

福岡県東部, 今川・祓川流域の元素濃度分布

高本 のぞみ^{*,**}・柚原 雅樹^{*}・古川 直道^{*}

(平成17年5月31日受理)

Areal distribution of 26 elements in the Ima River and Harai River basins in the eastern part of Fukuoka Prefecture, Southwest Japan

Nozomi TAKAMOTO^{*,**}, Masaki YUHARA^{*} and Naomichi FURUKAWA^{*}

(Received May 31, 2005)

Abstract

We collected stream sediments from the Ima River and Harai River in the eastern part of Fukuoka Prefecture, and made geochemical maps in order to make an environmental assessment. The Triassic Tagawa metamorphic rocks, Cretaceous granitoids, late Miocene to early Pliocene Kitasakamoto Formation, early Pliocene Hikosan Volcanics and Quaternary system are outcropped in this area. The Cretaceous granitoids are divided into the Asakura Granodiorite, Soeda Granodiorite, Masaki Granite and Yusubaru Granite. Sample collection was performed by method of Tanaka et al. (2001). The collected samples (89 stream sediments and 20 rock samples) were analyzed for 27 elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, As, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr) by X-ray fluorescence spectrometry, and 12 samples were mineralogically analyzed by X-ray diffractometer. Major rock-forming minerals (biotite, hornblende, pyroxene, plagioclase, K-feldspar, ilmenite) separated from the some samples were also analyzed. The distribution of each element on the geochemical maps are explained by difference of areal geology and accumulation of rock-forming minerals; obvious anthropogenic contamination is not detected in this area, excepting Pb enrichment at one point.

Key words: geochemical map, the Ima River basin, the Harai River basin, environmental assessment, Fukuoka Prefecture

* 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

** 現所属: 北九州典礼会館, 〒802-0083 北九州市小倉北区江南町4-20
Present address: Kitakyushu Tenreihall, 4-20 Enami-cho, Kokurakita-ku, Kitakyusyu 802-0083, Japan
地球惑星科学関連学会2004年合同大会にて発表。

はじめに

地殻表層における元素の濃度分布を示す地球化学図は、これまで地表での重金属の局所的な異常濃集帯を発見し、その周辺に存在する鉱床を探索する目的で利用されてきた。近年、環境評価を目的として、北アイルランド (Webb et al., 1973, 1978), 米国アラスカ (Weaver et al., 1983), 西ドイツ (現ドイツ) (Fauth et al., 1985), フィンランド (Koljonen, 1992), ポーランド (Lis and Pasieczna, 1995) などで全国規模の地球化学図が作成されている。国内では、秋田県 (椎川ほか, 1984), 北関東地域 (伊藤ほか, 1991), 愛知県 (Tanaka et al., 1994, 1996; 田中ほか, 1995; 戸上ほか, 1997; 山本ほか, 1998), 北海道の中・北部地域 (官・黒沢, 1996), 日本海の能登半島沖から秋田沖にかけての海域 (今井ほか, 1997), 山形市周辺地域 (太田ほか, 2002), 仙台市周辺地域 (太田ほか, 2003) などで地球化学図が作成され、それをもとにした地圏環境評価が行われている。これまでの地球化学図は、いずれも限定された地域で作成されたものであり、その手法は研究者によって若干異なる。最近、産業技術総合研究所地質調査総合センターによって、国土の全

域に渡る地球化学図が作成された (今井ほか, 2004)。このような国土全域に渡る地球化学図は、統一された規格と精度で日本全域を見るといって、非常に重要であると考えられる。しかしこの地球化学図では、試料採取密度が $10 \times 10\text{km}$ に1試料と精度が粗く、日本のような地質構造が複雑な地域においては、地域地質を反映しにくいと考えられる。このことは今井ほか (2004) でも指摘されている。さらに、地球化学図を用いた地圏環境評価において、伊藤ほか (1991), 戸上ほか (1997), 太田ほか (2002) は数値的解析によって評価を行っているが、これには、元素の濃度分布と地質との関連性を必ずしも正確に評価していない可能性があると考えられる。そこで、福岡県東部の田川郡および京都府の今川および祓川流域 (Fig.1) において、より精度の高い地球化学図を作成し、それをもとに、調査地域に分布する岩石およびその構成鉱物の化学組成を用いた元素濃集過程の解析による地圏環境評価を行った。

地質概説

調査地域の地質図を Fig.2 に示す。本地域は三畳紀の田川変成岩類、白亜紀花崗岩類、中新

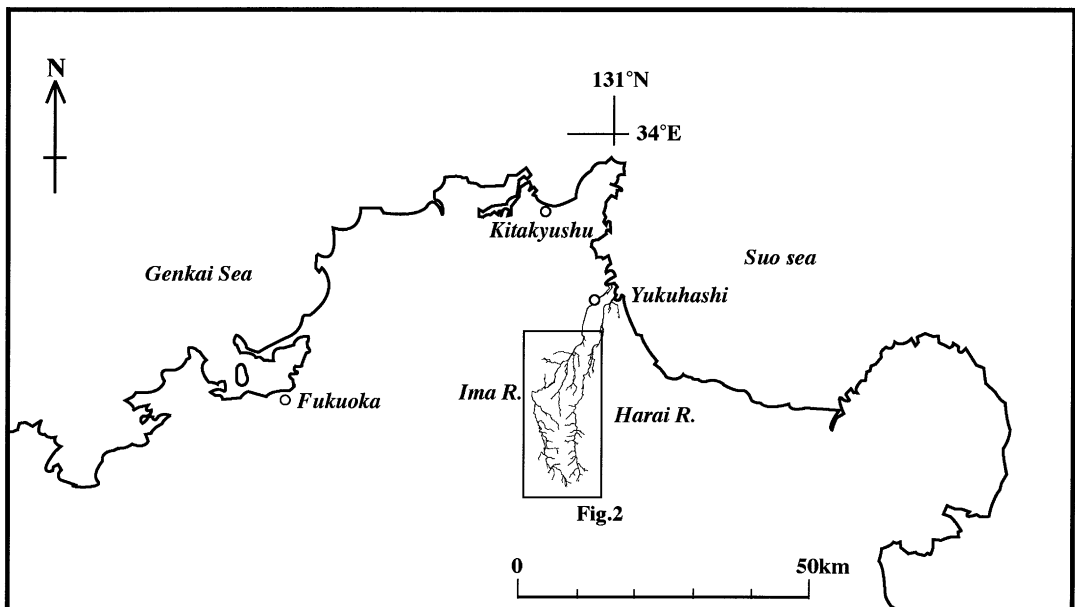


Fig. 1. Location of the Ima River and Harai River.

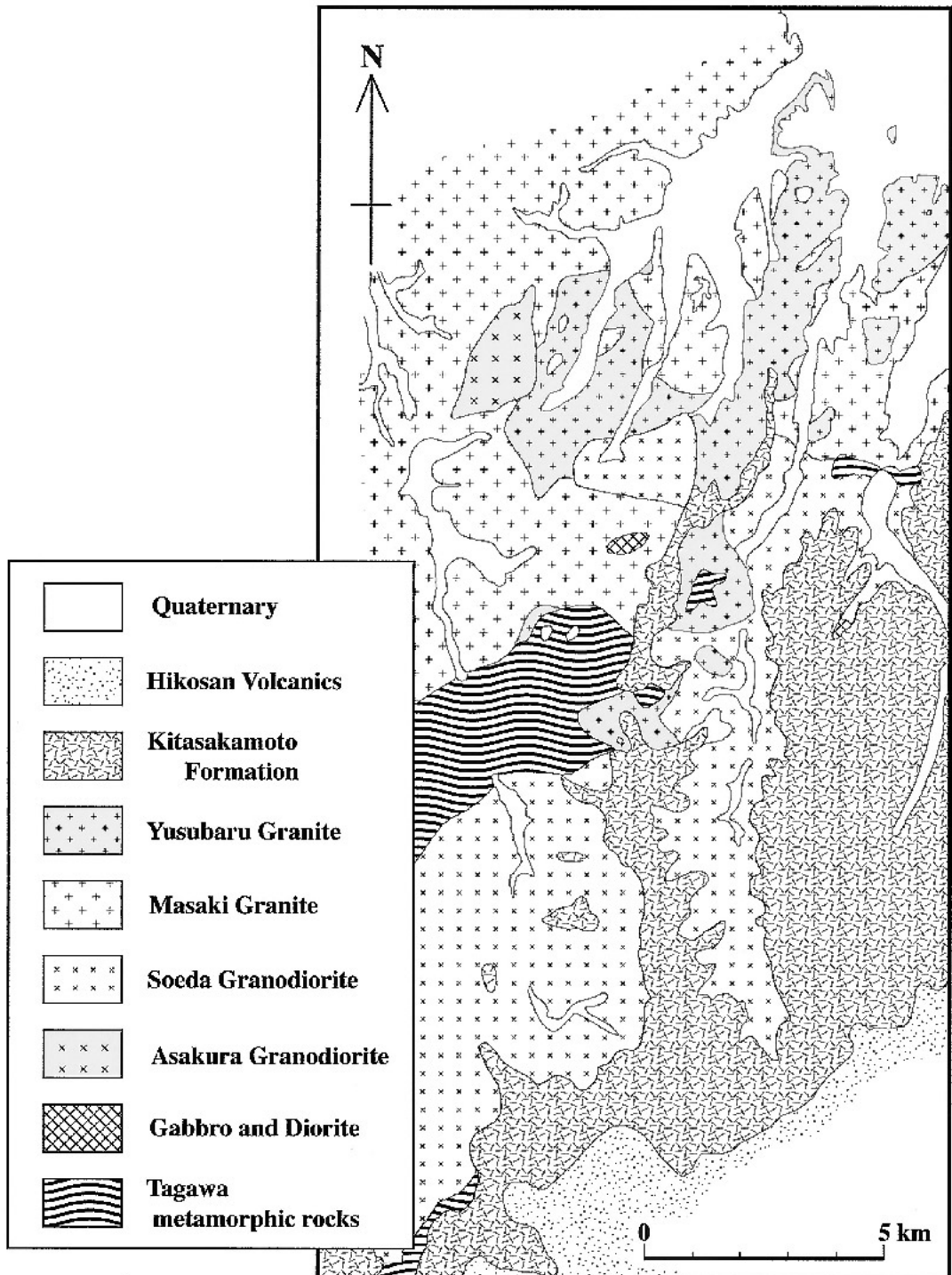


Fig. 2. Geological map of studied area. The map is modified from 1 / 200, 000 geological map "Fukuoka" (Kubo et al., 1993).

世後期～鮮新世初期の北坂本累層、鮮新世前期の英彦山火山岩類、第四系からなる（久保ほか、1993）。田川変成岩類は三郡変成岩に対比され、主に調査地域中央部に分布し、そのほか各所に点在している。主に砂質～泥質片岩からなり、わずかに珪質片岩、苦鉄性片岩をともなう（松本、1951）。白亜紀花崗岩類は、斑れい岩ならびに閃緑岩、朝倉花崗閃緑岩、添田花崗閃緑岩、真崎花崗岩、油須原花崗岩からなる。閃緑岩は今川支流に小規模に分布し、細粒普通角閃石黒雲母閃緑岩からなる。朝倉花崗閃緑岩は、調査地域北部に小規模な岩体として分布する中粒斑状普通角閃石黒雲母花崗閃緑岩である。添田花崗閃緑岩は、調査地域南半部に分布する中粒塊状普通角閃石黒雲母花崗閃緑岩である。真崎花崗岩は、調査地域北半部に広く分布する中粒斑状黒雲母花崗岩であり、バグマタイトをともなう。油須原花崗岩は、調査地域中部で、真崎花崗岩に密接にともなって分布する細粒黒雲母花崗岩である。北坂本累層は、調査地域南半部の主に尾根部に分布する。本累層は安山岩～デイサイト質溶岩、凝灰角礫岩および礫岩からなり、基底礫岩をともなう（英彦山団研グループ、1984）。英彦山火山岩類は、調査地域南端部の英彦山山系の稜線を中心とした地域に分布し、輝石安山岩質溶岩、凝灰角礫岩および礫岩からなる（英彦山団研グループ、1987）。第四系は、調査地域北部の平野部とその周辺部に分布し、更新世後期の中段段丘堆積物と完新世の沖積層からなる。これらは未固結の砂、泥および礫からなる（久保ほか、1993）。

試料採取法および分析法

1. 試料採取法

地球化学図の作成のため、河川堆積物を採取した。地球化学図作成のための試料には、河川堆積物のほか、岩石、土壌、湖沼堆積物、氷河堆積物、地下水、河川水なども考えられる。このうち、岩石は地表に分布する元素の主要な供給源であり、基本的な元素濃度分布を支配していると考えられているが、場所による不均質があり、風化などにより化学組成が大きく変化する（今井ほか、2004）。さらに、広範囲にわた

り、同程度の試料採取密度を維持することも難しいと考えられる。また、岩石は人為的な汚染に関する情報は全く持っていない（今井ほか、2004）。これに対して、河川堆積物は、その試料を採取した地点より上流域に分布する岩石や堆積物、土壌等が、河川が流下する際に削剥、混合されてできたものと考えられる。このため、日本のように山地が多く、河川系の発達した地形においては、広い領域を効率よくカバーする試料として、河川堆積物が最も適しているとされ（上岡ほか、1991）、多くの研究者が河川堆積物を用いて地球化学図を作成している。欧米の地球化学図においても、河川堆積物が使用されている場合が多い（上岡ほか、1991）。このように河川堆積物が広く地球化学図の試料として用いられていること、試料採取方法が比較的簡単なことから、本研究でも河川堆積物を取り扱うことにした。その他の試料の長所・短所については、今井ほか（2004）にまとめられているので、そちらを参照されたい。

