

石灰岩地帯に発達する土壌の包括的研究  
- 岐阜県美濃赤坂地方の土壌の地球化学的特徴とその起源 -

上野 振一郎

石灰岩地帯に発達する土壌の包括的研究  
- 岐阜県美濃赤坂地方の土壌の地球化学的特徴とその起源 -  
(Comprehensive Research of Soils on Limestone Area: Geochemical Characteristics  
and Origin of Soils in the Mino-Akasaka Area, Gifu Prefecture, Central Japan)

上野 振一郎  
(UENO, Shinichiro)

名古屋大学大学院環境学研究科 博士 (環境学)

2013年

## 要旨

石灰岩地帯に発達する土壌の性質は、ケイ酸塩鉱物を主成分とする原岩上に発達する他の殆どの土壌と大きく異なると一般的にはいわれている。その特異性によって、石灰岩植生と呼ばれる特定の植生が優占的になることもあり、しばしば生態学的な研究の対象となってきた。また、この土壌の起源について不明な点が多いことから、その解明に向けて100年以上前から世界中で様々な手法を用いた研究も行われてきた。本邦においても石灰岩地帯に形成される土壌を扱った研究は見られるが、その多くは土壌分類学的視点のものであり、土壌の成り立ちと外部由来物質を関連付けて考察している研究はあまり見られない。そこで、本研究では岐阜県大垣市に位置する石灰岩体である金生山を主な研究地、隣接する砂岩地帯を比較地として、母岩、土壌、リターを採取し、その化学組成を分析して土壌の成り立ちと植生 - 土壌系の物質循環について新たな知見を得ることを目的とした。

土壌という複雑な系内の物質循環や土壌生成について詳細に考察を行うためには、しばしば既存研究に見られるように土壌そのものだけを対象とするのではなく、岩石 - 土壌 - 植物という土壌 - 森林層序に対応する系統的データを収集し、包括的に解析することが必要である。そこで本研究では植物体を岩石や土壌と同じように蛍光 X 線分析装置で分析する方法を開発した。その結果、近年の分析例と比べて分析正確度は遜色なく、良好な結果が得られた。

研究地で植生調査を行ったところ、典型的な石灰岩植生は見られず、ヒノキやスギなどの針葉樹及びアベマキ等の広葉樹が繁茂していた。そのため本研究地は先述した独特な土壌ではなく一般的に見られる土壌と類似している可能性が考えられた。その土壌 pH は植物の生育に適した値とされている 5.0~6.9 の弱酸性を示した。植物必須栄養素である  $K_2O$ 、 $P_2O_5$ 、N はそれぞれ 1.19%、0.25%、0.31% であり、 $K_2O$  と N は全国の土壌の平均値と有意差 ( $P < 0.05$ ) がなく、 $P_2O_5$  は有意に多く含まれていた。これらのことから金生山の土壌は貧栄養ではないといえる。一方、石灰岩地帯に発達する土壌でありながら CaO の濃度平均値は 0.74% であり、全国の土壌と有意差がなかった。そして  $SiO_2$  はの濃度平均値は 41.76% であり、金生山の土壌は石灰質ではなくケイ酸質であることが分かった。石灰岩の酸不溶性残渣中で高濃度であった Cr (平均 11225mg/kg)、Cu (355mg/kg)、Ni (607mg/kg)、Zn (2940mg/kg) 等の微量重金属元素は土壌中でも高濃度であり (それぞれ平均 363, 251, 117, 552mg/kg)、土壌は石灰岩風化残渣の特徴も明確に反映していた。

土壌の垂直プロファイル、そして難移動元素で規格化した元素濃度と有機態炭素との相関を調べることで金生山土壌における生物地球化学的サイクルが把握できた。金生山の土壌では、植物にとって重要な栄養源であるCa, P, Mg, Siは土壌中から植物に吸収され、一時的に植物体内に蓄積された後にリターとして土壌に還元されるサイクルを繰り返している。特に、他の土壌に比べ多量のCaが上位層に供給されると同時に下位層からは多量のCaが植物に吸収されているような一連のサイクルが常に繰り返されていると考えられた。金生山土壌中のCaの濃度は一般的な土壌と有意差がなかったが、その土壌 - 植物間の循環は他の土壌よりも速いと推測された。つまり、金生山では土壌上の植生の働きによってようやく一般的な土壌と有意差がない程度のCaの量が保たれているのであって、石灰岩からの直接の供給によって保たれているわけではない。したがってもし伐採等で植生が失われたらCaが欠乏する可能性もある。その結果、現在の金生山土壌では植物の生育に良好であるはずのpHが低下し、この土壌中に含まれるAl水酸化物等が溶解し、毒性の強い $Al^{3+}$ が植物に吸収されやすくなるような環境悪化の連鎖さえ起こり得る。そのことを考慮すると、石灰成土壌は他の土壌に比べ環境変化に敏感な土壌であるかもしれない。このような特徴は、本研究地と条件が共通した石灰成土壌でも同様である可能性は高い。

本研究地の石灰岩体は7000万年前頃に隆起作用によって陸地となった後は風化作用を受け、石灰岩の大部分を占める炭酸カルシウムは長い年月をかけ多量に溶解した。不溶性残渣も風化作用を受け、MgO, CaO,  $Na_2O$ のような移動性元素も相当量が失われた。外部由来物質の影響も受け続け、残渣由来の難移動性物質が希釈された。残渣・土壌のいずれにおいてもCrやY等の難移動元素を含む微量重金属元素濃度が高いように、金生山の土壌は砂岩地帯の土壌に比べ地球化学的特徴が明瞭である。そのため土壌を構成する主な物質のマスバランスを難移動元素濃度比から大まかに推測することができ、金生山で採取した土壌中の残渣由来物質は全体のわずか1/7であることが分かった。

本研究では、金生山の石灰岩や土壌の特徴を利用して土壌を構成する主な物質のマスバランスを推測したほか、これまでは予測にとどまっていた要素を実際に分析して明らかにすることで、石灰成土壌の環境変化に対する脆弱性を示唆することができた。結果として、土壌に影響を及ぼすと見られる多くの要素を調査対象とする方法論の有用性を証明することができたといえるだろう。

## 目 次

|       |                       |    |
|-------|-----------------------|----|
| 1     | はじめに                  | 1  |
| 1.1   | 石灰成土壌の特徴とその土壌学的課題     | 1  |
| 1.2   | 本研究で扱う土壌名の定義          | 2  |
| 1.3   | 石灰成土壌の土壌学的課題          | 2  |
| 1.4   | 本邦における石灰岩帯土壌研究の現状     | 3  |
| 1.5   | 本研究の目的と論文の構成について      | 4  |
| 2     | 植物体化学組成分析             | 5  |
| 2.1   | 序論                    | 5  |
| 2.2   | 実験方法                  | 6  |
| 2.2.1 | 検量線作成用標準試料の調製         | 6  |
| 2.2.2 | 乾式灰化条件による植物試料化学組成の変化  | 7  |
| 2.2.3 | ガラスビード作成による元素損失       | 8  |
| 2.2.4 | 植物標準試料の乾式灰化実験         | 8  |
| 2.3   | 結果と考察                 | 8  |
| 2.3.1 | 試料作成過程における化学組成の変化     | 8  |
| 2.3.2 | 植物標準試料の分析             | 10 |
| 2.4   | 結論                    | 11 |
| 3     | 本邦の非石灰性および石灰性土壌の化学的特徴 | 11 |
| 3.1   | 目的と方法                 | 11 |
| 3.2   | 結果と考察                 | 12 |
| 3.2.1 | 土壌 pH                 | 12 |
| 3.2.2 | 非石灰成土壌の化学組成           | 13 |
| 3.2.3 | 石灰成土壌の化学組成            | 13 |
| 3.3   | まとめ                   | 14 |
| 4     | 研究対象地の地質学的・地理学的背景     | 15 |
| 4.1   | 美濃帯                   | 15 |
| 4.2   | 赤坂石灰岩と金生山             | 15 |
| 5     | 試料と実験方法               | 16 |
| 5.1   | 試料と採取地の概要             | 16 |
| 5.1.1 | 土壌および岩石試料             | 18 |

|        |                |    |
|--------|----------------|----|
| 5.1.2  | 植物枝葉及びリター      | 18 |
| 5.1.3  | 土壌への降下物        | 19 |
| 5.1.4  | 石灰岩の野外溶解実験     | 19 |
| 5.2    | 試料の処理          | 19 |
| 5.2.1  | 土壌特性           | 20 |
| 5.2.2  | 鉱物組成           | 20 |
| 5.2.3  | 主成分元素及び微量元素    | 21 |
| 5.4    | 統計学的手法         | 22 |
| 5.5    | 植生調査           | 22 |
| 6      | 母岩等の化学組成及び鉱物組成 | 23 |
| 6.1    | 砂岩地帯の原岩        | 23 |
| 6.2    | 金生山の石灰岩        | 24 |
| 6.3    | 金生山石灰岩の酸溶解残渣   | 24 |
| 6.4    | 金生山の玄武岩        | 25 |
| 6.5    | 土壌への降下物        | 26 |
| 7      | 土壌特性           | 26 |
| 7.1    | 砂岩地帯           | 26 |
| 7.2    | 金生山            | 27 |
| 8      | 土壌鉱物組成         | 28 |
| 8.1    | 砂岩地帯           | 28 |
| 8.2    | 金生山            | 28 |
| 9      | リターおよび植物体の化学組成 | 28 |
| 9.1    | 砂岩地帯           | 28 |
| 9.2    | 金生山            | 29 |
| 10     | 土壌化学組成         | 30 |
| 10.1   | 砂岩地帯           | 30 |
| 10.1.1 | 主成分元素          | 30 |
| 10.1.2 | 微量元素           | 31 |
| 10.1.3 | 相対標準偏差         | 32 |
| 10.1.4 | 相関関係           | 32 |
| 10.2   | 金生山            | 33 |

|        |                               |    |
|--------|-------------------------------|----|
| 10.2.1 | 主成分元素                         | 33 |
| 10.2.2 | 微量元素                          | 34 |
| 10.2.3 | 相対標準偏差                        | 36 |
| 10.2.4 | 相関関係                          | 36 |
| 11     | 土壌の化学的特徴                      | 37 |
| 11.1   | 砂岩地帯の土壌                       | 38 |
| 11.2   | 金生山の土壌                        | 39 |
| 11.3   | 原岩及び不溶性残渣の比較                  | 40 |
| 11.4   | 金生山の土壌の重金属濃集                  | 41 |
| 12     | 土壌生成プロセスと生物地球化学的サイクル          | 43 |
| 12.1   | 垂直プロファイル                      | 43 |
| 12.1.1 | 無機元素垂直プロファイルの評価方法             | 43 |
| 12.1.2 | 砂岩地帯土壌におけるCとNの動態              | 45 |
| 12.1.3 | 砂岩地帯土壌無機成分の垂直プロファイル           | 45 |
| 12.1.4 | 金生山土壌におけるCとNの動態               | 47 |
| 12.1.5 | 金生山土壌の無機成分の垂直プロファイル           | 48 |
| 12.2   | リターの寄与                        | 50 |
| 12.2.1 | 砂岩地帯土壌のリターの寄与                 | 51 |
| 12.2.2 | 金生山土壌のリターの寄与                  | 52 |
| 12.3   | 金生山に発達する土壌の生成プロセスと生物地球化学的サイクル | 53 |
| 13     | 土壌の起源                         | 55 |
| 13.1   | はじめに                          | 55 |
| 13.2   | 砂岩地帯の土壌                       | 56 |
| 13.3   | 金生山に発達する土壌                    | 57 |
| 13.3.1 | 残渣由来説の検証                      | 57 |
| 13.3.2 | 難移動元素濃度比の分布                   | 58 |
| 13.3.3 | 外部由来物質の量的評価                   | 60 |
| 13.4   | まとめ                           | 61 |
| 14     | 結論                            | 61 |
|        | 謝辞                            | 65 |
|        | 参考文献                          | 66 |

# 1 はじめに

## 1.1 石灰成土壌の特徴とその土壌学的課題

石灰岩地帯に発達する土壌は石灰成土壌または石灰質土壌と呼ばれ、ケイ酸塩鉱物を主成分とする非石灰質の原岩上に発達する他の殆どの土壌と一般的に性質が大きく異なる。成熟した段階で褐色森林土とみなされるものの、いくつかの特徴は非石灰質母材上の土壌と明確に異なる。この土壌を対象とした研究では, Stace (1956), 清水 (1959), MacLeod (1980), Mee et al. (2004)のように土壌の説明の中でしばしば「赤みを帯びた土」という表現が使われている。Reinfenberg (1929)は地中海沿岸に分布する石灰岩起源の赤い土壌に対しテラロッサと名付けたが、これはラテン語でそのまま「赤い土」を意味するものである。他の土壌との違いは色だけではなく、他の物理、化学、生物学的特性にも表れている。これらの土壌の上に生育している植生のリターは塩基に富み、その結果、土壌表面に連続的に塩基が還元されるといわれている。その他に、土壌動物の個体数が非常に多い、不溶性の安定なカルシウム化合物を生成するため P, Fe, Al 等の移動が妨げられる、成分移動が少なく安定なため有機物に富み排水が良い、などの特徴が知られている (Bridges, 1978)。そのような特徴により良質のブドウ栽培に適しているとされブドウ農地に利用されることもあり (Cuniglio, 2009), 事実ワインの有名な産地として知られているフランスのシャンパーニュ地方やブルゴーニュ地方は石灰岩地帯である。

一方で、石灰岩自身にFe, P, N等の植物の必須栄養元素が少ないことやその上に発達する土壌がアルカリ性を示すことから、多くの植物にとって貧栄養環境となる場合もある。その結果として石灰岩植生と呼ばれる特定の植生が優占的に生育することもある。例えば、日本国内に着目すると代表的な石灰岩地帯である伊吹山では、清水 (1959) が好石灰植物であるクサボタン (*Clematis stans*), コクサギ (*Orixa japonica*), ハシドイ (*Syringa reticulata*), ミツバウツギ (*Staphylea bumalda*), イワツクバネウツギ (*Zabelia integrifolia*), ハナイカダ (*Helwingia japonica*), バイカウツギ (*Philadelphus satsumi*) の生育を報告している。また、永戸ら (2006)は岩手県遠野市の石灰岩地帯で植生調査を行い、いずれも石灰岩生植物であるチチブミネバリ (*Betula chichibuensis*), イブキボウフウ (*Libanotis coreana*), エゾカワラマツバ (*Galium verum ssp. asiaticum var. trachycarpum*), ナンブクロカンバ (*Rhamnus costata f. nambuana*), ヒロハヘビノボラズ (*Berberis amurensis*), バイカウツギ (*Philadelphus satsumi*),

ナングトウヒレン (*Biblioteca Universia*), ホタルサイコ (*Bupleurum longiradiatum* var. *elatus*), クモノスシダ (*Asplenium ruprechtii* Kurata), ウスユキソウ (*Leontopodium japonicum*), ツルデンド (*Polystichum craspedosorum*)の生育について報告している。

## 1.2 本研究で扱う土壌名の定義

国際的に統一された土壌系統分類体系および土壌分類命名規約は現段階で未確立であるが (永塚, 1995), 大羽ら (1988)は Mückenhausen (1973)の分類体系に準拠しつつ, 土壌系統分類の基本的カテゴリーである成因的土壌型を中心に, わが国で一般的に使用されている土壌の名称を用いて土壌を系統的に記述している。分類の単位には門, 綱, 型, 亜型, 種, 亜種が用いられており, そのうち「型」までが主に説明されている。本研究ではこの基準に従い, 大羽ら (1988)が土壌型に付けた名前を土壌名として用いることにした。

次に本邦で代表的な土壌と本研究で扱う土壌の定義について述べる。本邦の国土の 51% を占める褐色森林土は陸生土壌門の褐色土壌綱に分類されている。石灰成土壌も陸生土壌門に分類され, 多くは石灰成土壌綱に分類されるが, 性質が大きく異なるものは未発達土壌綱や鉄ケイ酸アルミナ土壌綱等に分類される。石灰成土壌綱に定義されるテラロッサは石灰岩から生成した A-B-C の主層位をもつ赤レンガ色の土壌で塩基飽和度は通常 35%以上と比較的高く, 微酸性~中性を示す。一方, 石灰成土壌であっても B 層を持たず A 層の下に C 層が接するレンジナは未発達土壌綱に定義される。また, 塩基性飽和度が低く, 強酸性を示す土壌は石灰成土壌綱ではなく鉄ケイ酸アルミナ綱に定義される。鉄ケイ酸アルミナ綱には黄褐色森林土や赤黄色土が含まれる。

なお, 石灰岩上に発達する土壌であっても長時間の溶解作用などによって炭酸カルシウムが殆ど含まれない場合は「石灰質」とはいえないが, 本研究では炭酸カルシウムの量に関係なく, 石灰岩地帯に発達する土壌を一律して「石灰成土壌」と表記することにする。

## 1.3 石灰成土壌の土壌学的課題

石灰成土壌には, 粘土含有量や重金属含有量, さらには後述する土壌の起源について不明な部分が多く, それらの解明に向けて100年以上前から世界中で様々な手法を用いて研究が行われている。その中でも土壌起源の推定は海外では多く見られる。特に地中海沿岸部

や西インド諸島周辺ではテラロッサの起源推定に関する多くの研究が行われてきた。それらは原岩である石灰岩に含まれる不溶解残渣が土壌の主要物質になるとする「残渣由来説」(Barshad et al., 1956 ; Moresi and Mongelli, 1988 ; Feng et al., 2009)と、外部から流入した物質が主要物質になるとする「外部物質由来説」(Schaetzl and Anderson, 2009 ; Yaalon, 1997 ; MacLeod, 1980 ; Durn, 1999 ; Genova, 2001)の二元論的な内容であるものが多い。一方で、テラロッサには不溶性残渣と外部由来物質の両方の影響が表れていることを強調する研究例 (Pye, 1992 ; Delgado et al., 2003)も少なくない。土壌の形成過程を考慮すると石灰岩地帯に発達する土壌は不溶性残渣と外部由来物質の両方を含んでいる可能性は極めて高いが、どちらの影響がより強く表れるかは研究地の条件によって大きく異なると考えられる。重要なことはその特徴が明確に土壌に反映されている要素を把握することであろう。これにより石灰岩地帯に発達する土壌の生成過程を知ることができるだけでなく、非石灰岩地帯に発達する他の土壌の生成過程を推測したり、環境の変化が土壌に及ぼす影響を推測する上でも有用となるはずである。

ただ、実際に土壌の起源を明確に把握することは決して容易ではない。Durn (1999)は鉱物、特に粘土鉱物集合体や化学組成がイストリアのテラロッサの多起源的性質の指標としてどの程度利用できるかを示すことを目的として研究を通じ、テラロッサ形成に影響を及ぼしているかを見積もるのは容易ではないとして、より多くのデータと議論を重ねる必要があると述べている。このような意見はFeng et al. (2009)など他の研究者からも述べられている。

#### 1.4 本邦における石灰岩帯土壌研究の現状

本邦においても石灰岩地帯に形成される石灰成土壌を扱った研究や土壌の層序学的研究の例はいくつか見られるが、その多くは土壌分類学的視点のものである。例えば秋吉台は日本で最も代表的な石灰岩地帯として知られているが、菅野 (1960)は、ここに発達する土壌はテラロッサでもレンジナでもなく赤黄色土中の赤色土であるとしている。また鴨下 (1943)は本研究地に該当する岐阜県美濃赤坂の石灰岩地帯に発達する土壌をテラロッサとしている。石灰成土壌の成り立ちと外部物質流入と関連付けて考察している研究もわが国ではあまり見られず、横尾 (2007)がSr同位体比を用いて石灰性土壌に流入する異地性由来物質の存在を示した例や藤江ら (2007)が沖縄県の石垣島と本研究地で土壌及び石灰岩の酸不溶性残渣を分析した例にとどまる。そして同じ石灰岩地帯において条件の異なる複数の

地点を対象して比較を行う詳細な層序学的研究は見られない。

## 1.5 本研究の目的と論文の構成

そこで本研究では本邦中部岐阜県大垣市に位置する石灰岩体である赤坂金生山を対象として、植生の異なる複数地点において、母岩、土壌、リター (落葉、落枝) を採取し、その化学組成を分析し、この地点における土壌の成り立ちと植生-土壌系の物質循環について新たな知見を得たいと考えた。

ただし同じ基盤上に発達する土壌であっても採取地点の環境の違いによって化学組成や特性が大きく異なることは十分考えられる。そのような場合、土壌のみを分析対象とする限り、地点間で違いが生じた理由については推測に頼らざるを得ないことが多い。一方、植物や原岩も分析対象とするならば、試料間で違いが生じた理由をより詳細に絞り込むことができる。また、原岩が石灰岩であればその上に発達する土壌の pH が一般の土壌に比べ高くなることは予想しやすいが、土壌のデータのみでは pH の値に大きく関わる Ca が、石灰岩の大部分を占める方解石から直接供給されたのか、あるいは一度植物に吸収された Ca が土壌に還元されているのかを判断することは難しい。このような点をできるだけ明確に示すことも土壌の性質を正しく把握するうえで重要である。さらに、土壌に関わる人為的影響を評価することも重要であることはいうまでもない。例えば、人為的汚染の指標となる重金属が土壌中に多く含まれる場合、それが自然由来であるのか人為由来であるのかを明確にする必要があるだろう。Galuszka (2005) は岩石-土壌-植物の包括的研究を行っており、これらの相互関係を考慮しながら土壌の特徴を報告している。その研究が行われた土壌には、過去に作成された地球化学図よりも Pb が多く含まれる結果となった。Pb は人為的汚染を示す指標元素の一つなので、このような場合には土壌に人為的汚染の影響がある可能性も考えられる。しかし前述の Galuszka (2005) は地質学的データからこの可能性を否定し、Pb はその地域に存在する方鉛鉱脈由来であるとして考察を深めている。以上のように包括的研究は複雑な土壌の性質を理解する上で有効な方法であることが分かる。

赤坂金生山を選んだ理由は、同様の海山性石灰岩体である近隣の伊吹山や藤原岳には、イチョウシダ、クモノスシダ、ヒメフウロ、イワツクバネウツギ等に代表される石灰岩植生が認められる一方で、ここには代表的な石灰岩植生が見られない、すなわちこの地域の土壌は石灰岩植生が優占的となるような環境とは異なった栄養条件であると推察されるか

らである。例えば土壌が非石灰性で、ケイ酸塩物質を主体とする外部からの流入物質がその主要構成成分であったか、あるいは石灰岩中の炭酸カルシウム以外の難溶性残渣がケイ酸塩を主体とする物質であり、かつ土壌の主要構成成分となった可能性がある。または植生-土壌間の栄養循環における回転率が“熱帯雨林の様に”極めて速いことがその原因であるかもしれない。いずれにせよこれらの可能性を詳細に検証する為には、多くの土壌研究のように土壌そのものだけを対象とするのではなく、先述したように母岩 - 土壌 - リターという土壌-森林層序に対応する系統的なデータを収集し、包括的に解析することが必要であろう。

このような観点から、本研究ではまず植物体やリターを岩石、土壌と同じ手法で分析する為の手法を開発した。本論文では始めにその分析方法について述べた後、日本全国の非石灰性土壌と石灰性土壌の化学的特徴を、日本の上部平均地殻組成との比較もふまえて概観した。その後、石灰岩地帯である岐阜県美濃赤坂の金生山と、この石灰岩地帯に隣接する砂岩地帯の土壌について分析結果を報告した。この砂岩地帯は石灰岩地帯との比較を行うための対象地として選定したものである。そして最後に、金生山に発達する土壌の性質と起源について詳しく議論し、その地球化学的特徴と土壌の生成についての結論を述べる。

## 2 植物体化学組成分析

### 2.1 序論

本章では波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて酸分解をせず植物の化学組成を分析する手法について述べる。蛍光 X 線分析は ICP 発光分光分析に比べて感度は劣るものの、多元素同時分析や迅速な分析が可能である点では共通しており、前処理が比較的容易であるという利点もある (大高ほか, 2009)。試料を液化する必要もないので、酸分解の際に懸念される不溶性物質の問題も生じない。蛍光 X 線分析法は岩石、土壌の分析法として定着しているものの、植物体の分析法としては一般的ではない。しかし湿式分析法の問題点を理由に、本手法の植物体分析への応用例は 1950 年代の後半には既に見出され、わが国においても 1960 年代に入ると分析例が報告されるようになった (山崎, 1982)。近年では波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた Margui et al. (2005) や波長分散型及びエネルギー分散型の両方の蛍光

X線分析装置を用いた Queralt et al. (2005)によって、本法は植物体分析にも有効であることが報告されている。

ただこれまで蛍光 X 線分析による植物体試料の分析に用いられてきたのは、関便な粉末プレス法であった。しかしこの方法は粒径効果や鉱物効果の影響を受けることがあるので、本研究ではガラスビード法を導入することを検討した。ガラスビード法は粒径効果、鉱物効果を取り除くことができるため、試料中元素の X 線強度に関しては正確な分析が可能である (本間, 2005)。また、ガラスビード作成の前に有機炭素を燃焼揮散させるが、この過程により、揮散せずに残った無機元素濃度が大幅に増加する。試料と融剤の混合比によってはこれらの元素の蛍光 X 線強度が上がるため、分析の正確度も向上すると考えられる。

分析には検量線法を用いるため複数の標準試料を準備する必要がある。灰化植物の主要成分は岩石のものと類似している (Walter et al., 2001)、その検量線は、植物標準試料の代わりに既存の岩石標準試料を用いて作成できるはずである。本法による植物体試料の分析が可能となれば、土壌の研究を行なう場合に、一台の機器で土壌、岩石、そして落葉落枝 (リター) の一連の化学組成分析が行えることになる。土壌には有機物を 30%以上含むものもあるが、その有機物は主にリターからもたらされる (Bot et al., 2007)。そのため、リター中の無機成分濃度が土壌の化学組成に与える影響も大きい。これまでこれらの分析を行っている研究は見られるものの、いずれもリターを含む植物体試料については ICP 発光分光分析装置や原子吸光分析装置を用いており (Galuszka, 2005; Lee et al., 1998)、本法の確立によって土壌研究のさらなる進展が期待できる。

## 2.2 実験方法

実験の流れは以下の通りである。まず地質調査所発行の岩石標準試料に市販の試薬を添加して調製した標準試料を用いて検量線を作成する。次に灰化に適切な燃焼温度、時間を決定する。その後、灰化過程を経てガラスビードに成型した植物標準試料を分析し、認証値と定量値を比較する。対象の元素は、 $C_{total}$ , H, N, S, O を除く植物体中の主成分元素 (Mg, Ca, K, P, Al, Na)、微量元素 (Mn, Fe, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn) である。

### 2.2.1 検量線作成用標準試料の調製

乾式灰化した植物の化学組成のデータは多くの先行研究で挙げられているので (Walter et

al., 2004; 寺島ら, 2004), これらの濃度範囲を調べ, 岩石標準試料に市販の試薬を混合して範囲を調整した。用いた岩石標準試料は地質調査所発行の JA-2, JA-3, JB-1, JB-1a, JG-1a, JG-2, JG-3, JSI-2, JSd2, JSd3, JCh-1 であり, これらに  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mn}$  の各粉末試料を混合し濃度を調整した。岩石標準試料及び市販試薬はいずれも  $105^\circ\text{C}$  で 24 時間以上乾燥させた後, デシケーター内で放熱してから秤量を行なった。各元素の濃度範囲を表 1 に示す。この合成粉末試料 0.5g と  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の粉末試料 3.5g をよく混合し, ビードサンプラー (東京科学株式会社製 ビード&ヒューズサンプラ TK4100 型) で攪拌操作も含めた高温溶融を 2 回行なってガラスビードを作成した。予備加熱は  $750^\circ\text{C}$  で 2 分行き, その後  $1200^\circ\text{C}$  の高温溶融を行った。1 回目の溶融は試料の溶融状態を見ながら 4 ~ 6 分, 2 回目は 4 分で繰り返して行なった。なお, 白金坩堝からビードを取り出すことが容易であったため, ビードを作成する際に剥離剤は用いなかった。

