middle, and Lower Parts of the South Kitakami Mountains.

2 : mudstone of the Upper and middle Parts of the South Kitakami Mountains.

3 : mudstone of the Lower Part of the South Kitakami Mountains.

4 : sandstone of the Honshu Geosyncline.

5 : mudstone of the Honshu Geosyncline.

N: number of analyses.

なかったからである。

また泥岩は、石英の砕屑粒が少ないにもかかわらず、SiO₂の量が予想をやや上まわっている。その理由は、マトリックス中に、2次的で微粒な石英が存在するためではないかと考えられる。火山ガラス・斜長石・輝石・角閃石など火成岩構成物質が、現在マトリックスを構成している緑泥石・絹雲母に変質する際に、シリカ鉱物が副産物として生じるからである(緑泥石・絹雲母の方がSiO₂が少ない)。

 Σ Fe₂O₃ は,砂岩と上・中部の泥岩とほぼ等量である。砂岩の Fe はおもに砕屑性鉄鉱として堆積し,泥岩では微粒の酸化鉄,一部は粘土鉱物の1成分として堆積したものである。両者が結果的に等量に近いのは偶然であろう。

砂岩に多い CaO は主として生物起源である。 Na₂O が砂岩一上・中部泥岩一下部泥岩の順 序になっているのは、斜長石の量の順序である。下部泥岩に量が少ないのは風化作用の結果で ある。 砂岩に K_2O が少ないのは、マトリックスが少ないために絹雲母が少量だからである。

5. 礫岩・砂岩・泥岩の微量元素の平均値

薄衣礫岩・砂岩・泥岩の微量元素の分析値を、いくつかの平均値として Table 3 に示す。同時に各平均値の標準偏差と分析数もあげる。礫岩の礫種は、その主体をなす火成岩礫を、苦鉄 質一中性岩(玄武岩・安山岩・玢岩など)と珪長質岩(花崗閃緑岩・花崗岩・デイサイト・流 紋岩など)の2者に分け、それぞれの平均値を計算した(no.1, 2)。またこの礫岩のマト リックスと、礫岩中にはさまれる砂岩を加えて平均した(no.3)。マトリックスと砂岩との

南部北上山地の古生層礫岩・砂岩・泥岩の微量元素

 Table 3. Mean values of minor element content in each rock from the South Kitakami Mountains.

(a) Conglomerate and Sandstone

	Ig: U	l. neous suginu	Pebb 1 Con	les of glomer	2. the ate		Matri	3. x of	the	4. The Whole Sand- stone, and			
	Ma: Inte:	fic to rmedia) ite	Felsic			Conglomerate			Matrix of the Usuginu Conglom.			
Element	Mean	St.	N.	Mean	st.	N.	Mean	St.	N.	Mean	St.	N.	
Zn (ppm)	86	17	12	52	16	19	68	13	18	70	15	58	
Pb	4	3	12	6	8	18	11	13	18	10	13	58	
Cu	80	87	12	27	23	19	24	13	18	24	15	58	
Ni	51	42	12	9	8	19	21	9	18	21	8	58	
Co	34	9	12	8	6	19	14	7	18	15	5	58	
Cr	147	149	12	5	7	19	31	14	17	35	15	57	
v	199	44	12	62	49	19	121	54	18	120	43	58	
Li	13	3	4	11	2	5	16	6	18	28	17	58	

(b) Sandstone

	The	5. Uppe	er	6. The Middle			The	7. Lowe	er	8. The Whole		
Element	Mean	St.	N.	Mean	St.	N.	Mean	St.	N.	Mean	St.	N.
Zn (ppm)	59	10	10	75	16	22	76	16	8	71	16	40
Pb	3	4	10	13	16	22	9	6	8	10	13	40
Cu	13	5	10	28	19	22	30	13	8	24	17	40
Ni	16	5	10	22	6	22	23	13	8	20	8	40
Co	15	3	10	16	5	22	18	5	8	16	4	40
Cr	43	9	10	34	13	22	38	23	8	37	15	40
v	118	27	10	112	38	22	146	41	8	120	38	40
Li	29	10	10	33	16	22	38	29	8	33	18	40