試料採取地点は Appendix 1 に示した。今井ほか（2004）の分析試料のうち、本研究の試料採取範囲から採取されたものは2試料にすぎない。試料採取は2003年3月～11月に行った。河川堆積物試料の採取方法は、田中ほか（2001）に従い、80メッシュ（ $180\mu\text{m}$ ）以下を分析試料とした。本研究の試料採取方法の詳細については、古川ほか（2004）が報告している。採取した試料は実験室内で風乾し、メノウ乳鉢で粉碎した。さらに、調査地域内に分布する代表的な岩石を露頭および転石から採取した（Appendix 1）。鏡下観察により決定した岩石試料の鉱物組み合わせを Table 1 に示す。岩石試料の処理は、柚原・田口（2003a）に従った。岩石ならびに河川堆積物試料の一部から60メッシュ（ $250\mu\text{m}$ ）～80メッシュの鉱物試料（斜長石、カリ長石、輝石、黒雲母、粘土化した黒雲母、普通角閃石、チタン鉄鉱）を、アイソダイナミックセパレーターおよび重液を用いて、分離、精製した。一部をメノウ乳鉢で粉碎して分析試料とした。

2. 分析法

河川堆積物、岩石および鉱物試料に含まれる

主成分10元素 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P) および微量成分17元素 (As, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sr, V, Th, Y, Zn, Zr) を, 福岡大学理学部に設置の理学電機工業社製蛍光 X 線分析装置 ZSX100e により測定した. 試料調整および測定方法は, 柚原・田口 (2003 a, b), 柚原ほか (2004) に従った. As は, 柚原ほか (2004) の測定法に従い, 地質調査総合センターの岩石標準試料15試料 (JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1, JR-2, JA-1, JA-2, JA-3, JB-1b, JB-2, JB-3, JGb-1, JF-1, JP-1, JCh-1) と南アフリカ地質調査所の岩石標準試料 (SABS) 1 試料 (SARM-48), および, これらを混合した二次試料 4 試料を使用した検量線を用いて定量した. 測定条件を Table 2 に示す. Rh 管球を使用した場合, As-K α に Pb-L α が干渉するので, 付属のソフトウェアを用いて重なり補正を行った. 作成した検量線を Fig. 3 に示す. また, 検量線の正確度ならびに JB-1b より求めた検出限界を Table 3 に示す. 試料の吸着水 (H₂O⁻) お

よび構造水 (H₂O⁺) は, 強熱減量法により定量した. FeO は過マンガン酸カリウム滴定法により定量した. 測定結果を Tables 4, 5, Appendix 2 に示す. 柚原・田口 (2003a) に従って処理した岩石試料は, 粉碎時にタングステンカーバイド製容器を用いるため, Co, Cr, Ti の混入があるとされる (安藤, 1975). タングステンカーバイド製容器を用いて粉碎した早良花崗岩 (柚原・祐徳, 2005) とメノウ製容器を用いて粉碎した早良花崗岩 (川野, 未公表データ) の比較からは, Co の数10ppm 程度の付加が示唆される. したがって, Table 4 に示されている Co 濃度は参考値である. しかしながら, それぞれの岩石に付加された Co 量は同程度であると考えられるので, 濃度の高低傾向は読みとることは可能であると考えられる.

河川堆積物試料12試料について, 福岡大学理学部に設置されている X 線回折装置 (理学電機製 X 線回折装置 Geigerflex) を用いて, 構成鉱物の同定を行った. Cu 管球 (Ni フィルター) を用い, 印加電圧と電流はそれぞれ30kV,

Table 1. Mineral assemblage of typical rocks in studied area.

Sample No.	Qtz.	Pl.	Kfs.	Bt.	Mus.	Hbl.	Opx.	Cpx.	Cord.	Chl.	Ep.	Gr.	Tit.	Tur.	Aln.	Ap.	Zrn.	Opq.
Tagawa Metamorphic rocks																		
IM-60	○	○	-	-	-	◎	-	-	-	○	○	-	-	-	-	-	○	○
IM-57	◎	○	○	◎	○	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	△	△	△
HA-21R	◎	△	△	◎	○	-	-	-	○	-	-	-	-	△	-	△	△	△
HA-45	◎	○	○	◎	○	-	-	-	○	-	-	○	-	-	-	△	△	△
IM-35R	◎	○	△	◎	○	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	△	△	△
HA-24R	◎	△	△	◎	○	-	-	-	○	-	-	○	-	△	-	△	△	△
Diorite																		
IM-59	◎	◎	-	○	-	◎	-	-	-	-	-	-	△	-	-	△	△	△
Asakura Granodiorite																		
IM-61	◎	◎	◎	○	-	○	-	△	-	-	-	-	-	-	△	△	△	△
Soeda Granodiorite																		
HA-44	◎	◎	◎	○	-	-	-	-	-	-	-	-	△	-	-	△	△	△
HA-39	◎	◎	◎	○	-	-	-	-	-	-	-	-	△	-	△	△	△	△
01120203	◎	◎	◎	○	-	○	-	-	-	-	-	-	△	-	△	△	△	△
Masaki Granite																		
IM-58	◎	◎	◎	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	△	△	△
Yusubaru Granite																		
IM-54	◎	◎	◎	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	△	△	△
Kitasakamoto Formation																		
HA-37	-	◎	-	-	-	△	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
HA-40	-	◎	-	-	-	○	○	◎	-	-	-	-	-	-	-	-	-	△
HA-34	-	◎	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
HA-38	-	◎	-	-	-	◎	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
HA-32	-	◎	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
HA-43	-	◎	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○
Hikosan Volcanics																		
HA-42	-	◎	-	-	-	-	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○

Qtz.: quartz, Pl.: plagioclase, Kfs.: K-feldspar, Bt.: biotite, Hbl.: hornblende, Opx.: orthopyroxene, Cpx.: clinopyroxene, Cord.: cordierite, Chl.: chlorite, Ep.: epidote, Gr.: graphite, Tit.: titanite, Tur.: tourmaline, Aln.: allanite, Ap.: apatite, Zrn.: zircon, Opq.: opaque minerals.

◎: abundant, ○: common, △: rare, -: absent.

Table 2. Analytical condition of As analysis by X-ray fluorescence spectrometry.

Element	Line	Angle(2 θ :degree)			Crystal	Detector	Slit	P.H.A	Counting time (s)	
		peak	BG1	BG2					peak	BG
As	K α	33.980	33.480	34.480	LiF1	SC	Std	100-300	400	200

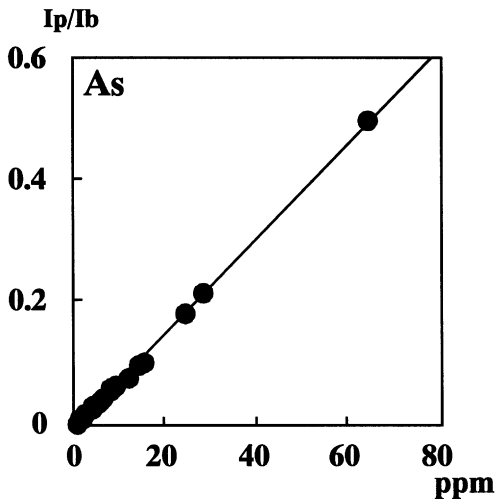


Fig. 3. Calibration line for As.
X-ray intensity ratio of peak to background is plotted against concentration after line overlap correction.

Table 3. Calibration range, accuracy, and lower limits of detection (L.L.D.) of As analysis.

Element	Calibration range (ppm)	Accuracy (ppm)	L.L.D. (ppm)
As	0.0558 - 19.2	0.53	3.9

10mA, 走査速度は 2°/min, スリットは 1°-0.15 mm-1°である。走査範囲は 2°から 40°とした。

結果と考察

1. 河川堆積物の鉱物組成

X線回折結果から、すべての河川堆積物に石英と斜長石が含まれていることがわかった。これに比べるとピーク強度は低くなるが、河川堆積物にはカリ長石、黒雲母、普通角閃石、輝石も含まれている。そこで、この4鉱物の量比の違いをピーク強度の高低によって定性的に検討した (Fig. 4)。田川変成岩類分布域で採取した河川堆積物 (IM-03, IM-35) には、黒雲母、普通角閃石が含まれ、さらに少量のカリ長石が含まれる。閃緑岩分布域の河川堆積物 (IM-44) には、普通角閃石が含まれ、さらに少量の黒雲母とカリ長石が含まれる。朝倉花崗閃緑岩分布

域の河川堆積物 (IM-14) には、普通角閃石が含まれ、さらに少量の黒雲母と輝石が含まれる。添田花崗閃緑岩分布域の河川堆積物試料 (IM-32, HA-15) には、黒雲母とカリ長石が少量含まれる。普通角閃石が少量含まれる場合もある。真崎花崗岩分布域の河川堆積物のうち2試料 (IM-12, HA-31) には、少量の普通角閃石が含まれる。もう1試料 (IM-42) は、普通角閃石を含み、ついで少量の黒雲母を含む。油須原花崗岩分布域の河川堆積物 (IM-53) には、カリ長石、普通角閃石、黒雲母がそれぞれ少量含まれる。北坂本累層分布域の河川堆積物 (IM-29, HA-01) には、少量の輝石と普通角閃石、一部黒雲母が含まれる。したがって、試料によって多少鉱物組み合わせに違いがあるものの、河川堆積物には石英、斜長石が普遍的に含まれ、カリ長石、黒雲母、普通角閃石が少量含まれるといえる。同一地域内で試料による違いが認められたのは、上流部に他の岩体が分布し、そこからもたらされた鉱物が存在することや、含有量の少ない鉱物のピークが確認できなかったためであると考えられる。

斜長石はどの岩石にも含まれるが (Table 1)、他の鉱物の組み合わせは、田川変成岩類 (苦鉄質片岩と泥質片岩)、白亜紀花崗岩類、火山岩類 (北坂本累層、英彦山火山岩類) で大きく異なる。苦鉄質片岩は、主に普通角閃石、斜長石、石英、緑レン石、緑泥石からなる。泥質片岩は、主に石英、黒雲母、白雲母、斜長石、カリ長石、グラファイトからなり、堇青石や電気石が含まれる場合がある。白亜紀花崗岩類は、主に斜長石、カリ長石、黒雲母からなるが、閃緑岩はカリ長石を含まず、普通角閃石を含む。さらに、朝倉花崗閃緑岩と、添田花崗閃緑岩の一部も普通角閃石を含む。また、田川変成岩類と白亜紀花崗岩類には、燐灰石やジルコンが普遍的に含まれる。火山岩類は、主に斜長石、輝石からなり、普通角閃石が伴われる場合も多い。したがって、河川堆積物の鉱物組み合わせは、流域の岩石のそれとよい一致を示すと考えられる。輝石は、朝倉花崗閃緑岩と北坂本累層由来の河川堆積物にのみ含まれるが、これは両者の岩石にのみ輝石が含まれていることと調和的である。このことから、これらの地域では輝石が元素濃度

Table 4. Whole-rock chemical compositions of typical rocks in the studied area.

Sample No.	A						B		C		D	
	IM-60 ^o M. sch.	IM-57 ^o P. sch.	HA-21R ^k P. sch.	HA-45 ^o P. sch.	IM-35R ^k P. sch.	HA-24R ^k P. sch.	IM-59 ^o	IM-61 ^o	HA-44 ^k	HA-39 ^k		
SiO ₂ (wt.%)	45.78	60.89	61.31	65.71	67.59	67.60	55.68	57.75	65.04	67.99		
TiO ₂	1.97	0.79	0.79	0.75	0.62	0.65	1.09	0.93	0.46	0.53		
Al ₂ O ₃	15.27	18.39	17.59	14.82	14.46	15.16	17.53	16.92	17.27	16.15		
Fe ₂ O ₃ *	9.03	6.31	7.45	6.19	5.61	5.66	8.50	7.28	4.63	3.83		
MnO	0.16	0.09	0.24	0.09	0.10	0.11	0.15	0.13	0.08	0.07		
MgO	4.18	2.17	3.21	2.28	1.95	2.11	3.57	3.54	1.20	1.26		
CaO	20.92	1.22	1.35	2.58	2.29	1.33	7.28	6.35	4.17	3.86		
Na ₂ O	0.75	2.11	1.46	2.80	2.83	1.89	3.26	3.40	3.82	3.64		
K ₂ O	0.66	4.97	4.32	2.67	2.13	3.64	1.53	2.17	1.89	2.18		
P ₂ O ₅	0.49	0.18	0.14	0.17	0.19	0.13	0.17	0.21	0.13	0.12		
L.O.I.	1.08	2.54	1.62	1.39	1.89	1.39	0.08	0.71	0.78	0.45		
Total	100.29	99.66	99.48	99.45	99.66	99.67	98.84	99.39	99.47	100.08		
As(ppm)	<4	8	8	5	<4	<4	<4	<4	n.d.	<4		
Ba	68	677	1131	410	306	502	255	310	332	353		
Co	51	40	49	59	51	53	42	65	75	71		
Cr	170	76	78	71	60	64	17	47	10	7		
Cu	38	21	20	n.d.	79	4	27	33	<4	4		
Ga	17	22	22	19	17	20	19	19	18	18		
Nb	45	15	13	12	11	13	13	12	12	8		
Ni	66	42	51	41	36	39	<4	16	<4	<4		
Pb	4	17	22	13	25	14	8	11	15	15		
Rb	30	174	145	115	94	126	50	98	70	105		
S	57	645	455	21	600	62	286	152	97	21		
Sr	358	151	129	123	197	132	321	316	360	303		
Th	5	12	12	11	20	11	4	7	9	16		
V	188	108	132	108	92	99	193	154	37	49		
Y	27	40	31	37	22	32	26	27	10	13		
Zn	61	100	113	89	89	82	96	85	68	62		
Zr	167	266	193	236	190	199	122	160	193	146		

