地 球 化 学 **40**, 253-261 (2006)
Chikyukagaku (Geochemistry) **40**, 253-261 (2006)

報 文

沖縄本島三畳系石灰岩の重金属元素含量

相 沢 省 一*・栗 原 利 広*

(2005年12月28日受付，2006年４月19日受理)

Heavy metal contents of Triassic limestones in Okinawa-honto Island, the Ryukyus, southwest Japan

Shoichi AIZAWA* and Toshihiro KURIBARA*

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Gunma University
4-2 Aramaki-machi, Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

Trace amounts of Cd, Ni, Cu, and Pb in the Triassic limestone samples from the Nakijin-jo Site and Cape Hedo of Okinawa-honto Island were determined by flame atomic absorption spectrophotometry combined with the ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) - 4-methyl-2-pentanone solvent extraction system. Positive relationships were observed between the contents of trace metals (Mn, Ni, Cu, Zn, and Pb) and those of acid-insoluble residues (mainly SiO_2) and Fe. This fact suggests that these metals exist in accessory minerals such as silicates and pyrite in the above limestone samples.

On the contrary, no positive correlation was observed between the Cd and Fe contents, indicating that Cd may differ in its behavior from the above metal ions during the deposition and diagenesis of limestones. Cadmium is almost always present as 1 mol dm^{-3} acetic acid-soluble form in the examined samples. This suggests that Cd^{2+} is incorporated into calcite by replacing Ca^{2+} in the lattice.

The arithmetic means of Cd in the Nakijin-jo Site and Cape Hedo limestone samples were 0.19 and 0.30 ppm, respectively. The value (0.30 ppm) of the Cape Hedo limestone samples with a small amount of acid-insoluble residues is similar to the average Cd contents of three Middle or Upper Triassic limestones from different localities. The Cd contents of Triassic limestones are lower than those of Permian limestones, but slightly higher than those of Quaternary ones.

Key words: cadmium, trace elements, heavy metals, limestone, carbonate rocks, Triassic, Okinawa

1. 緒　　言

ケイ酸塩鉱物などの随伴鉱物が少ない石灰岩では，カドミウムを始め，ニッケル，銅，亜鉛，鉛などの重金属元素は存在度が小さいために正確な定量値を得ることが困難である。著者らはこれまで，主として本邦ペルム系石灰岩及び第四系石灰岩について，分離・前濃縮のために溶媒抽出を併用した分析法でこれらの元素を定量してきた（相沢・赤岩，1987a，1987b; Aizawa and Akaiwa, 1988; 1992a, 1992b）。その結果，これらの元素のうちカドミウムのみ，石灰岩の堆積年代によってその含量が大きく異なることが明らかになった。17地区から採取したペルム系（一部石炭系を含む）石灰岩試料（n＝111）の幾何平均カドミウム含量は0.57 ppmであり，８地区から採取した第四系石灰岩試料（n＝94）の同含量（0.071 ppm）に比較して１桁高い（Aizawa and Akaiwa, 1992a）。

Delaney and Boyle（1987）や Boyle（1988）は初期続成過程ではカルサイト中のカドミウム含量は大き

* 群馬大学工学部
〒371-8510　群馬県前橋市荒牧町4-2

く変化しないと報告している。しかし，中生代・古生代石灰岩では数億年の時間が経過しているため，その間で石灰岩中のカドミウム含量が石灰岩堆積時の値をそのまま保持しているかは明らかでない。しかしナトリウム，ストロンチウムやフッ素などの元素が続成過程でその含量が減少する（Land and Hoops, 1973; 藤貫，1983; Aizawa and Akaiwa, 1995）ことを考えれば，第四系石灰岩よりもペルム系石灰岩が高いカドミウム含量を持つことを示した著者らの分析結果は，カドミウムは後期続成過程でもそのまま堆積時当時の含量を保持している可能性が高いことを示唆している。

カドミウム（２価，６配位のイオン半径：109 pm）を始め，ニッケル（同：83 pm），銅（同：87 pm），亜鉛（同：88 pm），鉛（同：133 pm）はイオン半径がCa^{2+}イオンのイオン半径（同：114 pm）に近いことから，カルサイトやアラゴナイト中でCa^{2+}イオンを置換することが可能とされている（北野，1990)。なかでもCd^{2+}イオンはこれらの金属イオンの中でそのイオン半径がCa^{2+}のイオン半径に一番近く，カルサイト中のCa^{2+}を置換して結晶格子中に取り込まれやすいため，結果として続成過程でのCd^{2+}イオンの移動が起こりにくいのかもしれない。以上のことは，石灰岩中のカドミウムはその石灰岩が堆積した海水環境のカドミウム濃度に関する情報を保持している可能性がある。