### 2.2.2 乾式灰化条件による植物試料化学組成の変化

ガラスビードの作成に際し試料溶融容器として白金坩堝を用いるため, その前にできるだけ試料中の有機物を取り除く必要がある。植物体は大部分が有機物で構成されており, 炭素は 80% 以上含まれていることが多い。有機物は  $325^\circ\text{C}$  で揮散が起これるといわれているため (Rowell, 1994),  $400^\circ\text{C}$  以上の強熱処理が望ましい。乾式灰化は先章で述べた長所を持つ反面, 灰化に伴う元素の揮散損失などの問題もある (野中ほか, 1981)。そこで様々な温度, 時間条件で植物試料を乾式灰化させ, 強熱減量の変化や無機成分化学組成の変化を調べた。乾式灰化に用いる試料と磁性皿を  $105^\circ\text{C}$  で 24 時間以上乾燥させてから, 秤量した 12g の試料を磁性皿に入れて均質に広げた。その後, 電気マッフル炉 (ADVANTEC 製 KM-100) を用いて燃焼させた。その結果得られた灰化試料を, 2.2.1 で述べた標準試料と同じ手順に従ってガラスビードを作成することとした。ガラスビード作成に際し, 硫化物の多い試料は白金坩堝を傷めることが知られているが, 硫黄はある程度高温により揮散する。そのため予備実験として  $800^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  の各条件で 4 時間以上乾式灰化したヒノキ (*Chamaecyparis obtuse*) の葉及び落葉落枝の粉碎試料について, 燃焼温度が高かったものから順に坩堝を用いた高温溶融を行った。その結果, いずれの条件においても坩堝に明確な損傷が見られなかったため, 本実験でも燃焼温度は  $400^\circ\text{C}$  以上, 燃焼時間は 4 時間以上という条件で処理を行うこととした。昇温速度は  $200^\circ\text{C}/(\text{時間})$  であり, 定温燃焼後に  $100^\circ\text{C}$  で 1 時間の放冷を行った。

試料種類による違いも考慮に入れるため、この実験にはヒノキ (*Chamaecyparis obtuse*)の葉、ヨシ (*Phragmites australis*)の茎と葉、広葉樹林内の落葉落枝 (Litter)を用いた。これらの試料をそれぞれ試料 A, B, C とする。試料は脱イオン水ですばやく洗浄した後、80°Cで24時間以上乾燥させ、その後にミキサー及び臼式粉碎機で粉碎した。粒径が2mm以下の試料(粗粒試料)と250 $\mu$ m以下(細粒試料)の試料に同じ処理及び分析を行い、粒径の違いによって強熱減量と化学組成にどの程度の差異が表れるかを比較した。ヨシ試料は均質試料を二つに分けて粗粒試料と細粒試料を用意したが、ヒノキと落葉落枝試料については処理途中で試料が不足したため、同種類の別の試料を用いた。したがって、同一試料における粒径の影響を正しく評価できるのはヨシ試料のみであり、他の2種の結果は参考値にとどまることを述べておく。化学組成の分析には蛍光 X 線分析装置 (Panalytical 製 Axios-N システム)を用いた。分析条件を表2に示す。

### 2.2.3 ガラスビード作成による元素損失

約12分から15分という短時間であるとはいえ、ガラスビードを作成するための溶融温度は1200°Cと高温であり、この過程で元素が揮散損失する可能性も十分に考えられる。もし数回の溶融過程で元素が揮散すると正しい分析が行えなくなる。高温溶融過程での元素損失を調べるため、一度作成したガラスビードを同じ条件で5回繰り返して測定し、元素濃度の差異を調べた。

### 2.2.4 植物標準試料の乾式灰化実験

2.2.1及び2.2.2によって求めた条件に従って植物標準試料を灰化させ、ガラスビード化した試料を分析した。正確度確認用の植物標準試料にはNIST (National Institute of standards and Technology USA)発行のNIST1547 (Peach Leaves)とNIST1573a (Tomato Leaves)の2種を用いた。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 試料作成過程における化学組成の変化

灰化過程において500°Cまで温度を上げると磁性皿が変色し、700°Cで試料の一部が蒸発皿に付着した。野中ら(1981)は植物試料を200°C~800°Cまでの様々な温度で24時間灰化を

行い元素の損失について調べ、450 °Cで K, Cu の損失が、600°Cで Na, Mg, Fe の損失が生じていることを示した。そこで本章では 400°Cでの灰化を採用した。次に燃焼温度を 400°Cに設定して、燃焼時間を 4 時間、8 時間、12 時間の三段階に変えて処理をした各々の試料の強熱減量率と化学組成を調べた。強熱減量率の結果を表 3 に、化学組成の結果を表 4 に示す。

分析値の違いは RSD (Relative Standard Deviation)によって評価した。その結果、灰化時間の違いによる強熱減量率の値に大きな差は見られなかったため、4 時間で十分に有機物の揮散が行なわれたと判断した。また、燃焼後に少量の有機物が残っていたとしても白金坩堝を激しく傷めるほどではないことも分かった。

化学組成については、検出限界を下回った A の粗粒・細粒両試料中の Na 及び C の粗粒試料中の Na を除き、灰化時間の違いによる主成分元素濃度の大きな差は見られなかった(表 4a)。これら主成分元素のほとんどと Fe, Mn, Sr, Zn は RSD が 5%を下回った。B 及び C の細粒試料については主成分の多くが 1%を下回り、微量元素についても B で 4 元素、C で 3 元素が 1%を下回る良好な結果となった。ヒノキの葉を分析した A については粗粒試料と細粒試料で特に差が見られなかったが、ヒノキの葉の試料が同一でなかったことがその原因と考えられる。A と C の細粒試料についてはそれぞれ同一試料を 3 つ用意して 4 時間の燃焼灰化を行い、値のばらつきも測定した(表 4b)。この結果、燃焼時間によって化学組成に明確に差が表れたが、粒径を細かくすることでこの差が小さくなることも確認できた。

次に、ガラスビード作成仮定における化学組成の変化についてであるが、2 回の高温溶融を行って成型した状態を 1 回目として、その後 750°Cで 2 分間の予備加熱、1200°Cで 4 分間の高温溶融という条件で 4 回の溶融と分析を行った。試料には試料 B とは別のヨシ粉砕物を用いた。結果を表 5 に示す。主成分元素及び Sr, Zn については RSD が 1%を下回り、大きな差は見られなかったが、Ba については 23%という高い値となった。理由は分からないが、2 回目の溶融で値が下がっているのに対し、4 回目と 5 回目では元の濃度に近くなったため、揮散が原因ではないだろう。溶融過程で充分均質化されていないことが原因であるかもしれない。もしそうであるならば攪拌溶融時間を長くすることで精度が向上すると思われる。他の多くの元素は繰り返し溶融作業に対して安定であった。

図 1 に灰化時間の違いによる RSD 値と繰り返しの加熱溶融による RSD 値を合わせたグラフを示す。このグラフから分かるように、一度ガラスビードが成型された後は高温溶融による元素の揮散は顕著ではなく、1000°C以上の高温であっても時間が 20 分ほどであれば影

響はほとんどないと見てよい。

### 2.3.2 植物標準試料の分析

強熱減量に基づいて強熱前の化学組成に換算した後、下記の式を用いて定量値と認証値のずれ (D:Deviation)を算出し、分析値の正確度を確認した。結果を表 6 に示す。この表には分析値(灰化後)とこれらを強熱前の状態に換算した値(灰化前)、及び認証値と D 値を載せている。

$$D(\%) = \frac{(\text{定量値}-\text{認証値})}{(\text{認証値})} \times 100$$

Na 以外の主成分, Fe, Ba, Sr は植物標準試料 NIST1547 (Peach Leaves)と NIST1573a (Tomato Leaves)の 2 種について D 値が±10%以内であった。但し, Ba 及び Sr は分析試料における濃度が検量線の濃度範囲を超えている。Mg, Ca, K について述べると, NIST1547 で Mg の D 値が+5.95%となったが, それ以外では±5%以内であり, 本研究で示した検量線の正確度が確認できた。炭素, 水素, 酸素を除くと Mg, Ca, K は植物の中でも比較的多量に含まれており, 植物の成長にも深く関わるため着目される元素である (井田, 1997; 後藤, 2006)。本研究でこれらの元素について良好な結果が得られたことは意義が大きい。3 元素とも本研究で対象としている元素の中では濃度が高いことが正確さの要因として挙げられるが, Mn については NIST1573a の方が NIST1547 よりも濃度が高いにも関わらず D 値も高かった。

主成分元素である Na の D 値は NIST1547 で 930%と非常に高い値となった。認証値が 24mg/kg であるため, この標準試料の灰化後濃度は 263mg/kg になるが, 定量値はその 10 倍以上となった。また, NIST1573a の灰化後の Na 濃度は 615mg/kg であるが, 正味の強度が検出されなかった。既に述べたように, 軽元素は同濃度の重元素よりも蛍光 X 線強度が弱いいため, 低濃度における正確な定量ができなかったと考えられる。本方法による Na の定量については検討を要する。

植物の必須元素である P は, NIST1547 では D 値が+1.34%と非常に良い結果が得られたが NIST1573a では+9.02%となった。NIST1547 で+9.7%となった Fe 及び NIST1573a で+14%となった Mn と同様, 定量方法について検討の余地が残る。

Ba は両標準試料について D 値が±10%以内と良好な結果であった。しかし灰化実験 (表

4)と溶融実験 (表 5)の結果も考えると精度が高いとはいえない。したがって Ba の精度の向上を試みる場合、溶融過程における Ba 定量値の変化が小さくなる方法をまず始めに見つけなければならない。

Cr, Cu, Ni, Pb はいずれの元素も認証値と定量値のずれが大きかった。しかし Cr, Ni については灰化時間 (表 4), 溶融時間 (表 5)の実験結果から、濃度が高ければ Na と同様に正確度も向上すると思われる。本研究で用いた標準試料の濃度は Cr が NIST1547 で 1mg/kg, NIST1573a で 1.99mg/kg であり、灰化後の濃度に換算しても 10mg/kg 及び 9.00mg/kg と低濃度である。Ni も NIST1547 で 0.69mg/kg, NIST1573a で 1.59mg/kg であり、灰化後の濃度に換算しても 7.2mg/kg 及び 5.53mg/kg と低濃度である。このことが D 値を大きくする原因といえる。先述したように Mn は濃度が高い標準試料で D 値が大きいう結果となり、Si について村山ほか (2003)は、濃度が高すぎるとプロットのばらつきが大きくなることがあると述べている。しかし、本研究においては平均濃度よりかなり高濃度の領域においてもプロットのばらつきは小さく (図 1), しかも主成分元素は微量成分よりも D 値が小さい (表 6)という結果が得られている。したがって分析時間を長くするなどの工夫だけでなく、濃度が高い標準試料を用いて正確度の確認を行うことも必要である。

## 2.4 結論

原子吸光分析装置を用いた Carvajal et al. (2010)の研究や、ICP-MS を用いた Rashed (2010)は、D 値が $\pm 10\%$ を超えているにもかかわらず実際に植物の未知試料の分析を行いこれらの元素濃度について考察を行っている。これらと比較しても本章のデータは遜色なく、むしろ良好なデータが多い。よって本章で提案した分析法は植物試料分析に適用できるといっていいだろう。

## 3 本邦の非石灰性および石灰性土壌の化学的特徴

### 3.1 目的と方法

本章では土壌の特性や化学組成について日本全国の石灰成土壌と非石灰成土壌を比較し、両者の一般的な違いを把握することを目的とした。土壌は複雑な起源を有する不均質な対

象物であるため、本研究地である金生山及び砂岩地帯で得られた多数の試料を解析する際に、その基準となるべきデータが必要であろうと考えたためである。Yamasaki et al. (2000) は石灰岩地帯5カ所 (n=19)を含む日本各地の78カ所の土壌断面から採取された514試料の土壌特性の分析と全量分析を行っており、これまでの土壌の研究の中で最も幅広く日本全土の土壌を網羅したものといえる。そこでこのデータを基に上記の比較評価を行うことにした。試料採取地と分析方法についてはYamasaki et al. (2000)を参照されたい。

原岩の影響や土壌生成過程における元素の溶脱などの観点から評価を行うため、土壌の化学組成を日本の上部平均地殻組成 (以下、地殻平均値)で割った値を規格値(以下、地殻規格値)として考察の対象に用いることにした。この値が1より小さければ土壌中の元素濃度が地殻平均値よりも低いことを示し、大きければ地殻平均値より高いことを示す。本来土壌は原岩の風化生成物から生成されるだけでなくリターや風成塵も含むため、ある元素が実際に溶脱していなくとも他の元素が供給されることによって希釈効果を受けていることも考えられる。そのため、地殻由来物質からの元素の溶脱や濃集について厳密に評価することはできないものの、大まかに推測することは可能だろう。なお、地殻平均値の分析対象である岩石や堆積物の化学組成は、分析対象とした全元素の合計が100%になるように換算したvolatile & other free basisで表されているため、本章で扱う土壌化学組成もvolatile & other free basisを規格の対象とした。

石灰岩地帯のpH (H<sub>2</sub>O) については沖縄県の3箇所 (n=19)しか分析対象とされていなかったため、本章では補足として松苗 (1957) - 新潟 (n=5), 熊田ら (1965) - 愛知県・三重県 (n=8), 早川 (2007) - 山口・愛媛・埼玉 (n=8), 藤江ら (2007) - 沖縄 (n=4)の結果 (9ヶ所, n=25) を加えて評価を行った。

統計ソフトウェアにはELSTAT Version 2012.6.04を用い、標本の比較ではMann-Whitney U testによる有意差検定を行った。

## 3.2 結果と考察

土壌pHの結果を図2に、地殻規格値の結果を図3に示す。

### 3.2.1 土壌pH

石灰成土壌 pH の平均値は 6.4 であり、非石灰成土壌の平均値 (5.5)より有意に高かった

(図2)。一方、試料の一つである新潟県の青梅石灰岩地帯に発達する土壌 pH が 4.6 を示したように、石灰成土壌でも酸性土壌となる場合もある。炭酸カルシウムが長時間の溶解作用によって土壌系から失われたか、異地質由来の土壌が流入してきた結果、土壌中の塩基性カチオン濃度が低くなった可能性が考えられる。植物の多くは 6.0~6.5 の微酸性で最も生育が良いとされているので、pH の結果に限れば、石灰成土壌の方が非石灰成土壌よりも植物の生育にとって好条件といえる。

### 3.2.2 非石灰成土壌の化学組成

主成分元素では、MgO (平均値は0.63), CaO (0.33), Na<sub>2</sub>O (0.46), K<sub>2</sub>O (0.61)については多くの試料 (全体の約75%)が1を下回っているが (図3a), これらの元素はいずれも風化過程で移動しやすい元素として知られており (Nesbitt, 1980), 土壌形成過程でも溶脱することは容易に予想することができる。SiO<sub>2</sub>も多くの試料が1以下であるが、他の元素と比べて値の範囲が0.38~1.44と狭く、MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と同様にあまり濃集や溶脱の影響は大きくないといえる。一方で難移動性の成分として知られるTiO<sub>2</sub> (1.58), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.47), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.69)については多くの試料が1を上回った。

微量元素ではAs (1.88), V (1.96), Zr (1.73)については多くの試料が1を上回り, Sr (0.52)は1を下回った (図3b)。但し、微量元素全体として1に近い規格値を示す元素が多く、これらの4元素とCu (1.72)を除く10元素の平均値は、いずれも地殻平均値の約2/3~1.5倍の間に分布している。主成分元素ではこの範囲に平均値が分布した元素はSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の4元素だったことから、本章で扱った全元素の中では、微量成分元素の方が主成分元素よりも溶脱や濃集の規模が小さいことが分かる。

### 3.2.3 石灰成土壌の化学組成

主成分元素では SiO<sub>2</sub> (0.85), Na<sub>2</sub>O (0.17), MgO (0.41)について多くの試料 (全体の約 75%) が 1 を下回り, TiO<sub>2</sub> (1.68), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.68), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.91)は全 19 試料が地殻平均値よりも高かった (図 3)。この傾向は非石灰成土壌と同様である。但し MgO と Na<sub>2</sub>O は非石灰成土壌に比べ有意に低く、原岩由来の物質中における濃度が低いか、土壌生成過程でより溶脱している可能性が考えられる。CaO の平均値は 0.61 であり、非石灰成土壌の平均値 (0.33)より高い値を示したが、値の範囲は 0.01~0.17 と幅広く有意差は見られなかった。pH の場合と同様、土壌の成熟度によって土中に存在する炭酸カルシウムの量が大きく異なり、結果とし

てCaの濃度に大きな差が表れた可能性、そしてリターから供給される量の変動が大きかった可能性が考えられる。いずれにしても原岩の主成分が炭酸カルシウムであるにもかかわらずCaOの平均値が地殻平均値よりも低かった上、最大値が地殻平均値のわずか2.4倍程度だったことから、炭酸カルシウムの殆どは土壌形成されるまでの風化過程で大量に溶脱したと考えていいだろう。Bridges (1978)は石灰岩地帯の土壌に生育する植物には非石灰岩地帯よりも塩基成分が多く取り込まれていると述べている。リターに取り込まれているこれらの成分は土壌に還元されると考えられるので、土中のCa濃度はより高い値となってもいいはずである。しかし典型的な石灰岩土壌であるテラロッサは腐植層が薄いという報告もあり(大羽ら, 1988)、植物バイオマス量の少なさがこのような結果に結びついているのかもしれない。実際、非石灰成土壌のC<sub>total</sub>とN<sub>total</sub>の濃度はそれぞれ4.22%、0.26%である一方、石灰成土壌ではそれぞれ1.45%と0.14%であり、有意差は見られなかったものの本章で扱った石灰成土壌にもたらされるバイオマス量が非石灰成土壌に比べて少なかったということもあり得る。

微量成分のうち、規格値の平均が地殻平均値の約2/3~1.5倍の間に分布したのはBa (0.93), Co (1.54), Y (1.33)の3元素のみだった(図3b)。この3元素とCu, Sr, Zrは両者に有意差が見られなかったが、他の9元素はいずれも有意差が見られた。非石灰成土壌ではCr, Nb, Ni, Rb, Th, Yの平均値がほぼ1あるいは1以下であった一方、石灰成土壌ではYを除くこれらの規格値の平均がほぼ2を上回った。これに加え、As (5.45)も非石灰成土壌のほぼ3倍の値となっている。これらの結果から、石灰成土壌では微量元素が非石灰成土壌よりも濃集しやすい傾向にあることが分かる。そのほか、CaO, As, Ni, Pb, Sr, Yの四分位範囲は非石灰成土壌の2倍以上広いため、石灰性土壌では土壌成熟程度、位置、地質などの条件によって、これらの濃度の違いが非石灰性土壌よりも明確に表れやすい可能性もある。

### 3.3 まとめ

本邦の石灰成土壌のpHは非石灰成土壌より高いが、CaOの濃度と同様に土壌の成熟程度によって値は大きく変化し、pHが4.6を示すような酸性土壌も見られる。石灰成土壌のCaOの濃度は非石灰成土壌と有意差がなく、地殻規格値が1よりも低かったことから石灰岩由来の炭酸カルシウムは風化過程を経て大部分が溶解していると考えられる。また、石灰成土壌は非石灰成土壌に比べて微量元素が濃縮しやすい傾向にある。

1章と本章によって石灰成土壌の概要が把握することができた。11章から行う石灰成土壌についての議論の過程でこれらの結果を用い、考察を進める。次章以降からは実際に調査・分析を行った項目と結果について記載する。

## 4 研究対象地の地質学的・地理学的背景

### 4.1 美濃帯

本研究において調査・分析対象として選定した赤坂金生山は、地質学的に西南日本内帯の主要構造帯である美濃帯に属する。海溝における海洋プレートの沈み込みの結果、異なる環境・場所・時代にできた様々な岩相の岩石が混合して形成された複合岩体は付加体コンプレックスとよばれるが、美濃帯はジュラ紀の付加体コンプレックスと考えられ、左門岳ユニット、舟伏山ユニット、久瀬ユニット等の岩相構造単元に区分されている。本研究地の金生山を含む赤坂石灰岩地帯は舟伏山ユニットに属する。

### 4.2 赤坂石灰岩と金生山

2億5千万年ほど前、金生山の基盤となる石灰岩は赤道付近の海に点在する珊瑚礁として存在していたが、プレートテクトニクスによって現在の日本列島付近の海溝に向かって移動していた。つまり金生山の基盤とである赤坂石灰岩は異地性石灰岩層である。その後の、約1億8千万年前に海洋プレートの沈み込みによってこの石灰岩体は他の様々な岩石と混合されて大陸の東端に付加され、造山運動が活発になった7000万年前頃に隆起作用によって陸地となった(高木, 1997)。

この過程で形成された金生山は現在において標高217m、麓の周囲は約5.5kmであり、標高927mの池田山の南東麓に位置する小規模な山体である。濃尾平野とその北側に分布する山岳地帯とのほぼ境界に位置する。池田山の西から北にかけては伊吹山をはじめとする1000m級の山岳地帯であり、そのさらに西側には日本一の面積を有する琵琶湖が広がる。大垣市の2010年平均気温は16.1℃、年間降水量は2313.5mmであり、気候区分としては暖温帯に属し、自然植生としては暖温帯照葉樹林が成立する。植生図(環境省, 2004)によると現生植生は、大垣市の山地全体ではスギ・ヒノキ・サワラ植林地帯が最も多く、次いでアカ

マツ群落、アベマキ・コナラ群集が多く分布する。また低木群落も点在し、一部では竹林、牧草地帯も見られる。すなわち典型的な二次林である。

金生山は先述した付加コンプレックスの一部をなすが、山体の中央部に断層があり、東側が舟伏山ユニット、西側が久瀬ユニットに分断されている。東側にはペルム紀の赤坂石灰岩中部層が分布し、それは東西約1km、南北約2kmの広がりをもつ(赤坂団体研究グループ, 1956)。成層面は比較的明瞭で、走向はほぼ南北で、30~40°西に傾斜し、東から西へと順次上位の地層が重なっている(藤貫, 1960)。この石灰岩体は海山性の珊瑚礁起源であり、暗灰~黒色で、ペルム紀の紡錘虫類、腔腸動物、軟体動物、棘皮動物などの化石を豊富に含む(後藤ら, 1988)。小規模な玄武岩の貫入が多数見られるが、大きなものは幅10mにも及ぶ脈もある(西脇ら, 2010)。金生山の化石は江戸時代の博物学者である木内石亭がその著書「雲根志」に紹介しているが、明治になって初めて学問的に研究されるようになり、国内外の多くの地質古生物学者がこの山を訪れている。そのため、世界的にも有名となり日本の地質学・古生物学の発祥の地と言われるほどになっている(橋本, 1997)。1902年には脇水鉄五郎が金生山を構成する赤坂石灰岩を、石材や色に基づいていくつかに区分した(森下, 1978)。一方断層で接する西側の久瀬ユニットは泥質混在岩からなり、付加体が形成された大陸縁辺に堆積した陸起源性物質に由来すると考えられる。本研究では石灰岩体上の土壌を対象とするが、比較試料としてこの久瀬ユニット上に分布する土壌を用いた。後述するように本研究で選定した場所では砂岩のみしか見られなかったため、ここを「泥質混在岩地帯のうちの砂岩地帯」、さらに簡略化して「砂岩地帯」と表記することにした。

本研究地の石灰岩は江戸時代から採掘されており、現在ではセメント等の建設資材の材料として利用されている(橋本, 1997)。山体の下部では採石工事によって多くの露頭が見られる一方、上部ではこれらが厚い土壌に覆われあまり見られない。石灰岩上には赤褐色の土壌が発達し、非石灰岩植生の様々な植生が生育しているが、詳細については後述する。

## 5 試料と実験方法

### 5.1 試料と採取地の概要

2010年8月上旬の連続して晴れた3日間に集中して、本研究地である金生山と比較地である砂岩地帯に位置する円興寺周辺で土壌・岩石・リターの採取を行った。採取地には比

較的距離が離れ、日当りや各々の優占的植生が異なる場所を選定した。土壌とリター試料については、全地点の互いに0.5~1mほど離れた3箇所の計18箇所で採取を行った。傾斜の大きい斜面では土壌の崩壊が起りやすく層位が不明瞭である場合が多いため、本研究では可能な限り斜度が小さく平らな表層から土壌を採取した。岩石試料は、露頭があり採取可能な地点からのみ採取した。試料採取地の位置を図4にまとめた。

まず金生山の調査地概要を述べる。山の頂上付近に位置する岩巢公園は凹凸が顕著な石灰岩露頭が見られるほか、他の場所でも土壌から露頭が突き出ていることから、典型的なカルスト台地であることが分かる。金生山は現在でこそ針葉樹や広葉樹が生い茂り森林の様相をなしているが、明治時代頃までは樹木はあまり存在せず草本類が優占的であったらしい。また、一部の場所ではかつてアカマツが生育していたことがあったものの、虫害の影響により殆どが枯死したようである。本研究地に選定した針葉樹内の樹木は30年ほど前に植林されたものである。

A地点(N35°24'3, E136°34'35, 標高180m)は金生山の頂上付近にあるヒノキ植林地であり、後述するC, D地点よりも標高が高い場所に位置する。下層はネザサが生い茂る。土壌層厚は少なくとも1m以上はあり、露頭も見られなかった。B地点(N35°24'2, E136°34'34, 標高180m)はA地点から20mほど離れた造成地であり、すぐ西側が崖となっている。造成地であるため土壌の分析や植生調査は行っていないが、崖下には露頭が見られたのでこの露頭から採取した石灰岩をA地点の原岩と仮定して以後の議論にその分析結果を用いることとした。また、ここは植生による被覆がなく、大気からの降水を調べる上で他の地点との比較を行えるため、降水採取の対象地に加えた。C地点(N35°23'52, E136°34'40, 標高150m)は金生山中腹の平地にあるヒノキ植林地である。A, B地点の南に位置する。ヒノキの枝の剪定等、手入れが良く行われており、道路沿いに観葉植物も植えられている。A地点同様、ここも土壌層厚は少なくとも1m以上と見られる。比較的広い平地で藪もないため動物もしばしば立ち入っているようであり、鹿の糞も見られた。D地点(N35°23'38, E136°34'41, 標高120m)は明星輪寺への通路を上った東側脇である。C地点の更に南に位置し、4地点内で標高は最も低い。木本はアベマキなどの広葉樹、草本はネザサが優占的である。道路まで伸びた枝は剪定されており、江戸時代にはモミジが植林されている。この地点は斜面上にあり、局所的に土壌から石灰岩の露頭が突き出ている。南と東方向は崖で寸断されている。

次に砂岩地帯の調査地概要を述べる。E地点(N35°24'9, E136°33'43, 標高150m)は旧円

興寺があった頂付近に位置する平地で、スギとヒノキの植林地である。比較的広い平地にもかかわらず下層植生は殆ど見られない。F 地点 (N35°24'2, E136°33'47, 標高 120m)は E 地点より南方で、林道沿いの緩やかな尾根上に位置する針広混交樹林である。やや斜度があるが、高木・低木とも良く生い茂っている。しかし E 地点と同様に草本は殆ど見られない。