Sample No.	E		F		G			H		
	01120203 ^o	IM-58 ^o	IM-54 ^k	HA-37 ^k Rubble	HA-40 ^o Rubble	HA-34 ^o Rubble	HA-38 ^k Rubble	HA-32 ^o Lava	HA-43 ^k Lava	HA-42 ^k Lava
SiO ₂ (wt.%)	69.00	73.77	70.51	57.78	58.49	62.70	63.39	58.24	59.45	59.68
TiO ₂	0.47	0.11	0.31	0.83	0.63	0.53	0.63	0.88	0.75	0.74
Al ₂ O ₃	14.87	14.05	15.09	18.10	17.10	17.11	17.41	17.55	18.78	18.89
Fe ₂ O ₃ *	3.61	1.60	2.40	6.75	6.67	5.11	4.72	6.84	5.28	5.25
MnO	0.08	0.04	0.06	0.12	0.11	0.11	0.06	0.13	0.10	0.09
MgO	1.17	0.24	0.55	3.85	4.04	2.26	1.45	3.10	1.84	1.65
CaO	3.42	1.34	1.72	6.39	7.41	5.47	5.18	6.48	6.34	6.29
Na ₂ O	3.66	3.78	3.70	3.35	2.90	3.38	3.64	3.65	3.63	3.83
K ₂ O	2.50	4.31	4.72	1.27	1.14	1.59	1.90	1.65	1.98	1.74
P ₂ O ₅	0.14	0.02	0.07	0.20	0.10	0.12	0.17	0.21	0.25	0.25
L.O.I.	0.58	0.40	0.52	1.02	0.96	1.10	1.13	0.53	0.93	0.69
Total	99.48	99.66	99.65	99.66	99.55	99.48	99.68	99.26	99.33	99.10
As(ppm)	<4	n.d.	n.d.	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
Ba	311	708	253	376	230	342	487	413	475	469
Co	68	74	61	36	37	115	44	48	44	40
Cr	13	4	10	39	175	33	28	45	15	16
Cu	6	<4	21	10	29	5	9	13	11	9
Ga	19	16	20	19	18	19	18	19	20	20
Nb	13	10	18	11	5	8	10	15	18	18
Ni	7	5	6	10	28	7	9	9	5	5
Pb	18	22	27	8	8	11	9	8	10	9
Rb	93	116	186	30	32	57	45	46	53	49
S	72	10	29	6	23	73	9	11	<3	3
Sr	269	10	148	464	274	346	504	377	470	470
Th	46	12	13	5	4	6	4	5	6	5
V	10	11	22	146	144	71	74	107	54	54
Y	17	17	16	26	22	16	16	25	21	21
Zn	71	37	59	75	74	63	45	79	69	71
Zr	141	111	105	106	77	89	121	151	161	160

*: total iron as Fe₂O₃, L.O.I.: loss on ignition, n.d.: not detected.

O: collected from outcrop, R: rolling stone.

A: Tagawa Metamorphic rocks, B: Diorite, C: Asakura Granodiorite, D: Soeda Granodiorite, E: Masaki Granite,

F: Yusubaru Granite, G: Kitasakamoto Formation, H: Hikosan Volcanics.

M. sch.: mafic schist, P. sch.: pelitic schist.

Table 5. Chemical compositions of minerals.

Sample No.	HA-32	01120203	01120203	01120203	HA-17	01120203	HA-17	HA-32	IM-31	IM-31
	Pl.	Pl.	Pl.+Qtz.	Kfs.	Hbl.	Bt.	A.Bt.	Px.	Px.	Ilm.
SiO ₂ (wt.%)	51.74	74.65	77.02	64.38	44.60	36.10	38.71	51.28	50.11	20.83
TiO ₂	0.05	0.03	0.03	0.05	1.24	3.15	1.77	0.55	1.32	20.23
Al ₂ O ₃	29.57	15.44	13.81	19.32	11.36	14.91	21.87	2.20	1.23	1.26
Fe ₂ O ₃ *	0.54	0.00	0.00	0.00	21.32	25.45	19.57	21.36	23.13	42.86
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.50	0.51	0.19	0.46	0.64	0.43
MgO	0.12	0.07	0.07	0.07	7.19	8.31	5.63	19.97	21.22	9.46
CaO	12.83	4.08	3.37	1.75	9.88	0.49	1.45	3.56	1.46	0.83
Na ₂ O	4.03	4.63	4.40	3.30	1.21	0.07	0.21	0.22	0.11	0.13
K ₂ O	0.20	0.38	0.42	9.87	0.46	8.54	2.30	0.08	0.02	0.03
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.20	0.20	0.07	0.16	0.14
Total	99.10	99.27	99.09	98.74	97.77	97.73	91.90	99.75	99.40	96.20
As(ppm)	n.d.	<4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	n.d.	-	-
Ba	98	66	83	1280	65	1264	638	28	25	n.d.
Co	<5	n.d.	<5	n.d.	41	57	49	93	86	110
Cr	4	7	7	<4	8	54	18	170	107	411
Cu	6	4	4	<4	n.d.	n.d.	39	n.d.	n.d.	n.d.
Ga	23	17	15	15	22	37	-	5	-	-
Nb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20	60	23	<5	11	150
Ni	7	7	10	7	n.d.	5	n.d.	48	61	19
Pb	<5	16	16	44	<5	<5	-	<5	-	-
Rb	<6	15	17	172	n.d.	547	219	n.d.	n.d.	n.d.
S	7	<3	<3	n.d.	27	135	50	25	12	30
Sr	737	326	276	329	48	10	121	21	13	21
Th	n.d.	n.d.	<4	n.d.	n.d.	n.d.	-	<4	-	-
V	8	<4	6	<4	315	315	199	197	167	1689
Y	<6	<6	<6	<6	108	23	20	12	10	9
Zn	7	8	7	<4	231	473	300	191	325	243
Zr	n.d.	28	<4	n.d.	91	143	48	30	81	347

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

Pl.: plagioclase, Qtz.: quartz, Kfs.: K-feldspar, Hbl.: hornblende, Bt.: biotite, A.Bt.: argillized biotite, Px.: pyroxene, Ilm.: ilmenite.

を支配する可能性が示唆される。

2. 元素濃度分布と地質の関係

河川堆積物試料の化学分析結果 (Appendix 2) をもとに、各元素の地球化学図を作成した (Fig. 5)。この際、H₂O⁻が試料の乾燥状態により大きく変化するため、各元素濃度はH₂O⁻を除いて再計算した値を使用した。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 (total Fe₂O₃) とした。Sについては、大部分が有機物由来で、季節変動が大きい (古川ほか, 2004) ため、地球化学図の作成は行わなかった。得られた地球化学図は、試料採取密度から、これまでに限定された地域において作成された地球化学図 (伊藤ほか, 1991; Tanaka et al, 1994, 1996; 田中ほか, 1995; 戸上ほか, 1997; 山本ほか, 1998; 太田ほか, 2002, 2004 など) と同程度の精度を有すると考えられる。本調査地域は地質が複雑で (Fig. 2), 場所によ

ては複数の地質体からもたらされた堆積物が混在していると考えられる。したがって、地質との関連を検討する際に、特定の地質体のみの影響を受けている地域を対象とする必要がある。そこで検討対象地域として、田川変成岩類分布域 (A), 閃緑岩分布域 (B), 朝倉花崗閃緑岩分布域 (C), 添田花崗閃緑岩分布域 (D), 真崎花崗岩分布域 (E), 油須原花崗岩分布域 (F), 北坂本累層分布域 (G) を設定した (Fig. 5)。
岩石の分布に規制されない濃度分布を示す元素

地球化学図 (Fig. 5) において、SiO₂, Al₂O₃, MnO, P₂O₅, Ga, Pb の濃度分布には偏りがあり認められない。また、TiO₂, As, Co, Nb, Zn, Zr は岩石ごとの濃度差はあまり見られない (Table 4) が、地球化学図上では濃度分布に偏りが見られる。このことは、TiO₂, As, Co, Nb, Zn, Zr は、流域に分布する岩石の化学組成の違いを反映していないことを示唆する。TiO₂, Nb, Zn, Zr は河川堆積物中の濃度が岩

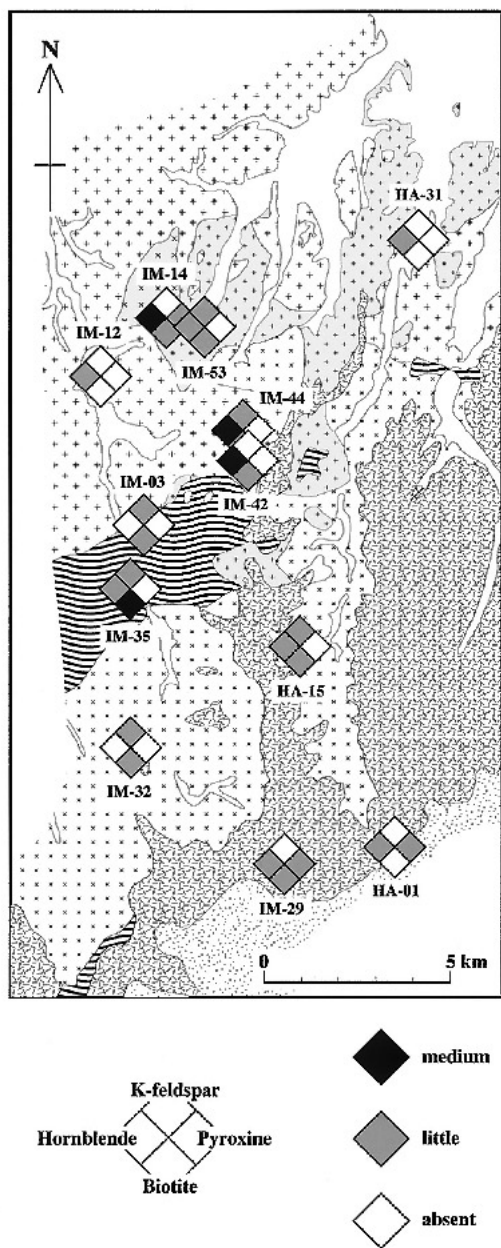


Fig. 4. Mineral distribution of stream sediments estimated by X-ray diffraction analysis. Lozenges show the sampling points of stream sediments. Intensity of spectra for K-feldspar, hornblende, biotite and pyroxine is shown in shades of black in the separated area of the lozenge.

石よりも高い。さらに，全 Fe と Th も岩石中の濃度よりも高い。本地域に分布する岩石にほ

ぼ普遍的に含まれ， TiO_2 ，Nb，Zn を濃集する鉱物は，チタン鉄鉱である (Table 5)。したがって，チタン鉄鉱の含有量が，各分布域の河川堆積物で増加したため，岩石よりも高い濃度を示したと考えられる。これは，河川堆積物の全 Fe 濃度が，岩石よりも高いことも矛盾しない。さらに Zr はジルコンが，Th はモナザイトが河川堆積物中で増加したため高い濃度を示すと考えられる。モナザイトには Zn も濃集する (戸上ほか，1997) ことから，Zn の濃度分布にもモナザイトが影響を与えていると考えられる。鏡下観察では，モナザイトは確認していないが，花崗岩類には普遍的に含まれていると考えられる。以上のことから， TiO_2 ，全 Fe，Nb，Th，Zn，Zr の濃度を支配する要素は，チタン鉄鉱，ジルコン，モナザイトであると考えられる。

Co は，河川堆積物中の濃度と岩石中の濃度を直接比較することはできないが，田川変成岩類分布域 (A)，閃緑岩分布域 (B)，朝倉花崗閃緑岩分布域 (C)，北坂本累層分布域 (G) で高い濃度を示し，添田花崗閃緑岩分布域 (D)，真崎花崗岩分布域 (E)，油須原花崗岩分布域 (F) で低い濃度を示す傾向にある (Fig. 5)。Co を濃集する鉱物は，普通角閃石，黒雲母，輝石，チタン鉄鉱であり (Table 5)，これらの有色鉱物が河川堆積物中で増加したため，高い濃度を示すと考えられる。これらの有色鉱物は，鉱物組み合わせは異なるが，どの岩石中にも含まれる (Table 1)。しかし，田川変成岩類，閃緑岩，朝倉花崗閃緑岩，北坂本累層中の火山岩の方が，添田花崗閃緑岩，真崎花崗岩，油須原花崗岩よりも多く含む場合が多い。このため有色鉱物が河川堆積物中で増加しやすかったと考えられる。

As 濃度は，泥質片岩には最大 8 ppm であるが，他の岩石中では検出限界以下である (Table 4)。これに対して，大部分の河川堆積物中には 5 ppm 以上含まれる (Appendix 2)。地球化学図では，As は田川変成岩類分布域 (A) と北坂本累層分布域 (G) で高い濃度を示す (Fig. 5)。今回測定を行った鉱物中には As はほとんど含まれていない (Table 5) ため，これらの鉱物の濃集では説明できない。As は硫砒鉄鉱