本研究ではこれまで分析例が少ない三畳系石灰岩のカドミウム存在度を明らかにすることを目的として，沖縄本島中部及び北部に分布する三畳系石灰岩についてそれらの化学組成を明らかにするとともに，カドミウムを始めとする微量重金属元素を定量し，その地球化学的挙動について研究した。

2．実　　験

2.1　試料

沖縄本島の２箇所から試料を採取した。採取地点はFig. 1に示した。

1．本部半島今帰仁（なきじん）村の今帰仁城跡付近の７地点（St. 1～St. 7から１地点につき最少３個，最多12個採取）から，三畳系今帰仁層石灰岩試料を計47個採取した。試料は灰色，暗灰色及び黒色を呈する層状の石灰岩で，酸不溶性残留物含量が多い。今帰仁層の上部層に相当し，地質年代は上部三畳系のカーニアンに対比される（Ishibashi, 1969; 1973)。

2．沖縄本島北部の辺戸岬付近（St. 8）から今帰仁層石灰岩試料を計24個採取した。試料は青灰色ないし灰色を呈する塊状の石灰岩であり，酸不溶性残留物含量が少ない。本部半島今帰仁城跡付近に分布する今帰仁層の下部層に対比される（林，1985)。化石を産しないために地質年代は明らかでないが，林（1985）は中部三畳系と推定している。氏家（1990）も今帰仁層は中～後期三畳紀としている。

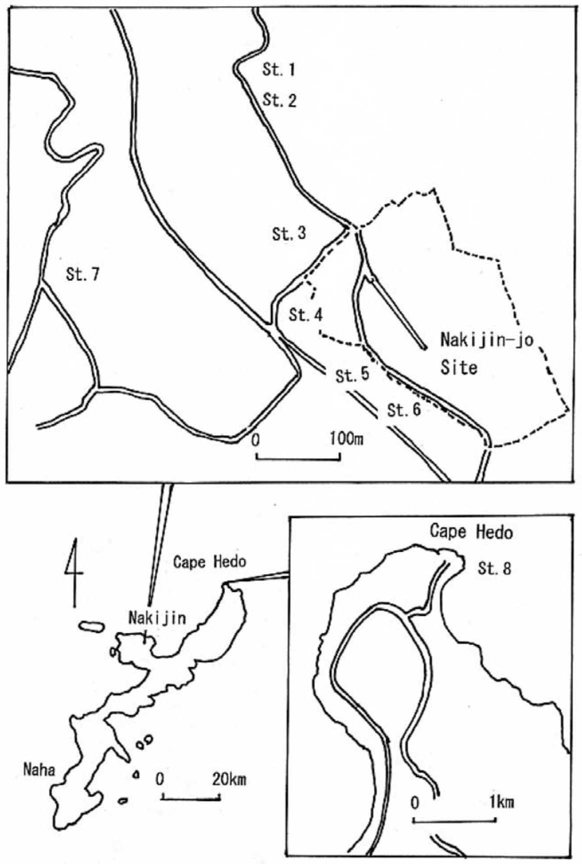

Fig. 1　Sampling locality.

2.2　分析方法

試料は表面の汚れを取り除いた後，ハンマーで１cm角以下に粗砕し，希硝酸で表面を溶解・洗浄，イオン交換水で十分洗浄してから110 ℃で12時間乾燥した。その後，メノウ製乳鉢で微粉化し，分析用試料を調製した。

粉末試料を約0.5 g精秤し，特級硝酸（３cm^3）・過塩素酸（２cm^3）の混酸で加熱・蒸発乾固（<250 ℃）分解後，6 mol dm^{-3}塩酸（５cm^3）で可溶成分を溶解し，ろ過後，ろ液をイオン交換水で10 cm^3定容とした。マグネシウムを始め，ストロンチウム，鉄，マンガン，亜鉛はマトリックス・マッチング処理を施した

検量線用標準液を用い，試料処理溶液を直接噴霧するフレーム原子吸光法（AAS）で定量した。カルシウムは試料処理溶液を一定量分取，アンモニア水で中和し，鉄及びアルミニウムを水酸化物として沈殿させ，ろ過後，定容にした溶液を分取して EDTA（エチレンジアミン四酢酸）滴定（pH 10，BT 指示薬）により定量した。pH 10ではマグネシウムがカルシウムとともに滴定されるため，フレーム AAS で求めたマグネシウム含量からマグネシウムの滴定量を計算し，その分を補正してカルシウム含量を算出した。

カドミウムは溶媒抽出前濃縮–フレーム AAS で銅，ニッケル，鉛とともに定量した。試料（1.00 g）を有害金属測定用硝酸（3 cm^3）及び過塩素酸（2 cm^3）の混酸で加熱分解し，蒸発乾固（<250 ℃）した。次いで 6 mol dm^{-3} 塩酸で可溶成分を溶解し，ろ過後，6 mol dm^{-3} 塩酸酸性溶液から Fe^{3+} を 4–メチル–2–ペンタノンへ抽出除去，6 mol dm^{-3} 塩酸酸性溶液を再度蒸発乾固した。その後，pH 4付近になるように酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液を加え，APDC（ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム）をキレート剤とする溶媒抽出法で4–メチル–2–ペンタノンにカドミウム，銅，ニッケル及び鉛を抽出分離・濃縮し，有機相噴霧のフレーム AAS で定量した（Aizawa and Akaiwa, 1988）。