(c) Mudstone

	The	9. Uppe	er	The	10. Midd]	Le	The	ll. Lowe	er	12. The Whole		
Element Zn(ppm) Pb Cu Ni Co Cr V	Mean 114 24 37 41 16 51 146	St. 11 7 9 8 5 5 28	N. 19 19 19 19 19 19 16 19	Mean 108 17 49 35 18 40 148	St. 23 24 22 15 6 16 41	N. 34 34 34 34 34 31 34	Mean 136 8 23 19 15 23 158	St. 49 9 18 16 9 28 81	N. 23 23 23 23 23 23 23 23 23	Mean 118 16 38 32 16 37 151	St. 34 18 21 17 7 22 53	N. 76 76 76 76 76 70 76
Li	53	9	19	42	10	34	38	24	23	44	16	76

St: standard deviation. N: number of analyses. Analysts: H. Goto and T. Tono.

間には、鉱物学的にも化学的にも本質的な差はみられない。

砂岩と泥岩は、上・中・下部および全砂岩・全泥岩それぞれの平均値を示した。薄衣礫岩の マトリックスおよび砂岩(no.3)と、この礫岩に関係のない一般的砂岩(no.8)の間には、 化学的の有意差がみられないので、一緒にして計算し、それを no.4 に示した。今後これを 「砂岩+マトリックス」平均値と呼ぶ。粘土岩とシルト岩は、同一層準のものを比較する限り 有意差は無視できるので、泥岩(no.9-12)として一括した。

上の表とは別に、これからの議論に必要な特殊な岩石の分析値を Table 4 にあげた。そして この表には、 Table 3 の no. 1, 2, 4, 12の苦鉄質一中性火成岩礫・珪長質火成岩礫・砂岩 +マトリックス・全泥岩の平均値を, no. 15, 16, 20, 21に転載してある。また比較のために, no. 23-28に世界の玄武岩・花崗閃緑岩・花崗岩・砂岩・泥岩(粘板岩)・石灰岩の平均値を

片田正人・後藤隼次・吉井守正・東野徳夫

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Zn	73	69	86	52	96	92	38	70	118	59	100	60	40	5-20	100	25
Pb	2	2	4	6	18	14	2	10	16	11	5	15	20	10-40	20	8
Cu	92	13	80	27	36	38	5	24	38	2Ż	100	30	10	10-40	50	15
Ni	89	135	51	9	24	36	6	21	32	16	150	20	٥.	5 2-10	70	12
Co	36	26	34	8	26	22	10	15	•16	10	50	10	- 1	1-10	20	4
Cr	809	528	147	5	21	55	16	35	37	6	200	20	4	10 - 100	100	10
v	204	228	199	62	184	180	24	120	151	55	250	100	20	10-60	130	15
Li	44	12	13	11	56	40	8	28	44		10	25	30	7-29	60	20
Ν.	1	1	12	19	1	1	1	58	76	1						

Table 4. Minor element content in various rocks.

13-22: analyses in the South Kitakami Mountains. 13 and 14: greenstone.

15 and 16: same as nos. 1 and 2 in Table 3. 17 and 18: mafic to intermediate volcaniclastic sandstone. 19: felsic volcaniclastic sandstone. 20 and 21: same as nos. 4 and 12 in Table 3.

22: impure limestone. 23-28: Average content of the world. 23: basalt. 24: granodiorite.

25: granite. 26: sandstone. 27: mudstone(shale). 28: limestone. N: number of analyses.