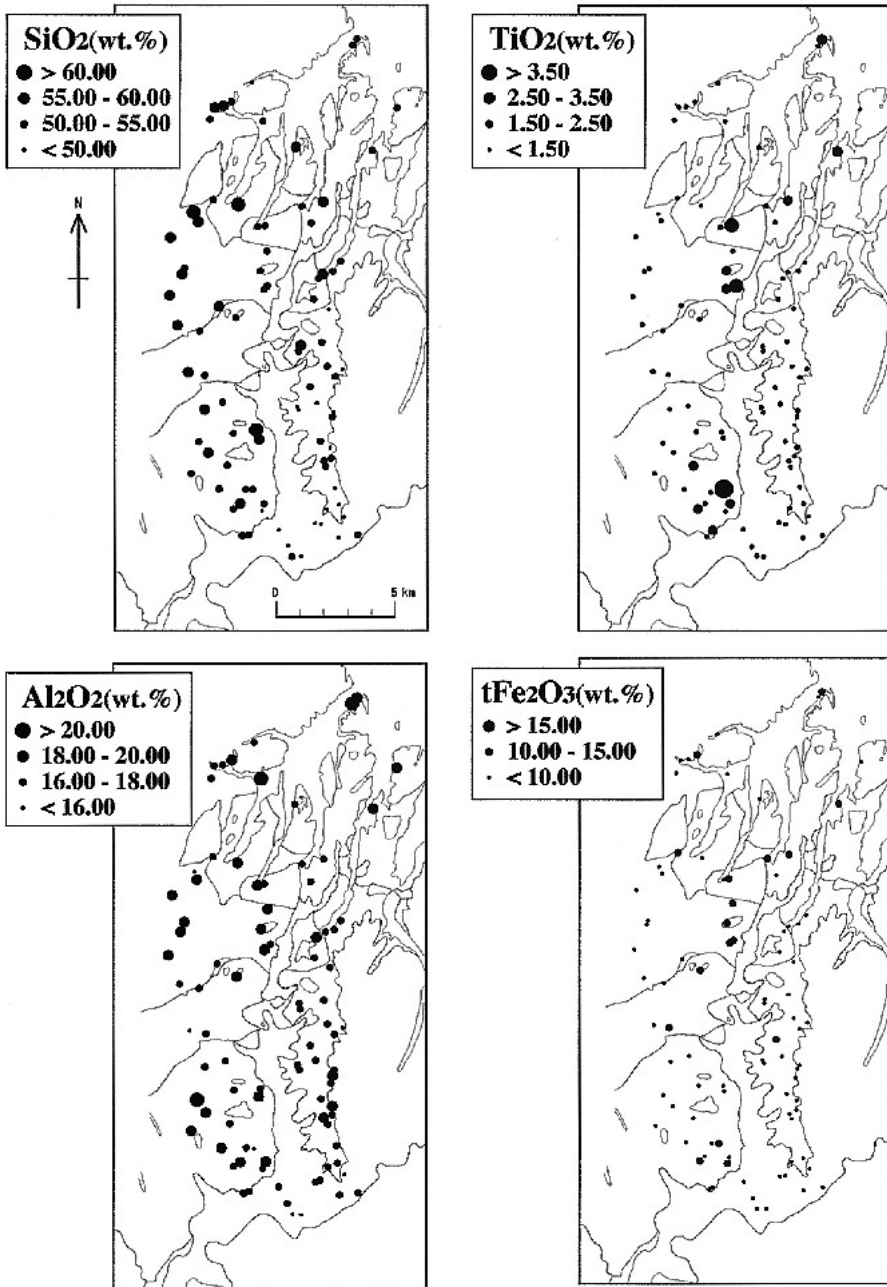


Fig. 5. Distribution of major and trace elements contents in stream sediments in the Ima River and Harai River basins.

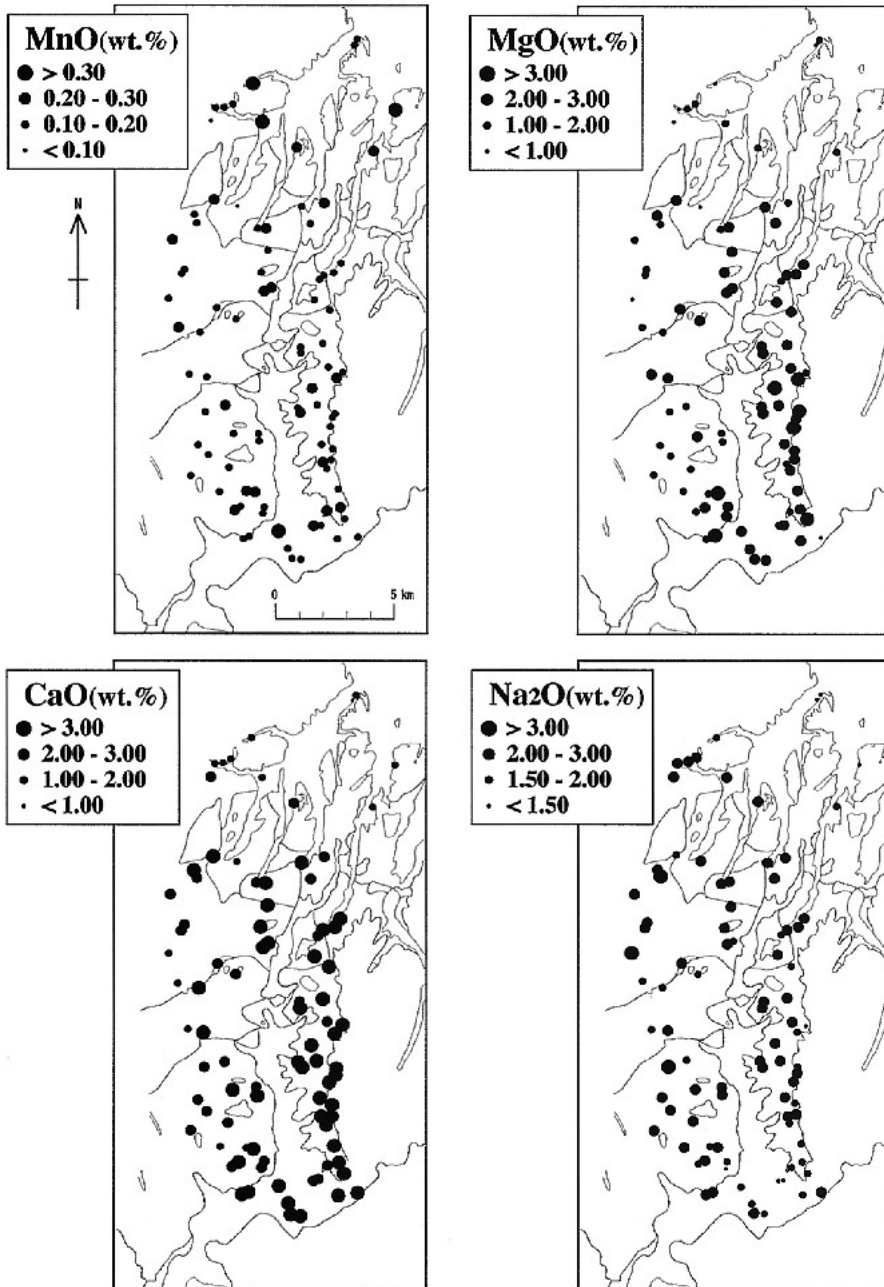


Fig. 5. (continued)

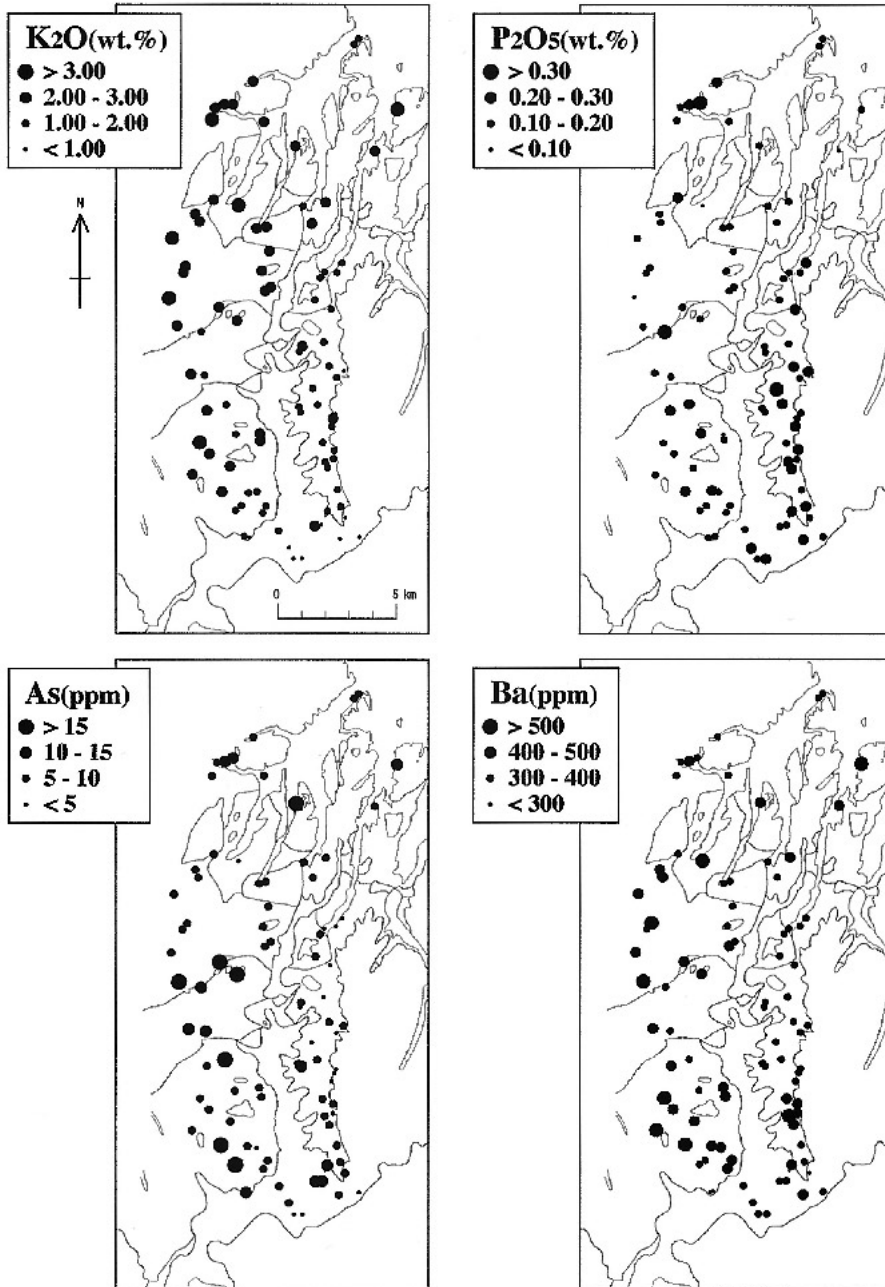


Fig. 5. (continued)

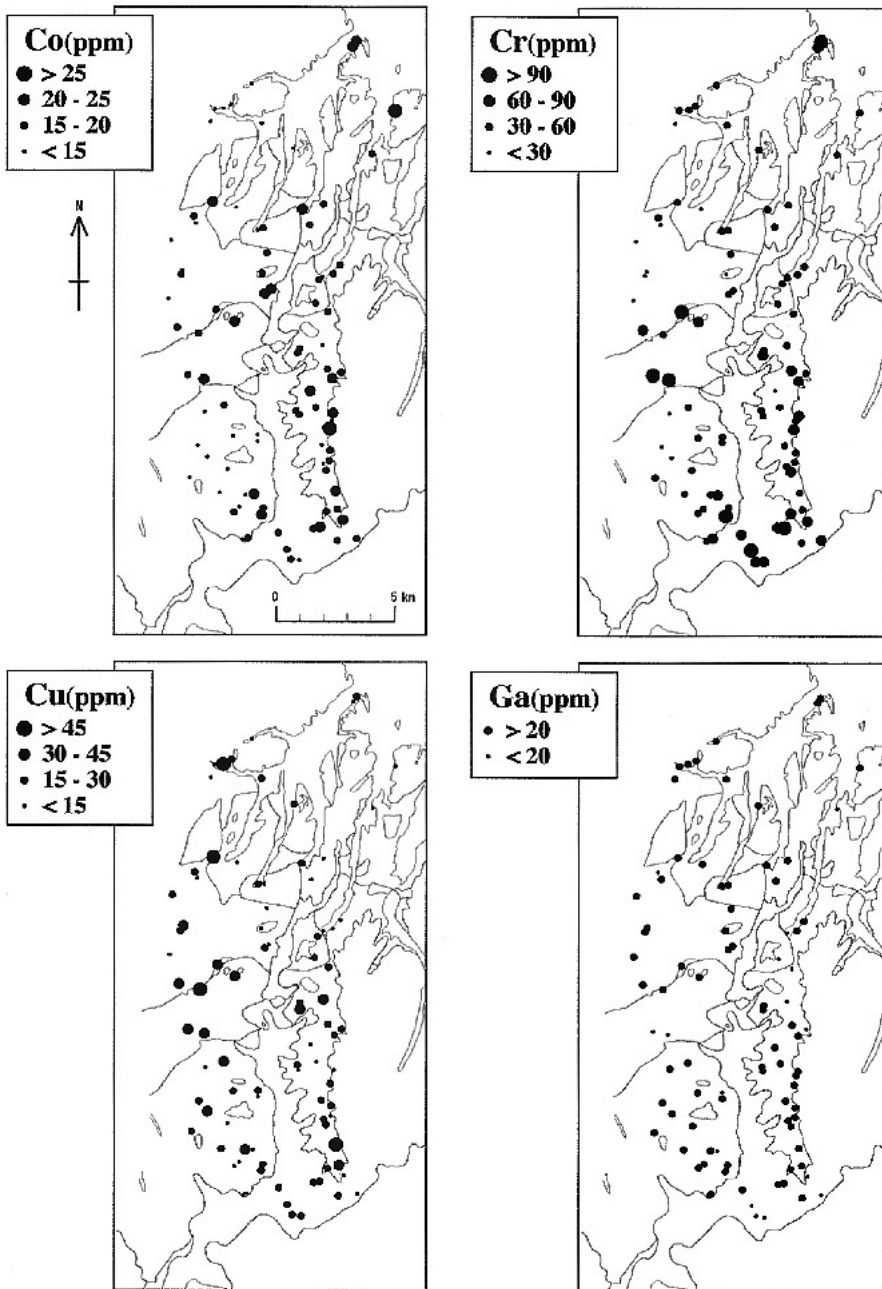


Fig. 5. (continued)