### 5.1.1 土壌および岩石試料

土壌採取については、まず土壌表層のリターを取り除き、深さ 30~45cm までの試料を採取した。金生山の A, C, D 地点では深さ 15cm まで、隣接する砂岩地帯では深さ 30cm までそれぞれ 5cm ごとに根切り付きスコップで採取し、約 80~170g である各々の試料をポリ袋に密閉した。上述した金生山の 3 地点では、スコップによる採取の後にできた穴の底、すなわち深さ 15cm の位置から、長さ 30cm, 直径 4.8cm の土壌コア保存用プラスチック容器を装填したライナー採土器 DIK-110B (大起理化工業株式会社製)を挿入し、深さ 15 - 45cm までのコア試料を得た。但し土壌が固い、あるいは粘土質土壌の吸着が強い等の理由で採土器を完全に挿入できなかった場所ではコア長は 30cm 未満だった。これらのコア試料を密閉し、内部で攪乱が起きないように実験室に持ち帰った。コア内の各試料の重量は約 50~140g であった。先述したように地点内の 3 箇所から採取を行ったため、金生山では各地点でそれぞれ 27 個の土壌試料と 3 本のコア試料を、砂岩地帯では各地点でそれぞれ 36 個の土壌試料を得た。

岩石試料については、金生山では先述した C, D 地点の露頭から石灰岩をそれぞれ 1~2kg 採取した。各地点の露頭をハンマーで砕き、粒径がおおよそ 3cm 以上の岩石片を全て実験室に持ち帰った。また、石灰岩地帯に貫入する玄武岩の岩片 43g を金生山化石館から提供して頂き、これも分析試料とした。砂岩地帯については E 地点で粗粒砂岩が、F 地点で粗粒及び細粒の砂岩が見られた。岩石はいずれも土壌表層から露出している部分からハンマーで砕いて採取した。風化の程度については色と硬さで大まかに判断した。褐色化が進み、板状かつ指で碎ける岩石を風化試料とした。このようにして比較的新鮮と思われるものと風化が進んでいると思われるものを採取した。

### 5.1.2 植物枝葉及びリター

土壌を採取した全ての地点でリターも採取した。採取する土壌の真上を覆うリターを対

象としたが、真上のみでは分析に必要な量に満たない可能性が高いと考えられたため周囲のものも含め、計 33~81g 程度 (乾燥状態) を採取した。土壌上の葉、枝、種子からできるだけ泥や砂を取り除いたが、組織が脆いため手で払い落とす程度にとどまった。これらをポリ袋に入れて実験室に持ち帰った。

### 5.1.3 土壌への降下物

風成塵の影響を調査するため、各試料採取地および B 地点、さらには D 地点より 200m ほど南に位置する金生山化石館の庭内 (M 地点とする) も合わせた計 7 箇所に風成塵回収用の箱を設置した。採取地点に設置した箱は試料採取地から 2m 以内の位置に設置した。箱は縦 21cm、横 36cm、高さ 22.5cm の生物飼育用プラスチック製のものを用いた。落ち葉や枝等の混入をできるだけ少なくするため、箱には網目が 1mm×1mm メッシュのシートを被せた。これらの箱は 2010 年 6 月から 2011 年 7 月までの約 1 年間設置した。

### 5.1.4 石灰岩の野外溶解実験

土壌中の石灰岩が一年間で溶解する重量を調べるため、大きさの異なる 2 種類の石灰岩片を、A、B、C 地点に埋めた。石灰岩片は金生山で採取した一つの岩塊を縦 2cm、横 2cm、厚さ 1cm の型と、縦 2cm、横 1cm、厚さ 1cm の型に切断成形したものである。2010 年 1 月にこれらの試料を土中に埋め、翌年の 1 月に取り出した。

## 5.2 試料の処理

採取した土壌試料のうち、スコップで採取したものは袋から直接シャーレあるいはプラスチック皿に移し、できるだけ厚さが均一になるように皿上に広げ、室内で 2 週間以上風乾した。コア試料は鉛直方向へ 5cm 毎にプラスチックナイフで切断した。切断した試料もスコップで採取した試料と同様の手順で風乾した。風乾試料の団粒塊を磁性乳鉢で砕いた後、篩を用いて粒径が 2mm 以下の試料を回収し、長さ約 3mm 以上の植物根をピンセットで除いたものを後述する土壌特性分析用の試料とした。さらに、この粒径が 2mm 以下のものをボールミルとメノウ乳鉢を用いて粒径が 125 $\mu$ m 以下になるまで粉碎した試料を、無機元素分析用、有機元素分析用、X 線回折分析用に分けた。

岩石試料については、採取した岩片のうち約 100g を板状に切断した後にボールミルで粒

径が 125 $\mu\text{m}$  以下になるまで粉砕したものを分析対象とした。石灰岩試料からは不溶解残渣試料も回収した。まず、板状に切断した石灰岩をジョークラッシャーで約 5mm 以下にまで粉砕した。次にビーカーに入れたこの細粒岩片に 25%の酢酸溶液を大量に加え、ホットプレートで加熱しながら泡が出なくなるまで攪拌した。その後、上澄み液を捨て、再び酢酸溶液を加えて同様の作業を繰り返した。新しい酢酸溶液を加えても泡が出なくなった時点で炭酸カルシウムの溶解が完了したと判断し、沈降法と遠心分離によって残渣を回収した。残渣回収量は B 地点の試料で 0.12%、C 地点で 0.11%、D 地点で 0.09%と少量であった。

植物試料については、採取したリターを 80 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間乾燥させた後にミキサー及び臼式粉砕機を用い、粒径が 250 $\mu\text{m}$ 以下になるまで粉砕したものを分析対象とした。

### 5.2.1 土壌特性

試料の色彩、pH、含水率、強熱減量を測定した。色彩についてはマンセル土壌帳に従って記載した。pHについては、試料 10g に蒸留水 25ml を加え、1 時間よく振とうさせた後にガラス電極 pH メーター (HORIBA pH/ION METER F-24)を用いて測定した。含水率は風乾燥前の試料重量と風乾後のそれを比較して求め、強熱減量は粒径が 125 $\mu\text{m}$  以下になるまで粉砕した試料を 600 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間燃焼させた時の重量変化から求めた。

### 5.2.2 鉱物組成

金生山のヒノキ林内の A 地点、広葉樹林内の D 地点、比較対象地の久瀬ユニットの砂岩地帯のヒノキ林内の E 地点を選び、それぞれから浅い部分 (0 - 5cm)の試料と深い部分(25 - 30cm)の試料、さらに石灰岩の不溶解残渣を分析した。土壌試料については過酸化水素水を加えて有機物を分解し、その後に乾燥させたものを粒径が 63 $\mu\text{m}$  以下になるまでメノウ乳鉢で再び粉砕した。残渣試料は有機物の分解によって分析に必要な量が確保できなくなる可能性があったため、過酸化水素分解を行わずに粒径が 63 $\mu\text{m}$  以下になるまで粉砕した。これらの粉砕試料をガラス試料板に充填した。但し B 地点で採取された石灰岩の残渣試料 res-B は量が極めて少なかったため、無反射試料板を用いた。分析には X 線回折装置 (RIGAKU 製 MultiFlex)を用い、光学系は Cu-K $\alpha$ , 出力は 20mA - 20kv, 分析速度は 2 $^{\circ}$ /(20\*min)とした。

### 5.2.3 主成分元素及び微量元素

鉍物組成分析と同様に、粒径が 125 $\mu\text{m}$  以下になるまで粉碎した試料を用いた。無機元素分析を行う上でこの粉末試料をガラスビードに成形する必要があるが、成形前に可能な限り有機物を除去させておいた方が望ましいため、電気マッフル炉 (ADVANTEC 製 KM-100) を用いて 600 $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間の強熱処理を行った。但し、岩石試料は土壤試料に比べ有機物含有量が少ないと考えられるため、この強熱処理を行っていない。これらの粉碎試料 1.5g に  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の粉末試料 3.0g をよく混合し、ビードサンプラー (東京化学株式会社製 ビード&ヒューズサンブラ TK4100 型) で攪拌操作も含めた高温溶融を 2 回行ってガラスビードを作成した。予備加熱は 750 $^{\circ}\text{C}$  で 2 回行い、その後 1200 $^{\circ}\text{C}$  の高温溶融を行った。1 回目の溶融は試料の溶融状態を見ながら 4~6 分、2 回目は 4 分でくり返し行った。試料の化学組成分析には波長分散型蛍光 X 線分析装置 (Panalytical 製 Axios-N システム) を用いて、土壤・岩石中の主成分元素 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 微量元素 (As, Ba, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Y, Zn, Zr) の濃度を分析した。石灰岩の不溶解残渣試料は土壤試料や岩石試料に比べ硫黄を多量に含んでいる可能性が考えられたため、粒径が 125 $\mu\text{m}$  以下になるまでメノウ乳鉢で粉碎した後、大谷 (2005) の方法にしたがって 900 $^{\circ}\text{C}$  で 13 時間の強熱処理を行った。いずれの残渣灰化試料も回収できたのが 1g 未満であった。そのため、ビードを作成するには  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を多く加える必要があり、混合比について (試料) : ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) = 1:3 とした。

植物試料については 2 章で開発した方法に従って分析を行った。分析対象の元素は、分析正確度を確かめた植物中の 6 主成分 (Mg, Ca, K, P, Al, Na) と 8 微量成分 (Mn, Fe, Ba, Cr, Cu, Ni, Sr, Zn) のほかに Si, Ti, Nb, V, Y, Zr も加えた。追加したこの 6 元素については正確度の調査を行っていないので定量値を推測値として扱うことにした。

土壤、岩石、植物試料のいずれの蛍光 X 線分析も検量線法を用いており、検量線作成のための標準試料には地質調査所発行の岩石標準試料とそれに試薬を添加したものを用いた。

また、105 $^{\circ}\text{C}$  で乾燥させた土壤粉碎試料約 8mg, 植物粉碎試料 2mg をそれぞれスズ箔で包み、有機元素分析計 (アムコ製 Flash2000 Eager Xperience Ver.1.02) を用いて  $C_{\text{total}}$ ,  $H_{\text{total}}$ ,  $N_{\text{total}}$ ,  $S_{\text{total}}$  の濃度分析を行った。検量線作成のための標準試料には Thermo Fisher Scientific 製 Sulfanilamide (C=41.80%, H=4.70%, N=16.21%, O=18.44%, S=18.60%) を用いた。

土壤試料の化学組成については平均値と標準偏差だけでなく、標準偏差を平均値で割った値の百分率で表される相対標準偏差 (Relative Standard Deviation, 以下 RSD) と、ピアソン

の偏差積率母関数を用いた相関係数も算出した。

#### 5.4 統計学的手法

本研究で得られた定量データの統計学的評価には統計ソフトウェアのXLSTAT Version 2012.6.04を用い、標本の比較ではMann-Whitney U testによる有意差検定を行った。

#### 5.5 植生調査

試料採取地の植生分布を把握するため試料採取地で植生調査を行った。料採取地点を中心とした10m×10mのコドラートを取り、その内部の樹木の同定、生育位置、胸高直径を調べた。植生分布図を図5, 6に示す。

金生山のA地点ではコドラート内に13本のヒノキ (*Chamaecyparis obtuse*)が見られ、胸高直径は16~31cm(平均25cm)だった。下層植生ではネザサ (*Pleioblastus chino var. viridis*)が極めて優占的であり、調査を行った夏季にはほぼ完全に土壌を被覆していた。他はフユイチゴ (*Rubus buergeri*), テイカカズラ (*Trachelospermum asiaticum*), チヂミグサ (*Oplismenus undulatifolius*), ヤブラン (*Liriope muscari*)が見られたがいずれも少数だった。C地点ではコドラート内に12本のヒノキが見られ、胸高直径は22~33cm(平均26cm)だった。下層植生はネザサ, ドクダミ (*Houttuynia cordata*), フユイチゴが優占的だった。ネザサはA地点ほどは繁茂しておらず被覆されていない部分も多く見られた。この他に少数ではあったがチヂミグサ, ノコンギク (*Aster microcephalus var. ovatus*), テイカカズラ, ヤブランが見られた。D地点ではアベマキ (*Quercus variabilis*), イロハモミジ (*Acer palmatum*), ネムノキ (*Albizia julibrissin*), そして好石灰植生のビワ (*Eriobotrya japonica*)といずれも広葉樹が見られた。コドラート内の木本は11本とそれほど多いわけではないが、枝が横方向にも良く成長しており被覆部分も広がった。下層植生はネザサが優占的で、他はシャガ (*Iris japonica*), ヒメウズ (*Semiaquilegia adoxoides*), ヤブランが見られた。

砂岩地帯のE地点ではコドラート内に15本のヒノキが見られ、胸高直径は10~54cm(平均23cm)だった。試料採取地の少なくとも10m四方の周囲にはヒノキしか生育していなかったが、スギ (*Cryptomeria japonica*)のリターも多く見られた。F地点には試料採取地点の中で木本が最も多く見られ、コドラート内だけでも41本の木本が確認された。なかでもヒサカキ

(*Eurya japonica Thunb*)が特に多数生育しており、コドラート内の41本の木本のうち17本がヒサカキだった。ここは針広混交林であり、ヒサカキに次いでヒノキが多く、13本が確認された。ヒノキの胸高直径は5~20cm(平均14cm)であり、A, C, E地点のような植林地に比べて細かった。このほか、サカキ (*Cleyera japonica*), ソヨゴ (*Ilex pedunculosa*), リョウブ (*Clethra barbinervis*), ネジキ (*Lyonia ovalifolia*), アカマツ (*Pinus densiflora*), エノキ (*Celtis sinensis*)が生育していた。

## 6 母岩等の化学組成及び鉱物組成

### 6.1 砂岩地帯の原岩

砂岩地帯のE, F地点では、白色~肌色および暗灰色の原岩が見られた。前者は粗粒であり、肉眼でも砂岩であることが確認できた。この粗粒砂岩はE, F両地点で得られた。後者はF地点のみで見られ、顕微鏡で薄片の観察を行ったところ、細粒砂岩であることが分かった。偏光顕微鏡観察により粗粒砂岩には石英, 斜長石, カリ長石, 黒雲母が確認された。細粒砂岩には石英, 斜長石が見られた。また、砂岩の岩片も含まれていた。

化学組成を表7に示す。主成分については、いずれの試料もSiO<sub>2</sub> (70.98~72.60%)の濃度が最も高い。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12.78~13.51%)がそれに引き続き、その濃度から、石英以外の鉱物片や岩片が相当量含まれていることが分かる。後はほぼK<sub>2</sub>O (3.14~4.14%)が続き、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.43~2.92%)かNa<sub>2</sub>O (1.39~2.48%)のいずれかがそれに続くという結果になった。

微量成分ではいずれの試料もBaの濃度 (643~682mg/kg)が高く、Zr (187~273 mg/kg)とSr (111~181 mg/kg)がそれに続く。Baはいずれの試料も検量線用標準試料の濃度範囲の最大値 (466 mg/kg)を超越し、最大のものはこの濃度の1.8倍にもなった。Cu (92~188 mg/kg)も他の元素に比べやや高濃度だった。Asは全試料が検出限界 (25 mg/kg)を下回り、Coも7試料中6試料が検出限界 (9 mg/kg)を下回ったため、後述する比較評価の対象から外した。

次にこの砂岩と日本の地殻平均値と比較を行う。E地点の岩石とF地点の岩石を合わせた計7試料を地殻平均値と比較した。これら7試料と地殻平均値との統計的比較を行った結果、Na<sub>2</sub>O, Pb, Y, Zn以外の19元素に有意差が見られた。但し、砂岩試料のSiO<sub>2</sub> (71.44%)とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12.99%)は他の元素よりも地殻平均値に近い値となった。TiO<sub>2</sub> (0.38%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.57%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.07%)は地殻平均値よりやや小さく、MnO (0.03%), MgO (0.95%), CaO (0.54%)は地殻平均

値の1/2以下であった。地殻平均値より有意に高かったのは上述の $\text{SiO}_2$ と $\text{K}_2\text{O}$  (3.86%)のみだった。微量元素についてはその殆どが地殻平均値の1/3~2倍の範囲内に分布した。 $\text{Cu}$  (119 mg/kg)は他の元素と大きく異なり地殻平均値の約4~8倍と特に高い濃度を示した。 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 以外は地殻平均値と明確に異なるが、全体的なパターンは地質調査所発行の花崗岩標準試料および流紋岩標準試料の分布と類似している。この砂岩試料は特殊なものではなく地殻を構成する主な岩石の一つとみなして差し支えないだろう。

## 6.2 金生山の石灰岩

石灰岩 3 試料の  $\text{CaO}$  濃度は 52.2, 53.5, 54.2% であり (表 7), その全てが  $\text{CaCO}_3$  由来であると仮定するとその濃度はそれぞれ 93.2, 95.5, 96.7% となり, 方解石以外の不純物は非常に少ないということになる。 $\text{SiO}_2$  はいずれも 0.3% 以下であり,  $\text{K}_2\text{O}$  も 0.01% 以下で, 定量限界 (0.0035%) より高かったのは 1 試料のみであった。 $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度は 0.003, 0.007, 0.011% となった。石灰岩内で  $\text{CaO}$  の次に多く含まれることの多い  $\text{MgO}$  については, 石灰岩分析用の検量線の線形性が悪かったため本節では記載を省略した。

## 6.3 金生山石灰岩の酸溶解残渣

石灰岩中の酸不溶性残渣 3 試料の化学組成は砂岩地帯の原岩と併せて表 7 に示してあるが, ここでは XRD による鉱物組成の結果も併せて記載する。鉱物組成の結果を表 8 に示す。

主成分で最も濃度が高いのは  $\text{SiO}_2$  であるが, その濃度は 38.82%, 70.94%, 42.92% と試料によって大きく異なる (表 7)。 $\text{SiO}_2$  に続いて濃度の高い成分は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaO}$  であり, 基本的にはアルミノ珪酸塩的な組成である。 $\text{CaO}$  (7.36~16.01%) と  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1.51~11.70%) の 2 元素は, 3 試料全てで地殻平均値を上回り,  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.50~1.97%),  $\text{MnO}$  (0.0040~0.0217%) は全てが地殻平均値を下回った。

有機元素については,  $\text{C}_{\text{total}}$ ,  $\text{N}_{\text{total}}$  は 3 地点で大きな差は見れなかった ( $\text{C}$ =28.52~31.14%,  $\text{N}$ =0.49~0.58%)。C/N 比は 63.78, 50.74, 55.15 で藻類/陸上植物の値に近い。 $\text{C}_{\text{total}}$  は約 30% と高い濃度となっているが, 以下に示す理由により残渣試料は有機物を相当量含んでいると考えられる。残渣の強熱処理は 900°C で 13 時間行っているので  $\text{CaCO}_3$  が含まれている場合は殆どが  $\text{CaO}$  (試料中に残存) と  $\text{CO}_2$  (揮発) に分解されているはずである。LOI の濃度は

38.39~46.79%であったが、この LOI が全て  $\text{CaCO}_3$  由来の  $\text{CO}_2$  だったとしても  $\text{CO}_2$  の式量が 44.01g/mol であることを考えると、LOI が 50%以下となるには  $\text{CaCO}_3$  由来の C (原子量は 12.01g/mol) は 14%以下でなければならない。そして後述するように鉱物組成分析の結果からも残渣中には方解石がほとんど含まれていない。また、残渣が黒色を呈していることも有機物の影響を示していると思われる。

微量成分は 14 元素中 10 元素が地殻平均値を超え、Cr (4465~23503mg/kg)、Cu (298~452mg/kg)、Ni (515~753mg/kg)、V (257~4990mg/kg)、Y (122~1671mg/kg)、Zn (2624~3269mg/kg)については、3 試料全てが地殻平均値の 2 倍以上の濃度だった。Cu、Ni は全てが地殻平均値の 10 倍以上となり、Cr は 53 倍以上、Zn は 35 倍以上となった。Cr と Cu の最大値は地殻平均値の約 280 倍と 18 倍にもなり、それぞれの濃度は 23503mg/kg と 452mg/kg に達する。3 試料全てが地殻平均値の値より小さかったのは、Co (8~11mg/kg)であった。

上述の不溶性残渣の主成分の特徴である、高い Ca と P の濃度は XRD 分析の結果 (図 8) と整合的で、全ての試料にリン灰石が含まれ、2 試料では大きなピークが認められた。また、残渣 B の Ca/P 比は 1.32 で残渣 D の Ca/P 比は 1.26 となり (表 7)、ともにリン灰石の Ca/P 比である 1.29 に極めて近いことから、これらの Ca と P はリン灰石由来の可能性が高い。その他の主要鉱物としては、石英、斜長石、雲母様鉱物が含まれ、黄鉄鉱 (あるいは赤鉄鉱、リン灰石も 3 試料全てにピークが認められた。方解石は、酢酸による溶解を確認するための指標となるが、B 地点の残渣では完全にピークが消えており、C、D 地点の残渣でもわずかに見られた程度であった。上述した  $C_{\text{total}}$  の濃度の結果も考慮すると、炭酸塩の溶解はほぼ適切に行われたといえる。

#### 6.4 金生山の玄武岩

玄武岩試料の薄片を単ニコルで観察すると、不規則な形をしたかんらん石の斑晶、四角い不透明鉱物である磁鉄鉱の斑晶が見られた。直行ニコルで観察すると密集した斜長石斑晶や点在する輝石斑晶も見られた。

$\text{SiO}_2$  含有量は 50.20%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は 7.58%であり、CaO、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  はそれぞれ 7.66%、1.82%、1.20%であった。組成的にはソレイト系列に属する。難移動元素の相対比  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (23.35)、 $\text{Zr}/\text{TiO}_2$  (127)、 $\text{Zr}/\text{Th}$  (8)は、一般的な玄武岩の値の範囲内であり、重金属元素濃度についても特に濃集や欠乏は見られない。

## 6.5 土壌への降下物

降下物を回収した箱の底には植物碎屑物や藻類と見られる固形物が見られた。長期間設置し続けたため降雨の際に雨水が箱からあふれ出した痕跡があり、また、設置地点によっては箱を覆ったメッシュの上にリターが溜まり、一部が箱の中の水に浸っていた。そのため有機物や溶存元素の量は地点毎に大きく異なると考えられる。この違いは植生種や分布の条件だけでなく箱の設置条件による影響も大きいと思われるため、ここでは有機物量の差を軽減できるように固形物の灰化成分に着目し、全体的な特徴を述べることにした。結果を表9に示す。

主成分元素は全地点で $\text{SiO}_2$  (36.86～56.70%)の濃度が最も高く、おおよそ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.40～27.81%)と $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4.45～12.56%)が次に高かった。 $\text{CaO}$  (5.00～26.22%)も比較的高濃度だったが場所による違いが非常に大きく、金生山では北部のA, B, C地点では5.51～7.30%だったのに対し南部のD地点及び化石館前では20.34～26.22%だった。隣接する砂岩地帯でも大きな差が見られ、E地点では17.88%だったのに対しF地点では5.00%だった。金生山で得られた $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$ というおおよその順は日本の地殻平均値と同じである。

微量成分元素はZn (795～1921mg/kg)の濃度が最も高く、次にBa (265～1042mg/kg)が高く、Cr (238～443mg/kg)あるいはCu (235～717mg/kg)がその後に続くという順序となった。

$\text{P}_2\text{O}_5$  (1.63～4.79%), Cu, Pb (74～511mg/kg), Znは地殻平均値よりかなり高く、いずれも約10倍以上の濃度を示した。 $\text{MnO}$  (0.10～0.64%), Cr (238～443mg/kg), Ni(83～222mg/kg)も濃度が高く、地殻平均値の約2倍以上の値を示した。

## 7 土壌特性

金生山と砂岩地帯の土壌特性の結果をまとめて表10に示す。

### 7.1 砂岩地帯

土壌色については両地点で共通する土壌色がほとんどなく、針葉樹林内の E 地点と針広混交林の F 地点で明確に異なった。E 地点の深さ 0 - 15cm の試料は黄褐色を呈し、深さ 15 - 30cm では鈍い黄橙色であった。F 地点では深さ 0 - 15cm ではにぶい褐色～黄褐色を呈し、

深さ 15 - 30cm では主に橙色であった。

含水率は約 13~27%の値を示し、E 地点では浅い部分ほど値が大きく、F 地点では逆の傾向を示した。強熱減量は約 6~20%を示し、両地点とも浅い部分ほど高かった。同じ土壌深さについて両地点の値を比べると、いずれの深さにおいても F 地点の方が高かった。土壌 pH は 4.1~4.6 の弱酸性を示した。両地点とも浅い部分ほど値が低くなる傾向を示した。

## 7.2 金生山

土壌色については、にぶい黄褐色を呈するものが最も多い。針葉樹林内の A 地点、C 地点ではほとんどの部位でこの色を呈するが、深い部分 (30 - 40cm)や表層の一部では灰黄褐色~褐色や明褐色の土壌も見られた。

含水率は約 19~38%の値を示した。C 地点では約 26~38%を示し、3 地点の中でより高い値となった。全体として浅い部分ほど値が大きい傾向にある。

強熱減量は約 9~22%であり、含水率と同様に全地点で浅い部分ほど高い値を示した。なお、金生山試料の強熱減量には石灰岩由来の CO<sub>2</sub> の量も含まれている可能性が高く、他の地質帯における土壌よりも強熱減量の取り得る範囲が大きくなると考えられる。

石灰岩地帯の土壌 pH は 4.7~7.0 (平均値は 6.4%)であり、全試料のうちの約 8 割が 6 以上の値を示した。pH は 6.0~6.5 の弱酸性が植物の生育に適した値とされている。そのため少なくとも pH については、全試料が 5 未満だった砂岩地帯の土壌や平均値がともに 5.5 を示した日本全国の非石灰成土壌平均 (5.5)よりも、植物の生育にとっては良好な環境であるといえる。A、C2 地点で上位の層準ほど pH 値が高い傾向が見られた一方、広葉樹林内の D 地点では逆の傾向が見られた。土壌の上位層ほど pH の値が高くなる理由としては周囲から石灰質の塵が流入した可能性、あるいはリターが塩基性カチオンを多く含んでいた可能性が挙げられる。2 地点と逆の傾向を示した D 地点は他の地点に比べ土壌が浅く、一部で基盤と見られる石灰岩が露出していた。そのため、土壌下部には石灰岩岩片がより多く含まれことで Ca 濃度が高くなり pH の値に影響が表れたとも考えられる。このことを裏付けるように、この地点の CaO 濃度も 30cm 以下の部分では他の地点の同じ深さのそれ (0.16~0.58%)より明らかに高い (0.75~0.96%)という結果になっている。

## 8 土壤鉱物組成

砂岩地帯の土壤，金生山土壤のX線回折分析の代表的結果を図7と図8に，鉱物組成を先述した表8に示す。

### 8.1 砂岩地帯

土壤試料は浅部試料 (0-5cm)，深部試料 (25-30cm)で鉱物組成に大きな違いはない。石英，方解石，長石，雲母様鉱物のピークが見られた。これらに比べると弱いものの，黄鉄鉱（あるいは赤鉄鉱），リン灰石のピークも認められた。

### 8.2 金生山

全試料に石英，長石，雲母様鉱物のピークが見られた。ピークは弱いものの黄鉄鉱（あるいは赤鉄鉱），リン灰石もほぼ全試料で存在した。方解石はヒノキ林内，広葉樹林内の土壤とともに浅い部分の試料にのみピークが見られた。

## 9 リターおよび植物体の化学組成

リターの化学組成はEpstein et al. (1972)で示された植物の平均的な灰分組成（以下，植物平均と表記）との比較を行うため，強熱減量の結果を基に灰化前の状態に換算したものを示した（表11）。一般的に植物体の分析において主成分として扱われる生元素以外の元素はSi，Al，Mg，Ca，Na，K，Pだが，本論文ではTi，Fe，Mnを加えて記載する。