硝酸・過塩素酸分解後の塩酸可溶成分ろ過時に得られたろ紙上の残留物は白金るつぼに入れ，灰化・強熱後に放冷・秤量し，酸不溶性残留物（I.R.）含量とした。I.R. は大部分が SiO_2 であるが，硝酸・過塩素酸分解で完全に分解できないケイ酸塩鉱物などが少量含まれる。

ストロンチウム，鉄，マンガン及び亜鉛の 1 mol dm^{-3} 酢酸可溶性含量は試料（1.00 g）を50 cm^3 の 1 mol dm^{-3} 酢酸で溶解し，ろ過後，100 cm^3 定容にして，マトリックス・マッチング処理を施した検量線用標準液を用い，試料処理水溶液を直接噴霧するフレーム AAS で定量した。カドミウム，銅，ニッケル及び鉛の 1 mol dm^{-3} 酢酸可溶性含量は試料（1.00 g）を50 cm^3 の 1 mol dm^{-3} 酢酸で溶解し，ろ過後，蒸発乾固，6 mol dm^{-3} 塩酸を加えて塩酸酸性溶液から Fe^{3+} を4–メチル–2–ペンタノンへ抽出除去，以下前述の操作で定量した。

3．結果と考察

3.1　今帰仁層石灰岩の化学組成及び鉱物組成

今帰仁城跡付近及び辺戸岬から採取した石灰岩試料の化学分析結果をそれぞれ算術平均含量で Table 1 に示した。

酸不溶性残留物含量から明らかなように，両地区から採取した今帰仁層石灰岩試料はその不純物含量に顕著な差異が認められる。辺戸岬で採取した石灰岩（以下辺戸岬石灰岩と略記）は不純物含量が少なく，酸不溶性残留物含量は最大3.66%であり，同含量が 1%以上の試料は他に 2 試料（2.60%及び1.34%）のみである。他の21試料はいずれも 1%以下であり，最少は0.05%である。これに対して今帰仁城跡付近の石灰岩（以下，今帰仁城跡石灰岩と略記）は不純物含量が多く，St. 6 地点から採取した 1 試料では30.10%の酸不溶性残留物含量を示した。他にも12試料が10%台の酸不溶性残留物含量を示した。最少は1.17%である。

一部の試料について行なった 1 mol dm^{-3} 酢酸不溶性残留物についての粉末 X 線回折（XRD）によれば，辺戸岬石灰岩試料では石英のほかにはリン灰石の明瞭なピークが認められるのみである。これに対して今帰仁城跡石灰岩試料では石英のほかに，粘土鉱物（緑泥

Table 1　Arithmetic means of concentrations of major and trace elements in Triassic limestone samples from the Nakijin-jo Site and Cape Hedo in Okinawa-honto Island (in ppm unless noted as %).

Sampling Locality	No. of samples	I.R.[1] %	CaO %	MgO %	Sr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Nakijin-jo Site	46	8.23	49.86	0.78	1600	65	2000	4.8	3.6	10.7	0.19	0.76
		5.99	*2.92*	*1.29*	*580*	*42*	*1810*	*3.0*	*2.5*	*6.1*	*0.15*	*0.65*
Cape Hedo	24	0.68	54.52	0.38	500	13	98	0.58	0.56	5.0	0.30	0.31
		0.82	*0.70*	*0.23*	*130*	*8.7*	*100*	*0.36*	*0.35*	*1.7*	*0.13*	*0.11*

1) I.R.：Acid-insoluble residue
Italic：Standard deviation

石及びイライト）のピークが認められ，一部の試料では長石やパイライトと思われる小さなピークも見られる。また多くの試料で，硝酸・過塩素酸で蒸発乾固分解した際に，未分解の黒色物質（おそらく難分解性の有機物）が認められた。

今帰仁城跡石灰岩は MgO 含量が 1%以上の値を示す試料が複数あるため，それら試料について XRD 分析を行なったところ，ドロマイトのピークが観察された。MgO 含量の最大は St. 6 から採取した10試料中の 1 試料の8.53%である。このほかには St. 3 地点から3.00%，St. 5 地点から2.40%，他からも 1%程度の MgO 含量を示す試料が 6 個認められた。