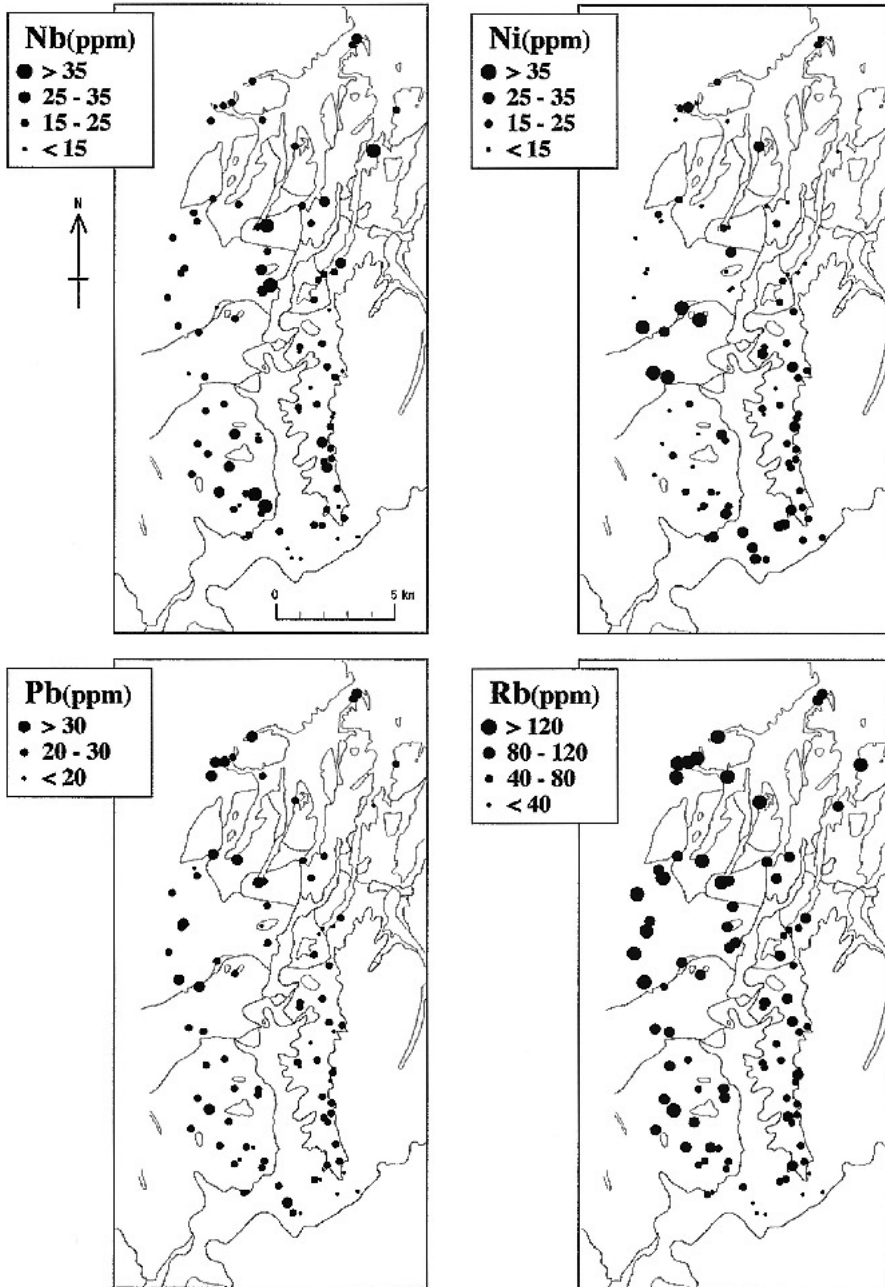


Fig. 5. (continued)

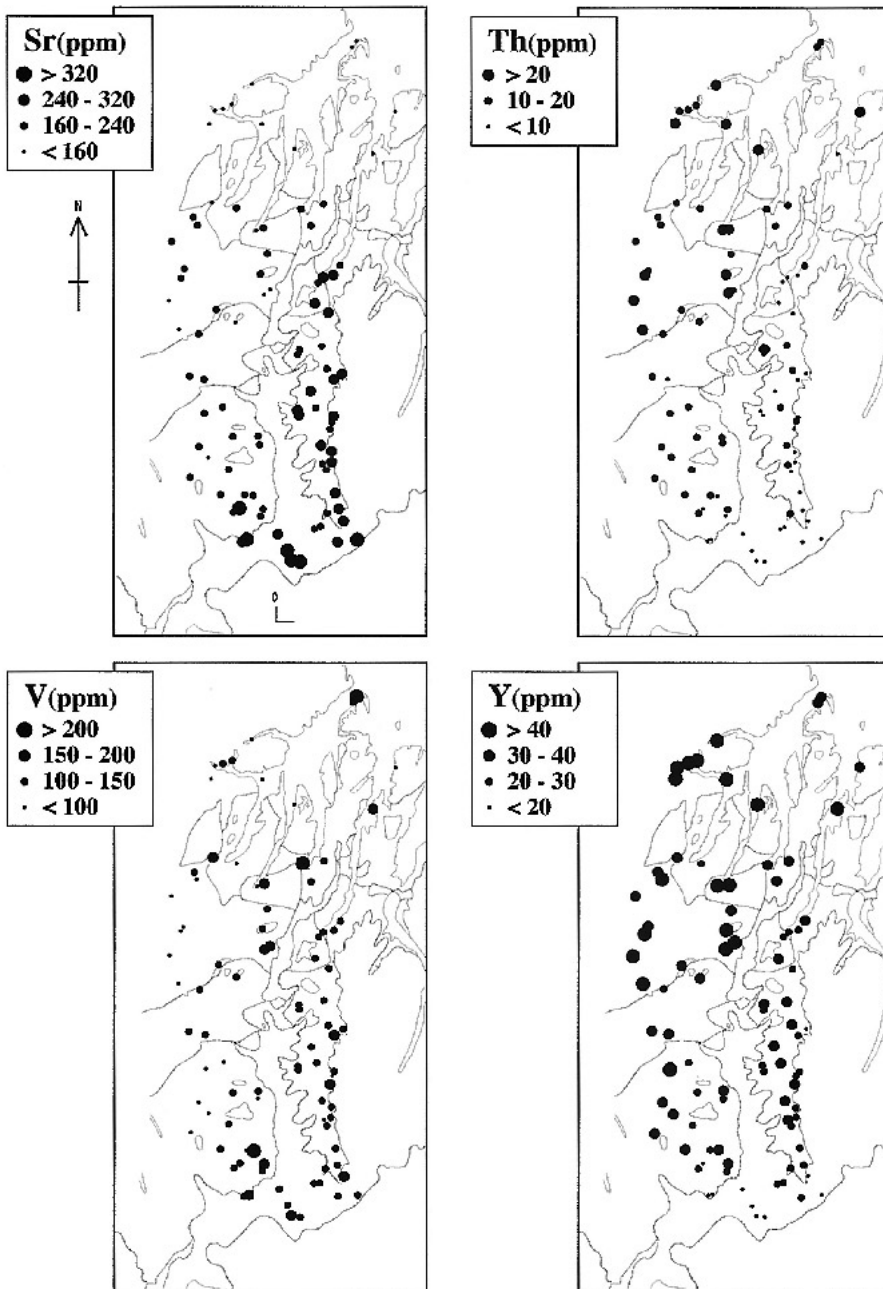


Fig. 5. (continued)

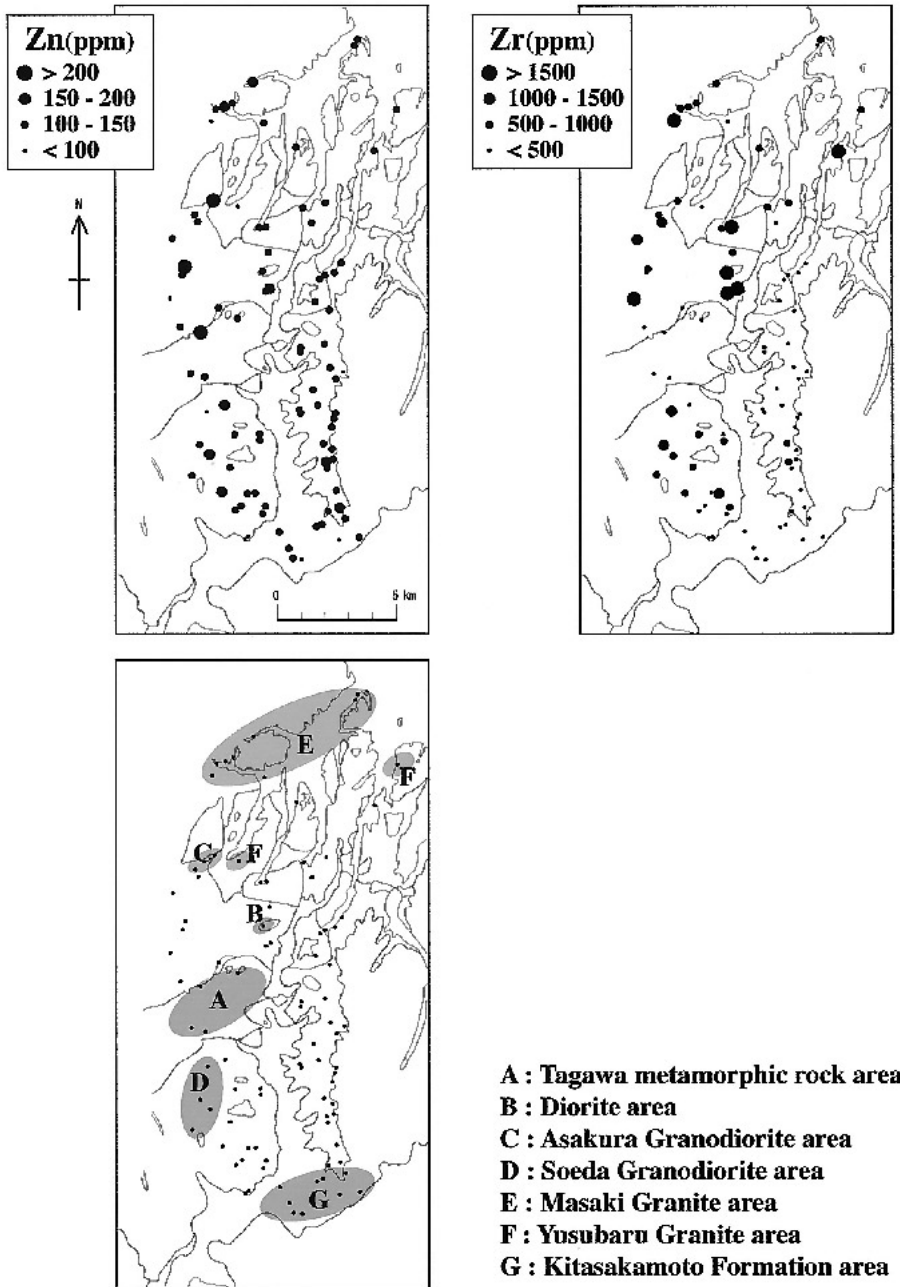


Fig. 5. (continued)

や黄鉄鉱などの硫化物に多く含まれ、堆積物中では鉄の酸化・水酸化物（フェリハイドライトや針鉄鉱）の表面に吸着される（丸茂，2003）。さらに、植物にも吸収されることが知られている。周辺地域には硫化鉱物を伴う鉱床は知られていない（木下，1961；唐木田ほか，1992）。さらに、河川堆積物中のAs濃度とFe₂O₃、S濃度には明瞭な相関が認められないことから（Appendix 2）、これらがAs濃度を支配する要因であるとは考えにくい。したがって、現在のところAsの濃度分布の要因を特定することはできない。

岩石の分布に規制された濃度分布を示す元素

田川変成岩類分布域（A）は、MgO、Cr、Cu、Ni濃度が高く、Na₂O濃度が低い傾向がある（Fig.5）。田川変成岩類の主体をなす泥質片岩は、他の岩石と比較して、MgO、As、Cr、Cu、Niに富み、Na₂Oに乏しい（Table 4, Figs.6, 7）。このことから、この分布域の河川堆積物の化学組成の特徴は、田川変成岩類の泥質片岩の化学組成の特徴を反映していると考えられる。

閃緑岩分布域（B）は、MgO濃度が高く、Cr、Cu、Ni濃度が低い傾向がある（Fig.5）。閃緑岩はMgO、Cuに富み、Cr、Niに乏しい（Table 4, Figs.6, 7）。したがって、MgO、Cr、Niは岩石の化学組成の特徴を反映しているが、Cuは反映していない。これはCuに富む粘土化した黒雲母（Table 5）の減少が要因であると考えられるが、これだけでは説明できず、Cuに乏しい他の鉱物の濃集の影響も考えられる。

朝倉花崗閃緑岩分布域（C）は、MgO、Cu、V濃度が高く、Ni濃度が低い傾向がある（Fig.5）。朝倉花崗閃緑岩は、MgO、Cu、Vに富み、Niに乏しい（Table 4, Figs.6, 7）。したがって、この分布域の河川堆積物の化学組成は、朝倉花崗閃緑岩の化学組成の特徴を反映していると考えられる。

添田花崗閃緑岩分布域（D）は、Ba濃度が高く、MgO、Cr、Ni、V濃度が低い傾向がある（Fig.5）。添田花崗閃緑岩は、比較的Baに富み、MgO、Cr、Ni、Vに乏しい（Table 4, Figs.6, 7）。したがって、この分布域の河川堆

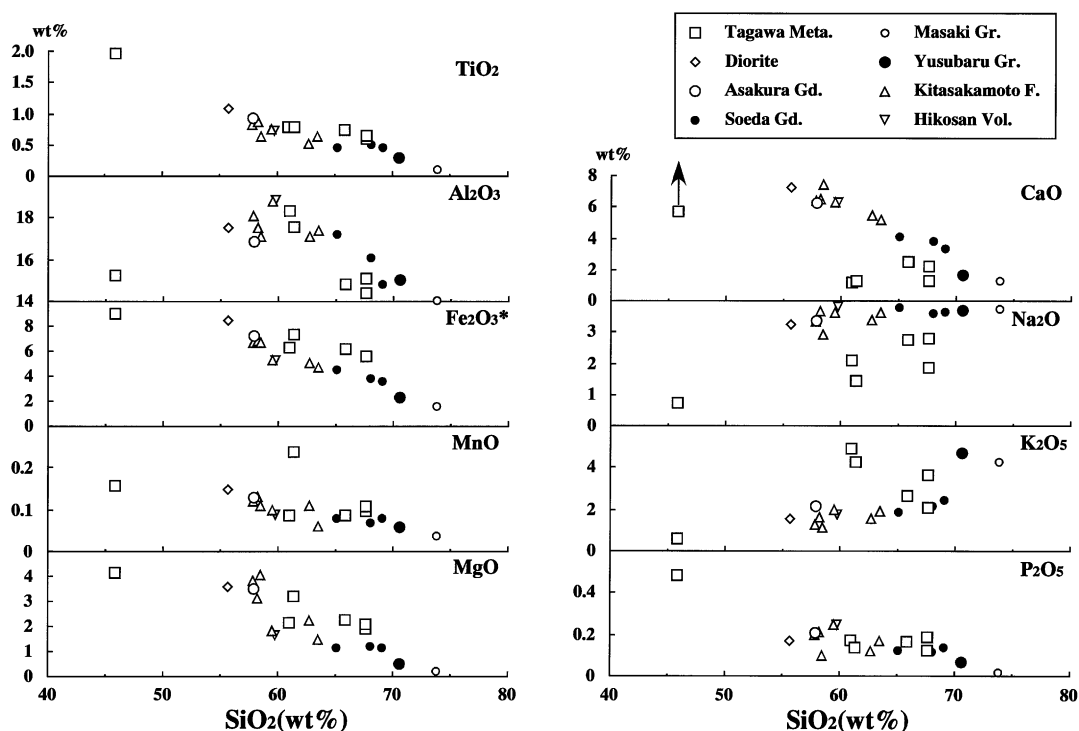


Fig. 6. SiO₂-oxides diagrams of rock samples.