### 9.1 砂岩地帯

リターの主成分の濃度順位は，ヒノキを主成分とする針葉樹林内のE地点ではSi > Ca > Al > Fe > K > Mg > Mn > P > Ti > Na，針広混交林のF地点ではCa > Si > Al > Mn > K > Fe > Mg > P > Na > Tiとなった。両地点の各元素濃度を見ると，Si，Caが1番目か2番目に高く，Alが3番目に高かった。いずれもPが8番目に該当し，Ti，Naが9番目か10番目に該当する。Alは植

物平均の範囲 (0.004~0.05%)を大きく上回った。多量栄養成分Ca, Mg, K, P, NについてはいずれもE地点の方が高い。Caについては平均組成の範囲を超えるものもあるが, Mg, K, Pの濃度はほぼ全試料がこの範囲内(Mgが0.07~0.9%, Kが0.1~6.8%, Pが0.01~1.00%)にあった。

微量成分では両地点においてBaの濃度が最も高く (118~234mg/kg), 次いでZn, Sr, Cuの順となった。これら4元素は両地点において10mg/kg以上であった。

## 9.2 金生山

リターの主成分の濃度順位はヒノキを優占種とする針葉樹林内である A 地点では  $Si > Ca > Al > Fe > K > P \approx Mg > Mn > Ti$  となり, 針葉樹林内の C 地点では  $Ca > Si > Al > Fe > K > Mg > Ti \approx P > Mn > Na$  となった。アベマキを優占種とする広葉樹林内である D 地点では  $Ca > Si > Al > Fe > K > Mg > P > Mn > Ti > Na$  となった。Si は 0.90~5.85%の範囲で変動し, A 地点では主成分の中で最高濃度を示し, 3.84~5.85%であった。A 地点以外では Ca 濃度が最も高く 2.44~5.24%の範囲で変動した。このような傾向は植物平均と調和的である。Ca と Si に引き続いて存在度の高い Al と Fe はそれぞれ 0.21~0.89% (平均値は 0.45%), 0.14~0.52% (平均値は 0.27%)で変動し, C 地点が最も高い。ただし, これら元素の評価については注意が必要である。なぜなら Al は難移動性元素であり, 植物による栄養要求性はない。Fe は必須栄養素であるが, 植物平均の値 (0.00~0.07%)と比較しても濃度が高く, かつ低濃度ではあるが, 同じく難移動元素であり, 土壌・岩石無機主要成分のひとつである Ti も検出されている点にも着目したい。少なくともこれらの元素の一部はリターに付着した土壌粒子の可能性が高い。他の多量栄養元素である K, Mg, P の濃度範囲は, 0.09~0.18%, 0.055~0.12%, 0.032~0.079%である。C<sub>total</sub> は A 地点で 39.46~43.49% (平均値は 42.15%), C 地点で 45.53~46.57% (平均値は 46.21%), D 地点で 44.40~45.56% (平均値は 44.85%)となり, 違いはそれほど顕著ではなかった。一方で N は A 地点で 0.85~0.99% (平均値は 0.93%), C 地点で 0.38~0.71% (平均値は 0.53%), D 地点で 1.16~1.31% (平均値は 1.22%)となり C<sub>total</sub> に比べ大きな差が見られた。

微量成分のうち, 最も高濃度で含まれているものは金生山の 3 地点では Zn(43~87mg/kg)であり, これらの地点では Sr がそれに次いで多かった (21~51mg/kg)。平均して 10mg/kg を超える元素は Ba, Cr, Cu, Pb であり, それらの濃度範囲はそれぞれ 19~71 mg/kg, 11

～29mg/kg, 9～15mg/kg, 8～17mg/kg であった。難移動元素であり、かつ植物による栄養要求性も確認されていない Ti や Zr も検出されている。

難移動性元素である Cr, Y, Zr の濃度が最も低かったのは A 地点となり (Cr=11～15mg/kg, Y=2～3mg/kg, Zr=4～7mg/kg), Si と逆の結果となった。Cr, Zr については C 地点の 1 試料が特に高い濃度を示した影響で、各々の平均値についても C 地点の試料が最も高いという結果となった。また, Nb については A 地点の全試料が検出限界 (灰化状態で 6mg/kg) を下回り, 他の試料も定量限界を下回った。

## 10 土壤化学組成

砂岩地帯と金生山の土壤主成分化学組成を表 12 に, 微量成分化学組成を表 13 に示す。また, 砂岩地帯土壤の相関係数を表 14 に, 金生山土壤の相関係数を図 15 に示す。

### 10.1 砂岩地帯

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba, V は約半数の試料が検量線用標準試料の最大濃度 (灰化状態で 11.07%, 466mg/kg, 167mg/kg) を超えたが, その程度は小さく, 最高濃度の試料でもこの最大濃度の 1.2 倍程度であった。

#### 10.1.1 主成分元素

アルミノケイ酸塩の主成分である SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> の濃度はそれぞれ 43.87～66.36%, 13.01～24.33%, 0.47～1.27% で平均値は 56.20, 18.15, 0.78% であった (表 12a)。TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とも下位の層準の方が高い濃度を占めず傾向が見られた。また, SiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のばらつきがやや高かった。遷移金属元素である Fe と Mn の濃度範囲はそれぞれ酸化物として 3.49～12.23%, 0.03～0.06% で平均値は 6.87, 0.04% だった。Fe は下位の層準の方が高い濃度を示す傾向が見られた。針葉樹林内の E 地点の 7 試料はいずれも MnO の濃度が定量限界 (灰化状態で 34mg/kg) を下回った。アルカリ土類元素である Mg と Ca の濃度は, 酸化物としてそれぞれ 0.82～1.49%, 0.05～0.16% で平均値は 1.07, 0.09% を示した。Mg は下位の層準の方が高い濃度を示す傾向にあったが, Ca はその逆の傾向を示した。アルカリ金属である Na, K の濃度は酸化物としてそれぞれ 0.01～0.23%, 0.08～2.72% で平均値は 0.12, 1.58% を示し

た。両元素とも、両地点で共通する特定の傾向は見られなかった。また、針広混交樹林内の F 地点では 25 試料中 20 試料の  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度が検出限界 (灰化状態で  $151\text{mg/kg}$ ) を下回った。必須栄養素の一つである P の濃度は、 $\text{P}_2\text{O}_5$  として  $0.03\sim 0.13\%$  で平均値は  $0.06\%$  だった。有機元素である  $\text{C}_{\text{total}}$  の濃度範囲は  $0.56\sim 7.23\%$  で平均値は  $2.32\%$ 、 $\text{N}_{\text{total}}$  の濃度範囲は  $0.05\sim 0.39\%$  で平均値は  $0.16\%$  を示した。両元素とも上位の層準ほど高い値を示した。

### 10.1.2 微量元素

微量元素は両地点で高濃度 3 元素と低濃度 5 元素の組み合わせが同じであった (表 13a)。全試料平均値の高濃度の上位 3 元素は Ba, Cu > Zr となった。Zn も比較的高濃度であり、両地点とも 5 番目に高い値だった。一方で低濃度の元素については順位に変動はあるものの As, Co, Nb, Ni, Th が共通している。中でも As については F 地点で全試料の濃度が検出限界 (灰化状態で  $25\text{mg/kg}$ ) を下回った。以下濃度順位の高かった 3 元素および Zn について述べる。

#### Ba

全体の濃度範囲は  $142\sim 489\text{mg/kg}$  で平均値は  $339\text{mg/kg}$  を示した。E 地点では  $436\sim 489\text{mg/kg}$  (平均値は:  $465\text{mg/kg}$ )、F 地点では  $142\sim 367\text{mg/kg}$  (平均値は:  $213\text{mg/kg}$ ) となり、針葉樹林内の E 地点の方が明らかに高い値を示した。E 地点では下位の層準ほどやや高い濃度を示す傾向が見られたが、F 地点では特定の傾向は見られなかった。

#### Cu

全体の濃度範囲は  $207\sim 360\text{mg/kg}$  で平均値は  $277\text{mg/kg}$  を示した。E 地点では  $251\sim 360\text{mg/kg}$  (平均値は:  $305\text{mg/kg}$ )、F 地点では  $207\sim 306\text{mg/kg}$  (平均値は  $250\text{mg/kg}$ ) となり、針葉樹林内の E 地点の方が高い値を示した。E 地点では下位の層準ほど高い値を示す傾向が見られるが、F 地点では特定の傾向は見られなかった。

#### Zn

全体の濃度範囲は  $60\sim 109\text{mg/kg}$  で平均値は  $82\text{mg/kg}$  を示した。E 地点では  $60\sim 75\text{mg/kg}$  (平均値は  $69\text{mg/kg}$ )、F 地点では  $70\sim 109\text{mg/kg}$  (平均値は:  $96\text{mg/kg}$ ) となり、針葉樹林内の E 地点の方が高い値を示した。E 地点では上部の層準の方が高い濃度を示す傾向が見られ、F

地点では下部の層準の方が高い濃度を示す傾向が見られた。

## Zr

全体の濃度範囲は 187~252mg/kg で平均値は 214mg/kg を示した。E 地点では 192~252 mg/kg (平均値は 223mg/kg), F 地点では 187~241mg/kg (平均値は 204 mg/kg)となり, 両地点の違いはそれほど明瞭ではなかった。E 地点では下部の層準の方が高い濃度を示す傾向が見られたが, F 地点では特定の傾向は見られなかった。

### 10.1.3 相対標準偏差

K<sub>2</sub>O (67%), C (66%), N (59%)が全体の中ではやや変動が大きいくずれも 50%を上回った (表 12a)。植物から受ける影響が大きいと思われる P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 48%という値を示し予想通り変動が大きかった。SiO<sub>2</sub>は主要成分元素の中では最も変動が小さく 15%だった。微量元素では Co, Cr, Cu, Ni, Y, Zn の 6 元素が 20%を, Zr が 10%を下回った (表 13a)。主成分元素と微量成分元素を比べると主成分元素の方がやや変動が大きかった。

### 10.1.4 相関関係

両地点において TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO が互いに絶対値が 0.7 以上の強い正の相関を示した (表 14)。一方で SiO<sub>2</sub>は TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と負の相関を示す傾向がある。CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C, N は互いに強い正の相関を示し, Ca と P が主に有機物から供給されていることが推測される。

難移動元素である TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, Nb, Y, Zr に着目すると, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr は両地点で強い正の相関を示した。また Y も F 地点ではこれらとは強い正の相関を示した。Zr は両地点で結果が異なり, E 地点では TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, Y と正の相関を示したが, F 地点ではこれらの元素とはいずれも負の相関を示した。Nb も Zr と同様の傾向を示した。

E 地点では全体的に元素間の強い相関があまり見られず, 絶対値が 7 以上の正の相関を示したのは全 351 組中の 38 組で, 強い負の相関を示したのはわずか 18 組だった。一方で F 地点では 75 組が強い正の相関を, 88 組が強い負の相関を示した。

## 10.2 金生山

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba は砂岩地帯と同様に約半数の試料が検量線用標準試料の最大濃度 (灰化状態で 11.07%, 466 mg/kg) を超えたが, その程度は小さく, 最も高濃度の試料でもこの最大濃度の 1.1 倍程度であった。V は全試料が標準試料最大濃度 (167mg/kg) の 1.4~2.3 倍となったため, 詳細な議論からは省略することにした。

### 10.2.1 主成分元素

A, C, D 地点では 0 - 40cm までの各深さ別に 3 試料の平均値を算出したが, 40-45cm の試料については各地点で 1 試料ずつしか得られなかったため, この 1 試料から得た値をそのままこの深さにおける濃度として用いた。

まず主成分元素平均濃度順位についてであるが, 有機元素を除くと針葉樹林内の A, C 地点と広葉樹林内の D 地点で濃度順位はほぼ変わらず, SiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > K<sub>2</sub>O > TiO<sub>2</sub> > MgO > CaO > P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > MnO > Na<sub>2</sub>O となった (表 12a)。

アルミノケイ酸塩の主成分である, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> の濃度はそれぞれ, 33.46~46.49%, 19.71~29.18%, 0.88~1.20% の間で変動し, 平均値は 41.76%, 24.32%, 1.05% であった。SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> に共通して, A, C 地点において高い濃度を示す一方で広葉樹林内の D 地点で最も濃度が低いという, 共通の傾向が見られた。また深い層準の試料ほど濃度が高く, 例えば A 地点の SiO<sub>2</sub> では, 最浅部の 41.86% に対して 30~35cm では 45.30%, 最深部の試料では 44.97% となった。

遷移金属元素である Fe と Mn の濃度範囲はそれぞれ酸化物として 8.32~11.66% (平均値は 10.09%), 0.09~0.21% (平均値は 0.14%) であった。Fe については針葉樹林内の C 地点で濃度が低い傾向にあるが, 地点間の明瞭な差は認められない。深度方向については, A, C, D の 3 地点では深い層準の試料ほど濃度が高かった。例えば A 地点では最浅部の試料の濃度が 9.18% に対して, 最深部では 11.15% となった。Mn については, 広葉樹林内の D 地点で最も濃度が低かった。針葉樹林内の A 地点では浅い層準の試料ほど濃度が高く, D 地点では逆の傾向を示した。C 地点では特定の傾向が見られなかった。

アルカリ土類元素である Mg と Ca については, 酸化物として前者が 0.77~1.01% (平均値は: 0.93%), 後者が 0.14~1.46% (0.74%) の間で変動した。MgO の深度方向の傾向としては, 針葉樹林内の A 地点では浅い層準の試料ほど, 広葉樹林内の D 地点では深い層準の試料ほ

ど、高くなるという傾向を示した。一方 C 地点では特定の傾向が見られなかった。CaO については濃度のばらつきが大きく、地点間の明瞭な傾向は読み取れないが、深度方向にはいずれの地点でも浅い層準の試料ほど濃度が高いという特徴があらわれた。

アルカリ金属元素である Na と K については、それぞれ Na<sub>2</sub>O および K<sub>2</sub>O として、0.04～0.219% (平均値は 0.10%), 1.05～1.46% (平均値は 1.20%) の範囲で変動した。Na<sub>2</sub>O に関しては、地点間の変動が明瞭ではないが、針葉樹林内の A 地点と C 地点では浅い層準の試料ほど濃度が高いという傾向があった。K<sub>2</sub>O も地点間の差異は明瞭ではないが、Na<sub>2</sub>O とは逆に針葉樹林内の A, C 地点では深い層準の試料ほど濃度が高く、同様の傾向は D 地点にも認められた。

生物にとって代表的な必須栄養素である P は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> として全体で 0.15～0.41% の範囲で変動し、平均値は 0.25% であった。A 地点では 0.31～0.41% (平均値は 0.35%), C 地点では 0.15～0.19% (平均値は 0.17%), D 地点では 0.17～0.26% (平均値は 0.23%) となった。A 地点, C 地点, D 地点では浅い層準の試料ほど濃度が高い傾向にあった。

一般に土壌中では有機物相に含まれる C<sub>total</sub> 及び N については砂岩地帯と同様に相対標準偏差が大きく C<sub>total</sub> が 66%, N<sub>total</sub> が 59% であった。それぞれの濃度は 0.67～7.98%, 0.08～0.96% であり、平均値は C<sub>total</sub> で 3.53%, N<sub>total</sub> で 0.38% であった。C<sub>total</sub> については地点間の濃度変動は明瞭ではないが、N<sub>total</sub> については広葉樹林内である D 地点の試料が他の 2 地点よりも高い値 (0.61%) を示した。深度方向では両元素とも上位の層準ほど高い濃度を示すパターンが明瞭であり、C<sub>total</sub> については最上位層の値は最下位層の 2～6 倍以上にもなった。一方で N については D 地点のコアの一つだけが特異的であり、層準によらず値がほぼ一定であるという結果を示した。他の二つのコア試料も同じ層準で比較すると A, C 地点のものよりも高い N<sub>total</sub> の濃度を示している。このことから D 地点では比較的 N が保持されやすい環境であることが予想される。これについては後の説で詳しく議論する。

## 10.2.2 微量元素

微量元素は主成分元素より試料間、地点間の濃度のばらつきが大きいが、どの地点でも高濃度 5 元素と低濃度 5 元素の組み合わせはほぼ同じであった (表 13b)。全試料平均値の高濃度の上位 5 元素は Zn > Ba > Cr > Cu > Zr となった。全ての試料について濃度が検量線用標準試料の範囲を大きく超えている V を除けば、この 5 元素はどの地点においても上位 5 元素となる。一方で低濃度側の元素については Th < Nb < Co < As < Sr という順序になった。

以下濃度順位の高かった 5 元素についてその特徴を詳しく述べる。

#### Ba

全体の濃度範囲は 351～636mg/kg で平均値は 420mg/kg を示した。A 地点では 373～451mg/kg (平均値は 406mg/kg), C 地点では 357～425mg/kg (平均値は 393mg/kg), D 地点では 351～409mg/kg (平均値は 388 mg/kg)となった。針葉樹林内である A, C 地点共に下位の層準ほど濃度が高い傾向が見られた。広葉樹林内である D 地点では特定の傾向は見られなかった。

#### Cr

全体の濃度範囲は 217～603mg/kg で平均値は 347mg/kg を示した。A 地点では 217～294mg/kg (平均値は 252mg/kg), C 地点では 260～367mg/kg (平均値は 300mg/kg), D 地点では 438～603mg/kg (平均値は 538 mg/kg)となった。南の採取地の試料ほど濃度が高く、広葉樹林内である D 地点で最も濃度が高かった。D 地点における濃度は他の地点の 2 倍以上の値になった。針葉樹林内である A 地点で最も低かった。3 地点全てにおいて下位の層準ほど濃度が高かった。

#### Cu

全体の濃度範囲は 142～631mg/kg で平均値は 289mg/kg を示した。A 地点では 247～409mg/kg (平均値は 313mg/kg), C 地点では 142～221mg/kg (平均値は 168 mg/kg), D 地点では 223～305mg/kg (平均値は 271 mg/kg)となった。広葉樹林内である D 地点で最も濃度が高く、針葉樹林内である C 地点で最も濃度が低かった。明確ではなかったものの、D 地点では 3 地点全てにおいて下位の層準ほど濃度が高い傾向にあった。

#### Zn

全体の濃度範囲は 316～1116mg/kg で平均値は 585mg/kg を示した。A 地点では 375～550mg/kg (平均値は 434mg/kg), C 地点では 316～421mg/kg (平均値は 346 mg/kg), D 地点では 677～958mg/kg (平均値は 876 mg/kg)となった。広葉樹林内の D 地点で最も濃度が高く、針葉樹林内の C 地点で最も濃度が低かった。D 地点は特定の傾向が見られなかったが、A, C 地点では下位の層準ほど明らかに濃度が高かった。

Zr

全体の濃度範囲は 209~303mg/kg で平均値は 269mg/kg を示した。A 地点では 261~303mg/kg (平均値は 284mg/kg), C 地点では 269~298mg/kg (平均値は 286 mg/kg), D 地点では 209~282mg/kg (平均値は 237mg/kg)となった。A, C の両針葉樹林内で濃度が高く, 広葉樹林内の D 地点で最も濃度が低かった。3 地点とも下位の層準ほど濃度が高かった。

### 10.2.3 相対標準偏差

同じ元素同士の濃度差は全体的にそれほど大きくなく  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  は 10%より低かった (表 12b)。供給量が多く溶脱の影響を受けやすいと思われる  $\text{CaO}$  は 44%, 植物から受ける影響が大きいのと思われる  $\text{P}_2\text{O}_5$  は 31%となり他の元素よりも高く, 予想通りの結果となった。

微量元素の相対標準偏差は 5~44% (平均値は 22%)であり (表 13b), 主成分元素 (7~44%, 平均値は 18%)と濃度変動はほとんど同じであった。10%より小さかったのは Ba (5%)と Rb (7%)の 2 元素のみであった。この中で比較的係数が大きかったのは Cr (36%), Cu (28%), Ni (44%), Pb (28%), Y (46%), Zn (44%)だったが, これらはいずれも酸不溶性残渣中で高濃度を示していた元素である。残渣が土壌に及ぼす影響が場所によって異なることや, Cr や Y のように残渣同士でも濃度が大きく異なることがその理由になっていると考えられる。

### 10.2.4 相関関係

全3地点において主成分元素間では $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が互いに正の相関を示し,  $\text{SiO}_2$ 以外の3元素は概ね0.7以上の強い相関を示した (表15)。一方でこれらの元素は $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{C}_{\text{total}}$ ,  $\text{N}_{\text{total}}$ と負の相関を示した。この $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{C}_{\text{total}}$ ,  $\text{N}_{\text{total}}$ の4元素は互いに正の相関を示し, そのうち $\text{CaO}$ ,  $\text{C}_{\text{total}}$ ,  $\text{N}$ は針葉樹林内のA, C地点で0.9以上の非常に強い相関を示した。広葉樹林内のD地点でもCと $\text{CaO}$ は0.82と強い相関を示した。この結果からだけでは断定することはできないが,  $\text{C}_{\text{total}}$ ,  $\text{N}_{\text{total}}$ と正の相関が見られたことからCaとPも主に有機物から供給されている可能性を示している。また,  $\text{C}_{\text{total}}$ ,  $\text{N}_{\text{total}}$ と負の相関を示した $\text{SiO}_2$ 等の4元素は, 溶脱したかどうかについてはここでは議論できないが, すくなくとも有機物の付加による希釈効果だけは確認できる。これらについては後の節で詳細に議論する。

全体を通して広葉樹林内のD地点では針葉樹林内のA, C地点に比べ, 絶対値が0.7以上を示す強い相関があまり見られない。D地点は植林地であるA, C地点と比べ人為的影響が小

さいはずだが、樹種が多様であることや、やや斜度がある地形で土壌層が薄いことなどが影響し、自然の影響によって深さに伴う規則性に乱れが起きてコア採取地点間の違いが顕著になっているのかもしれない。

微量元素同士ではCr, Ni, Rb, V, Znは互いに絶対値が以上の強い正の相関を示した。3地点で強い負の相関を示したものは見られなかったがNbが他の微量元素と負の相関を示す傾向が見られた。

難移動元素であるTiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, Nb, Y, Zrに着目すると3地点ともTiO<sub>2</sub>とZr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCrは正の強い相関を示した。一方でTiO<sub>2</sub>とYは負の相関を示した。針葉樹林内のA, C地点に限定するとTiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, Zrが互いに正の強い相関を示す一方, NbとYはこれらと負の相関を示した。

## 11 土壌の地球化学的特徴

原岩、気候、植生の違いによって土壌の化学組成は異なる。土壌の性質や生成過程に対する原岩の影響をより正確に確かめるためには気候が同じ条件下で互いに異なる地質帯の土壌を比較するべきである。先述したように、本研究では金生山の土壌の特徴を明らかにするために、その西に隣接する砂岩地帯を対照地として選定した。その位置関係から考えて、この地帯の土壌は気候等から受ける影響の程度が金生山とほぼ同じとなるはずである。砂岩や頁岩に代表される陸源性碎屑岩は、風化によって細粒化した様々な岩石片や鉱物片が堆積し、その後の続成作用を経て形成される岩石である。それに含まれる岩石片や鉱物片は、必ずしも火成岩由来の一次的な碎屑物とは限らず、それらが堆積してできた碎屑岩が再び風化されてできた二次的な、リサイクルされた碎屑物の可能性もある。このような碎屑岩は時にはその生成過程の中で、様々な種類の岩石に由来する碎屑物を含むようになり、それ故にしばしば地殻(特に上部地殻)の平均組成を求める為に用いられてきた (Togashi et al, 2000)。そのため、石灰岩のような特異な岩石上に発達する土壌を考察するために、代表的な碎屑岩である砂岩地帯を比較に使用することは理にかなっているといえよう。本節では、この砂岩上に発達する土壌の化学的特徴を把握した後、これと比較しながら金生山の土壌の化学的特徴を解析し、原岩や残渣の性質がどのように土壌に反映されているのかを明らかにする。本節でも3章と同様に土壌化学組成をvolatile and free basisで表した値を地殻平均値で規格化したパターンを示し、全体的な傾向を捉えた。

## 11.1 砂岩地帯の土壤

砂岩地帯土壤の全元素の規格化パターンを図9a, bに示す。また,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ のそれぞれについて土壤, 原岩, 全国非石灰成土壤の結果を合わせたものを図10に示し,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zr}$ については図11に示した。

$\text{SiO}_2$ の規格値はE, F地点でほぼ1となった。 $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ の規格値は両地点で1より低く, 中でも $\text{CaO}$ は0.01~0.05,  $\text{Na}_2\text{O}$ は0.01~0.09と両地点を通して顕著に低い値となった(図9a)。これらは共に風化過程によって移動しやすい元素であることに加え,  $\text{CaO}$ については原岩である砂岩中でも濃度が低い(表7)ことが理由であると考えられる。 $\text{P}_2\text{O}_5$ を除けばこれらの元素については全国の非石灰成土壤と近いパターンを示している。これらに加え, 針広混交林内のF地点では多くの試料の $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の規格値が1を大きく上回り,  $\text{K}_2\text{O}$ が1を下回っている(図10)。つまり $\text{MnO}$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ の分布傾向を除けば非石灰性土壤の傾向とほぼ一致している。一方で針葉樹林内のE地点では $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ のいずれの元素もほぼ1に近い規格値を示す試料が多く, 全国の非石灰成土壤平均よりも原岩である砂岩の平均値に近い(図10)。また, E地点では値の規模にこだわらず, 地殻平均値と大小の比較のみに着目すると原岩の規格値パターンと非常に類似していた。これは後述する微量元素についても良くあてはまり, 全体的に原岩の性質が強く反映されている土壤であることが分かる。

微量元素についてはE地点で15元素中 $\text{Ba}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$ の8元素が, F地点では $\text{Ba}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$ の9元素の規格値がほぼ0.5~2の範囲内に分布した(図9b)。また, 両地点とも殆どの試料で $\text{Cu}$ の規格値が10以上,  $\text{Pb}$ がほぼ1.5~3を示した一方,  $\text{Sr}$ が0.3未満となった。 $\text{Cu}$ は岩石中にも特に多く含まれ規格値の最大値が12を示していたほか,  $\text{Pb}$ も殆どの岩石試料で1を上回り(0.82~1.50),  $\text{Sr}$ は全試料が1を下回る(0.27~0.91)結果となっており, とともに原岩の特徴が土壤に反映されているといえる(図11)。E, Fの両地点とも $\text{Zr}$ の規格値の平均(1.89, 1.81)が非石灰岩地帯の土壤(1.73)に近く,  $\text{Sr}$ の中央値が1より明らかに小さいことも共通の特徴である(図11)。また, 非石灰岩地帯の土壤では $\text{As}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zr}$ 以外の10元素の平均値が0.71~1.38(2/3~3/2倍)の間に分布しているが, 上述したようにE, F地点でも大半の微量元素がほぼ0.5~2の範囲内に分布しており, 試料間に見られる変動がそれほど大きくないという共通の特徴を持つ。

以上のようにこの砂岩地帯の土壤は, E, Fの両地点間, 全国の非石灰性土壤の特徴と異

なる点は見られるものの、非石灰岩地性土壌か原岩のいずれかの特徴には概ね該当している。

## 11.2 金生山の土壌

金生山土壌の全元素の規格化パターンを図 12a, b に示す。さらにこの規格値平均を、全国の非石灰成及び石灰成の両土壌のものとそれぞれ比較した。主成分元素のうち  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の結果を図 13 に、微量成分元素のうち  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Zn}$  の結果を図 14 に示す。無機画分の主成分元素では  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  以外の 7 元素に有意差が見られた。そのうち  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の地殻比較値は金生山土壌の方が高く、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  は逆に金生山土壌の方が低かった。但し  $\text{SiO}_2$  については、金生山土壌の規格値平均が 0.76 で非石灰成土壌が 0.91 であるように、それほど大きな差はない (図 13)。これは 10 章で得られた「金生山の土壌がケイ酸質である」という結果と調和的である。 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  については全試料が地殻平均値のほぼ 2 倍かそれ以上高く (図 12a), 特に  $\text{P}_2\text{O}_5$  はその特徴が顕著だった (図 13)。一方で  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  については全試料の地殻規格値が 0.5 以下、すなわち地殻平均値の半分以下であり (図 12a),  $\text{Na}_2\text{O}$  は特に低い値だった (図 13)。 $\text{CaO}$  は金生山土壌と全国の両土壌の間に有意差が見られなかった (図 13)。すなわち 3 章で示した全国の石灰成土壌の例と同様、原岩である石灰岩中の炭酸カルシウムの大部分が土壌形成過程で溶脱したことが分かる。