あげた(砂岩平均値は Hawkes and Webb (1962), その他の平均値は Levinson (1974) による)。

Table 4 の特殊な岩石のうち, no.13, 14の下部の緑色岩は, 砂岩・泥岩の供給源岩の苦鉄 質火山岩に対比されるものであろうが, 世界の玄武岩平均値(no.23)によく似ている(平均 値よりは Cr が多い)。この緑色岩と, no.15の苦鉄質一中性火成岩礫と比較すると, よく似て はいるが礫の Ni, Cr が少ない。この両元素は鉄鉱・かんらん石中に含まれ, マグマ分化作用 の初期に除かれるものであるから, 中性岩を含む礫の値が低いのは自然である。

No. 16の珪長質火成岩礫は,世界の花崗閃緑岩ないし花崗岩(no. 24, 25)に, Pb と Li が 若干少ない点をのぞけばよく似ている。なお世界の火成岩平均値では, Pb と Li は苦鉄質岩よ り珪長質岩に多い。しかしこの地域の火成岩礫の場合は,両者ほぼ同量である。

砂岩+マトリックス平均値(no.20)は、世界の砂岩平均値(no.26)よりも、Zn, Ni, Co, Vが多い。他は平均値なみである。

全泥岩(no.21)は、Ni, Cr がやや少ない点を無視すれば、世界の平均値なみである。

以上を通じて言えることは、主な供給源岩である火成岩と、それから生じた泥岩の成分は、 世界のそれぞれの平均値の変動巾の範囲内におさまっている。しかし砂岩には、世界の平均値 より多い成分が目立っている。見方をかえていうと、南部北上山地砂岩は、より苦鉄質火成岩 的である。

なお、日本の他の古・中生代砂岩・泥岩に関しては、まとまった資料に乏しいので、それら と充分に比較することはできないが、筆者たちの未公表資料と参照すると、砂岩はやはりより 苦鉄質火成岩的であり、泥岩も幾分同傾向にあるらしい。

6. 礫岩・砂岩・泥岩の微量元素の比較

(1) 薄衣礫岩と砂岩との比較

上に述べたように、薄衣礫岩層のマトリックスと砂岩、および薄衣礫岩層と無関係の一般的

砂岩は, 産状や鉱物学的成熟度(一般的砂岩の方が高い)などに関してやや異なってはいる が, 微量成分は大変似ている。このことは, 薄衣礫岩と一般の砂岩・泥岩の供給源岩が本質的 に異なるものではないという, 地質学的推定を支持している。

以上のような知識をもとに, 薄衣礫岩の火成岩礫と,砂岩+マトリックスの平均値をあらた めて比較してみよう。すると,砂岩+マトリックスは,苦鉄質一中性火成岩礫と, 珪長質火成 礫の中間の値を示すものが多い。砂岩もマトリックスも,主として両火成岩砕屑物の混合物と 考えられるから,この事実は当然である。

しかし Pb と Li だけは、両種の礫よりも高い値を示している。 火成岩中では、Pb はおもに カリ長石と黒雲母に、Li は黒雲母・白雲母に含まれる。したがって Pb, Li は、風化作用に対 して、比較的抵抗力の強い鉱物中に含まれるわけで、これが両元素が砂岩などの中にやや濃集 した理由であろう。

またよくみると, Cu と Cr は, 予想されたよりも幾分低い値である。この両元素は, 一般的 には, おもに磁鉄鉱など鉄鉱中に含まれている。このような鉱物は, 砂鉄として別の地層に濃 集してしまったため, 一般の砂岩中では比較的低い値になったのであろう。

なお Table 4 の no. 17, 18は苦鉄質火山岩起源, no. 19は珪長質火山岩起源の砂岩である。 これと砂岩+マトリックス平均値(no. 20)と比較してみると, ほとんどの成分は, no. 17, 18 --no. 20--no. 19の順序に並んでいる。この順序は順当である。