積物の化学組成は、岩石の化学組成の特徴を反映している。

真崎花崗岩分布域 (E) は、Ba 濃度が高く、MgO, CaO, Ni, Sr 濃度が低い傾向がある (Fig. 5)。真崎花崗岩は、Ba に富み、MgO, CaO, Ni, Sr に乏しい (Table 4, Figs. 6, 7)。したがって、この分布域の河川堆積物の化学組成は、岩石の化学組成の特徴を反映していると考えられる。

油須原花崗岩分布域 (F) は、K₂O, Ba, Rb 濃度が高く、MgO, CaO, Na₂O, Cu, Ni, Sr, V 濃度が低い傾向がある (Fig. 5)。油須原花崗岩は、Na₂O, K₂O, Cu, Rb に富み、MgO, CaO, Ba, Ni, Sr, V に乏しい (Table 4, Figs. 6, 7)。

したがって、MgO, CaO, K₂O, Ni, Rb, Sr, V は岩石の化学組成の特徴を反映しているが、Na₂O, Ba, Cu は反映していないといえる。鉱物の化学組成 (Table 5) から、Na₂O は斜長石の減少が、Ba はカリ長石の濃集が要因であると考えられる。X 線回折でも、本分布域の河川堆積物には、カリ長石が確認されており、これと矛盾しない。Cu については、カリ長石の濃集でも説明できるが、粘土化した黒雲母の減少も関係していると考えられる。

北坂本累層分布域 (G) は、MgO, Cr, Ni, Sr 濃度が高く、K₂O, Rb, Y 濃度が低い傾向がある (Fig. 5)。北坂本累層の溶岩、凝灰角礫岩中の角礫は、MgO, Cr, Sr に富み、K₂O,

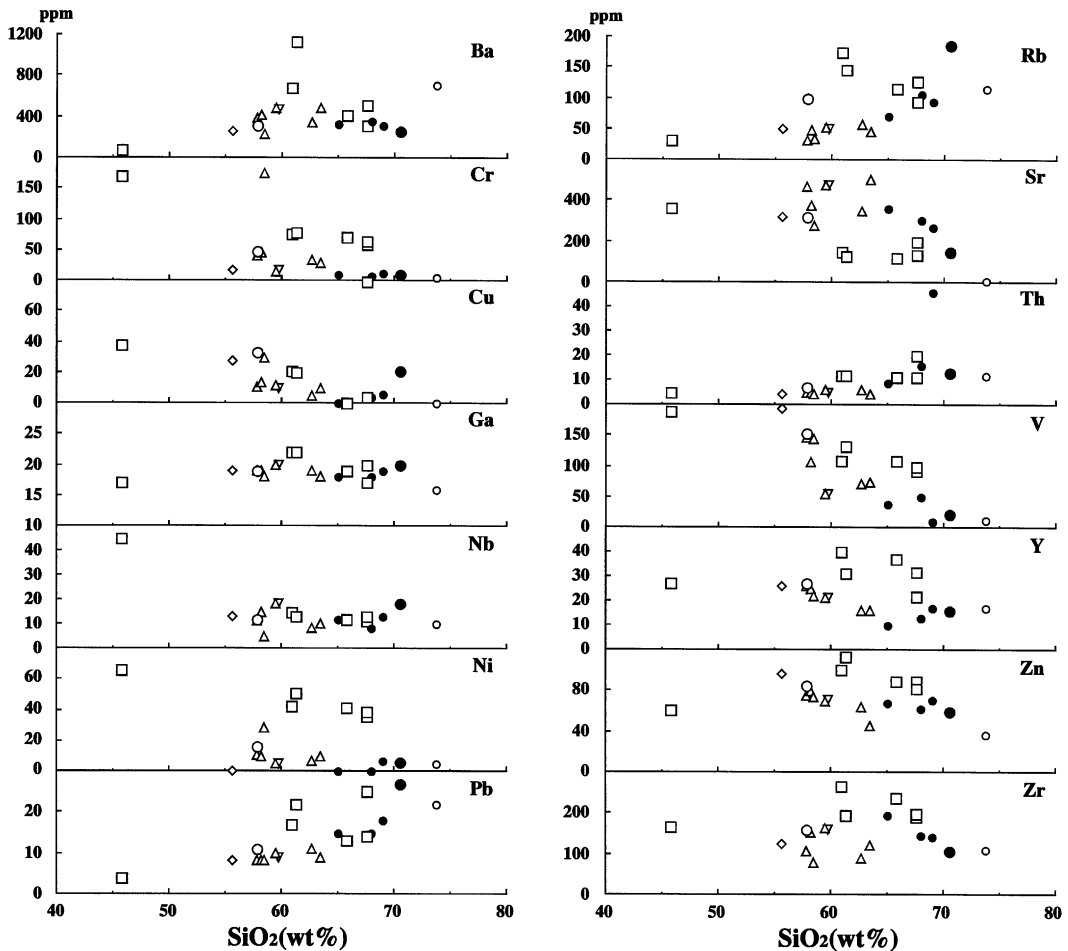


Fig. 7. SiO₂-trace element diagrams of rock samples.
Symbols are the same as those in Figure 6.

Ni, Rb, Yに乏しい (Table 4, Figs. 6, 7). したがって, MgO, K₂O, Cr, Rb, Sr, Yは岩石の化学組成の特徴を反映しているが, Niは反映していない. これはNiに富む輝石 (Table 5)の濃集が原因であると考えられる. X線回折でも, 輝石が確認されており, これと矛盾しない.

また, これ以外の地域でも, 特定の元素が高い濃度や低い濃度を示す場合があるが, これらは, 複数の岩体からの碎屑物の供給, 特定の鉱物の濃集によって説明が可能である. 以上のことから, これらの元素の濃度分布は, 流域に分布する岩石の化学組成の違い, もしくは鉱物の濃集によって説明される. したがって, 今回分析を行った元素については, 濃度分布が地域地質を反映していると考えられる. しかしながら, 真崎花崗岩分布域の一地点 (IM-02)では, Pbが376ppm (Appendix 2)と, 他の河川堆積物と比べ異常に高い濃度を示す. この地点は真崎花崗岩由来の鉱物のみの影響を受けていると考えられる. 真崎花崗岩に含まれる鉱物で, Pbに富む鉱物はカリ長石 (Table 5)であるが, カリ長石の含有量の増加だけでは, この高い濃度を説明することはできない. また, カリ長石以外の鉱物で, Pbの濃度を支配する鉱物は現在のところ確認できてない. さらに, 試料採取地域の周辺ならびに上流域には, Pbを含む鉱床は知られていない (木下, 1961; 唐木田ほか, 1992). したがって, この異常なPbの高濃度は, 人為的な要因と考えられる. この人為的な要因としては, 自動車の排出ガスに含まれている鉛の蓄積, 蓄電池, 珪などに使われる鉄砲玉, 釣の重りとして使用される鉛玉などが考えられるが, 試料採取地点付近の河川状況に特別変わったところはなく, 現在のところ要因は確定できない.

まとめ

今川, 祓川流域の河川堆積物の化学分析結果を行い, これまで日本各地で作成されている地球化学図と同程度の精度を有する地球化学図を作成した. その解析の結果, 大部分の元素の濃度分布は, 流域に分布する岩石の化学組成と,

河川堆積物における特定の鉱物の濃集によって説明されることがわかった. したがって, ほとんどの元素の濃度分布は地域地質を反映していると考えられる. しかし, Asの濃度分布については, 要因の確定はできていない. さらに, 真崎花崗岩分布域の一地点では, Pbの濃度が異常に高い. これは岩石の化学組成および, 鉱物の濃集過程によって説明することができず, 人為的な要因によると考えられる.

謝 辞

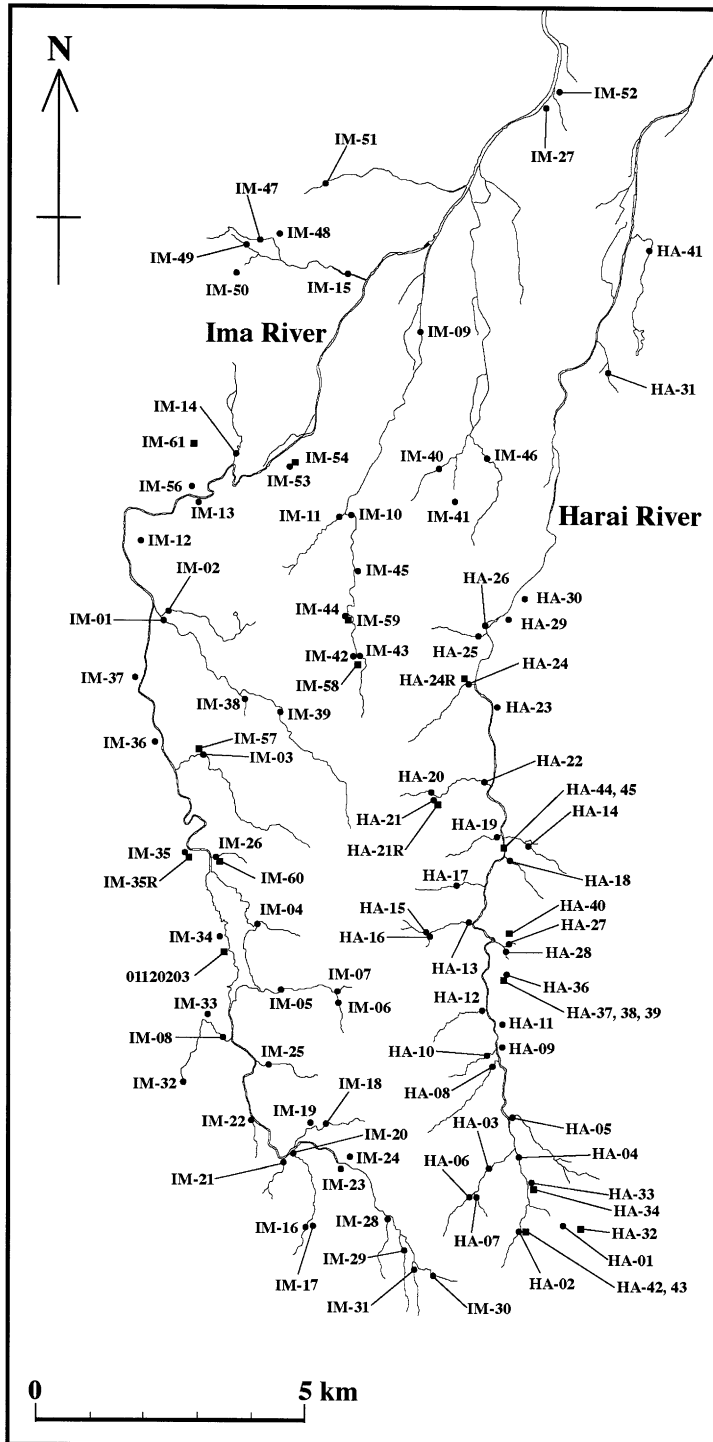
本論文は高本の福岡大学理学部地球圏科学科における平成15年度の卒業研究をまとめたものである. 研究を進めるにあたり, 福岡大学理学部地球圏科学科の奥野 充博士, 鮎沢 潤博士には様々なご意見, 御討論をいただいた. また, X線回折の際には, 福岡大学院理学研究科の祐徳信武氏 (現: 基礎地盤コンサルタンツ株式会社) にご指導いただいた. 福岡大学理学部地球圏科学科の田口幸洋教授には査読をしていただき, 有益な助言をいただいた. 以上の方々に, 記して感謝の意を表します.