なお，St. 6 から採取した MgO 含量が8.53%の試料の Mg がすべてドロマイトに由来するものと仮定すると，試料中のドロマイト含量は39%になる。この試料は酸不溶性残留物含量が30.10%であることから，そのカルサイト含量は約30%となり，石灰岩には分類できない。そのため Table 1 に示した平均値の算出や，以後の考察の対象からは同試料の分析値を除外した。そのほかの試料の MgO 含量は 3%以下であり，酸不溶性残留物含量も少なく，カルサイトが量的に最多鉱物であるため，石灰岩として分類し，それらの試料の値を含めて化学成分の平均値を算出し，以後の種々の考察を行なった。

3.2　今帰仁層石灰岩中の微量重金属元素と随伴鉱物との関係

今回定量した重金属元素はカルサイト中で Ca^{2+} を置換可能であるが，石灰岩に随伴する粘土鉱物や鉄の酸化物や硫化物（パイライト）などもこれらの元素を含むことができる（相沢・赤岩; 1987a)。Fig. 2 には，酸不溶性残留物含量と Fe 含量との関係を示す。その鉄含量は，酸不溶性残留物含量と正の相関関係を示す（今帰仁城跡石灰岩試料：相関係数0.7（n=46)，辺戸岬石灰岩試料：同0.65（n=24))。このことは，鉄の多くは粘土鉱物などのケイ酸塩とともに炭酸カルシウムの生成環境にもたらされたものと考えられる。Fig. 3 には，随伴鉱物を代表する主要元素として鉄をとり，微量重金属元素含量と鉄含量との相関関係を図示した。今帰仁城跡石灰岩試料ではカドミウムを除くマンガン，ニッケル，銅，亜鉛，鉛はそれらの含量がいずれも鉄含量と明瞭な正の相関関係を示す。これはこれらの微量金属元素が石灰岩の堆積過程で鉄と挙動をともにしたことを示唆している。また Fig. 2 では酸不溶性残留物含量に対して鉄含量が多い試料が見られるが，XRD 分析結果をもとにすれば，これらには鉄はパイライトとして含まれていると考えられる。以上のことから，カドミウムを除くマンガン，ニッケル，銅，亜鉛，鉛はその多くが鉄とともに不純物として石灰岩中に含まれている可能性が高い。Table 1 によれば，今帰仁城跡石灰岩試料では辺戸岬石灰岩試料に比べてこれらの重金属元素含量が多いこともこれを裏付けている。なお Table 2 には微量重金属元素含量と鉄含量及び酸不溶性残留物含量との関係の相関係数を示したが，辺戸岬石灰岩試料でもニッケル及び銅含量は鉄含量との間に明瞭な正の相関関係を示している。不純物含量の少ない石灰岩の堆積過程でも，銅やニッケルは不純物として含まれる成分中の含量がこれら元素の全含量に大きく影響していることがわかる。

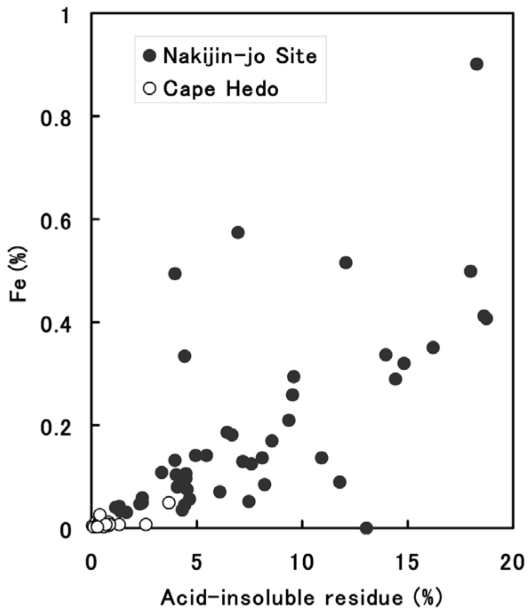

Fig. 2　Relationship between Fe and acid-insoluble residue contents of Triassic limestone samples from Okinawa-honto Island.

3.3　今帰仁城跡及び辺戸岬石灰岩中の微量重金属元素の存在状態

石灰岩の生成過程で，カドミウムが他の重金属元素とは挙動が異なることは Fig. 3 の関係からも明らかである。今帰仁城跡石灰岩試料中の鉄含量の減少につれて，カドミウムを除く他の元素はそれらの含量が減少し，鉄含量の少ない辺戸岬石灰岩試料中の含量に近づく。これに対してカドミウム含量は明らかに傾向が異なり，鉄含量の少ない辺戸岬石灰岩試料で今帰仁城跡石灰岩試料と同程度かあるいはそれ以上の含量を示