(2) 上・中・下部および地域別砂岩の比較

砂岩試料には石灰質のものがある。中・下部では石灰質のものはあまり多くなく,分析試料 中の方解石含有量は,平均的にみれば約5%である。しかし上部の砂岩は,多くのものが石灰 質である。今回の試料でも,方解石は少ないもので5%以下であるが,多いものでは20%以 上,平均でも10%以上である。

Table 4, no.22に, 上部の不純石灰岩の分析値を示した。この石灰岩は,砂岩の石灰質部 と同質とみなされるもので,砕屑鉱物を少量含んでいる。これをみると, Cr, Vは砂岩より少 ないが,あとは砂岩の値と大差がない(Liは不明)。石灰岩の分析値は, no.22の1個だけで あるが, no.28の世界の石灰岩平均値と比較しても, とくに値のちがう元素はないから, この 石灰岩は,この地方としても一般的なものであろう。こういった事実からみると,上部の砂岩 が石灰質だからといって,値を大きく補正する必要はないように思われる。そこで Table 3 に 示したそのままの値で,上・中・下部砂岩の元素の量を比較すると,やや大ざっぱではある が,全体としてはほぼ近似した値である。

しかしながら, Table 3 の標準偏差と, Fig. 2 のヒストグラムから知られるように, 多くの 元素は, 上部より中・下部の方が値のばらつきが大きい。またいくつかの 相関図, たとえば Zn-Pb-Cu 図や Ni-Co-Cr 図 (Fig. 3)のような図を作ってみても, 明らかに中・下部のば らつきが大きい。

この理由の一端を、Ni-Co-Cr 図によって探ってみよう。 まず上部の砂岩はすべて Ni <Cr である。中部では、22試料中6試料だけが Ni≥Cr である。この Ni≥Cr の試料は、気仙沼地 域で採取した6試料中の5試料と、姥石峠地域の1試料(採取は1試料だけ)であり、すべて これから述べる中央部地域のものである。これに似た事実は、他の図でも指摘することができ 片田正人・後藤隼次・吉井守正・東野徳夫



Fig. 2 Distribution of minor element content in each rock.

1 : mafic to intermediate igneous pebbles of the Usuginu Conglomerate.

2 : Felsic igneous pebbles of the Usuginu Conglomerate,

3 : matrix of the Usuginu Conglomerate.

南部北上山地の古生層礫岩・砂岩・泥岩の微量元素



片田正人・後藤隼次・吉井守正・東野徳夫



1-9 : same as in Fig. 2.

る。

つぎに調査地域を,東部・中央部・西部・南部の4地域に分け(Fig.1),東部と西部,中 央部と南部の全砂岩平均値を比較してみると(Fig.4),大半の元素が西部より東部に多く, 南部より中央部が若干多い。これらの差はほぼ全元素における傾向であり,おそらく有意差と 認めてもよいであろう。

砂岩は大半が砕屑粒で構成されているから, Fig. 2, 3, 4 図の示す事実は,供給源岩の直接の影響であると考えられる。上部は,中・下部より供給源岩の種類の変化に乏しかったか,変化はあっても比較的均等にまざり合った分布をしていたのか何れかである。つまり,中・下部では,供給源岩の分布が偏在し,地域差が大きかったと予想される。

(3) 砂岩と泥岩との比較

砂岩と泥岩の各元素の量を比較してみると、上部では全般的に泥岩の方が多い。Co, Cr, Vは若干多く,他は1.8倍以上である。

中部では、一部はほぼ同値、一部は泥岩の方が多い。全体的にみて、泥岩は砂岩の1.1-1.8



倍である。

下部では, 泥岩に多い元素と砂岩に多い元素がある。全体的に泥岩は砂岩の0.6-1.8倍である。

以上を要するに、下部では砂岩と泥岩とがほぼ同値であるが、上・中部では泥岩の値が大き く、とくに上部ではその傾向がはっきりしている。

砂岩の元素のほとんどは、砕屑粒に含まれて運搬されてきたものである。泥岩の場合は、主 として徴粒の Fe 酸化物などに吸着されて、一部は溶液として運搬されたものらしい。したが って上部の泥岩の値が大きいのは、供給源地における吸着の程度や、堆積盆内での溶液からの 沈殿量の差が影響しているものと推定される。これらの点は、次節および7章で論ずる。