文 献

- 安藤 厚, 1975, 粉末試料の調整について. ぶんせき, 8, 512-520.
- Fauth, H., Hindel, R., Siewers, U. and Zinner, J., 1985, *Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland*. Inst. Geosci. Natural Resources, Hannover, 79p.
- 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, (2), 27-44.
- 英彦山団研グループ, 1984, 九州北部, 英彦山地域の後期新生代火山層序および地質構造. 地質学論集, no. 24, 59-76.
- 英彦山団研グループ, 1987, 北部九州英彦山地域の鮮新世火山活動と構造運動. 地団研専報, no. 33, 87-106.
- 今井 登・寺島 滋・片山 肇・中島 健・池原 研・谷口政碩, 1997, 日本海東部沿岸域海

- 底表層堆積物中の重金属の地球化学的挙動。地調月報, **48**, 511-529.
- 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴 (氏家) 真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩, 2004, 日本の地球化学図。産業技術総合研究所地質調査総合センター, 209p.
- 伊藤司郎・上岡 晃・田中 剛・富樫茂子・今井 登・金井 豊・寺島 滋・宇都浩三・岡井貴司・氏家真澄・柴田 賢・神谷雅晴・佐藤興平・坂本 亨・安藤 厚, 1991, 地球化学アトラス-北関東-。地質調査所出版物, 30 図版, 35p.
- 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.
- 官 和哉・黒沢邦彦, 1996, 北海道中央部における土壌元素の地球化学図。北海道立地下資源調査研究所, 39p.
- 唐木田芳文・早坂祥三・長谷義隆, 1992, 日本の地質 9 九州地方。共立出版, 東京, 371p.
- 木下亀城, 1961, 日本地方鉱床誌 9 九州地方。朝倉書店, 東京, 695p.
- Koljonen, T., 1992, *The geochemical atlas of Finland, Part 2, Till*. Geological Survey of Finland, 218p.
- 久保和也・松浦浩久・尾崎正紀・牧本 博・星住英夫・鎌田耕太郎・広島俊男・中島和敏, 1993, 20万分の1地質図 福岡。地質調査所。
- Lis, J. and Pasieczna, A., 1995, *Geochemical atlas of Poland*. Polish Geological Institute, 125p.
- 丸茂克美, 2003, 鉱物を用いた地質汚染浄化。資源地質学会編, 資源環境地質学, 393-398.
- 松本達郎, 1951, 北九州・西中国の基盤地質構造概説。九大研報 (地質学), **3**, 37-48.
- 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, **57**, 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.
- 椎川 誠・金山道雄・滝沢行雄 (応用地球化学研究グループ), 1984, 秋田県の地球化学図。秋田大教育学地学, 29p.
- Tanaka, T., Kawabe, I., Hirahara, Y., Iwamori, H., Mimura, K., Sugisaki, R., Asahara, Y., Ito, T., Yarai, 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・大森美美子, 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・山本剛志・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.
- Weaver, T. A., Broxton, D. E., Bolivar, S. L. and Freeman, S. H., 1983, *The geochemi-*

- cal atlas of Alaska*. Geochemistry Group, Earth and Space Science Division, Los Alamos National laboratory, GJBX-32, 83, US DOE, 61p.
- Webb, J. S., Nichol, I., Foster, R., Lowenstein, P. L. and Howarth, R. J., 1973, *Provisional geochemical atlas of Northern Ireland*. Applied Geochemical Research Group, Imperial College, London, 36p.
- Webb, J. S., Thornton, I., Thompson, M., Howarth, R. J. and Lowenstein, P. L., 1978, *The Wolfson geochemical atlas of England and Wales*. Clarendon Press, Oxford, 69p.
- 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**, (1), 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**, (1), 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**, (2), 77-81.
- 柚原雅樹・祐徳信武, 2005, 那珂川上流, 五ヶ山地域の金探鉱跡周辺に認められる早良花崗岩の変質. 福岡大学理学集報, **35**, (1), 49-73.



Appendix 1. Sample localities of stream sediments and rock samples.
Solid circles and squares are stream sediments and rock samples, respectively.

Appendix 2. Whole-rock chemical compositions of stream sediments in the Ima River and Harai River.

Sample No.	IM-01	IM-02	IM-03	IM-04	IM-05	IM-06	IM-07	IM-08	IM-09	IM-10	IM-11	IM-12
SiO ₂ (wt.%)	54.35	52.02	46.99	48.31	51.73	53.47	59.18	52.41	56.60	51.96	50.65	56.35
TiO ₂	0.69	0.66	1.03	0.90	1.18	0.91	0.72	0.62	0.71	2.53	0.71	0.56
Al ₂ O ₃	18.41	19.31	15.80	16.08	16.45	18.04	16.37	17.24	17.16	16.21	18.57	18.45
Fe ₂ O ₃	4.24	2.78	3.35	3.70	4.66	4.71	2.94	2.94	3.50	6.33	3.40	2.83
FeO	1.99	2.47	2.92	2.57	2.08	1.34	2.91	2.35	2.07	3.30	2.56	2.34
MnO	0.16	0.17	0.17	0.20	0.18	0.13	0.16	0.09	0.20	0.25	0.13	0.24
MgO	1.44	1.09	1.63	1.49	1.95	1.77	1.95	1.33	1.53	2.39	1.40	1.00
CaO	2.06	2.34	2.87	2.59	3.13	3.09	2.05	2.07	2.15	3.47	2.03	2.08
Na ₂ O	2.82	2.39	1.56	1.48	2.24	2.66	2.28	2.46	2.73	2.38	2.27	2.62
K ₂ O	2.73	2.79	1.34	1.29	1.68	2.24	2.29	2.70	2.69	2.13	2.50	3.07
P ₂ O ₅	0.17	0.17	0.33	0.26	0.20	0.16	0.09	0.17	0.16	0.13	0.14	0.19
H ₂ O	2.78	2.78	5.14	5.45	3.75	2.72	1.80	4.78	2.27	1.83	2.97	2.25
H ₂ O*	7.76	11.32	16.75	15.09	10.32	8.83	7.16	12.12	8.32	6.92	13.27	7.81
Total	99.60	100.29	99.88	99.41	99.55	100.07	99.90	101.28	100.09	99.83	100.60	99.79
As(ppm)	6	9	13	17	8	6	7	7	15	5	8	7
Ba	368	548	342	342	366	457	438	397	415	338	351	451
Co	17	10	17	14	13	13	14	12	14	18	13	9
Cr	23	28	54	37	46	35	52	28	48	32	30	24
Cu	16	39	79	31	21	14	22	27	20	11	16	16
Ga	22	21	19	20	19	20	19	21	20	20	23	21
Nb	18	20	17	17	24	22	14	15	17	35	19	16
Ni	11	14	23	18	13	15	29	16	23	6	14	11
Pb	29	376	37	24	22	22	21	29	26	22	29	27
Rb	126	109	67	67	70	87	99	127	122	89	133	124
S	502	484	1096	866	517	351	193	571	375	253	521	410
Sr	155	184	1990	182	222	229	175	143	151	163	138	157
Th	20	12	9	9	10	12	11	16	27	25	20	16
V	86	76	97	91	107	94	98	79	82	177	85	67
Y	40	32	24	25	28	28	29	36	40	50	43	36
Zn	123	252	251	157	133	122	103	164	118	123	129	116
Zr	455	661	353	309	553	555	250	489	630	1626	489	1028
Sample No.	IM-13	IM-14	IM-15	IM-16	IM-17	IM-18	IM-19	IM-20	IM-21	IM-22	IM-23	IM-24
SiO ₂ (wt.%)	55.63	52.11	52.36	49.47	50.78	52.67	49.60	53.54	47.16	49.69	46.27	49.62
TiO ₂	0.55	1.07	0.53	1.20	1.50	4.04	0.94	0.89	1.70	1.23	1.35	1.82
Al ₂ O ₃	18.64	16.53	20.49	16.02	17.20	14.32	16.42	17.66	15.60	18.72	16.45	17.34
Fe ₂ O ₃	3.11	5.58	3.99	3.13	5.45	10.92	5.08	2.21	3.16	4.36	4.67	6.73
FeO	2.14	2.42	1.65	2.63	1.90	0.69	1.32	3.02	4.43	2.42	2.44	1.43
MnO	0.14	0.20	0.35	0.12	0.13	0.22	0.19	0.12	0.21	0.17	0.15	0.15
MgO	1.17	2.29	1.03	1.75	2.94	3.55	1.43	1.91	1.46	1.33	2.01	2.48
CaO	2.43	2.99	1.78	4.10	5.35	3.27	1.76	4.63	2.66	1.88	2.39	2.62
Na ₂ O	2.96	1.56	2.33	1.91	2.39	2.06	1.82	2.39	1.67	2.14	1.35	1.74
K ₂ O	2.88	2.04	2.64	1.01	0.82	1.69	1.82	1.15	1.23	2.30	1.08	1.68
P ₂ O ₅	0.12	0.26	0.21	0.12	0.12	0.12	0.22	0.11	0.18	0.21	0.17	0.18
H ₂ O	2.14	2.83	2.84	5.13	3.71	1.63	4.81	3.47	5.59	3.75	5.44	4.04
H ₂ O*	7.61	10.11	9.55	12.57	6.25	3.58	13.97	5.62	13.68	11.34	15.71	8.63
Total	99.52	99.99	99.75	99.16	98.54	98.76	99.38	96.72	98.73	99.54	99.48	98.46
As(ppm)	6	5	8	9	<4	4	8	5	18	14	8	6
Ba	405	364	361	268	275	458	406	325	319	482	406	442
Co	10	20	11	12	18	23	12	10	16	13	20	18
Cr	19	49	35	49	80	73	42	59	39	38	101	49
Cu	11	62	16	10	8	5	36	18	12	20	18	20
Ga	22	19	24	18	19	19	21	19	19	24	20	21
Nb	17	17	18	13	14	73	22	11	22	27	16	35
Ni	8	20	14	16	22	9	19	20	13	15	28	15
Pb	24	71	31	23	12	16	24	14	21	28	22	21
Rb	122	89	144	43	28	52	80	42	56	102	53	72
S	249	600	479	439	183	116	612	254	561	418	523	314
Sr	174	138	131	284	423	211	166	376	189	179	205	193
Th	14	11	20	6	<4	9	11	7	9	15	8	11
V	71	145	64	104	170	227	79	105	107	100	139	147
Y	41	36	47	14	12	37	25	15	23	30	19	30
Zn	108	369	131	93	90	143	137	101	131	151	116	142
Zr	989	787	351	155	143	1136	433	144	441	651	251	591

Appendix 2. (continued)

Sample No.	IM-25	IM-26	IM-27	IM-28	IM-29	IM-30	IM-31	IM-32	IM-33	IM-34	IM-35	IM-36
SiO ₂ (wt.%)	52.81	52.83	49.45	45.49	44.14	43.42	47.29	54.53	53.78	54.08	56.98	52.51
TiO ₂	1.58	1.02	1.00	1.13	0.97	0.70	1.06	0.75	0.60	0.57	0.86	0.88
Al ₂ O ₃	16.93	15.72	20.00	16.23	15.01	14.31	14.97	19.33	20.11	17.32	14.67	16.14
Fe ₂ O ₃	4.66	4.86	4.97	4.41	3.61	2.49	4.54	3.23	3.90	3.02	4.00	3.29
FeO	2.08	2.91	2.22	2.10	2.64	2.46	2.06	1.91	1.26	2.07	2.09	2.35
MnO	0.13	0.17	0.17	2.64	0.12	0.11	0.11	0.14	0.14	0.14	0.14	0.21
MgO	1.79	2.85	0.65	2.19	2.59	1.88	2.38	1.08	1.07	1.26	2.22	1.45
CaO	2.44	3.29	0.74	3.55	4.07	3.95	4.53	2.06	2.38	2.84	1.58	1.04
Na ₂ O	2.40	2.27	1.15	1.58	1.71	1.62	1.90	2.32	2.52	2.98	1.60	1.87
K ₂ O	2.11	1.68	1.78	0.95	0.85	0.79	0.77	2.87	3.00	2.75	1.99	2.77
P ₂ O ₅	0.14	0.14	0.18	0.18	0.19	0.21	0.17	0.11	0.16	0.20	0.12	0.13
H ₂ O	3.48	2.62	4.33	6.59	5.82	7.18	6.94	3.85	3.72	2.84	3.40	4.65
H ₂ O*	8.32	9.64	12.68	13.15	18.05	20.02	12.56	8.27	7.41	8.66	8.48	11.10
Total	98.87	100.00	99.32	100.19	99.77	99.32	99.28	100.45	100.05	98.73	98.13	98.39
As(ppm)	7	13	6	6	5	4	<4	9	7	8	13	14
Ba	403	382	377	325	292	291	288	563	571	460	408	562
Co	13	24	20	17	18	13	20	11	11	11	18	17
Cr	32	114	62	82	94	55	77	34	26	23	89	58
Cu	12	35	12	19	21	17	17	13	15	12	35	31
Ga	22	18	24	18	18	16	17	21	21	19	18	21
Nb	31	16	19	15	11	11	12	19	19	20	12	19
Ni	12	50	21	25	31	22	28	13	12	14	53	36
Pb	21	20	25	22	33	16	21	27	27	26	22	29
Rb	84	81	94	41	33	34	28	99	112	112	101	120
S	260	319	430	543	796	743	538	282	280	262	233	336
Sr	209	179	77	262	323	332	371	174	185	196	142	114
Th	13	7	15	6	5	4	4	12	14	13	10	26
V	106	137	113	132	134	94	145	71	74	74	101	94
Y	28	32	29	18	15	14	15	28	39	46	31	52
Zn	113	125	113	128	163	84	106	100	104	96	109	126
Zr	556	285	352	192	135	110	111	862	1041	1193	262	422