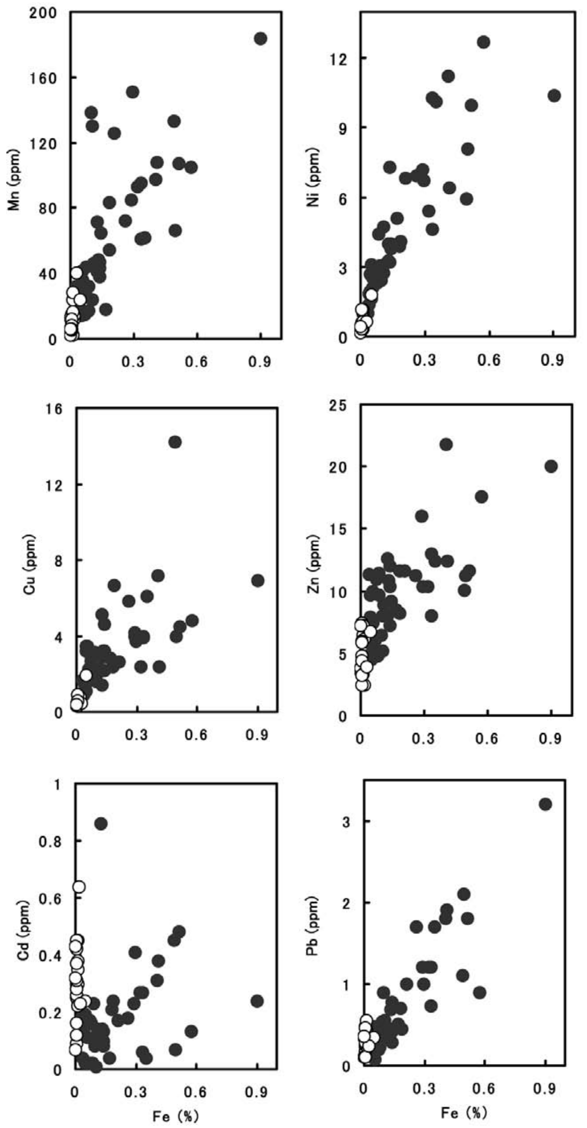

Fig. 3　Relationships between Fe and other heavy metal contents of Triassic limestone samples from Okinawa-honto Island.
●Nakijin-jo Site　○Hope Hedo

している。これは石灰岩中でのこれら微量元素の存在状態の違いを示唆している。

この存在状態の差異を明らかにする目的で，一部の試料（St. 1，St. 6及び St. 8から採取したそれぞれ12，9，7試料）について1 mol dm^{-3}酢酸可溶性の元素含量を求めた。Table 3に全含量に対する1 mol dm^{-3}酢酸可溶性含量の割合を示したが，カドミウムはストロンチウムやマンガンとともに全含量の90%以上が1 mol dm^{-3}酢酸可溶性であり，石灰岩中でカルサイトの結晶格子中でCa^{2+}を置換して入り込んでいる可能性が高いことを示している。今帰仁城跡石灰岩ではほとんどの試料で鉄含量が1,000 ppm を超え，しかもそのほとんどが1 mol dm^{-3}酢酸に不溶であるにもかかわらず，カドミウムはそのほとんどが1 mol dm^{-3}酢酸に可溶である。石灰岩堆積過程でのカドミウムと鉄との挙動の違いが顕著である。一方，ニッケルと銅はほとんどが不純物中に含まれていることを示し，亜鉛と鉛はカルサイトと不純物の双方に含まれていることを示している。

Table 2　Correlation coefficients between chemical components of Triassic limestone samples.

	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Nakijin-jo Site (n=46)						
I.R.1)	0.46	0.76	0.57	0.66	0.26	0.80
Fe	0.73	0.84	0.67	0.71	0.46	0.89
Cape Hedo (n=24)						
I.R.1)	0.16	0.74	0.79	0.27	-0.06	-0.01
Fe	0.59	0.75	0.84	0.21	0.04	0.06

1) I.R.：Acid-insoluble residue

3.4　今帰仁城跡及び辺戸岬石灰岩中のカドミウムと亜鉛との関係

カドミウムは14族元素で，亜鉛と同族である。そのため化学的性質の類似性から，地表環境ではカドミウムは亜鉛と類似した挙動をとることが知られている。Table 3から，亜鉛はニッケルや銅と異なり，一部はカルサイト中のCa^{2+}を置換して入り込んでいることが示唆されるが，このことは Fig. 3からも見て取れる。不純物の少ない辺戸岬石灰岩試料でも亜鉛含量は零に近づかず，3～7 ppm 付近の含量を有する。

カルサイトへの両イオンの取り込みについて調べる目的で，亜鉛含量とカドミウム含量との相関関係を Fig. 4に示した。全含量（上図）に関しては両成分含量間には明瞭な正の相関関係は見られない。しかし，試料数は少ないが，1 mol dm^{-3}酢酸可溶性含量（下図）については，辺戸岬石灰岩試料で両成分含量の間に正の相関関係が見られ，不純物含量の多い今帰仁城跡石灰岩試料についてもカドミウム含量の比較的多い4試料を除けば，正の相関関係が認められる。これはカルサイトの生成過程で海水からカドミウムが亜鉛とその挙動をともにしてカルサイト中にCa^{2+}イオンを置換して取り込まれたことを示唆している。しかし，今帰仁城跡石灰岩試料及び辺戸岬石灰岩試料のそ

Table 3 Average ratios of 1 mol dm^{-3} acetic acid-soluble to total contents of strontium and heavy metals in Triassic limestones from Okinawa-honto Island.