(4) 上・中・下部の泥岩の比較

上・中・下部の泥岩を比較してみると(Table 3),大半の元素,つまり Cu, Pb, Ni, Cr, Li は,下部より上・中部,とくに上部に多い。この差を生じた原因を追求するために,上・ 中・下部の堆積盆と供給源地の地質学的条件の差を思い出してみよう。





Figures in parentheses : number of analyses.

堆積盆内の環境の差は、元素の挙動を考える上で重要な要素である。上・中部、とくに上部 の堆積盆内では、細粒泥岩が卓越している。そのため下部に比較して、間隙水は、堆積面に比 較的近い部分から還元状態になっていたにちがいない。そのため、間隙水中に溶解していた微 量元素は、沈殿しやすかったであろう。上部泥岩中では、まれではあるが、黄鉄鉱に伴なう黄 銅鉱・閃亜鉛鉱の存在が確認されている。これは、Cu、Znの一部が間隙水中から沈殿したこ とを示している。

つぎに供給源地に関してであるが、上部の供給源地の起伏が乏しかった、という推定も注目 すべきである。というのは、起伏が小さければ小さいほど風化殻が発達しやすく、一度生じた 風化殻は長期間保たれるであろう。そうなれば各徴量元素は、Fe酸化物などに、より多く吸 着されたにちがいない(次章参照)。

この推論は、Th/K₂O 比の検討の際の風化殻に関する予想とも一致している(Kanaya and Katada, 1975)。砂岩・泥岩のTh/K₂O 比の値は、中部より上部の方が明らかに大きい(下部は不明)。Th はKを含む鉱物に、風化殻中で吸着されたものと考えられる。上部では、風化 殻が長期間保たれることによって、Th がより多く吸着されたと推論されている。

供給源岩の岩質は、それを起源とする推積岩の性質を大きく左右する。したがって、上部の 供給源岩がより苦鉄質であったとすれば答は比較的簡単である。しかしそのようであった証拠 はないし、砂岩における事実とも矛盾する。砂岩には上・中・下部の区別がみられない。 供給源地の気候は、高温気候から次第に寒冷化の傾向をたどった。下部の時期には、ラテラ イト質の風化殻が発達した。Al や Fe を含む水酸化物や粘土鉱物が多量に生じたものと思われ る。しかしいずれの微量元素も、これら風化生成物中にとくに濃集はしなかった。

上部の時期は比較的寒冷気候であった。どの程度寒冷であったのかは、よくわからないが、 もしかしたら、ポドソル土壌などが形成されたのかも知れない。ポドソル土壌のB層には、金 属元素が濃集することがあるといわれている。このような経験的事実も、上部の泥岩の微量元 素が多いという現象に関与した可能性がある。

つぎに分析値のばらつきの程度を, Table 3, Fig. 2, Fig. 3からしらべてみると, 砂岩の場合によく似ていて,総体的に上部で小さく,下部で大きい。Fig. 3の Ni-Co-Cr 比をみると,中部では8試料だけが Ni≥Cr であるが,このうち6試料は,砂岩の場合のように,気仙沼地域7試料中の4試料と,姥石峠4試料中の2試料である。したがって値のばらつきの程度は,供給源地毎の分布岩のちがいに左右されているらしい。

一方またこの事実からすると,海水中から直接沈殿した元素の量は,そんなに多くはなかったこともわかる。もし多ければ,もっと斉一的な値になったであろう。

なお砂岩に関する Fig. 4 と同じ図を,泥岩に関して作ってみると,やはり地域差があるようにみえる。しかし泥岩の場合は,上・中・下部で値が異なるから,解釈が複雑になり,地域 毎の有意差の判定がむつかしい。