微量元素では  $\text{Nb}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Th}$  以外の 12 元素に有意差が見られた。このうち金生山土壌の方が低かったのは  $\text{Sr}$  のみであった。 $\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  を除く 13 元素については全試料の地殻規格値が 1 より大きく (図 12b), 3 章で得られた「石灰成土壌は微量成分に富む」という特徴がより顕著に現れている。中でも  $\text{As}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  の濃度はいずれも地殻平均値の 5 倍以上であり、さらに広葉樹林内の D 地点ではこの 3 元素に加え  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Y}$  も 5 倍以上だった (図 12b)。これら 7 元素のうち  $\text{Ni}$  以外の 6 元素の規格値は、本邦の石灰成土壌と比較しても特に高濃度であることが分かる (図 13)。6.3 節で述べたように石灰岩の不溶性残渣にも微量の重金属は多く含まれており、特に  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  は 3 試料の全ての規格値が 10 以上である (表 7)。この残渣の特徴が土壌に反映されていると考えていいだろう (図 14)。一方で微量元素としては石灰岩中に多く含まれる  $\text{Sr}$  は全国の土壌よりも低く (図 14), 前述した  $\text{Ca}$  とともに土壌生成過程で多量に溶脱したと考えられる。

3 章で石灰性土壌が非石灰成土壌に比べて微量元素が多く含まれる傾向を確認することができた。金生山の土壌ではそれに加えて主成分重金属元素である  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  の濃度も非石灰性土壌より有意に高い ( $P < 0.05$ ) ことも分かった。また,  $\text{CaO}$  と  $\text{Sr}$  の結果から, 石灰岩中の炭酸カルシウムが多量に溶脱したと考えられることも 3 章の結果と一致している。 $\text{CaO}$ ,  $\text{Sr}$  とも地殻規格値平均が全国の石灰成土壌より低かったことから, 金生山では現在に至る土壌生成過程での炭酸カルシウム溶脱規模がより大きかった可能性もある。以上の結果から, 金生山の土壌について以下のようにまとめることができる。金生山の土壌は一般的な土壌と同様「ケイ酸質」であり, かつ一般的な土壌より「微量成分も重金属も多く含まれる」という特徴を持つ。さらに本邦の石灰成土壌の中でも「石灰成土壌の特徴を顕著に示す」土壌である。

### 11.3 原岩及び不溶性残渣と土壌の比較

次に原岩や不溶性残渣などの現地性物質と土壌の直接比較を行い, 土壌生成過程を経て両者の間に生じた違いを検討する。この関係を分かりやすく表すため, 2.3.2 節でも用いた Deviation (%) (以下, D 値) の値を用いる。原岩・残渣中濃度の volatile & other free basis を X, 土壌中濃度のそれを Y としたとき, D 値(%) は以下の式で表される。

$$D (\%) = \frac{(Y-X)}{X} \times 100$$

D 値の単位にも % を用いるが, これは濃度そのものではなく「相対的な濃度の違い」を表すことに注意されたい。この結果を表 16a に示す。D 値の絶対値が 50% 以上の元素は両者の違いが大きいと判断した。ここでは岩石や残渣の大部分を占める主成分について述べるが, その前にケイ酸塩質岩石を基盤とする地域の先行研究への応用例を紹介する。Tijani et al. (2006) は花崗片麻岩, ペグマタイト, 珪岩の各地質帯の原岩と, それらの上に発達する土壌の化学組成を分析している (表 16b)。このデータを用いて同様の評価を行うと, ペグマタイト地帯では  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の 6 元素が大きく異なっているものの, 花崗片麻岩地帯で大きく異なったのは  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の 3 元素, 珪岩地帯では  $\text{CaO}$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  のわずか 2 元素のみである。砂岩地帯の原岩と土壌の比較を行うと, E 地点では両者が大きく異なったのは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  の 4 元素のみであった。一方の F 地点では  $\text{SiO}_2$ ,

MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の 3 元素を除く 7 元素が大きく異なったため、F 地点では原岩と化学組成が大きく異なる物質が混入している可能性がある。

金生山で不溶性残渣と土壌の比較を行ったところ、A 地点では SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を除く 7 元素が、C 地点では SiO<sub>2</sub> を除く 9 元素が、D 地点では SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO を除く 7 元素が大きく異なった (表 16a)。このことから、土壌生成過程の中で金生山の土壌からは残渣の特徴が大きく失われたことが分かる。砂岩地帯の F 地点はやや傾斜地であり、物理的な影響によって原岩の影響が土壌に反映されにくくなっていた可能性はあるが、金生山の A 及び C 地点はいずれも平地である。それにもかかわらず原岩と土壌の間で濃度が大きく異なる元素が多かった。原岩の大部分を占める炭酸カルシウムが多量に溶解し、その結果、量的には石灰岩の持つ最も大きな特徴は大きく失われたであろうことは既に述べた。このことと前節及び本節の結果も併せて考えると、本研究地では石灰成土壌の特徴は明確に示しているものの、原岩の特徴が、他の地質の土壌よりも顕著に失われている事が確認できた。

Moresi et al. (1988)や Mella et al. (2006)が本研究と同じく石灰成土壌とその石灰岩中の不溶性残渣を分析した結果 (表 16c)によると、残渣と土壌で大きく異なったのは 9 元素中 3～5 元素だった。つまり、石灰岩上に発達する土壌はケイ酸塩質の岩石上に発達する土壌よりも原岩の特徴が失われる傾向にある。砂岩地帯の F 地点や Tijani et al. (2006)のペグマタイト地帯の例もあるので、このような傾向は石灰岩地帯の土壌だけに見られる独特なものというわけではないものの、金生山の土壌ではより明確に表れたということだろう。また、砂岩地帯や先行研究の例にもみられることだが、金生山の土壌において、難移動元素である TiO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の D 値が負の値を、一方移動性元素の MgO や K<sub>2</sub>O が正の値を示した。一般的に岩石が化学的風化作用を受けると移動性元素が失われるため、これらの D 値は負になる一方、難移動元素は正の値を示すはずである。したがって、金生山では、土壌生成過程の中で単純な化学的風化以外の作用を受けていることが明らかである。

#### 11.4 金生山の土壌の重金属濃集

先述したように金生山で採取した土壌試料には、重金属の中で一般的に微量元素とされているものも多く含まれる。重金属の濃縮程度を詳しく評価するために、Cr, Ni, Cu, Pb, Znについて以下の濃縮係数を算出した。図15にその結果を示す。

$$\text{Enrichment Factor (E.F.)} = \frac{(\text{Element}/\text{TiO}_2)_{\text{sample}}}{(\text{Element}/\text{TiO}_2)_{\text{crust}}}$$

D地点の土壌は最も重金属に富んでおり、全ての濃縮係数が2を超え、Pbについては9に達した。しかし、C地点ではこれら5元素の濃縮係数も平均値が5未満だった。3地点ではいずれもPbの濃縮係数が最も高く、次いでCuあるいはZnが高かった。CrとNiはいずれの地点でも低い傾向を示した。

3地点で値の違いが見られるものの、重金属の濃縮係数が高いことは金生山の重要な特徴の一つである。一般的に土壌は肥料、交通量、工場からの排出物からもたらされる重金属の影響を強く受けることもあり (Harrison et al., 1981; Gibson, 1986), 都市部の土壌では重金属が濃集することもしばしば報告されている (Li, 2001)。最もよく言及されている土壌への重金属流入の原因物質として、タイヤからもたらされる粉じんが挙げられているが (Adachi and Tainosho, 2004), 本研究地の試料採取地は森林内であり、周囲の交通量も少なく重金属を多く含む物質を放出するような工場も見られない。そのため、これらの人為由来物質の影響はあまりないと考えられる。土壌にもたらされる有機物は植物由来のものが多いため、植物による重金属の濃縮効果が原因である可能性も考えられるが、リターの化学組成と土壌中のC<sub>total</sub>濃度 (表11, 12b)から、その影響も殆どないといっていいただろう。それよりは土壌中の重金属は原岩である石灰岩に由来すると考える方が適切である。本研究地の石灰岩はほとんど炭酸カルシウムのみから構成されていると考えられるため (表7), 重金属元素は他の主成分元素同様に非常に少ない。一方で石灰岩の不溶性残渣はCr, Cu, Ni, Pb, Znのような重金属に富んでおり、少なくとも部分的には土壌中の重金属濃度の増加に影響していると思われる。これらの元素はいずれもCaより移動しにくい。そのため炭酸カルシウムの溶解によって多量のCaが土壌系から失われる中、これらの元素が蓄積して土壌中で高濃度になっていくことは容易に推測できる。

残渣におけるCrの濃縮係数は金生山で得られた土壌のそれを大きく上回る一方でPbは下回った。さらに、5元素の濃縮係数のパターンは土壌と残渣とで異なる。しかし、風化過程におけるこれらの元素の挙動は決して規則的なものではないため (Togashi et al., 2000), 土壌中の重金属が石灰岩由来であることは十分に考えられる。

## 12 土壌生成プロセスと生物地球化学的サイクル

### 12.1 垂直プロファイル

一般に土壌にはいくつかの異なった性質をもつ層が見られるが、これは土層の分化と呼ばれている。この分化は鉛直方向に起こるため、土壌内に見られる様々な性質の違いを把握するためには垂直方向のプロファイルに着目して性質を把握することが望ましい。一般には土壌の表層部はリターをはじめとする有機物の影響を強く受けており、下部ほど原岩をはじめとする母材の影響が強く表れる。本研究の目的の一つである石灰岩地帯の土壌における生物地球化学的サイクルの解明のために、このように土壌の深さ別に表れる性質を知ることは特に重要である。本節では鉛直方向で見られる様々な元素の溶脱や供給について議論を行う。まず、有機物の特徴を知るためにC、Nの相関関係と垂直プロファイルを調べ、次に無機元素について述べる。

#### 12.1.1 無機元素垂直プロファイルの評価方法

垂直プロファイルにおける各元素濃度については10章で簡単に述べたが、この結果のみでは元素の溶脱や供給について説明することはできない。なぜなら、たとえ土壌中に殆ど溶脱していない元素があったとしても、有機物等の供給によって希釈効果を受けることで濃度自体は減少することがあるからである。そのため、ここでは濃度そのものではなくTiO<sub>2</sub>で規格化した値について鉛直方向の変動をみる。C<sub>total</sub>とN<sub>total</sub>の垂直変動(図16)や表10の含水率やLOIの結果からも明らかなように、リターに由来する有機物(腐植)の量は土壌の上位から下位に向けて減少する。この腐植にはC、N以外にも様々な成分が含まれるが、生物にとって必須栄養素ではないTiは基本的には含まれない。従ってTiO<sub>2</sub>で規格化することによって、有機物のほとんどを占める炭素による希釈効果を相殺することが期待されるとともに、土壌形成過程における元素移動についても何らかの情報を得ることができるだろう。Tiは幅広いpHの領域において酸化物や水酸化物として安定であるので、物理的に移動することはあってもアルカリ元素やアルカリ土類元素のように溶脱することはない。従ってこの方法は土壌の地球化学的垂直プロファイルをより正確に解析する上では、有効であろう。ただし前提条件としてリター以外の無機成分起源物質が比較的均質であること、異質な無機成分がランダムに混入していないこと、土壌動物等による物理的かく乱の影響が無視しうること

とが求められる。

まずこの点を検証すべく、各地点の元素挙動について述べる際にまず難移動元素同士の濃度比の変動に着目して考察を始めることとした。無機成分起源物質の均質性評価に用いることのできる難移動性元素には、Tiの他にAl, Th, Cr, Nb, Y, Zrが挙げられるが、それらの安定性(不溶性)は一樣ではなく、土壌中の濃度も様々である。例えばAlは主要成分として高濃度で含まれるがTiやZrに比べて移動しやすい(金子ら, 2007)。一方Thは土壌無機成分の起源推定には有効な元素であるが、濃度が低く分析正確度に欠ける。そこで本節では、始めにここに挙げた微量元素の中で比較的濃度が高く分析正確度の高いZrとTiO<sub>2</sub>を用いて検証を行うことにした。Tiは難移動元素であるが、他の全ての元素と同じように外部由来物質からも供給されているはずである。そのためTiの増加による他の元素の希釈効果の可能性も考えられる。但し、10章で述べたように上位層ほどTiの濃度が低いことが分かっているので、土壌より上からのTiの供給によって他の元素が希釈される影響はあまりないはずである。なお、ここでの元素名はその濃度ではなく規格値を表すこととする。

ところで、このパターンの評価を詳しく行うためには深さ別の値の変動の大きさが重要となる。しかし金生山A地点における全土壌のMnO/TiO<sub>2</sub>の平均値は0.17である一方、Cuは286であるように、各元素のTiO<sub>2</sub>規格値は元素毎によって大きく異なる。しかも各コア同士にも違いが見られるため、変動の大きさを異なる元素間で適切に比較することは容易ではない。そこで、各元素の規格値の規模を全元素間でできるだけ近いものにするために個々の試料のTiO<sub>2</sub>規格値をその地点内試料全体の平均値で割った値を使用することにした。この変換により値の規模の違いはなくなって全元素規格値のプロットがほぼ1を中心とした分布になり、変動についての元素間比較が適切に行えるようになるはずである。

主成分、微量成分ともに、垂直プロファイルはおおよそ以下の3つのパターンに分類できる。無機成分元素の挙動についてはこの分類に基づきながら記載を進める。

#### 1) 下層部に向かって値が上昇するもの。

元素が風化作用を顕著に受けやすい表層部で溶脱している可能性が高い。原岩由来の元素が上位層の風化作用を受けて溶脱した結果であるか、あるいは上位層で溶脱した元素が下位層に集積されていることを示す。

2) 下層部に向かって値の変動が特定の傾向を示さないもの

元素がTiと同じように難移動性であり、そのまま土壌中に残存しながらTiと同程度の供給を受けている、あるいはその溶脱した損失分が外部からの供給によって補われている場合が考えられる。いずれにしても層の位置によらず土壌中に保持され続けていることを示す。

3) 下層部に向かって値が減少するもの。

上位の層準ほど値が高いということであり、土中で溶脱作用を受けているとしても、上位層では常にそれを上回る量の供給をされている。同時に風化による損失速度も速く、供給後の短期間で多量の溶脱が起こっている可能性が高い。

### 12.1.2 砂岩地帯土壌におけるCとNの動態

図16に砂岩地帯土壌のC, N, C/N比の垂直プロファイルを示し、図17にCとNの相関図を示した。C, Nともいずれのコアも上位の方で濃度が高いことが分かる。C/N比はあまり明確な傾向を示していないが、E地点では上位の層がやや高い値を示した。一般的に土壌の上位層にはリターから供給されて間もない比較的新しい有機物が多いためであると思われる。土壌C/N比の平均値は12であり、日本全体の土壌よりやや低い。

円興寺の6つのコア試料それぞれにおいて $C_{total}$ と $N_{total}$ は高い正相関を示し(表13)、かつ図17で明らかなように、回帰直線はほぼ原点を通る。このことから、 $C_{total}$ 濃度は有機物画分のC( $C_{org}$ )濃度とほぼ等価であると考えて良いであろう。一般に、土壌や岩石中においてCは有機物としてだけでなく、炭酸塩鉱物として時に多量に存在するので $C_{total}$ は必ずしも有機物量を表さない。一方Nは有機物以外では、粘土鉱物中に $NH_4^+$ として含まれる以外に主要な鉱物の成分となることはない。すなわち、Nの濃度は有機物濃度に対応すると考えて差し支えない。したがってこのようなNと正相関を示す $C_{total}$ もまた有機物に由来すると考えて良い。土壌のX線回折分析では方解石が検出されたが、それは最上位層の試料のみからであり、かつその量は少ないので、土壌の $C_{total}$ の濃度変化にはほとんど影響がないと考えられる。

### 12.1.3 砂岩地帯土壌無機成分の垂直プロファイル

まず微量難移動元素のプロファイルデータを図18に示す。F地点では下層部に向けてZrの値が大きく減少している。1本のコアが特に顕著にこの傾向を示し、最下部の値は最上部の

1/2以下の値となっている。表12b, 13b で示された濃度を用いてE地点のZr/TiO<sub>2</sub>とF地点のZr/TiO<sub>2</sub>比を計算すると、E地点では422、F地点では215を示し、両地点間で大きく異なっており、F地点の土壌の上位層準ほどE地点の土壌の影響を受けているようである。先述したコアが特に顕著であるが、他のコアも同様の傾向を示している。その変動が連続的なものであることから、唐突にF地点へE地点由来の崩積土が堆積したわけではなく、時間と共に徐々に混入が進み現在の土壌が形成されてきたとっていいだろう。F地点は大きく性質が異なる土壌同士が混在している可能性が高く、したがってこの地点では元素の溶脱や供給という観点で評価を行うことができない。

E地点ではZrは下層に向けてやや値が大きくなっているが、変化の程度は小さく全体として規格値は深度によらずほぼ一定とってよい(図18)。他の難移動元素であるCrもほぼ一定だった。明確な傾向が見られたのはCaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb, Znであり、いずれも下層に向けて値が小さくなっている。後述するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と合わせてこれらのプロファイルデータを図19に示す。E地点の原岩、降下物、リター、土壌のTiO<sub>2</sub>規格値平均の一覧を表17に示す。リターと降下物におけるこれらの規格値は土壌の値を大きく上回っている。そのため、いずれもリターや降下塵から土壌に供給されたと考えていい。CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pbは表層から深さ10cmまでの間に大きく減少している。CaOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は一般的に植物本体にも多く含まれるため、リターから供給された後、短期間で溶脱した可能性が考えられる。しかし10cm以下では大きな変動は見られないため、上位層からの供給と溶脱が平衡状態になって土壌中に保持されていると見られる。ZnやPbは微量元素という位置づけではあるが、Znは植物の全体部位に、Pbは針葉樹の樹皮に多く含まれる(寺島ら, 2004)ことに加え、難移動性は高くないため、植物本体から供給された可能性も除外できない。また、これらほど明瞭ではないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は下層に向けてやや値が大きくなっている傾向が見られる(図19)。この理由については金生山の節でまとめて述べる。その変動の程度はZrと同じかそれ以下であり、Zrと同程度には土中に保持されているということが分かる。

E地点の原岩と土壌それぞれのTiO<sub>2</sub>規格値を比較すると、SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, Ba, Sr, Th, Zrは原岩の方が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPbは土壌の方が明らかに高かった。原岩のZr/TiO<sub>2</sub>は土壌と明らかに異なり、この土壌にも外部由来物質の影響が認められる。リター試料のZr/TiO<sub>2</sub>の値は298~332を、降下物のZr/TiO<sub>2</sub>の値は232を示し、土壌よりも更に小さい値である。TiやZrは植物本体に殆ど含まれないので、リターの示すこれら難移動元素の濃度値が植物体に付着した風成塵の性質を表すと考えられる。すなわちこの土壌が原岩と風成塵の影響を受け、その中

間の性質を示しているということになる。原岩と土壌の値が異なったため、 $\text{SiO}_2$ やThが原岩の風化過程を経て失われたのか、あるいは外部由来物質の影響を経て希釈されたのかを明らかにすることはできない。但し $\text{K}_2\text{O}$ 、Srは実際にリターと降下塵の方が土壌より多い値を示している結果となっており、この2元素が風化過程で移動しやすい元素であることも併せて考えると、原岩の風化過程を経て多量に溶脱した可能性が高い。

#### 12.1.4 金生山土壌におけるCとNの動態

図20に金生山土壌のC, N, C/N比の垂直プロファイルを示し、図21にCとNの相関図を示した。表15および図21から分かるように、A及びC地点では $C_{\text{total}}$ と $N_{\text{total}}$ は強い正の相関を示した。強い相関を示すだけでなく、その回帰直線はほぼ原点を通っている。したがって金生山に隣接する砂岩地帯の土壌と同様に、 $C_{\text{total}}$ 濃度は有機物画分のC ( $C_{\text{org}}$ )濃度とほぼ等価であると考える良いであろう。土壌のX線回折分析では方解石が検出されたが、それは上位層の試料に限られ、しかもピークは弱かったため、 $C_{\text{total}}$ の濃度に殆ど影響はないと考えられる。ここで方解石がより土壌の基盤岩に近い下位層ではなく、上位層の試料のみから見つかったことは興味深い。同様な浅部試料のみにおける方解石の存在は、隣接する砂岩地帯でも同様であった。この浅部試料における方解石は基盤石灰岩の溶け残りではなく、おそらくは風成塵として外部から乾性沈着したものであろう。

ところで、同じく広葉樹林内のD地点では $C_{\text{total}}$ と $N_{\text{total}}$ に明確な相関関係は見られなかった(図21)。3本のコアのうちの1本から得た試料は、他の2本とは異なる分布となった。そしてその2本のコアから得た試料は正の相関を示したものの、A, C地点の試料とは異なる分布パターンを示している。先述したように方解石は上位層にわずかなピークが見られたのみなので、D地点で見られるこの傾向の原因に方解石が関わっているとは考えられない。D地点の上位層の試料に見られるC/N比は大きくばらつき、下位層の試料ほど値が小さい傾向を示している(図20)。この傾向はA, C地点とは異なる。A, C地点では6本のコアのうちの1本を除くといずれも明確な傾向は示さなかった。D地点における土壌上位層のC/N比のばらつきの原因はよくわからないが、ここのリターがアベマキ由来であることと関係があるかもしれない。アベマキは広葉樹であり、針葉樹に比べて微生物によるリターの分解がより活発である。リターの分解にはNの不動化が伴うが、実際両コアの試料群の回帰線が $N_{\text{total}}$ の濃度を示す縦軸と交わり、深部の試料ほど $C_{\text{total}}$ の濃度が減少しているのと対照的にNの値はほぼ一定となっている。すなわち、D地点では、Nの不動化が活発に起こっていた可能性が示唆

され、それがC/N比のばらつきの原因かもしれない。

なお金生山の C/N 比は土壌全体で 1.99~16.45 (平均: 10.73)であり (表 12), 土壌へのアンモニア態窒素の供給という観点に限れば良好な土壌環境である。土壌中では最も C/N 比が高いと思われる最浅部の試料 (深さ 0 - 5cm)でさえ 5.78~16.45(平均値は: 12.56)であり, 日本の土壌の平均である 14.68 (Yamasaki, 2001)とそれほど変わらない。金生山におけるリターの C/N 比が約 35~120 の値を示すことを考慮すると, A 層が形成されるまでの期間にリターが腐植になる過程を通して既に適度な堆肥化が起こっていると考えられる。熊田 (1975)は 50°Cの湿潤状態でリターに炭酸カルシウムや尿素を添加し, C/N 比の変化を調べた結果, 炭酸カルシウムの添加によってアベマキのリターの C/N 比が低下したことを示している。本研究地では粉末 X 線回折分析の結果からわずかではあるが土壌表層に方解石の存在が確認されている(表 8)。このことが土壌表層の C/N 比を低下させる理由の一つとも考えられる。Yamasaki (2001)によると, 日本における他の石灰岩地帯 4 地点の土壌では本研究の結果と同様に C/N 比は比較的 low, 3.96~16.27 の値を示し, 平均値は 9.89 であった。その他, 石垣島と沖縄島の石灰岩地帯に発達した土壌を扱った Nagatsuka. et al. (1983)の研究で扱われた土壌の A, B 層に着目するとその C/N 比は 6.6~29.0 (平均 11.9)となり, 本研究地のものと大きく変わらない。但し海外の例を挙げると Strom (2005)の研究では土壌の C/N 比が 10 であったが, Castle (2009)の研究では 22.15 及び 21.77 であった。これらはいずれも深さ 0 - 10cm の試料を分析したものである。このことから石灰岩地帯の土壌が必ずしも低い C/N 比を示すわけではないことが分かる。日本の石灰岩地帯に発達する土壌試料が全般的に低い C/N 比を示す背景には植生や気候等, 原岩以外の条件も関わっていると考えられる。

#### 12.1.5 金生山土壌の無機成分の垂直プロファイル

金生山の微量難移動元素のプロファイルデータを図22に示す。A, C, Dの3地点全体でZrは鉛直方向にほぼ一定の値を示している。金生山では砂岩地帯のF地点でみられたような既成土壌の難移動元素に関する性質を大きく変える物質の流入がなかったと考えられる。金生山ではそのような現象がないことが大まかに確認できた。また, 明確なパターンを示すいくつかの元素が見られたことから人為的あるいはここに生息する鹿など大型動物による攪乱作用もないと思われる。A地点のCrは下層方向に値が上昇する傾向が見られた。この現象はおおよそ深さ20cm以下の部分から見られる。Crについては土壌の下層でやや残渣由来の物質が不均質になっている可能性がある。Zrが深さによらずほぼ一定の値を示しているた

め、無機成分起源物質の均質さはある程度保たれているはずだが、残渣試料同士でもCrは大きく異なるため(表7)、わずかに不均質であってもこのような結果になることは十分に考えられる。

金生山の主成分元素のプロファイルデータを図23に示す。全地点を通して明確な結果が見られたのは砂岩地帯と同様にCaOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>だった。D地点のCaOは深さ10cm以下からはあまり変動が見られなくなっているが、A、C地点では最深部まで減少傾向が続いている。つまり、D地点では他の2地点よりも速い段階で土中での平衡状態に入っている可能性がある。また、CaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のほど明瞭ではないがMgOも下層方向にやや減少する傾向を示した。A、Cの両ヒノキ林内に限ればSiO<sub>2</sub>とNa<sub>2</sub>Oもこの傾向を明確に示した。Na<sub>2</sub>Oを除くこれらの元素は植物にとって重要な栄養塩の一つであるため、土壌から植物によって吸収され、一時的に植物体内に蓄積される。その後、リターとして土壌に還元されるといった一連のサイクルを繰り返し、表層土壌に蓄積されたことがこの理由であろう。

一方でA、C地点ではCaOやP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に比べわずかではあるがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の規格値が深部ほど大きくなる傾向を示した。これは砂岩地帯のE地点と同様である(図19)。下方でのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値の増加は、FeとAlが溶解し下方に移動するためと思われる。FeやAlは自然環境下ではアルカリ金属やアルカリ土類金属よりも移動しにくい元素であるが、有機酸がこのFeやAlと結合し、可溶性複合体を形成することも知られている(Birkeland, 1983)。特にAlとFeは無機画分だけでなくリターに代表される画分にも多く含まれる。実際、金生山におけるリターの化学組成(表11)から、この2元素がSi、Caに次いでほぼ3、4番目に多く含まれていることが分かる。表層での溶出には表層付近のリターの分解に伴うこれら元素の溶出分も含まれていることだろう。このように下方でのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値の増加は、表層部における多くのFe及びAlの溶解、そして下方での再沈殿による結果を反映していると思われる。