Sampling locality	No. of samples	Sr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Nakijin-jo Site	21	0.97	0.93	0.03	0.14	0.17	0.42	0.93	0.46
		0.02	*0.13*	*0.03*	*0.06*	*0.09*	*0.10*	*0.07*	*0.21*
Hope Hedo	7	0.94	0.98	0.12	0.16	0.28	0.61	0.93	0.84
		0.02	*0.03*	*0.06*	*0.12*	*0.12*	*0.15*	*0.04*	*0.30*

Italic: Standard deviation

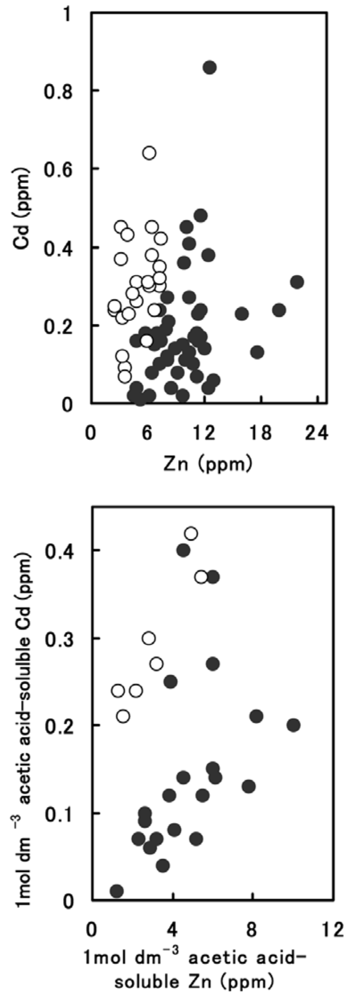

Fig. 4 Relationships between Cd and Zn contents of Triassic limestone samples from Okinawa-honto Island.
●Nakijin-jo Site ○Hope Hedo

れぞれの1 mol dm^{-3}酢酸可溶性Zn/Cd比は2.3及び3.0である。現在の北太平洋中央部の表層海水（水深100 m以内）中の溶存亜鉛濃度は15 ng/kg程度であり，溶存カドミウム濃度は0.3 ng/kg程度である（Bruland *et al.*, 1994）。約50倍の濃度差がある。三畳紀の海水でもZn/Cd比は現在の海水のそれと同程度であったとすれば，カルサイトの生成過程で亜鉛に対するカドミウムの相対的濃縮が起こっていることは明らかである。

カルサイトへのこれら重金属元素の表面吸着定数や分配係数は測定条件によって様々な値が報告され，その取り扱いが難しいが，Zachara *et al.*（1991）のまとめではカドミウムは亜鉛と同程度かそれよりも大きな値となっている。このこともカルサイト生成過程でのカドミウムの取り込みが容易に起こることを示し，分析結果と一致する。

自然現象での大規模な重金属元素の供給源を考えれば，海水中の重金属元素濃度のうち，カドミウム濃度のみ高いことは考えにくい。おそらくカドミウム濃度が高い海水は亜鉛を始め，そのほかの重金属元素濃度も高かったに違いない。しかし，それらの海水から生成するカルサイト中にはカドミウムが最もよく取り込まれ，その含量を今日まで保持しているのではないか。言葉を換えれば，今回定量した微量重金属元素の中ではカドミウムが石灰岩の堆積した当時の海水の相対的な重金属イオン濃度変化を最もよく石灰岩中に留めているのではないかと考えられる。

3.5 三畳系石灰岩のカドミウム存在度

今回分析した今帰仁城跡石灰岩及び辺戸岬石灰岩試料の算術平均カドミウム含量はそれぞれ0.19 ppm及び0.30 ppmである（Table 1）。算術平均含量は少数の異常値によって値が大きく変わるため，しばしば幾

何平均含量が計算されるが，今帰仁城跡石灰岩及び辺戸岬石灰岩試料の幾何平均カドミウム含量はそれぞれ0.13 ppm 及び0.27 ppm であり，算術平均含量と大きな違いは見られない。