7.相関係数

薄衣礫岩の火成岩礫および砂岩・泥岩の微量成分と主成分に関する相関係数を計算し, 簡略 化して Fig. 5 に示す。分析数は, 微量成分に関しては, 礫が31, 砂岩58, 泥岩76, 主成分で は砂岩13, 泥岩20である。

まず微量成分間の係数を全体的にみると、火成岩礫の場合は、0.7以上の正相関が5組, 0.50-0.69が6組である。砂岩・泥岩の場合はいずれも、0.7以上1組、0.50-0.69も1組だ けである。火成岩が晶出する際の元素の動きは平衡関係を保っていたが、砕屑岩の場合は、平 衡からはずれた状態で挙動したために、このような差を生じたのである。

微量元素と主成分との関係をみると、砂岩では、大半の微量元素が TiO₂、Al₂O₃、 Σ Fe₂O₃、 MgO, とくに MgO と高い正の相関性を示している。 微量元素は、 砕屑性の輝石・角閃石な ど、またはそれらから生じた緑泥石その他の 2 次的鉱物に含まれて運ばれて来た場合が多かっ たからであろう。Pb が上記いずれの主成分とも相関しないのは、Pb の大半が黒雲母風化形成 鉱物・白雲母・斜長石・カリ長石に含まれて運ばれてきたためではなかろうか (黒雲母は本来 Mg を含んでいるが、風化すると溶出しやすい (Walker, 1949))。

泥岩の場合は、Zn. Pb, Li を除き、 TiO_2 、 ΣFe_2O_3 と相関する。いずれの微量元素も MgO とはあまり相関しない。

泥岩の場合,微量元素は,石英・長石・白雲母以外では2次的鉱物に含まれて運ばれて来た ために,砂岩とは異なった挙動を示すのであろう。

微量元素が海水中から除去・沈殿する場合には, Krauskopf (1956), 北野 (1980) などが 主張するように, Fe 酸化物 (または加水酸化物)・Mn 酸化物による吸着が, 主な役割を果 たしている。そして土壌中でも微量元素は, やはり Fe や Mn の酸化物に吸着されているとみ





られる(Levinson, 1974)。これらが、多くの微量元素が $\Sigma \operatorname{Fe}_2 O_3$ と相関する理由である。 おそらく今回の場合は、前節の議論をふまえて考えると、大半が土壌中ですでに吸着されてい た可能性が強い(Mn 酸化物は絶対量が少ないから、大きな役割ははたしていない)。また TiO₂ と相関する元素は、チタン鉄鉱からの2次的鉱物である、白チタン石・ルチルの微粒結 晶に含まれて運ばれてきたのではなかろうか。

若干の元素は Al_2O_3 と相関する。Fe 酸化物が、 さらに粘土鉱物に吸着されていたためと考 えられる (Carroll, 1958)。

8.まとめ

今まで述べてきた諸議論のうち、重要と思われる事実を列挙してみよう。

イ)南部北上山地の二畳系・石炭系の礫岩・砂岩・泥岩に関して,なるべく系統的・網羅的 に 179試料を採取し, Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Vおよび Li を分析した。日本の堆積岩, とくに古期堆積岩にはこの種の資料に乏しいので,基準資料の1つになるであろう。

ロ)砂岩の微量元素は、世界の平均値に比較して、Zn、Ni、Co、Vが多い。それは、供給 源岩として、苦鉄質一中性火山岩が多かったことの1つの反映である。

ハ)泥岩の微量元素の量は、世界の平均値からとくにはずれたものはない。

ニ)砂岩・泥岩とも、上部層よりは中・下部層の微量元素の値のばらつきが大きい。その最

大の原因は、中・下部の時期の方が、供給源岩の種類の地域差が大きかったからと考えられる。堆積盆内の場所の差が、値のばらつきとなって現われているのであろう。

ホ) 微量元素間の相関係数を計算してみると, 礫岩中の火成岩礫の係数は,砂岩・泥岩の係 数よりも正相関の値が大きい。火成岩は平衡関係と規則性を保ちながら生じたものであり,堆 積岩の元素は,平衡からはずれた状態で集積したものが多いからである。