次に、降下物やリターの結果も考慮しながら土壌と残渣の比較を行う。金生山における各要素のTiO<sub>2</sub>規格値平均の一覧を表18に示す。土壌の形成過程で残渣同士も混在している可能性も考え、全3試料をまとめて各土壌と比較することにした。11.3節で述べたように他の地質帯に比べ、金生山の土壌は残渣の性質とはかなり異なっており、残渣のTiO<sub>2</sub>規格値が土壌のそれと異なるものが殆どである(表18)。図表には示していないが、残渣の示す値の範囲と土壌の値の範囲が少しでも重なるのはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ba、Co、Cu、Th、Zrの7元素であり、3地点全てでこれに該当するのはそのうちのSiO<sub>2</sub>、Ba、Thのわずか3元素だった。残渣3試料よりも土壌の方が大きい規格値を示したのはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Pbのみだった。この3元素

についてはリターや降下物の規格値の方が残渣よりも大きかったことから、土壌の生成過程で外部由来物質から供給され、現在まで保持され続けてきたと考えていいだろう。ここに示した元素を除く他の元素はいずれも土壌の値が残渣よりも小さかった。その中でもCaO, MgO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr, Ni, Znについては土壌の値がリターや降下物よりも低かった (表18)。CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は風化過程で溶脱しやすい元素なので、残渣が風化する過程で失われたことに加え、先述したサイクルに取り込まれて保持されたのだろう。微量元素の中では植物に多く含まれるZnについても同様の事がいえるかもしれない。CrやNiは溶脱しやすい元素ではないのでこのようなサイクルに関わっていることは考えにくい。そのため、外部由来物質の混在による希釈効果を受けていることは間違いないだろう。リターや降下塵が土壌よりも高い値を示していたことについての議論は13章で述べる。

土壌中におけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のパターンは一般的な土壌例である砂岩地帯のものと共通している。CaOのプロットが示す傾きやYやNbなどの微量重金属元素の変動が砂岩地帯に比べて大きかったことなどは石灰岩やその不溶性残渣の性質が表れたと考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸性条件下で溶解することが知られている (金子, 2007)。しかし金生山土壌が弱酸性 (pH=6.4±0.5)で、砂岩地帯の土壌が酸性 (4.4±0.2)と、両地帯のpHは有意に異なるにもかかわらず(表10), これらの元素のプロットが上位層から下部層にかけて示す傾きの大きさは地点間で同程度だった。また、同じ地質体であっても全地点で共通する明確な傾向を示す元素が先述したものにほぼ限られるなど、多くの元素は特定の傾向や変動は示さなかった。すなわち深さが45cm程度では全体的にあまり大きな変化は見られなかった。これは砂岩地帯の土壌とも共通することであるが、構成物質や気温、地形条件など様々な要素が関連し合って形成される土壌構造が極めて複雑にからみあっているからであろう。

## 12.2 リターの寄与

本節では土壌を構成する主成分元素のうちリターから有意に供給されるものについて考察を行う。先述したように金生山と砂岩地帯の両方においてC<sub>total</sub>は主に有機物から供給されていると考えて差し支えない。このことから、他の元素とC<sub>total</sub>との相関を調べることで、リターが土壌の全体的な組成や森林 - 土壌系における地球化学的循環にどの程度影響を及ぼしているのか把握することができる。ただし単純な相関関係だけでは本質的な特徴を見誤ることもある。表14に示されるA地点の例から分かることは、C<sub>total</sub>と正の相関関係を示した

SiO<sub>2</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がリターから供給されていることに限定される。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O等は負の相関を示してはいるが、これらがリターからは供給されていないとは断定できない。そこで、本節でも各元素をTiO<sub>2</sub>の濃度で割った規格値を用いることにした。先述したようにTiは生物に必須な元素ではなく、植物には殆ど含まれていない。そのため土壌中では、主にTiは原岩である石灰岩の風化生成物や風成塵に由来する無機画分に含まれる(Stoorvoege et al., 1997)。図24のプロットから分かるようにTiO<sub>2</sub>はC<sub>total</sub>と明確な負の相関を示し、土壌中に有機物が増加すると見かけ上TiO<sub>2</sub>の濃度は減少するように見える。このようにそれ自身が溶脱しにくい一方でリターの供給による希釈効果を特に受けやすい元素を基準に評価を行うことで、リターから供給される元素の挙動についてより正確に把握することができる。各元素の規格値(縦軸)とC<sub>total</sub>(横軸)との相関関係を表した結果を図25, 26に示す。この図については次の3通りの解釈ができる。

- 1) Cが増加するにつれてM(各元素)/TiO<sub>2</sub>が増加する場合。Mは主にリターから供給され、腐植の分解に伴って溶脱する。
- 2) Cが増加するにつれてM/TiO<sub>2</sub>が減少する場合。リターから供給されるMの量よりも無機画分及び腐植から溶脱するMの合計量の方が多い。
- 3) Cが増減とM/TiO<sub>2</sub>の増減に一定の関係が見られない場合。Mはリターからあまり供給されない一方で無機画分からも溶脱しにくい。あるいはリターから供給されるMの量と無機画分及び腐植からのMの溶脱量がほぼ同じで平衡状態が保たれている。

### 12.2.1 砂岩地帯土壌のリターの寄与

先述したようにF地点では、大きく性質が異なる物質が多量に混入しているため、リターの寄与について議論することができない。そのため本節ではE地点についてのみ述べる。図25から分かるように、E地点では全体として直線状に分布する傾向が見られる。表14から分かるように、SiO<sub>2</sub>, MgO, K<sub>2</sub>OはTiO<sub>2</sub>による規格前はC<sub>total</sub>と負の相関を示していたが、規格化によってCの値に拠らずほぼ一定の値を示すことが分かった。したがってこれらの元素はリターの付加による希釈を受けているため見かけ上は上位層ほど濃度が減少しているが、供給もされているため絶対量はあまり変わっていないということである。CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はC<sub>total</sub>と強い正の相関を示した。規格前の相関図からも推測できることではあるが、リターにおけるこれらの規格値が土壌の値を大きく上回った(表11, 12a)ことも併せると、その多くの

量がリターから供給されていることが確認できる。但しこれらの回帰直線は明らかに原点より高い位置で縦軸と交わっている。つまりE地点ではCaとPは原岩からもある程度供給されているといえる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は規格化を行ってもC<sub>total</sub>と負の相関を示したことから、有機酸の影響による溶脱が起こっている事が考えられる。

### 12.2.2 金生山土壌のリターの寄与

図26から広葉樹林内のD地点ではCaを除き明確な傾向が見られなかったため、A、C地点における、各元素のTiO<sub>2</sub>規格値とC<sub>total</sub>との相関図に見られる特徴を以下に述べる。

- 1) 図中の枠で囲まれたA地点のコアのうちの1本から得られた試料群を除けば、SiO<sub>2</sub>とMgOは同じ分布パターンを示した。しかしC<sub>total</sub>が4%以上の試料では相関を示さなかった。
- 2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はC<sub>total</sub>と負の相関を示した。
- 3) CaOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はC<sub>total</sub>と明確な正の相関を示したが、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の傾きと最小値には2地点間で明らかな違いが見られた。
- 4) MnOについてはA地点で明確な正の相関を示したがC地点では相関を示さなかった。
- 5) K<sub>2</sub>OはC<sub>total</sub>と相関を示さなかった。K<sub>2</sub>Oは2地点間で違いがあるものの、それらの値はC<sub>total</sub>の値にかかわらずほぼ一定であった。

CaOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はC<sub>total</sub>と明確な正の相関を示した(図26)。すなわち両元素については、その影響が確認できる程度の量が有機物から供給されていると考えられる。特にA、C地点における土壌のCaOは、回帰直線がほぼ原点付近を通過していることから有機物画分の影響を受けていると考えられる。このことはリター中のCa濃度が高いという結果(表11)とも矛盾しない。一方でPについてはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> - C<sub>total</sub>の回帰直線が縦軸と交わっていることから、影響が確認できる量が無機物画分にも含まれていたといえる。このことは、Pの無機物画分の代表的なものであるリン灰石の存在がいくつかの土壌試料中で見られたこと(表8)と一致し

ている。 $P_2O_5/TiO_2 - C_{total}$ の回帰直線と縦軸との交差位置で示されるいわゆるバックグラウンドはA, Cの2地点間で異なった。表7に示されるように、不溶性残渣試料同士の $P_2O_5$ の値は明らかに異なっている。このように、バックグラウンドの違いはこれら2地点の原岩となっている各石灰岩風化残余物のPの濃度が異なることによって現れるといえる。このほか、Si, Mgの濃度は有機物画分の影響を強く受けていると考えられる。SiO<sub>2</sub>, MgOとC<sub>total</sub>との相関はCaOやP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のような明確な直線形ではない。このようなパターンは、リターの分解初期においてSiとMgは直ちに洗脱され、あるいは再循環に組み込まれるわけではないことを示す。MgがSiと同じ傾向を示す理由は不明であるが、Siは土壤中のプラントオパールによって土壤中に保持されている可能性もある (Birkeland, 1983)。KもまたCaやPのように植物の主成分元素の一つであるが、これらの規格値はC<sub>total</sub>と相関関係を示さなかった。これはリター中のK濃度がCaに比べ極めて低いことが原因だろう (表11)。本研究で扱う土壤中ではKは主に無機画分に含まれている。言い換えればリターの付加によるKの影響については無視できる。

### 12.3 金生山に発達する土壤の生成プロセスと生物地球化学的サイクル

以上の結果と4章で説明した研究地の地質学的背景から石灰岩地帯に発達する土壤の生成プロセスと生物地球化学的サイクルを以下のように概観することができる。

本研究地の基盤である赤坂石灰岩帯は、造山運動が活発になった7000万年前頃に隆起作用を受けて陸地となり (高木, 1997), 陸地となった後は風化作用を受け石灰岩の大部分を占める炭酸カルシウムが長い年月をかけ多量に溶解した。この過程でわずかな含有量だった不溶性残渣も風化作用を受けることで、残渣中の移動性元素も大部分が失われたことだろう。それに加えて風化作用を受けた期間に外部由来物質の影響も受け、残渣を起源とする難移動性物質がもつ性質も希釈され続けた。本研究地の土壤はこのようにして形成されたため、他の地質帯に形成された土壤よりも現地性物質—ここでは石灰岩やその不溶性残渣を指す—の影響が大きく失われた結果を示すことになったといえる。しかし、この現地性物質の影響が殆ど見られなくなったわけではなく、一般的な土壤に比べ高濃度を示した微量重金属元素のように残渣の特徴は土壤中にも反映されている。また、露頭由来と思われる石灰岩の塵が土壤に流入することで現地性物質の特徴が反映されるといったように、原岩の風化のみから考えられる単純な土壤生成プロセスとは異なる現象も見られた。

このように形成された金生山の土壤で、植物にとって重要な栄養源であるCa, P, Mg,

Siは土壤中から植物に吸収され、一時的に植物体内に蓄積された後にリターとして土壤に還元されるサイクルを繰り返していることが予想された。これらの元素の中には石灰岩や不溶性残渣の風化に伴って供給されたものも含まれていることだろう。CaOのTiO<sub>2</sub>規格値が示すプロットの傾きは砂岩地帯のものよりも大きい。これは上層で供給される量が多い一方で溶脱する量も多いということを表している。そして石灰岩地帯でありながら土壤中のCaの濃度は全国の一般的な土壤と有意差がなく、本研究地は一般的な土壤に比べ土壤中からCaが溶脱しやすい環境下であることが確認できる。但しこれは必ずしも土壤中にCaが欠乏しやすい状態であるというわけではない。リターや方解石由来の溶脱しやすいCaは植物が吸収しやすい状態である可能性も高く、他の鉱物に含まれるような非可給態のCaが多い状態よりも植物が生育しやすい環境であるとも捉えられるからである。この解釈が正しければ、次のように考えることも可能だろう。金生山の土壤では、他の土壤に比べ多量のCaが上位層に供給されると同時に下位層からは多量のCaが植物に吸収されている。当然、溶脱されたCa全てを植物が吸収することはありえず、土壤系から失われるものもある。しかしそれを補える量の石灰岩塵の供給があり、あるいは植物根が45cmよりもさらに下方にまで伸びて、基盤である石灰岩本体の近くから十分な量のCaを吸収して植物体に蓄え、後に落葉過程を通じて土壤に還元をしている。こうして一連のサイクルが常に繰り返されている。

現地性物質の風化と外部由来物質の供給によって土壤が成長し続ける中で、植物栄養元素はさらに植物そのものからもたらされる大規模な供給と溶脱という元素移動を繰り返しながら現在の土壤が成り立っている。一方Cr, Ni, Pbなどの微量重金属元素の一部は移動性が高くなく植物に必要なものでもないため、このようなサイクルに関連しているとは考えにくい。これらの元素は僅かに溶脱や物理的な移動をする一方、外部由来物質によって供給され続けているのだろう。風によって巻き上げられる塵は粒径が小さなものであり、かつ細粒塵は粗粒のものより重金属が多く含まれることが知られている。そのためPbは残渣よりも土壤中の方が高濃度になったと思われる。この細粒中には比較的高濃度のCrやNiも含まれるだろう。実際これらの元素は、土壤中では残渣ほど高い濃度ではないものの、他の一般的な土壤よりは高濃度を示している。これは微量重金属元素が高濃度である残渣を持つ石灰岩地帯に発達する土壤特有の現象といえそうである。

## 13 土壌の起源

### 13.1 はじめに

土壌には岩石の風化物だけではなくリターさらには風や降雨によってもたらされる塵等も含まれるため、土壌は原岩からの単純な風化生成物とは異なる化学的性質を持つ。但し、一般的には土壌の化学組成を決定する要因として最も重要なものは原岩の化学組成なので、本来は土壌から有機物由来の物質を除いた化学組成と原岩の化学組成の違いはそれほど大きくないはずである。本研究地における石灰岩の 90%以上は、溶解しやすい炭酸カルシウムで構成されている。また、これまでの結果からも金生山の土壌が石灰質ではなくケイ酸質であることも分かっているので、土壌の起源と思われる候補の現地性物質は原岩そのものではなく石灰岩中の不溶性残渣であろう。この不溶性残渣の量は炭酸カルシウムに比べ非常に少ないため、外部由来物質の影響等も含めて、の一般的な土壌とは異なる生成過程を経ている可能性も高い。そして実際に 12 章の結果も部分的にこの点を裏付けるものとなっている。本節ではこれらの可能性も踏まえ、参考として砂岩地帯の岩石と土壌および外部由来物質の関係性を調べた後に、金生山の土壌に影響を与えている物質、さらには主な起源を推測した。

先述したように石灰岩上に発達する土壌の主要物質については長い間議論が行われてきた。主要物質の候補として挙げられるのは、原岩である石灰岩に含まれる不溶性残渣と、外部から流入した物質である。土壌の化学的性質が残渣と外部由来物質のどちらに近いかを調べることによってその影響の強さを把握することができる。この濃度比は外部由来物質の影響を知るための有効な手がかりとなり、テラロッサの起源を推測した *Durn et al.* (1999)の研究でも用いられている。但し、元素の組み合わせによっては外部由来物質の濃度比が原岩のものと類似することもあり、その場合はどちらの物質が土壌により強い影響を与えているかが分からなくなる。そこで本節では難移動性の 6 元素である Al, Ti, Cr, Nb, Y, Zr を全て用いて詳細に化学的性質の違いを調べることにした。具体的にはこれら 6 元素から  $Zr/TiO_2$  を横軸、別の 2 元素の濃度比 ( $Al_2O_3/Nb$ ,  $Cr/Y$ ,  $Cr/Al_2O_3$ ) を縦軸にとった平面図を作成し、そこにおける分布を調べた。

外部由来物質の主なものとして考えられるものには黄砂や人為由来の粉じんなどの他、本邦の国土に発達する土壌が挙げられる。この本邦の土壌との比較には *Yamasaki et al.*

(2000)のデータを用いるが、分析した日本全国の土壌は種類も多様で試料数も 513 と多量であり、上述の図における分布は実に広範囲にわたる。そこで、プロットが密である部分を一般的な土壌、疎な部分を特殊な土壌の分布域と定義することとした。プロットが密になっている部分を求めるために、まず平面図におけるプロット群の縦軸、横軸の最大値を上限基準として、縦 15 区画、横 15 区画の計 225 区画に分割した。この 225 区画のうち、一つ以上のプロットが含まれる 26~33 区画を粗密判断の対象とし、次に区画に含まれるプロット数を調べた。このプロット密度が大きい区画に分布する試料は、ある程度一般的な土壌に近い性質であるとみなすことができる。密度の違いによって色分けしたものを図 27 に示す。最も薄い灰色の区画には 1~9 個、中程度の灰色の区画には 10~19 個、最も濃い灰色の区画には 20 個以上のプロットがある区画とした。元素濃度比の組み合わせによって多少の違いは見られるが、プロットが 20 以上だった区画は対象区画全体の 16~22%だった。

### 13.2 砂岩地帯の土壌

砂岩地帯の土壌、岩石、リター、降下物の難移動元素濃度比のプロットを図 28 a~c に示す。比較対象地の砂岩は塩基性岩や中性岩に比べ酸性岩にやや近い特徴を示しているが、この砂岩上に発達する土壌のプロット分布は原岩とは明らかに異なり、土壌が外部由来物質の影響を受けている事が明らかに分かる。但し、砂岩地帯の土壌同士でも針葉樹林内の E 地点は針広混交林内の F 地点に比べてより原岩に近い性質を示している。

先述したように全国土壌のプロット分布を粗密の程度によって分けたが、そのうちの密になっている区画にこの砂岩地帯の岩石及び土壌のプロットの殆どが分布していた。したがってこの難移動元素濃度比に関しては、この砂岩地帯の岩石と土壌の性質は一般的な土壌と共通していることが分かった。その分布域の中ではあるが、いずれの平面図においても土壌のプロットは原岩よりも左上、すなわち横軸方向に小さく縦軸方向に大きい部分に分布している。したがって単純な解釈としては土壌の分布群よりもさらに左上に分布する物質の影響を受けているということになる。全国土壌はその位置にも多く分布しているので、これに該当する土壌や砂が砂岩地帯の土壌に流入して影響を与えていると考えて差し支えないだろう。

ここで扱う 6 元素のうち植物体には Al 以外の 5 元素は殆ど含まれないため、植物体における難移動元素に対する Al の値は土壌よりも高いと考えられる。それにもかかわらず、一

部のリターの  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$  や全リターの  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  は土壌よりも低い値を示していることは特筆すべき点である。これは外部由来物質の塵がリター表面に付着し、一部の外部由来物質の影響が土壌よりも強く表れたためであると考えられ、この砂岩地帯で回収した降下物がこの特徴をリターと同様か、あるいはより顕著に示していることとも矛盾しない。一方でリターに付着した物質や回収された降下物以外にも土壌に影響を与えている物質があることも明らかである。なぜなら  $\text{Zr}/\text{TiO}_2$  に示される横軸に着目すると、この降下物やリターよりも左側に分布している土壌試料もあるからである。例えば、粒径の違いなどによって生育している樹木の葉や樹皮、あるいは地面にもたらされた後のリターの表面に付着しやすい物質と、土壌を覆うリターから速やかに除去されて土壌の下部に供給されやすい物質とに分離されているのかもしれない。

### 13.3 金生山に発達する土壌の起源

#### 13.3.1 残渣由来説の検証

Macleod (1980)や Muhs et al. (1987)のように、石灰岩地帯に発達する土壌が風成塵由来であるとする研究の中には、土壌生成過程の観点から残渣由来説の矛盾点を強調してこれを否定しているものが見られる。具体的には、石灰岩中の残渣のみが蓄積して土壌が生成したとすると、現在の層厚に至るまでに相当量の石灰岩が必要ということになるが、地質学的にはそれだけの量の石灰岩が存在していたということとはありえないというものである。本節では化学的手法を用いて金生山の土壌の起源を推測することを主な目的としているが、そのためには他の方法を用いることも有効だろう。砂岩地帯の土壌に外部由来物質の影響が確認されるため、金生山の土壌にもまた外部由来物質の影響が少なからず及んでいるはずである。残渣由来仮説が棄却されれば金生山の土壌における外部由来物質の影響の強さをより決定的に確認することができ、もし棄却されなければ、これまでに棄却された他の地域の石灰岩上土壌よりも石灰岩の風化が進んでおり、結果として残渣の影響が強く表れている可能性が考えられる。そこで本研究でも始めに残渣由来仮説が棄却できるか否かを試した。

5.1.4 節で述べたように、本研究では石灰岩のブロック試料を1年間研究地の土壌に埋め、土中の石灰岩の年間溶解量を求めた。残渣の蓄積のみによって土壌が形成されたと仮定した場合、この実験で得られた溶解量を基にして、現在の土壌が形成されるまでの期間に溶

解したと思われる石灰岩の量をだまかに見積もることができる。石灰岩ブロック試料 6 個の年間溶解量は 0.15~0.71% であり、そのうち 4 試料は 0.15~0.22% であった。そこで年間溶解量を 0.2% とだまかに仮定することにした。次に石灰岩中の残渣含有量 (0.09, 0.11, 0.12%) も考慮すると、原岩の石灰岩表面は面の垂直方向に年間約 4 $\mu\text{m}$  ずつ溶解したということになり、研究地では年間約 11kg/km<sup>2</sup> ずつ残渣が蓄積したという計算結果になった。藤江ら (2007) のデータを参考に、金生山の土壌の固相が 58%, 土壌の厚さを 1.5m と仮定すると、金生山の土壌が現在の厚さにまで形成されるとすると 1.4 億年を費やすことになる。日本の中部におけるペルム紀の海山が形成されたのは 1.8~1.6 億年以上前だが (Wakita, 1988), この海山が陸地となったのは、その後の造山運動が活発になった 7000 万年前頃である (平, 1990)。したがって、岩体が陸上に表れてから土壌が形成され始めたとなると計算上は不溶性残渣のみから土壌が形成されたとみなすことはできない。つまり、程度は分からないが外部由来物質の影響をかなり強く受けていることが明らかである。但し 7000 万年という年月の中で不溶性残渣も相当な量が蓄積した可能性も高い。実際、表 7 や 11.2 節で述べたように金生山土壌中の微量重金属元素濃度が高いのは、原岩である石灰岩の残渣の影響を受けていることが原因と考えて差し支えないだろう。

### 13.3.2 難移動元素濃度比の分布

次により具体的に残渣と土壌の特徴を把握することにする。金生山の土壌、石灰岩の不溶性残渣、リター、降下物の難移動元素濃度比のプロットを図 29 に示す。なお、5 章で述べたように、A 地点では露頭が見られず残渣試料が得られなかったため、最寄の B 地点で得た残渣を A 地点のものと仮定した。

リターと降下物のプロットを見ると、縦軸方向では残渣と土壌の間に分布しているものが多い。砂岩地帯と同様にリターに付着した物質以外に土壌に影響を与える外部由来物質が流入している可能性のほか、原岩である石灰岩が大気降下物として空から金生山の試料採取地に流入し、リターに影響を与えている可能性も考えられる。なぜなら金生山では石灰岩の露頭が随所に見られるほか、この山のすぐ西側では大規模な石灰岩の採鉱が行われているため、ここでも露出している石灰岩が多い。露出した表面が風化した塵や、採鉱作業による岩石の破壊時に生じる岩石屑からもたらされた塵が上空へ舞い上げられ、結果として試料採取地に流入したということも考えられる。XRD を用いた鉱物組成分析 (表 8) によると、残渣中には殆ど方解石は見られなかったが、金生山の土壌の上位層準には方解石の

明瞭なピークが見られたことも調和的である。石灰岩中の不溶性残渣含有量は極めて少ないが、塵状態になっていればそれだけ風化作用は受けやすく、残渣の性質をより強く示すのかもしれない。石灰岩の採鉱場は金生山と砂岩地帯の中間にあり、砂岩地帯もこの石灰岩の塵の影響を受けている可能性も高い。実際、砂岩地帯のリターや降下物のプロットについて見てみると、図 28c で  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の示す縦軸方向についてはリターの半数ほどのプロットが、一般的土壌のプロットの高密度区画よりも高い位置に分布している。また、図 28a で  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$  が示す縦軸方向についてもリターの一部のプロットが、一般的土壌の高密度区画よりも低い位置に分布している。

砂岩地帯の土壌のプロットは全国土壌のプロット分布が密になっている区画に分布していたが、図 29a, b では金生山の土壌も同様に、全国土壌のプロットが密になっている区画に分布している。しかし縦軸が  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を示す図 29c でのみ、金生山の土壌プロットは一般的な土壌よりも縦軸方向へ高い位置に分布している。このことから金生山の土壌は砂岩地帯に発達する土壌のような一般的な土壌とはやや異なるものの、極めて特殊というほどでもない。これは、この土壌が日本の石灰性土壌よりも非石灰性土壌に近い傾向を示すという 11.2.1 節で得られた結果とも矛盾しない。次に金生山の土壌に影響を与えていると考えられる物質について考えてみたい。先述したように土壌の  $\text{Zr}/\text{TiO}_2$  の値は残渣と土壌では殆ど同じであるが、縦軸方向に明確な違いが見られる。全国土壌のプロット分布と比較すると、金生山の土壌は原岩よりも全国土壌が密に分布している区画に近い位置、あるいはその区画の内部に分布している。つまり、金生山の土壌も砂岩地帯の土壌と同様に、日本で見られる一般的な土壌と性質が類似している物質の影響を受けていることを示している。

本研究地に強い影響を与えている物質が、黄砂に代表されるような大陸由来のものなのか、あるいは日本国内の土壌や砂であるのかを判断することは困難である。なぜなら大陸の地殻組成と日本の地殻平均値がある程度類似していることと、日本全国の土壌がこれまでも絶えず大陸由来の降下物の影響を受け続けてきたことから、両者の違いがあまり明確ではないと思われるからである。本研究では大陸由来の風成塵として考えられる物質として、黄砂の起源物質と考えられる中国黄土 (n=15) (Ding et al, 2000), モンゴルのタクラマカン砂漠 (n=24) (Yang et al, 2007), ゴビ砂漠 (n=9) (Ta et al, 2003)の砂および土壌試料のデータも用いたところ、予想通りこれらの多くが日本の一般的な土壌の区画に分布した (図 30)。但し土壌プロットの分布位置から考えて金生山の土壌は、これら 3 地域からもたらされる物質の影響を受けているか否かを判断することはできない。この中国大陸のデータが

Yamasaki et al. (2001)のように全体を網羅しているわけではないことや、地面から上空に巻き上げられる物質の化学組成を直接表しているわけではないためである。また、金森ら(1991)によれば、年間の全降下煤塵量に占める黄砂物質の割合は黄砂の影響が特に強かった1988年でも10%程度であり、平年レベルに至っては数%程度であると見積もられている。当時から近年までの間でこの見積もりに大きな違いが生じていないとすれば、金生山の土壌は、黄砂のように中国大陸から直接飛来する物質よりも、国内で吹き上げられる砂塵などの影響をより強く受けていると考えても差し支えない。

### 13.3.3 外部由来物質の量的評価

先の考察で外部由来物質の中ではこの一般的な土壌か、あるいはこれと性質が類似している物質が土壌に影響を与えているということが分かった。次に残渣とこの物質のどちらが土壌により強い影響を与えているかについて推測してみたい。

残渣と金生山土壌の $Zr/TiO_2$ の値はいずれも一般的な土壌プロットが密になっている区画内にあるため、利用することはできないが、 $Cr/Al_2O_3$ の縦軸方向に着目すると、両者のプロット群に明確な違いが見られるので(図29c)、どちらが影響の強い母材であるかをある程度推測することができる。先述したように残渣は他の岩石に比べCrの濃度が著しく高いため、 $Cr/Al_2O_3$ の値も必然的に一般的な土壌に比べて高い。但し残渣の $Cr/Al_2O_3$ が300以上の値を示しているにもかかわらず、金生山の土壌は10.6~20.7を示しており、一見すると一般的な土壌(0.64~7.46)により近い性質であるように見える。しかしこの平面図の縦軸、横軸の表している値は濃度そのものではなく濃度の比であることに注意する必要がある。たとえばある2つの物質X、Yと、両者の混合物であるZがあるとすると。本章の平面図上でX、Yが示すプロットのちょうど中央にZのプロットがあったとしても、Zを構成するX、Yの混合比が1:1であるとは限らない。この混合比を求めるには濃度比だけでなく濃度そのものも必要となる。