石灰岩の堆積場が大陸あるいは島弧などに近く，陸源砕屑性物質の流入が認められる場合，陸源性物質中に含まれる当該元素が石灰岩中の同元素含量に反映されることはこれまでの考察で明らかである。Fig. 3 からも明らかなように，石灰岩中のカドミウムはそのような砕屑物による影響を受けにくい元素ではあるが，陸源性物質の供給が無視できない海水環境では，海水中のカドミウム濃度はその地域的特性によって，例えば還元環境下ではパイライト生成に伴う共沈現象などで変動する可能性を完全には否定できない。そのため，そのような環境下で堆積した石灰岩中のカドミウム含量からその石灰岩が堆積した当時の海水の同元素濃度を考察することは必ずしも適切でない場合がある。カドミウムと言えども，陸源性砕屑物などの混入が少ない環境で生成した石灰岩のほうが，石灰岩の堆積した当時の海水に関する考察を行なう試料としては適していると言えよう。

今回分析した試料のうち，辺戸岬から採取した石灰岩試料は Table 1 が示すように不純物含量が少なく，陸地からの砕屑性鉱物の供給が少ない環境で堆積した石灰岩である。藤田（1980）によれば，今帰仁層の下部層石灰岩の岩質は algal biolithite, biomicrite であり，礁起源を示している。

これまでに定量した不純物含量の少ない三畳系石灰岩のカドミウム含量を Table 4 に示した。旧日本セメント（現太平洋セメント）戦朗（がろう）鉱山から採取した戦朗石灰岩は上部三畳系カーニアンからノーリアンの可能性が高く（坂上ほか，1969），旧秩父セメント（現太平洋セメント）秩父・三輪鉱山から採取した武甲山石灰岩は橋立層群上部の地層で，中部三畳系ラディニアンから上部三畳系ノーリアン（Tamura, 1981），米国・オレゴン州の Martin Bridge 石灰岩は上部三畳系カーニアン上部からノーリアン下部にそれぞれ対比されている（Whalen, 1988）。これらの石灰岩はいずれも辺戸岬石灰岩と比較的似通った年代をもっていると言える。

戦朗石灰岩は幾分低い値（0.12 ppm）であるが，武甲山石灰岩と Martin Bridge 石灰岩の平均カドミウム含量はそれぞれ0.22 ppm 及び0.25 ppm であり，辺戸岬石灰岩の平均カドミウム含量（0.30 ppm）と同程度である（Table 4）。これらの値から，中部ないし上部三畳系石灰岩試料のカドミウム含量は0.1 ppm ないし0.3 ppm 程度と見積もることができる。ちなみにこれら4地区の石灰岩試料（n=47，幾何平均 SiO_2含量：0.24%，ただし辺戸岬石灰岩試料は SiO_2の代わりに酸不溶性残留物を用いて計算）の幾何平均カドミウム含量は0.21 ppm であり，この値は不純物含量の少ない古生代ペルム系石灰岩試料（n=111，幾何平均 SiO_2含量：0.14%）のカドミウム含量（幾何平均0.57 ppm）に比べれば少なく，同じく不純物含量の少ない第四系石灰岩試料（n=94，幾何平均 SiO_2含量：0.25%）のそれ（幾何平均0.07₁ppm）に比べれば多い（Aizawa and Akaiwa, 1992a）。

試料採取地域がほとんど国内に限られ，しかも分析数が少ないことから，現時点で明確なことは言えないが，これまでの分析結果によれば，石灰岩中のカドミウム含量は堆積年代によって含量の異なる傾向が明らかに見られる。これはその石灰岩の堆積した地質時代

Table 4　Arithmetic means of concentrations of major and minor elements of Triassic limestone samples from other localities (in ppm unless noted as %).

Sampling Locality	No. of samples	SiO_2 %	CaO %	MgO %	Sr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
Garou Mine	10	0.16	54.42	0.45	500	19	100	0.52	0.14	2.1	0.12
(Hokkaido)		*0.13*	*0.79*	*0.24*	*230*	*15*	*59*	*0.2*	*0.08*	*0.9*	*0.04*
Buko Mountain	8	0.15	54.47	0.95	290	7.3	35	0.43	0.19	5.1	0.22
(Saitama Pref.)		*0.17*	*0.42*	*0.28*	*51*	*4.8*	*14*	*0.24*	*0.09*	*1.7*	*0.08*
Martin Bridge	5	0.63	55.38	0.57	630	65	590	1.0	0.68	6.7	0.25
(Oregon, U.S.A.)		*0.73*	*0.83*	*0.29*	*130*	*23*	*630*	*0.59*	*0.67*	*0.77*	*0.05*

Italic: Standard deviation

の海水のカドミウム濃度の変動を示唆している。しかしその変動をもたらした因子については大規模な海底火山活動による大量の重金属元素の海水中への放出（Aizawa and Akaiwa, 1992b）などが考えられるが，確証はなく，現在，推測の域を出ない。