へ)多くの微量元素は、砂岩では、 TiO_2 、 ΣFe_2O_3 、MgOと、泥岩では、 TiO_2 、 ΣFe_2O_3 との相関性が高い。他の証拠も加えて考えると、砂岩の元素の多くは、砕屑性苦鉄質鉱物また はそれからの2次的鉱物に含まれて、運ばれたものである。泥岩では Fe 酸化物に吸着されて 運搬されてきた可能性が強い。 Al_2O_3 と相関する元素もあるが、それらの運搬には粘土鉱物が 関与していたのであろう。

ト)泥岩の微量元素は、上部から下部に向かって、値の減少する傾向がある。その推定され る第1の理由は、上部の時代には、供給源地での風化殻が長期間発達していたため、その中で の Fe 酸化物への元素の吸着量が多かったということである。

チ)第2の理由は、上部では、溶液から直接沈殿・固定した元素が若干目立ったためと思われる。この仮定は、堆積面下の還元的環境が、上部ほど広範囲に発達していたとする地質学的 推定によるものである。

リ)ただし,泥岩の表面には生痕が普遍的に認められること,泥岩の微量成分が世界の平均 値なみであること,すでに知られているC,Th,Uの量も普通量であること,などから推し て,堆積面より上位の海水が還元性であったとは思われない。

経験的にみて,還元的な海水中で堆積した,いわゆる黒色頁岩は,ほとんど常に Pb, Ni, V, C, Th, Uが目立って多く,しばしば, Zn, Cu, Li, Co, Cr も濃集している。この点 に関して,今回の泥岩試料は性質を異にしている。

謝辞:この研究を進めるに際し,熊本大学村田正文教授からは,登米層の層序に関して種々御 教示いただいた。また地質調査所大森えい・大森貞子両技官からは,主成分化学組成に関して 資料をいただいた。稿を終るに際して,以上の方々に深い謝意を表する。

- 1) Carroll, D. (1958), Role of clay minerals in the transportation of iron, Geochim. Cosmochim. Acta, 14, 1-27.
- 2)藤貫 正・片田正人・鈴木孝太郎(1974),南部北上山地二畳紀登米スレート中の炭素質物質,地質 雑,80,619-625.

3) Hawkes, H. E. and Webb, J. S. (1962), Geochemistry in mineral exploration, Harper and Row.

- 4)岩井淳一・石崎国熙(1966),北上山地薄衣式礫岩の研究,東北大地質古生物研究邦報,no.62,35-53.
- 5) Iwao, S. (1977), Chemical compositions of aluminous metamorphic rocks from the Kitakami Mountains, Northeast Japan, Jour. Fac. Sci., Univ. Tokyo, [1], 18, 455-474.
- 6) 金谷 弘・片田正人(1975), 南部北上山地登米相と薄衣相のカリウム・トリウム・ウランおよび帯

文 献

片田正人・後藤隼次・吉井守正・東野徳夫。

磁率,地調月報,**26**,13-27.

- 7) Kanaya, H. and Katada, M. (1975), Contents of thorium, uranium and potassium of the upper Permian mudstones and sandstones in the South Kitatami Mountains, Japan, Jour. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 70, 286-294.
- 8) 片田正人・小野千恵子(1978),本州地向斜の砂岩・泥岩の供給源岩について,地質雑,84,141-154.
- 9) 片田正人・寺岡易司(1981),日本の砂岩の化学組成,岩手大教育学部研究年報,40,55-66.
- 10) 北野 康(1980),地球における元素の分布と動き(北野 康・松野武雄編,地球と環境の化学,第 1部),岩波講座現代化学,22,19-74.
- 11) Krauskopf, K. B. (1956), Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9, 1-32B.