そこで、残渣と一般的土壌のプロットとの混合物が両者の混合比の違いによってどの位置にプロットされるかを調べることにした。残渣は3試料の値をそのまま用いれば良いが、一般的土壌のプロットは非常に多いので代表的なものを選ぶことにした。金生山の土壌のプロットの分布状態から判断してこの土壌に影響を与えているのは一般的土壌の中でも特に $Zr/TiO_2$ が220~300、 $Cr/Al_2O_3$ が0.64~7.46の範囲内に分布しているものだろう。この範囲内でもプロットが密に分布している部分が散在しているので、密になっている6部分の

うちから任意の 1 プロットをそれぞれ抽出して代表値とした。この 6 試料と残渣 3 試料との混合によって算出される計 18 通りの数値を調べた。その結果、残渣と一般的土壌の混合比が 1:6 の場合は  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が 23 から 158 の間に分布することが分かった。金生山の土壌の  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  は 10.6~20.7 を示しているため、土壌中に含まれる残渣由来成分は大きく見積もっても 1/7 以下であることが分かる。このようにマスバランスに関しては、金生山の土壌は原岩である石灰岩の残渣よりも、一般的な土壌と性質が類似している物質の影響を強く受けているということが出来る。

石灰岩は大部分が炭酸カルシウムで構成されているため、雨量の多い日本では風化速度はケイ酸塩鉱物から成る岩石に比べて早い。しかし風化後に残る不溶性残渣量が著しく少ないため、時間当たりの土壌への残渣供給量も少ない。難移動元素濃度比を用いた考察を行う前に、13.3.1 節で不溶性残渣のみから土壌が形成される仮説についての考察を行ったが、不溶性残渣が完全に残存して土壌が形成された場合でも現在の土壌層厚の 50%にも満たないことが分かった。その事実もこの結果を裏付けるといえるだろう。砂岩地帯では、原岩の砂岩もその上に発達する土壌も一般的な土壌に近い性質を示していたため、外部由来物質の影響がどの程度かを推測することはできなかった。しかし金生山の石灰岩やその不溶性残渣は一般的な岩石と性質が大きく異なるため、大まかにではあるものの土壌を構成する外部由来物質の影響の大きさを推測することができたといえよう。

#### 13.4 まとめ

以上の結果から、金生山の土壌の起源について次のようにまとめることができる。金生山の土壌の大部分は本邦の土壌由来の物質であり、これに少量の割合の石灰岩不溶性残渣が混在している。但し少量であっても残渣の性質は際立った特徴を持っているため、それが土壌に反映され、結果として本研究地独特の土壌が形成されるに至ったと結論付けることができる。

### 14 結論

- 本研究は本邦中部岐阜県大垣市に位置する石灰岩体である赤坂金生山を対象として、植生の異なる複数地点において、母岩、土壌、リターを採取し、その化学組成を分

析し、この地点における土壌の成り立ちと植生-土壌系の物質循環について新たな知見を得ることを試みたものである。このような石灰岩地帯に発達する土壌の特徴は不明な点が多く、今でも多くの議論が続けられているため、本研究地で得られた結果は石灰性土壌の特徴の解明に関する重要なデータベースになると考えられる。

- 土壌の特徴を詳細に把握するために蛍光 X 線分析装置を用いてリターの化学組成分析を分析する新しい手法を試みたが、近年の研究例と比較してもその分析正確度は遜色なく、むしろ良好であることが分かった。リターが土壌に及ぼす影響についても推測だけでなく実際のデータから評価することができ、土壌の生物地球化学的研究を行う上で非常に有意義な発見であった。但し、本研究で扱ったリター試料は植物体だけでなくその表面に付着した塵も含んでいる可能性がある。そのため、生育している樹木から直接採取した生の葉も分析することで、本研究の更なる進展が期待できるだろう。
- 石灰岩はその独特な性質上、その上に発達する土壌は多くの植物にとって貧栄養環境となる傾向もあり、石灰岩植生と呼ばれる特定の植生が優占的に生育することになることもあるといわれている。しかし実際に研究地で植生調査を行ったところ、典型的な石灰岩植生は見られなかった一方で、ヒノキやスギなどの針葉樹及びアベマキ等の広葉樹が繁茂していた。そのため本研究地は先述した独特な土壌ではなく一般的に見られる土壌と類似している可能性が考えられた。実際、大部分の試料の pH が植物の生育に適した値とされている 5.0~6.9 の弱酸性を示し、有機態炭素も窒素も多く、少なくとも土壌特性の観点からは貧栄養ではないことが分かった。
- 土壌の垂直プロファイル、そして難移動元素で規格化した元素濃度と有機態炭素との相関を調べることで金生山土壌における生物地球化学的サイクルが把握できた。植物にとって重要な栄養源である Ca, P, Mg, Si は土壌中から植物に吸収され、一時的に植物体内に蓄積された後にリターとして土壌に還元されるサイクルを繰り返している。金生山の土壌では、土壌中から溶脱した Ca の多くが再び植物に吸収される傾向が他の土壌に比べて顕著である。金生山土壌中の Ca の濃度は一般的な土壌と有意差がなかったが、その土壌 - 植物間の循環は他の土壌よりも速いと推測された。

つまり、金生山では成熟した土壌上に繁茂した植生の働きによってようやく一般的な土壌と有意差がない程度のCaの量が保たれているのであって、石灰岩からの直接の供給によって保たれているわけではない。したがってもし伐採等で植生が失われたらCaが欠乏する可能性もある。その結果、現在の金生山土壌では植物の生育に良好であるはずのpHが低下し、この土壌中に含まれるAl水酸化物等が溶解し、毒性の強いAl<sup>3+</sup>が植物に吸収されやすくなるような環境悪化の連鎖さえ起こり得る。そのことを考慮すると、石灰成土壌は他の土壌に比べ環境変化に敏感な土壌であるかもしれない。このような特徴は、本研究地と条件が共通した石灰成土壌でも同様である可能性は高い。

- 本研究地の石灰岩体は、7000万年前頃の隆起作用によって陸地となった後に風化作用を受け、石灰岩の大部分を占める炭酸カルシウムは長い年月をかけ多量に溶解した。この過程でわずかな含有量だった不溶性残渣も風化作用を受けることで移動性元素も多量に失われた。それに加えて風化作用を受けた期間に外部由来物質の影響も受け、残渣を起源とする物質も希釈され続けた。結果として本研究で採取した金生山の土壌中には残渣由来物質は全体のわずか1/7以下であることが分かった。土壌の主な構成物は、本邦の一般的な土壌に性質が類似した砂塵であると考えられる。また、全国土壌の平均値よりAsやPbが土壌中で高濃度であったことから、この地帯における風成由来物質にはこれらの元素が多く含まれている事が推測された。ケイ酸塩質岩石上に発達する土壌なら原岩から風化生成物が多く供給されるため、外部由来物質の影響を大きく希釈することができるが、石灰岩地帯の土壌は原岩から供給される物質の絶対量が非常に少ないため、残渣由来ではない重金属なども一般的な土壌に比べ多く含まれることになるのだろう。
- 本研究は土壌に影響を及ぼすと見られる多くの要素を調査対象とした。そのためこれまででは予測にとどまっていた事実を考察に適用しながら、石灰成土壌の環境変化に対する脆弱性を示唆することができ、その方法論の有用性を証明することができた。しかし先述したリター試料に関する課題や、同じ手法で国内の他の石灰岩地帯と比較を行っていないなどの問題点も残されている。土壌の特徴をより詳細に理解するためには、同じ手法を用いながら、条件の異なる様々な場所で得られた各結果

を比較することが重要であろう。また、土壌の起源を求めるうえでも、安定同位体比を用いてクロスチェックを行う等の工夫をすることで、より確実な結果が得られると期待される。外部由来物質の影響を正しく把握することは、土壌の生成過程を解明するのに有用だけでなく、近年問題となっている有害飛来物質の影響の評価にも応用できるだろう。

## 謝辞

本研究を進めるに当たり、長年にわたって御指導いただきました名古屋大学環境学研究科の杉谷健一郎教授に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

論文の査読をして頂いた夏原由博教授と依田憲准教授からは論文の全体を通して有意義なご助言を賜りました。地球環境科学専攻の山本鋼志教授とスペクトリス株式会社の山路功様からは蛍光 X 線分析についてご助言を賜りました。名古屋大学の星野光雄名誉教授からは偏光顕微鏡観察についてご助言を頂きました。同大学博物館館長の吉田英一教授には粉末 X 線回折装置を使用させて頂き、全学技術センター技術専門員の長岡勉様には偏光顕微鏡観察用の薄片を作成して頂きました。東北大学大学院環境科学研究科の山崎慎一名誉教授からは"Background Levels of Trace and Ultra-trace Elements in Soils of Japan, SSPN , 47 (4) 755-765, (2001) " および「日本の土壌中のカドミウム濃度, 土壤肥料学会誌, 80, 30-36 (2009)」に掲載された論文のデータを快く提供して頂きました。金生山化石館館長の高木洋一様、前館長の橋本秀雄様からは調査地や地質に関する情報だけでなく、研究への熱い励ましを頂きました。金生山明星輪寺の御住職の富田精運様には調査地への立ち入りを快く許可して頂いたほか、研究地の歴史について貴重なお話を聞かせて頂きました。名古屋大学グローバル COE 研究員の富田啓介博士、農学研究科の岡田知也様には植生調査の支援を快く引き受けていただきました。名古屋大学情報文化学部環境システム系及び環境学研究科物質コースの学生・院生の皆様からも心温まる応援をして頂きました。白井正樹様と Noelikant Ramamonjisoa 様からは統計手法の御助言を頂きました。情報科学研究科の永峰康一郎准教授と、杉谷研究室内で共に研究に励む山本真理子様からは常日頃から熱い励ましを頂きました。

英国自然史博物館特別顧問の Giles Clarke 博士にはいかなる時も常に親身になって叱咤激励をして頂き、語りつくせぬ大きな心の支えになりました。

以上の方々に深く感謝し、ここにお礼申し上げます。

## 参考文献

- Adachi K. and Tainosho Y. (2004) Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environmental International*. **30**, 1009-1017.
- 赤坂団体研究グループ (1956) 赤坂石灰岩の地質学的研究. 地球科学, **26, 27**, 10-18.
- Barshad, I., Halevy, E., Gold, H. A and Hagin, J. (1956) Clay minerals in some limestone soils from Israel. *Soil Science*. **81**, 423-437.
- Birkeland, P. W. (1999) Soils and geomorphology -Third edition-. Chapter 1, The soil profile, horizon nomenclature, and soil characteristics, *Oxford University Press, Inc.* p430.
- Birkeland, P. W. (1983) Soils and geomorphology. Chapter 10, Vegetation-soil relationships, *Oxford University Press, Inc.* p372
- Bot, A. and Benites, J. (2005) The importance of soil organic matter –Key to drought-resistant soil and sustained food and production. Food and agriculture organization of the united nations. (ボット, A ベニテス, J 新井重光 訳 (2007). 土壌有機物の重要性 –旱魃抵抗性土壌および持続的食料生産への鍵– 社団法人 国際農林協力・交流協会(JAICAF), 1-2. ).
- Bridges, E. M. (1978) World Soils. Cambridge University Press (ブリッジ, E, M 長塚鎮男, 漆原和子 訳(1990). 世界の土壌)
- Carvajal, B., Aboal, J. R., and Fernández, J. A. (2010) Influence of roads and inhabited areas on metal concentrations in terrestrial mosses. *Atmospheric Environment*, **44**, 3432-3441.
- Castle, S. C. and Neff, J. C. (2009) Plant response to nutrient availability across variable bedrock geologies. *Ecosystems*, **12**. 101-103.

- Cuniglio, R., Corti, G., Agnelli, A. (2009) Rock fragments evolution and nutrients release in vineyard soils developed on a thinly layered limestone (Tuscany, Italy). *Geoderma*. **148**, 375–383.
- Delgado, R., Martin-Garcia, J. M., Oyonarte, C. and Delgado, G. (2003) Genesis of the terrae rossae of the Sierra Gádor (Andalusia, Spain). *European Journal of Soil Science*. **54**, 1-16.
- Durn, G., Ottner, F. and Slovenec, D. (1999) Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. *Geoderma*. **91**, 125-150.
- Epstein, E. and Bloom, A. J. (1972) Mineral nutrition of plant: principles and perspectives. Published by Sinauer Associates Inc., U.S., United States
- 藤江康太郎・北川靖夫・斉藤萬之助・豊田新・成瀬敏郎 (2007) 大垣市金生山と石垣島真栄里に分布する暗赤色土と正常と母材の均一性. ペドロジスト, **51**, 56-67.
- 藤貫正 (1968) 石灰岩の地球化学的研究(1) - 赤坂石灰岩鉱床における微量元素について - 地質調査所月報, **19**, 603-624.
- Galuszka, A. (2005) The chemistry of soils, rocks and plant bioindicators in three ecosystems of the holy cross mountains, Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*, **110**, 55-70.
- Genova, N., Meloni, S., Oddone, M. and Melis, P. (2001) On the origin of some red soils from Sardinia (Italy)- A neutron activation analysis investigation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **249** (2), 355-360.
- Gibson, M. J. and Farmer, J. G. (1986) Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*. **11**, 117-135.

- 後藤逸男 (2006) 土壌の有効成分. 犬伏和之・安西徹郎編, 土壌学概論. 朝倉書店, 109-117.
- Harrison, R. M., Laxen, D. P. H and Wilson, S, J. (1981) Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1378–1383.
- 橋本秀雄 (1997) 海洋と海山の時代. 金生山化石研究会 金生山 - 西美濃の生いたちをさぐる -. 金生山化石研究会編, 9-43.
- 早川康夫 (2007) 水成岩由来丘陵台地の草原草地 2. 日本のカルスト台地と欧州の石灰・苦灰質草原の土壌比較, 日本草地学会誌, **53**(3), 249 - 255.
- 本間寿 (2005) 試料調整法. 中井泉編, 蛍光X線分析の実際. 朝倉書店, 62-77.
- 井田和子 (1997) 無期塩類 -土壌からの栄養素-. 増田芳雄編, 絵とき 植物生理学入門 2 章 環境. オーム社, 56-62.
- 鴨下寛 (1943) 岐阜県美濃平野の土壌型に就て. 日本土壌肥料学雑誌, **17**, 433-450.
- 金森悟・金森暢子・西川雅高・溝口次夫 (1991) 黄砂の化学象. 名古屋大学水圏科学研究所編. 大気水圏の科学 - 黄砂 - 3 章 化学物質としての黄砂. 124-156.
- 金子慶之・有馬眞・佐藤理恵子・小野紘斗・岩垣拓也・川崎昭如 (2007) 西丹沢中川上流域に分布するトータル岩母材土壌の構造と地球化学的特性 : 長期モニタリングに向けた基盤データの構築. 地質学雑誌. **113**, 611-627.
- 菅野一郎・本荘吉男・有村玄洋 (1960) 秋吉台の石灰岩に由来する赤黄色土の粘土鉱物. 日本土壌肥料学会誌 **28**, 87-90.
- 熊田恭一・太田信婦 (1965) 豊橋市近郊の石灰岩に由来する土壌における腐植化過程. 日本土壌肥料学雑誌, **36**, 57-62.

熊田恭一 (1975) 植物遺体の腐朽過程. 土壤有機物の化学 5章 有機物の分解と腐植化 - 腐植と edaphology-. 学会出版センター. 249-268.

Lee, J., Chon, H. and Kim, K. (1998) Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, **65**, 61-78.

MacLeod, D. A. (1980) The origin of the red Mediterranean soils in Epirus, Greece. *Journal of Soil Science*. **31**, 125-136.

Margui, E., Hidalgo, M. and Queralt, I. (2005) Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks. *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 1363-1372.

松苗一正 (1956) 新潟県上越地方の土壌型に関する研究 - 青梅石灰岩地帯の土壌 - . 日本土壤肥料学雑誌, **27**, 19-20.

Mee, A. C., Bestland, E. A. and Spooner, N. A. (2004) Age and origin of Terra Rossa soils in the Coonawarra area of South Australia. *Geomorphology*. **58**, 1-25.

Mella, W. and Mermut, A. R. (2010) Genesis and mineralogy of soils formed on uplifted coral reef in West Timor, Indonesia. *Geoderma*. **154**, 544-533.

環境省自然環境局生物多様性センター (2004) 1/25,000 植生図『大垣』

Moresi, M. and Mongelli, G. (1988) The relation between the terra rossa and the carbonate-free residue of the underlying limestones and dolomites in Apulia, Italy. *Clay minerals*. **23**, 439-446.

森下晶 (1978) 化石から見た東海地方. 地質ニュース, **283**, 8-20.

Muhs, D. R., Crittenden, R. C., Rosholt, J. N., Bush, C. A. and Stewart, K. C. (1987) Genesis of marine terrace soils, Barbados, West Indies: Evidence from mineralogy and geochemistry. *Earth surface processes and landforms*. **12**, 605-618

村山正樹・西川奈緒美・増山和晃 (2003) 蛍光 X 線分析装置の定量分析精度に関する解析  
三重県科学技術振興センター工業研究部 三重県科学技術振興センター工業研究部 編  
2003 年度, **28**, 115-122.

Mückenhausen, E. (1966) Entstehung, Eigenschaften und Systematik der Böden der Bundesrepublik Deutschland. (ミュッケンハウゼン, E. 伊東正夫 訳 (1973) 土壌の生成・性質と分類 初版. 博友社 東京.)

永戸健・島井誠司 (2006) 岩手県遠野市片岩石灰岩地のチチブミネバリ群落について. 大東文化大学紀要, **45**, 1-16.

Nagatsuka, S., Kaneko, S. and Ishihara, A. (1983) Soil genesis on the raised coral reef terraces of ishigaki- and okinawa-islands in the ryukyu islands, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.* **29**, 343-354.

Nesbitt, H. W., Markovics, G. and Price R. C. (1980) Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **44**, 1659-1666.

西脇二一・高木洋一・橋本秀雄・説田武紀・小野輝雄 (2010) ペルム期赤坂石灰岩の地質古生物学的研究 : その 1 市橋地域の最上部層の層序と地質構造. 総合研究所所報, **19**, 33-43.

野中信博・樋口英男・浜口博・戸村健児 (1981) 植物試料の乾式灰化に伴う元素の損失. 分析化学, **30**, 599-604.

大羽裕・永塚鎮男 (1988) 陸成土壌門. 土壌生成分類学. 8章 土壌系統分類系統. 208-279.

大高亜生子・梁田陽子・保倉明子・松田賢士・中井泉 (2009) 蛍光 X 線分析法による小麦粉中の微量元素定量と産地判別への応用. 分析化学, **58**, 1011-1022.

大谷晴啓・鹿園直建・久保田欄 (2005) 酸性土壌中の微量・希土類元素の移行挙動とその支配要因. 資源地質, **55**(2), 169-180.

Pye, K. (1992) Aeolian dust transport and deposition over Crete and adjacent parts of the Mediterranean Sea. *Earth Surface Processes and Landforms*, **17**, 271-288.

Queralt, I., Ovejero, M., Carvalho, M. L., Marques, A. F. and Llabres, J. M. (2005) Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques. *X-Ray Spectrom*, **34**, 213-217.

Rashed, M.N. (2010) Monitoring of contaminated toxic and heavy metals, from mine tailings through age accumulation, in soil and some wild plants at Southeast Egypt. *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 739-746.

Reifenberg, A. (1929) Die Entstehung der Mediterran-Roterde (Terra rossa). *Kolloidchem. Beihefte* **28**, 55-147.

Rowell, D. L. (1994) Organic materials -Alive and dead. In: *Soil Science -method & application-*. Longman Pub Group, 38-59.

Shaetzi, R. J., Anderson, S. (2009) *Soils: Genesis and Geomorphology*. Cambridge University Press, Cambridge, pp817

清水建美 (1959) 石灰岩地帯の植物群落の組成的特徴 - 伊吹山の場合 -. 日本生態学会誌, **9**(3), 128-134.

- Stace, H. C. T. (1956) Chemical characteristics of terra rossas and rendzinas of south Australia. *Journal of Soil Science*. **7**, 280-293.
- Ström, L., Owen, A. G., Godbold, D. L. and Jones, D. L. (2005) Organic acid behavior in a calcareous soil implications for rhizosphere nutrient cycling. *Soil Biology & Biochemistry*. **37**, 2046-2054.
- Stoorvogel, J. J., Breemen, N. V. and Jassen, B. H. (1997) The nutrient input by Harmattan dust to a forest ecosystem in Côte d'Ivoire, Africa. *Biogeochemistry*. **37**, 145-157.
- 高木洋一 (1997) プレート運動と造山運動. 金生山化石研究会 金生山 - 西美濃の生いたちをさぐる -. 金生山化石研究会編, 44-63.
- Tijani, M. N., Okunlola, O. A. and Abimbola, A. F. (2006) Lithogenic concentrations of trace metals in soils and saprolites over crystalline basement rocks A case study from SW Nigeria. *Journal of African Earth Science*. **46**, 427-438.
- 寺島滋・今井登・太田充恒・岡井貴司・御子柴真澄 (2004) 関東平野南部における土壌の地球化学的研究 土壌地球化学図の基礎研究(第5報)総括. 地質調査研究報告, **55**, 1-18.
- Togashi, S., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y., Tanaka, T., Okai, T., Koma, T. and Murata, Y. (2000) Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochemistry Geophysics Geosystems. An electronic Journal of the earth sciences*. **1**, 1-32.
- Yaalon, D. H. (1997) Soils in the Mediterranean region: what makes them different? *Catena*. **28**, 157-169.
- 山崎慎一 (1982) けい光X線分析法とその土壌, 植物体への応用. 日本土壌肥科学雑誌, **53**, 158-166.

Yamasaki, S., Takeda, A., Nanzyo, M., Taniyama, I. and Nakai, M. (2001) Background Levels of Trace and Ultra-Trace Elements in Soils of Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.* **47**, 755-765.

横尾頼子 (2007) 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. 同志社大学理工学研究報告, **48**, 57-61.

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・炭酸塩岩の微量元素の蛍光X線分析. 福岡大学理学集報, **34**, 43-49.

Wakita, K. (1988) Origin of chaotically mixed rock bodies in the early Jurassic to early Cretaceous sedimentary complex of the Mino terrane, central Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **39**, 675-757.

Walter Larcher (2001) *Ökophysiologie der Pflanzen*. Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart Germany. (ラルヘル. W 佐伯敏郎・舘野正樹 訳 (2004) 植物生態生理学 第2版. シュプリンガー・フェアラーク東京, 133.).

表 1 検量線作成に用いた標準試料の濃度範囲(灰化試料用).

| 元素         | 最小値                | 最大値   |
|------------|--------------------|-------|
| Mg (%)     | 0.011              | 5.86  |
| Ca         | 0.0319             | 60.07 |
| K          | 0.183              | 14.72 |
| P          | 7.86 <sup>1)</sup> | 11.39 |
| Al         | 0.386              | 8.782 |
| Na         | 0.0225             | 9.58  |
| Fe         | 0.248              | 7.43  |
| Mn         | 55.1 <sup>1)</sup> | 1.26  |
| Ba (mg/kg) | 41                 | 1029  |
| Cr         | 2.24               | 399   |
| Cu         | 0.25               | 904   |
| Ni         | 1.43               | 140   |
| Pb         | 1.17               | 121   |
| Sr         | 4.2                | 444   |
| Zn         | 4.46               | 1665  |

<sup>1)</sup> 濃度の単位は mg/kg.

表 2 XRF の分析条件.

| 元素 | ライン | 結晶      | コリメータ  | 検出器    | kV | mA  | 時間 (秒) |
|----|-----|---------|--------|--------|----|-----|--------|
| Mg | KA  | PX1     | 700 μm | Flow   | 32 | 125 | 30     |
| Ca | KA  | LiF 200 | 150 μm | Flow   | 32 | 125 | 30     |
| K  | KA  | LiF 200 | 150 μm | Flow   | 32 | 125 | 30     |
| P  | KA  | Ge 111  | 700 μm | Flow   | 32 | 125 | 40     |
| Al | KA  | PE 002  | 700 μm | Flow   | 32 | 125 | 30     |
| Na | KA  | PX1     | 700 μm | Flow   | 32 | 125 | 30     |
| Fe | KA  | LiF 200 | 150 μm | Duplex | 60 | 66  | 30     |
| Mn | KA  | LiF 200 | 150 μm | Duplex | 60 | 66  | 30     |
| Ba | LB1 | LiF 200 | 150 μm | Duplex | 50 | 80  | 50     |
| Cr | KA  | LiF 200 | 150 μm | Duplex | 50 | 80  | 50     |
| Cu | KA  | LiF 200 | 150 μm | Duplex | 60 | 66  | 50     |
| Ni | KA  | LiF 200 | 150 μm | Duplex | 60 | 66  | 50     |
| Pb | LB1 | LiF 200 | 150 μm | Scint. | 60 | 66  | 50     |
| Sr | KA  | LiF 200 | 150 μm | Scint. | 60 | 66  | 50     |
| Zn | KA  | LiF 200 | 150 μm | Scint. | 60 | 66  | 50     |

表 3 燃焼時間の違いによる強熱減量(%)の変化.