Sample No.	IM-37	IM-38	IM-39	IM-40	IM-41	IM-42	IM-43	IM-44	IM-45	IM-46	IM-47	IM-48
SiO ₂ (wt.%)	56.49	54.36	48.40	49.64	49.95	50.25	49.79	51.26	51.94	54.98	52.32	52.22
TiO ₂	0.50	0.69	0.84	1.60	0.97	2.15	3.37	1.63	1.04	1.81	0.63	0.58
Al ₂ O ₃	18.89	16.36	17.88	16.13	17.04	17.93	16.40	17.71	17.75	16.13	15.51	17.70
Fe ₂ O ₃	3.26	3.29	5.08	8.53	4.12	6.81	7.92	5.08	4.77	5.65	2.73	5.36
FeO	1.33	2.65	2.30	2.08	2.47	2.40	2.95	3.16	2.48	2.09	2.72	2.09
MnO	0.10	0.16	0.16	0.17	0.14	0.21	0.28	0.19	0.16	0.20	0.11	0.13
MgO	0.93	2.66	2.43	2.56	1.94	2.37	2.70	2.17	2.23	1.92	1.16	1.00
CaO	1.85	2.42	2.44	3.04	2.85	3.24	3.39	3.47	3.35	2.55	1.82	1.82
Na ₂ O	2.98	2.43	1.61	1.97	2.37	2.09	1.73	2.46	2.52	2.29	2.14	2.43
K ₂ O	3.44	2.64	2.15	1.86	2.02	1.97	2.04	2.08	2.02	2.77	2.67	2.83
P ₂ O ₅	0.08	0.11	0.14	0.09	0.13	0.16	0.13	0.13	0.10	0.11	0.22	0.39
H ₂ O	2.58	2.83	3.60	2.91	5.64	2.44	2.18	2.37	2.93	2.25	4.44	3.55
H ₂ O*	6.08	8.38	13.14	8.12	10.33	6.97	6.09	7.32	7.60	6.51	12.53	9.86
Total	98.51	98.98	100.17	98.70	99.97	98.99	98.97	99.03	98.89	99.26	99.00	99.96
As(ppm)	7	18	15	5	6	5	6	5	5	6	10	11
Ba	401	479	435	317	329	442	384	378	335	409	414	369
Co	12	17	21	19	14	19	21	17	16	15	13	12
Cr	28	112	81	45	22	32	37	28	56	33	55	31
Cu	11	31	33	16	14	16	12	10	9	7	46	17
Ga	21	19	21	19	22	21	20	20	21	21	19	21
Nb	15	14	14	22	19	28	42	26	18	29	16	17
Ni	12	48	38	14	8	12	13	9	28	10	28	12
Pb	25	23	27	19	24	18	20	19	19	26	37	28
Rb	145	114	105	81	97	79	89	87	96	108	127	130
S	208	264	447	294	316	189	237	220	215	234	734	615
Sr	130	168	151	157	167	150	148	158	188	159	121	123
Th	29	11	11	13	14	44	17	43	13	19	18	17
V	67	107	132	213	110	165	195	145	128	133	82	80
Y	50	32	34	35	32	66	45	76	36	36	42	57
Zn	89	107	137	111	111	145	150	121	104	110	181	112
Zr	1602	280	244	966	395	1527	1326	2232	527	929	479	488

Appendix 2. (continued)

Sample No.	IM-49	IM-50	IM-51	IM-52	IM-53	IM-56	HA-01	HA-02	HA-03	HA-04	HA-05	HA-06
SiO ₂ (wt.%)	53.64	50.43	45.20	50.12	60.23	60.48	50.21	44.69	44.60	46.38	45.11	40.27
TiO ₂	0.43	0.43	0.49	2.72	0.54	0.80	0.94	0.78	0.78	0.78	1.01	0.77
Al ₂ O ₃	17.16	17.02	16.38	18.17	19.67	15.55	16.56	16.61	16.04	15.73	15.12	14.36
Fe ₂ O ₃	1.23	1.32	2.53	7.95	3.09	3.93	4.06	3.25	3.54	3.58	4.29	2.58
FeO	2.20	2.35	2.63	1.44	1.07	2.48	2.73	2.59	3.19	2.45	3.25	3.27
MnO	0.10	0.09	0.31	0.14	0.08	0.15	0.15	0.16	0.27	0.20	0.28	0.22
MgO	0.73	0.81	0.75	1.08	0.85	2.40	3.22	1.91	1.55	1.88	2.33	1.33
CaO	1.75	2.06	1.41	1.08	1.63	3.89	4.81	3.39	2.34	3.09	3.39	2.00
Na ₂ O	2.73	2.78	1.71	1.15	2.50	2.44	2.13	1.62	1.40	1.45	1.53	1.16
K ₂ O	2.84	2.89	2.26	1.79	3.94	2.40	0.95	0.83	1.28	1.04	1.03	1.04
P ₂ O ₅	0.10	0.10	0.23	0.11	0.04	0.18	0.17	0.20	0.21	0.26	0.28	0.16
H ₂ O	3.99	4.44	8.42	3.88	1.41	1.38	4.24	6.38	6.35	5.82	6.04	10.60
H ₂ O*	12.32	14.71	14.08	8.35	5.32	3.44	9.23	15.90	17.16	16.60	14.79	18.60
Total	99.22	99.43	96.40	97.98	100.37	99.52	99.40	98.31	98.71	99.26	98.45	96.36
As(ppm)	8	5	8	7	4	7	<4	5	13	7	7	10
Ba	360	328	330	326	576	429	368	548	342	342	366	457
Co	9	8	11	22	6	17	17	10	17	14	13	13
Cr	33	26	33	113	18	53	23	28	54	37	46	35
Cu	10	8	17	15	6	25	16	39	79	31	21	14
Ga	21	20	21	22	24	18	22	21	19	20	19	20
Nb	14	15	16	31	19	16	18	20	17	17	24	22
Ni	19	12	17	21	11	18	11	14	23	18	13	15
Pb	31	30	29	37	30	19	29	376	37	24	22	22
Rb	133	126	123	88	157	85	126	109	67	67	70	87
S	479	584	711	258	108	314	502	484	1096	866	517	351
Sr	126	135	93	90	171	200	155	184	190	182	222	229
Th	19	24	24	17	16	11	20	12	9	9	10	12
V	44	54	58	221	49	127	86	76	97	91	107	94
Y	53	58	55	30	22	38	40	32	24	25	28	28
Zn	97	87	142	125	92	100	123	252	251	157	133	122
Zr	764	1928	507	751	165	703	455	661	353	309	553	555
Sample No.	HA-07	HA-08	HA-09	HA-10	HA-11	HA-12	HA-13	HA-14	HA-15	HA-16	HA-17	HA-18
SiO ₂ (wt.%)	42.64	48.75	52.53	49.75	46.23	53.96	46.96	40.75	46.39	47.11	51.82	49.19
TiO ₂	1.15	1.37	1.24	0.83	0.98	1.20	1.08	0.62	0.95	0.82	1.00	1.24
Al ₂ O ₃	15.63	15.20	17.38	18.17	17.34	17.32	16.96	14.04	15.34	16.29	17.63	15.51
Fe ₂ O ₃	4.29	3.92	5.04	2.78	3.39	4.09	3.00	1.23	3.65	3.06	5.62	5.77
FeO	3.11	3.68	2.39	2.82	3.01	2.01	3.70	3.60	2.87	3.66	4.18	3.33
MnO	0.17	0.17	0.16	0.19	0.13	0.13	0.17	0.12	0.15	0.27	0.21	0.19
MgO	2.54	2.65	2.61	1.39	2.33	2.11	1.89	1.59	2.09	2.01	2.98	4.13
CaO	2.47	3.08	3.41	2.88	3.15	3.66	3.18	3.14	3.59	3.22	5.92	4.02
Na ₂ O	1.20	1.72	2.33	2.13	1.70	2.70	1.99	1.32	1.90	2.09	2.69	1.82
K ₂ O	0.83	1.41	1.74	1.87	1.35	1.75	1.58	1.74	1.19	1.45	1.36	1.02
P ₂ O ₅	0.15	0.18	0.14	0.23	0.23	0.17	0.21	0.17	0.17	0.17	0.34	0.15
H ₂ O	7.76	4.56	2.75	3.90	4.97	2.62	6.67	9.97	5.80	4.62	1.19	3.57
H ₂ O*	14.83	11.99	6.63	12.06	13.73	6.83	11.90	20.75	14.33	14.36	3.69	8.58
Total	96.77	98.68	98.35	99.00	98.54	98.55	99.29	99.04	98.42	99.13	98.63	98.52
As(ppm)	9	6	4	5	5	5	5	5	7	13	<4	4
Ba	438	397	415	338	351	451	405	364	361	268	275	458
Co	14	12	14	18	13	9	10	20	11	12	18	23
Cr	52	28	48	32	30	24	19	49	35	49	80	73
Cu	22	27	20	11	16	16	11	62	16	10	8	5
Ga	19	21	20	20	23	21	22	19	24	18	19	19
Nb	14	15	17	35	19	16	17	17	18	13	14	73
Ni	29	16	23	6	14	11	8	20	14	16	22	9
Pb	21	29	26	22	29	27	24	71	31	23	12	16
Rb	99	127	122	89	133	124	122	89	144	43	28	52
S	193	571	375	253	521	410	249	600	479	439	183	116
Sr	175	143	151	163	138	157	174	138	131	284	423	211
Th	11	16	27	25	20	16	14	11	20	6	<4	9
V	98	79	82	177	85	67	71	145	64	104	170	227
Y	29	36	40	50	43	36	41	36	47	14	12	37
Zn	103	164	118	123	129	116	108	369	131	93	90	143
Zr	250	489	630	1626	489	1028	989	787	351	155	143	1136

Appendix 2. (continued)

Sample No.	HA-19	HA-20	HA-21	HA-22	HA-23	HA-24	HA-25	HA-26	HA-27	HA-28	HA-29	HA-30
SiO ₂ (wt.%)	49.85	54.76	51.72	52.23	46.21	50.67	48.04	55.68	45.84	51.97	52.14	52.79
TiO ₂	0.88	0.84	0.84	0.91	0.90	0.97	1.06	0.86	0.97	0.64	1.23	1.26
Al ₂ O ₃	17.13	16.39	16.48	16.22	15.45	15.96	18.68	16.11	16.75	17.27	16.74	17.14
Fe ₂ O ₃	3.05	4.53	3.71	3.64	3.00	3.28	4.34	4.86	4.48	2.94	4.57	4.57
FeO	4.00	1.43	3.30	3.18	3.47	3.56	2.39	1.88	2.92	2.31	3.02	3.02
MnO	0.18	0.15	0.15	0.15	0.13	0.15	0.13	0.16	0.17	0.12	0.15	0.16
MgO	2.12	1.98	2.42	2.14	2.39	2.31	1.70	2.48	3.04	2.11	2.42	2.36
CaO	2.43	2.71	3.20	3.30	3.36	3.77	2.54	4.19	3.80	2.81	3.67	3.72
Na ₂ O	1.92	2.59	2.19	2.32	1.87	2.34	1.55	2.74	1.51	2.22	2.30	2.29
K ₂ O	1.85	1.99	1.63	1.78	1.29	1.73	1.31	1.75	0.79	1.97	1.62	1.75
P ₂ O ₅	0.19	0.13	0.16	0.17	0.20	0.16	0.14	0.19	0.17	0.11	0.15	0.19
H ₂ O	3.72	3.02	3.20	2.97	5.04	3.17	5.68	1.98	6.38	4.27	2.98	2.94
H ₂ O*	12.04	8.44	10.19	10.40	16.37	10.88	11.34	6.34	12.22	9.25	8.11	8.19
Total	99.36	98.96	99.19	99.41	99.68	98.95	98.90	99.22	99.04	97.99	99.10	100.38
As(ppm)	6	<4	8	4	<4	6	8	<4	4	<4	<4	<4
Ba	406	325	319	482	406	442	403	382	377	325	292	291
Co	12	10	16	13	20	18	13	24	20	17	18	13
Cr	42	59	39	38	101	49	32	114	62	82	94	55
Cu	36	18	12	20	18	20	12	35	12	19	21	17
Ga	21	19	19	24	20	21	22	18	24	18	18	16
Nb	22	11	22	27	16	35	31	16	19	15	11	11
Ni	19	20	13	15	28	15	12	50	21	25	31	22
Pb	24	14	21	28	22	21	21	20	25	22	33	16
Rb	80	42	56	102	53	72	84	81	94	41	33	34
S	612	254	561	418	523	314	260	319	430	543	796	743
Sr	166	376	189	179	205	193	209	179	77	264	323	332
Th	11	7	9	15	8	11	13	7	15	6	5	4
V	79	105	107	100	139	147	106	137	113	132	134	94
Y	25	15	23	30	19	30	28	32	29	18	15	14
Zn	137	101	131	151	116	142	113	125	113	128	163	84
Zr	433	144	441	651	251	591	556	285	352	192	135	110

Sample No.	HA-31	HA-33	HA-35	HA-36	HA-41
SiO ₂ (wt.%)	50.56	45.22	58.58	51.34	50.67
TiO ₂	3.18	1.36	1.27	0.93	0.62
Al ₂ O ₃	17.90	14.72	15.65	16.23	19.10
Fe ₂ O ₃	7.54	4.56	5.46	4.73	6.72
FeO	2.48	3.20	1.97	3.79	1.23
MnO	0.21	0.16	0.14	0.18	1.46
MgO	1.40	3.19	2.85	4.02	0.92
CaO	1.92	4.05	2.99	4.97	1.28
Na ₂ O	1.94	1.69	2.40	2.11	1.19
K ₂ O	2.73	0.72	1.90	1.72	2.97
P ₂ O ₅	0.08	0.13	0.17	0.19	0.14
H ₂ O	2.48	5.85	1.90	2.65	3.72
H ₂ O*	7.56	15.34	4.68	6.10	9.76
Total	99.98	100.19	99.96	98.96	99.78
As(ppm)	6	5	7	<4	10
Ba	288	563	571	460	408
Co	20	11	11	11	18
Cr	77	34	26	23	89
Cu	17	13	15	12	35
Ga	17	18	21	19	18
Nb	12	19	19	20	12
Ni	28	13	12	14	53
Pb	21	18	27	26	22
Rb	28	99	112	112	101
S	538	282	280	262	233
Sr	371	174	185	196	142
Th	4	5	14	13	10
V	145	71	74	74	101
Y	15	28	39	46	31
Zn	106	100	104	96	109
Zr	111	862	1041	1193	262