12) Levinson, A. A. (1974), Introduction to exploration geochemistry, Applied Publishing.

13) 湊 正雄(1944), 薄衣磲岩の層位学的位置及び登米海に就いて, 地質雑, 51, 169-187.

14) 佐藤 浩(1969),南部北上山地,宮城県登米町周辺の二畳系の層位学的研究,地質雑,75,555-570.

15) 柴田 賢(1973), 氷上花崗岩および薄衣礫岩の K-Ar 年代, 地質雑, 79, 705-707.

16) Walker, G. F. (1949), The decomposition of biotite in the soil. *Min. Mag.*, 28, 693-703.
17) 吉井守正 (1978), 相関係数の計算と統計図のプログラム, 電卓シリーズ4, 地質ニュース, no. 282, 22-32.

Minor Elements in Paleozoic Congromerate, Sandstone, and Mudstone from the South Kitakami Mountains

Masato Katada*, Hayatsugu Goto**, Morimasa Yoshii**, and Tokuo Tono**.

SUMMARY

The area studied is stratigraphically divided into three parts: the Lower, the Middle, and the Upper Parts, in ascending order. Geological age of the Lower Part is Carboniferous to Permian, and that of the Upper Part is the uppermost Permian.

One hundred seventy-nine rock samples most of which are sandstone, mudstone, and igneous pebbles of conglomerate were collected as systematically and comprehensively as possible from the area. Analyses of minor constituents Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, V, and Li were carried out with the atomic absorption method for all the collected samples. Analyses of major components were also made with the wet method for selected 33 samples. The obtained chemical data are expected to be one of the fundamental geochemical data of Paleozoic sediments in Japan.

Distribution and behavior of the minor elements are discussed from the geological view points as followings :

1) As a whole, source rocks of the sediments comprise intermediate to mafic volcanic rocks more abundantly than the source rocks of Paleozoic sediments in other areas of Japan. In accord with this, sandstone of the area is rich in Zn, Ni, Co, and V.

2) The standard deviations for the minor elements in sandstone are much larger in the Lower and the Middle Parts than in the Upper Part. This may be resulted from that lithology of the source rocks was various in places of the area in the Lower and the Middle stages.

3) Most of minor elements of mudstone in this area decrease in amounts from the Upper Part to the Lower Part. The reason of this fact is assumed to be as follows: i) At the Upper to Middle Parts fine-grained mudstone is dominant. Pore solution in the mudstone yielded remarkably reducing conditions during the sedimentation in the period. ii) The topographic relief of the source area was so low and gentle that soil kept covering the surface of the area thickly for a long time. As minor elements were adsorbed mainly to such material as hydrous iron

^{*} Iwate University

^{**} Geological Survey of Japan

oxides in the soil, the minor elements could be fixed conspicuously within the soil profiles in this time.

4) Correlation coefficients between minor elements themselves for sandstone and mudstone are much smaller than those for igneous pebbles in this area. This indicates that although each minor element entered into crystals in magma in the course of crystallization differentiation under equilibrium and regularity, the elements moved beyond the equilibrium in sedimentary processes.

5) In sandstone most of the minor elements correlate with such major components as TiO_2 , ΣFe_2O_3 , and MgO. In mudstone most of them correlate with TiO_2 , ΣFe_2O_3 , and, in some cases also, Al_2O_3 . From these facts it appears that during the processes of transportation and sedimentation the minor elements were contained in clastic colored-minerals or their secondary ones of sand grains, or were adsorbed or included in hydrous iron oxides and altered titaniferous iron minerals in clayey particles. In some cases, the particles of the hydrous iron oxides might adhere to clay minerals.