4．結　　論

1．沖縄本島今帰仁城跡付近及び辺戸岬から採取した三畳系石灰岩は石英や粘土鉱物などの不純物含量に大きな違いがある。前者は比較的不純物含量が多いに対して，後者は非常に少ない。
2．マンガンを始め，ニッケルや銅，亜鉛，鉛などの重金属元素含量は石灰岩に随伴するケイ酸塩鉱物やパイライトなどの不純物によって石灰岩中の含量が大きく影響されるのに対して，カドミウム含量はその影響をほとんど受けない。
3．今帰仁城跡石灰岩試料（n＝46）及び辺戸岬石灰岩試料（n＝24）の算術平均カドミウム含量はそれぞれ0.19 ppm 及び0.30 ppm であり，幾何平均カドミウム含量はそれぞれ0.13 ppm 及び0.27 ppm である。
4．不純物含量の少ない辺戸岬石灰岩のカドミウム含量は同じ中部ないし上部三畳系の他地域石灰岩と同程度（0.1～0.3 ppm）である。この含量はペルム系石灰岩の含量に比較すると少ないが，第四系石灰岩の含量と比べると多い。

謝　辞

今帰仁城跡付近の石灰岩試料採取では今帰仁村教育委員会社会教育課文化財専門員の宮城弘樹氏のお世話になった。また Martin Bridge 石灰岩試料は九州大学大学院理学研究院の佐野弘好教授から頂いた。試料の XRD 分析は群馬大学教育学部吉川和男教授のお世話になった。記して謝意を表します。
（2005年９月28日，2005年度日本地球化学会第52回年会において発表）

文　　献

相沢省一，赤岩英夫（1987a）沖縄本島中部に分布する第四紀炭酸塩岩の生成・続成・風化過程における重金属元素の地球化学的挙動．地球化学，**21**，21–30.

相沢省一，赤岩英夫（1987b）古生代炭酸塩岩に見られる微量金属元素含量の特徴―栃木県葛生地区二畳紀炭酸塩岩の重金属元素含量―．地球化学，**21**，31–37.

Aizawa, S. and Akaiwa, H. (1988) Geochemical behavior of transition metals during the formation of protodolomite in Minamidaitojima Island, Japan. *Chem. Geol.* **67**, 275–284.

Aizawa, S. and Akaiwa, H. (1992a) Abundance of cadmium in Paleozoic limestones in Japan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 2734–2738.

Aizawa, S. and Akaiwa, H. (1992b) Cadmium contents of Triassic and Permian limestones in central Japan. *Chem. Geol.* **98**, 103–110.

Aizawa, S. and Akaiwa, H. (1995) Geochemical behavior of fluorine during the formation of Pleistocene limestones in Yoron-jima Island, southwestern Japan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 825–830.

Boyle, E. A (1988) Vertical oceanic nutrient fractionation and glacial/interglacial CO_2 cycles. *Nature* **331**, 55–56.

Bruland, K. W., Orians, K. J. and Cowen, J. P. (1994) Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3171–3182.

Delaney, M. L. and Boyle, E. A. (1987) Cd/Ca in the late Miocene benthic foraminifera and changes in the global organic carbon budget. *Nature* **300**, 156–159.

藤田宏（1980）本部半島の先第三系基盤岩類．琉球列島の地質学研究，**5**，1–20.

藤貫正（1983）日本の石灰石．石灰石鉱業協会，pp. 43–73.

林大五郎（1985）琉球弧の地質誌．木崎甲子郎編著，沖縄タイムス社，pp. 93–106.

Ishibashi, T. (1969) Stratigraphy of the Triassic Formation in Okinawa-jima, Ryukyus. *Mem. Fac. Sci., Kyusyu Univ., Ser. D, Geol.* **16**, 373–385.

Ishibashi, T. (1973) Upper Triassic Ammonites from Okinawa-jima Part II (Paleontological study of the Ryukyu Islands-III). *Mem. Fac. Sci., Kyusyu Univ., Ser. D, Geol.* **22**, 1–12.

北野康（1990）炭酸塩堆積物の地球化学．東海大学出版会，p. 391.

Land, L. S. and Hoops, G. K. (1973) Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions. *J. Sediment. Petrol.* **43**, 614–617.

坂上澄夫，南川純夫，川島幹雄（1969）北海道渡島半島上磯石灰岩のコノドントとその地質時代の考察．地学雑誌，**78**，415–421.

Tamura, M. (1981) Triassic bibalves from the Buko limestone formation, Saitama Prefecture, Japan. *Mem. Fac. Educ. Nat. Sci., Kumamoto Univ.* **30**, 5–18.

氏家宏（1990）沖縄の自然―地形と地質．氏家宏編，ひるぎ社，pp. 173–194.

Whalen, M. T. (1988) Depositional history of an Upper Triassic drowned carbonate platform sequence: Wallowa Terrane, Oregon and Idaho. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **100**, 1097–1110.

Zachara, J. M., Cowan, C. E. and Resch, C. T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1549–1562.