粒径の異なる試料の比較

|      |            | 時間 (時) | 4    | 8    | 12   | RSD   |
|------|------------|--------|------|------|------|-------|
| 細粒試料 | 試料 A (ヒノキ) |        | 95.4 | 95.6 | 95.3 | 0.17  |
|      | 試料 B (ヨシ)  |        | 94.2 | 94.4 | 94.2 | 0.14  |
|      | 試料 C (リター) |        | 89.5 | 89.4 | 89.3 | 0.15  |
| 粗粒試料 | 試料 A (ヒノキ) |        | 92.6 | 93.0 | 93.0 | 0.27  |
|      | 試料 B (ヨシ)  |        | 94.5 | 94.5 | 94.5 | 0.039 |
|      | 試料 C (リター) |        | 79.0 | 79.4 | 79.6 | 0.43  |

同一の 3 細粒試料を 4 時間灰化

|            |  | 試料番号 | 1    | 2    | 3    | RSD  |
|------------|--|------|------|------|------|------|
| 試料 A (ヒノキ) |  |      | 92.7 | 92.5 | 92.5 | 0.15 |
| 試料 C (リター) |  |      | 79.0 | 78.8 | 79.0 | 0.12 |

表 4 植物試料化学組成の相対標準偏差 RSD. (a): 燃焼時間が異なる 3 試料, (b): いずれも 4 時間で燃焼を行った 3 試料.

|    | 試料 A (ヒノキ) |     |     | 試料 B (ヨシ) |      | 試料 C (リター) |      |      |
|----|------------|-----|-----|-----------|------|------------|------|------|
|    | 粗粒         | 細粒  |     | 粗粒        | 細粒   | 粗粒         | 細粒   |      |
|    | (a)        | (a) | (b) | (a)       | (a)  | (a)        | (a)  | (b)  |
| Mg | 2.5        | 3.5 | 2.1 | 3.0       | 0.30 | 2.1        | 1.3  | 1.1  |
| Ca | 3.6        | 3.6 | 1.9 | 2.9       | 0.15 | 1.7        | 0.83 | 0.14 |
| K  | 3.2        | 3.6 | 1.9 | 2.2       | 0.53 | 1.6        | 0.86 | 0.27 |
| P  | 3.0        | 3.6 | 1.9 | 2.6       | 0.31 | 1.7        | 0.40 | 0.17 |
| Al | 5.3        | 3.1 | 2.1 | 2.1       | 1.1  | 1.4        | 0.25 | 0.60 |
| Na | -          | 18  | 16  | 2.3       | 0.41 | -          | 2.2  | 3.7  |
| Fe | 4.6        | 3.7 | 1.9 | 2.2       | 1.0  | 1.2        | 0.86 | 0.15 |
| Mn | 2.2        | 3.6 | 2.0 | 3.0       | 0.56 | 1.7        | 0.78 | 0.53 |
| Ba | 8.5        | 53  | 45  | 18        | 17   | 6.8        | 8.5  | 9.6  |
| Cr | 5.1        | 6.9 | 24  | 0.9       | 1.3  | 2.5        | 2.8  | 1.5  |
| Cu | 21         | 1.0 | 6.4 | 4.7       | 12   | 5.4        | 20   | 21   |
| Ni | 3.7        | 7.2 | 24  | 1.8       | 2.7  | 2.9        | 3.2  | 11   |
| Pb | 13         | 102 | 57  | 12        | 26   | 4.2        | 10   | 9.7  |
| Sr | 2.5        | 3.8 | 2.4 | 2.7       | 0.28 | 3.5        | 0.73 | 0.91 |
| Zn | 3.1        | 4.5 | 3.3 | 24        | 1.0  | 1.1        | 2.3  | 1.2  |

表 5 同一ガラスビードのくり返し高温溶融で生じる化学組成の変化.

| 回数         | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | RSD  |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| Mg (%)     | 0.97 | 0.97 | 0.97 | 0.98 | 0.98 | 0.30 |
| Ca         | 1.23 | 1.24 | 1.25 | 1.25 | 1.26 | 0.76 |
| K          | 5.46 | 5.46 | 5.48 | 5.49 | 5.50 | 0.32 |
| P          | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.61 | 0.24 |
| Al         | 1.71 | 1.72 | 1.71 | 1.72 | 1.73 | 0.43 |
| Na         | 2.75 | 2.75 | 2.76 | 2.75 | 2.76 | 0.29 |
| Fe         | 1.09 | 1.09 | 1.09 | 1.09 | 1.09 | 0.25 |
| Mn         | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.59 |
| Ba (mg/kg) | 211  | 132  | 156  | 238  | 218  | 23   |
| Cr         | 192  | 184  | 192  | 190  | 195  | 2.3  |
| Cu         | 80   | 76   | 82   | 81   | 83   | 3.4  |
| Ni         | 84   | 87   | 85   | 86   | 87   | 1.7  |
| Pb         | 17   | 18   | 20   | 19   | 20   | 5.6  |
| Sr         | 127  | 126  | 125  | 126  | 125  | 0.68 |
| Zn         | 382  | 383  | 386  | 387  | 388  | 0.69 |

表 6 本研究で得られた NIST1547 (桃の葉)と NIST1573a (トマトの葉)の定量値及び強熱減量.

|            | NIST1547 (n=1)     |       |                   |       | NIST1573a (n=1) |       |                   |      |
|------------|--------------------|-------|-------------------|-------|-----------------|-------|-------------------|------|
|            | 定量値                |       | 認証値               | D(%)  | 定量値             |       | 認証値               | D(%) |
|            | 灰化後                | 灰化前   |                   |       | 灰化後             | 灰化前   |                   |      |
| Mg (%)     | 5.01               | 0.458 | 0.432             | 5.95  | 5.49            | 1.21  | 1.2               | 1.2  |
| Ca         | 16.96              | 1.55  | 1.56              | -0.64 | 23.93           | 5.29  | 5.05              | 4.74 |
| K          | 26.52              | 2.42  | 2.43              | -0.24 | 12.70           | 2.81  | 2.70              | 3.96 |
| P          | 1.52               | 0.139 | 0.137             | 1.34  | 1.07            | 0.235 | 0.216             | 9.02 |
| Al         | 0.28               | 0.025 | 249 <sup>1)</sup> | 2.3   | 0.29            | 0.063 | 598 <sup>1)</sup> | 5.9  |
| Na         | 0.27               | 0.025 | 24 <sup>1)</sup>  | 930   | n.d             | -     | 136 <sup>1)</sup> | -    |
| Fe         | 0.26               | 0.024 | 218 <sup>1)</sup> | 9.7   | 0.16            | 0.036 | 368 <sup>1)</sup> | -3.0 |
| Mn         | 0.12               | 0.011 | 98 <sup>1)</sup>  | 7.8   | 0.13            | 0.028 | 246 <sup>1)</sup> | 14   |
| Ba (mg/kg) | 1299 <sup>3)</sup> | 119   | 124               | -4.24 | 258             | 57.0  | 63                | -9.6 |
| Cr         | 19                 | 1.7   | 1 <sup>2)</sup>   | 73    | 14              | 3.0   | 1.99              | 52   |
| Cu         | 26                 | 2.3   | 3.7               | -37   | 17              | 3.7   | 4.70              | -21  |
| Ni         | 9                  | 0.8   | 0.69              | 14    | <9              | 1     | 1.59              | -23  |
| Pb         | <18                | -     | 0.87              | -     | <18             | -     | -                 | -    |
| Sr         | 621 <sup>3)</sup>  | 56.8  | 53                | 7.1   | 418             | 92.3  | 85                | 8.6  |
| Zn         | 129                | 11.8  | 17.9              | -34.2 | 96              | 21    | 30.9              | -31  |
| L.O.I (%)  | 90.9               |       |                   |       | 77.9            |       |                   |      |

1) 濃度の単位は mg/kg, 2) 推奨値, 3) 標準試料濃度範囲を超越した値, n.d: not detected.

表 7 岩石及び不溶性残渣化学組成.

| (%)                            | 砂岩地帯                    | 金生山        |            |             |                    |                  |                   | 玄武岩              | 地殻<br>平均値 |
|--------------------------------|-------------------------|------------|------------|-------------|--------------------|------------------|-------------------|------------------|-----------|
|                                | 砂岩                      | 石灰岩        |            |             | 不溶性残渣              |                  |                   |                  |           |
|                                | E+F<br>(n=7)            | B<br>(n=1) | C<br>(n=1) | D<br>(n=4)  | B<br>(n=1)         | C<br>(n=1)       | D<br>(n=1)        |                  |           |
| SiO <sub>2</sub>               | 71.44±1.17*             | 0.12       | 0.099      | 0.23±0.09   | 38.82              | 70.94            | 42.92             | 50.20            | 67.53     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.38±0.06*              | 0.0026     | 0.0012     | 0.003±0.001 | 1.75               | 0.50             | 1.06              | 0.65             | 0.62      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.99±0.64*             | 0.028      | 0.014      | 0.08±0.04   | 22.24              | 11.42            | 18.29             | 15.21            | 14.67     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.57±0.42*              | 0.016      | 0.014      | 0.03±0.02   | 6.74               | 4.20             | 8.13              | 7.58             | 5.39      |
| MnO                            | 0.03±0.02*              | 0.0002     | 0.0013     | 0.007±0.005 | 0.0040             | 0.0217           | 0.0179            | 0.14             | 0.11      |
| MgO                            | 0.95±0.19*              | 0.20       | 1.96       | 0.43±0.08   | 3.24               | 0.67             | 1.73              | 8.63             | 2.53      |
| CaO                            | 0.54±0.23*              | 53.52      | 52.21      | 54.15±1.27  | 12.14              | 7.36             | 16.01             | 7.66             | 3.9       |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.17±0.95               | n.d.       | n.d.       | n.d.        | 0.50               | 1.97             | 0.86              | 1.82             | 2.72      |
| K <sub>2</sub> O               | 3.86±0.64*              | 0.0033     | n.d.       | 0.009±0.006 | 5.67               | 0.95             | 2.96              | 1.20             | 2.42      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.07±0.02*              | 0.0068     | 0.0031     | 0.011±0.002 | 8.41               | 1.51             | 11.70             | 0.13             | 0.12      |
| (mg/kg)                        |                         |            |            |             |                    |                  |                   |                  |           |
| As                             | n.d                     | n.a.       | n.a.       | n.a.        | n.d                | n.d              | n.d               | n.d              | 6.8       |
| Ba                             | 654±100 <sup>2)</sup> * | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 1006 <sup>2)</sup> | 172              | 677 <sup>2)</sup> | 413              | 458       |
| Co                             | 12 <sup>1)</sup>        | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 11 <sup>1)</sup>   | 11 <sup>1)</sup> | 8 <sup>1)</sup>   | 29               | 15        |
| Cr                             | 34±4*                   | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 23503              | 4465             | 5708              | 415              | 84        |
| Cu                             | 119±93*                 | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 452                | 314              | 298               | 33               | 25        |
| Nb                             | 11±2*                   | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 33                 | 13               | 31                | 3.8              | 9         |
| Ni                             | 11±5*                   | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 515                | 553              | 753               | 121              | 38        |
| Pb                             | 18±4                    | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 147                | 29               | 80                | 11               | 16.9      |
| Rb                             | 147±23*                 | n.a.       | n.a.       | 7±8         | 513                | 64               | 144               | 23               | 85        |
| Sr                             | 161±47*                 | 872        | 592        | 258±83      | 640                | 283              | 314               | 353              | 225       |
| Th                             | 13±2 <sup>1)</sup> *    | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 13 <sup>1)</sup>   | 7 <sup>1)</sup>  | 9 <sup>1)</sup>   | 5 <sup>1)</sup>  | 8.3       |
| V <sup>2)</sup>                | 46±5*                   | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 4990               | 257              | 926               | 167              | 110       |
| Y                              | 23±4 <sup>1)</sup>      | n.a.       | n.a.       | n.a.        | 1671               | 122              | 397               | 27 <sup>1)</sup> | 26        |
| Zn                             | 50±33                   | 14         | 12         | 4±2         | 3269               | 2624             | 2926              | 75               | 74.1      |
| Zr                             | 212±68*                 | 42         | 30         | 14±4        | 384                | 149              | 266               | 83               | 135       |

1) 定量限界未満の値, 2) 標準試料濃度範囲を超越した値, n.d. : not detected, n.a : not analyzed.

\* : 地殻平均値と有意差がある.

表 8 鉱物組成. 各地点の深さ別土壌, 残渣でそれぞれ n=1.

| 土壌深さ(cm) / 残渣 | 砂岩地帯   |       | 金生山    |       |        |       |    |    |    |
|---------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|----|----|----|
|               | E (土壌) |       | A (土壌) |       | D (土壌) |       | B  | C  | D  |
|               | 0-5    | 25-30 | 0-5    | 25-30 | 0-5    | 25-30 | 残渣 | 残渣 | 残渣 |
| 石英            | ◎      | ◎     | ◎      | ◎     | ◎      | ◎     | ◎  | ◎  | ◎  |
| 方解石           | △      | -     | △      | -     | △      | -     | -  | △  | -  |
| 長石            | ○      | ○     | △      | △     | -      | △     | △  | △  | △  |
| 黄鉄鉱 or 赤鉄鉱    | △      | △     | △      | ○     | △      | △     | △  | △  | ○  |
| 雲母様鉱物         | ○      | ○     | ○      | ○     | ○      | ○     | ○  | ○  | ○  |
| リン灰石          | △      | -     | △      | ○     | △      | -     | ◎  | △  | ◎  |

◎ : 大きいピーク

○ : 確認できるピーク

△ : 非常に小さいピーク

表 9 降下物化学組成. 各地点で n=1.

|                                | 砂岩地帯             |                    | 金生山               |                   |                   |                   |                   | 化石館前  | 地殻<br>平均値 |
|--------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|-----------|
|                                | E                | F                  | A                 | B                 | C                 | D                 |                   |       |           |
| SiO <sub>2</sub> (%)           | 52.05            | 56.70              | 50.01             | 42.17             | 50.32             | 36.86             | 48.72             | 67.53 |           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.42             | 0.94               | 1.11              | 1.15              | 1.21              | 0.82              | 0.91              | 0.62  |           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.40             | 17.60              | 21.72             | 27.81             | 21.12             | 11.99             | 14.02             | 14.67 |           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.45             | 8.84               | 10.39             | 12.56             | 11.07             | 8.43              | 8.66              | 5.39  |           |
| MnO                            | 0.10             | 1.54               | 0.29              | 0.32              | 0.64              | 0.51              | 0.27              | 0.11  |           |
| MgO                            | 1.28             | 2.14               | 1.53              | 1.29              | 1.74              | 2.55              | 2.38              | 2.53  |           |
| CaO                            | 17.88            | 5.00               | 7.30              | 5.51              | 7.12              | 26.22             | 20.34             | 3.9   |           |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.70             | 1.31               | 0.59              | 0.60              | 0.82              | 1.29              | 1.35              | 2.72  |           |
| K <sub>2</sub> O               | 2.21             | 5.77               | 2.02              | 1.95              | 2.41              | 5.68              | 3.08              | 2.42  |           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2.30             | 1.85               | 2.18              | 3.81              | 1.63              | 4.79              | 2.78              | 0.12  |           |
| As(ppm)                        | 20 <sup>1)</sup> | 9 <sup>1)</sup>    | 53                | 67                | 51                | 21 <sup>1)</sup>  | 23 <sup>1)</sup>  | 6.8   |           |
| Ba                             | 265              | 1042 <sup>2)</sup> | 528 <sup>2)</sup> | 667 <sup>2)</sup> | 573 <sup>2)</sup> | 565 <sup>2)</sup> | 583 <sup>2)</sup> | 458   |           |
| Co                             | 9 <sup>1)</sup>  | 22 <sup>1)</sup>   | 19 <sup>1)</sup>  | 37                | 31                | 19 <sup>1)</sup>  | 23 <sup>1)</sup>  | 15    |           |
| Cr                             | 238              | 270                | 370               | 394               | 443               | 421               | 395               | 84    |           |
| Cu                             | 235              | 459                | 461               | 717               | 336               | 500               | 251               | 25    |           |
| Nb                             | 9                | 16                 | 19                | 17                | 21                | 16                | 16                | 9     |           |
| Ni                             | 83               | 143                | 135               | 157               | 164               | 154               | 222               | 38    |           |
| Pb                             | 154              | 215                | 360               | 511               | 356               | 114               | 74                | 16.9  |           |
| Rb                             | 63               | 225                | 114               | 119               | 122               | 202               | 100               | 85    |           |
| Sr                             | 206              | 155                | 156               | 302               | 158               | 282               | 314               | 225   |           |
| Th                             | 11               | 17                 | 12                | 10                | 12                | 22                | 13                | 8.3   |           |
| V                              | 99               | 158                | 219 <sup>2)</sup> | 245 <sup>2)</sup> | 255 <sup>2)</sup> | 203 <sup>2)</sup> | 191 <sup>2)</sup> | 110   |           |
| Y                              | 51               | 42                 | 125               | 373               | 82                | 92                | 151               | 26    |           |
| Zn                             | 795              | 1059               | 952               | 1228              | 1050              | 1921              | 1571              | 74.1  |           |
| Zr                             | 98               | 225                | 264               | 280               | 296               | 158               | 217               | 135   |           |

1) 定量限界未満の値, 2) 標準試料濃度範囲を超越した値.

表 10 土壤特性. 各地点の深さごとに n=3.

|     | 深さ<br>(cm) | 砂岩地帯         |          | 金生山           |             |              |
|-----|------------|--------------|----------|---------------|-------------|--------------|
|     |            | E            | F        | A             | C           | D            |
| pH  | 0-5        | 4.4±0.2      | 4.1±0.3  | 6.6±0.2       | 6.6±0.1     | 5.9±0.3      |
|     | 5-10       | 4.4±0.2      | 4.2±0.3  | 6.6±0.2       | 6.8±0.0     | 6.0±0.4      |
|     | 10-15      | 4.5±0.0      | 4.2±0.2  | 6.5±0.2       | 6.8±0.1     | 6.1±0.4      |
|     | 15-20      | 4.5±0.1      | 4.2±0.1  | 6.5±0.1       | 6.8±0.1     | 5.9±0.4      |
|     | 20-25      | 4.6±0.2      | 4.2±0.1  | 6.5±0.1       | 6.8±0.1     | 6.4±0.3      |
|     | 25-30      | 4.6±0.2      | 4.3±0.0  | 6.3±0.0       | 6.2±0.4     | 6.6±0.2      |
|     | 30-35      |              |          | 6.1±0.6       | 5.7±0.7     | 6.7±0.1      |
|     | 35-40      |              |          | 5.9±0.8       | 5.1±0.2     | 6.9±0.1      |
|     | 40-45      |              |          | 6.0           | 5.0         | 6.9          |
| LOI | 0-5        | 12.4±1.7     | 15.7±4.3 | 20.1±1.6      | 18.7±2.0    | 20.9±1.1     |
|     | 5-10       | 9.4±0.9      | 12.9±1.0 | 17.6±2.0      | 17.0±0.3    | 17.7±0.2     |
|     | 10-15      | 8.2±0.8      | 11.4±1.8 | 16.4±2.0      | 16.1±1.3    | 16.1±0.2     |
|     | 15-20      | 7.2±0.7      | 11.3±0.6 | 16.7±3.2      | 14.6±1.0    | 15.5±0.4     |
|     | 20-25      | 6.6±0.1      | 11.2±0.3 | 13.9±2.9      | 13.3±0.3    | 14.3±0.3     |
|     | 25-30      | 5.9±0.2      | 10.8±0.2 | 13.7±3.3      | 12.7±1.1    | 13.5±0.9     |
|     | 30-35      |              |          | 10.8±0.4      | 11.8±1.3    | 13.7±1.4     |
|     | 35-40      |              |          | 10.2±0.2      | 11.2±1.2    | 13.0±1.0     |
|     | 40-45      |              |          | 10.1          | 9.3         | 13.4         |
| 含水率 | 0-5        | 25.3±2.5     | 19.5±7.2 | 26.2±3.2      | 34.8±3.8    | 25.6±1.5     |
|     | 5-10       | 24.5±0.6     | 21.3±5.2 | 26.6±4.1      | 32.5±1.3    | 24.5±1.0     |
|     | 10-15      | 21.6±2.9     | 21.9±5.7 | 26.1±3.4      | 31.8±2.2    | 23.7±1.1     |
|     | 15-20      | 20.2±2.6     | 23.7±2.4 | 25.4±3.2      | 28.9±1.0    | 22.3±0.7     |
|     | 20-25      | 19.4±1.0     | 24.5±1.8 | 26.2±2.7      | 30.1±0.8    | 23.2±1.0     |
|     | 25-30      | 19.0±2.1     | 24.7±1.3 | 26.0±1.2      | 29.9±1.7    | 22.9±0.5     |
|     | 30-35      |              |          | 25.5±0.6      | 30.1±1.6    | 24.8±1.7     |
|     | 35-40      |              |          | 25.3±1.3      | 28.9±1.5    | 24.1±2.6     |
|     | 40-45      |              |          | 24.0          | 26.5        | 22.9         |
| 土壤色 | 0-5        | 黄褐           | 鈍い褐      | 灰黄褐<br>鈍い黄褐   | 灰黄褐<br>鈍い黄褐 | 鈍い黄褐         |
|     | 5-10       | 黄褐<br>鈍い黄    | 鈍い褐      | 鈍い黄褐          | 鈍い黄褐        | 褐            |
|     | 10-15      | 黄褐<br>鈍い黄橙   | 鈍い褐<br>橙 | 鈍い黄褐          | 鈍い黄褐        | 褐            |
|     | 15-20      | 鈍い黄橙         | 明褐色<br>橙 | 鈍い黄褐<br>褐     | 鈍い黄褐        | 褐            |
|     | 20-25      | 鈍い黄橙<br>明褐色  | 橙        | 鈍い黄褐<br>褐     | 鈍い黄褐        | 褐, 鈍い褐       |
|     | 25-30      | 鈍い黄橙<br>鈍い黄橙 | 明褐色<br>橙 | 鈍い褐<br>鈍い黄褐   | 鈍い黄褐        | 褐, 鈍い褐       |
|     | 30-35      |              |          | 明褐, 褐<br>鈍い黄褐 | 鈍い黄褐        | 鈍い褐<br>明褐, 褐 |
|     | 35-40      |              |          | 明褐<br>鈍い黄褐    | 鈍い黄褐,<br>褐  | 鈍い褐<br>明褐, 褐 |
|     | 40-45      |              |          | 鈍い褐           | 褐           | 鈍い褐          |

表 11 リター化学組成. 各地点で n=3.

| (%)                                | 砂岩地帯                     |                         | 金生山                   |                         |                         | 先行研究の<br>植物濃度 <sup>4)</sup> |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
|                                    | E                        | F                       | A                     | C                       | D                       |                             |
| Si <sup>3)</sup>                   | 2.18±0.88                | 0.48±0.16               | 4.65±1.06             | 1.23±0.42               | 1.07±0.04               | 0.02~1.00                   |
| Ti <sup>3)</sup>                   | 0.029±0.009              | 0.0071±0.0035           | 0.015±0.004           | 0.038±0.018             | 0.022±0.005             |                             |
| Al                                 | 0.65±0.23                | 0.38±0.14               | 0.26±0.06             | 0.62±0.24               | 0.47±0.13               | 0.004~0.05                  |
| Fe                                 | 0.26±0.09                | 0.09±0.04               | 0.18±0.05             | 0.36±0.14               | 0.27±0.06               | 0.0002~0.07                 |
| Mn*                                | 0.07±0.02                | 0.19±0.03               | 0.047±0.005           | 0.02±0.00               | 0.06±0.01               | 0.0003~0.1                  |
| Mg                                 | 0.11±0.02                | 0.08±0.00               | 0.068±0.013           | 0.06±0.01               | 0.10±0.01               | 0.07~0.9                    |
| Ca*                                | 2.00±0.23                | 1.21±0.12               | 2.41±0.08             | 2.96±0.48               | 4.87±0.34               | 0.04~1.3                    |
| Na                                 | 0.01±0.00                | 0.01±0.01               | n.d                   | 0.01±0.00 <sup>1)</sup> | 0.01±0.00 <sup>1)</sup> | 0.002~0.15                  |
| K                                  | 0.01±0.00                | 0.13±0.04               | 0.11±0.01             | 0.11±0.02               | 0.17±0.01               | 0.1~6.8                     |
| P                                  | 0.07±0.01                | 0.02±0.00               | 0.069±0.004           | 0.04±0.01               | 0.08±0.00               | 0.01~1                      |
| C <sub>total</sub> * <sup>2)</sup> | 46.93±1.41               | 51.14±1.05              | 42.15±2.32            | 46.21±0.59              | 44.85±0.62              |                             |
| N                                  | 0.97±0.23                | 0.67±0.10               | 0.93±0.07             | 0.53±0.17               | 1.22±0.08               | 1.2~7.5                     |
| LOI                                | 87.36±2.65               | 94.43±0.74              | 81.49±2.64            | 87.68±0.70              | 83.32±0.64              |                             |
| (mg/kg)                            |                          |                         |                       |                         |                         |                             |
| Ba <sup>3)</sup> *                 | 191.1±37.4 <sup>2)</sup> | 124.2±6.1 <sup>2)</sup> | 58.3±17.3             | 25.5±8.7                | 60.2±7.9                |                             |
| Co                                 | n.d                      | 0.8 <sup>2)</sup>       | n.d.                  | 2.3±0.6 <sup>2)</sup>   | 2.4 <sup>2)</sup>       |                             |
| Cr*                                | 11.6±1.9                 | 3.4±1.2                 | 13.0±2.0              | 21.1±7.1                | 22.2±5.3                |                             |
| Cu                                 | 35.3±21.2                | 13.7±3.5                | 10.2±1.2              | 12.2±2.0                | 11.4±2.2                | 4~20                        |
| Nb <sup>3)</sup>                   | 1.2±0.1 <sup>2)</sup>    | 0.4±0.2 <sup>2)</sup>   | n.d                   | 1.5±0.2 <sup>2)</sup>   | 0.9±0.5 <sup>2)</sup>   |                             |
| Ni                                 | 7.3±1.3                  | 3.9±0.1                 | 5.9±0.7               | 7.9±2.3                 | 8.3±1.0                 |                             |
| Pb                                 | 16.9±16.0                | 5.8±0.3                 | 9.4±1.5               | 13.1±3.9                | 10.4±0.4                |                             |
| Sr                                 | 40.7±5.8                 | 16.6±0.8                | 25.9±1.1              | 21.4±0.6                | 45.9±4.2                | 3~40                        |
| V <sup>3)</sup> *                  | 9.6±2.9                  | 3.2±1.0                 | 5.0±1.2               | 10.8±4.9                | 7.0±1.5                 |                             |
| Y <sup>3)</sup>                    | 3.8±1.1 <sup>2)</sup>    | 2.3±1.0 <sup>2)</sup>   | 2.4±0.1 <sup>2)</sup> | 3.6±1.1 <sup>2)</sup>   | 4.9±0.9 <sup>2)</sup>   |                             |
| Zn                                 | 55.4±10.4                | 81.4±28.9               | 70.1±5.3              | 46.6±3.3                | 84.6±3.4                | 1~400                       |
| Zr <sup>3)</sup>                   | 15.0±4.1                 | 3.5±1.2                 | 5.0±1.6               | 13.6±7.4                | 8.7±1.6                 |                             |

1) 定量限界未満の値, 2) 標準試料濃度範囲を超越した値, 3) 推測値, n.d: not detected,

4) Epstein et al. (1972).

\* : 砂岩地帯の全試料と金生山の全試料の間に有意差がある元素.

表 12 土壤主成分化学組成. 上段は(平均値) ± (標準偏差), 下段は濃度範囲を示す. (a)砂岩地帯, (b)金生山.

| (a)                            |             |             | (b)                            |                            |               |                            |
|--------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|
|                                | E           | F           | A                              | C                          | D             |                            |
|                                | ヒノキ林        | 針広混交林       | ヒノキ林                           | ヒノキ林                       | 広葉樹林          |                            |
| (%)                            | n=18        | n=18        | (%)                            | n=25                       | n=25          |                            |
| SiO <sub>2</sub>               | 63.39±1.91  | 48.81±5.10  | SiO <sub>2</sub>               | 44.07±1.35 a               | 44.72±1.00 a  | 36.44±0.92 b               |
| *                              | 60.00~66.36 | 43.87~53.27 | **                             | 41.61~46.49                | 42.04~45.99   | 34.38~38.17                |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.53±0.03   | 1.03±0.23   | TiO <sub>2</sub>               | 1.09±0.07 a                | 1.08±0.04 a   | 0.96±0.03 b                |
| *                              | 0.47~0.56   | 0.71~1.27   | **                             | 1.00~1.19                  | 0.98~1.18     | 0.88~1.03                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15.00±1.23  | 21.26±3.11  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22.55±1.87 a               | 22.95±1.35 a  | 27.45±1.08 b               |
| *                              | 13.01~17.29 | 14.02~24.33 | **                             | 19.89~26.01                | 19.71~25.48   | 25.19~29.18                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.03±0.27   | 9.71±2.37   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.13±0.93 <sup>2)</sup> a | 9.46±0.56 b   | 10.71±0.35 <sup>2)</sup> a |
| *                              | 3.49~4.49   | 8.23~12.23  | **                             | 8.84~11.66                 | 8.32~10.70    | 9.85~11.20                 |
| MnO                            | 0.03±0.01   | 0.05±0.01   | MnO                            | 0.18±0.02 a                | 0.15±0.01 b   | 0.10±0.01 c                |
|                                | 0.03~0.05   | 0.04~0.06   | **                             | 0.13~0.21                  | 0.13~0.19     | 0.09~0.12                  |
| MgO                            | 0.92±0.03   | 1.22±0.23   | MgO                            | 0.91±0.08 a                | 0.98±0.03 b   | 0.91±0.02 a                |
| *                              | 0.88~0.97   | 0.74~1.49   |                                | 0.77~1.01                  | 0.92~1.01     | 0.87~0.95                  |
| CaO                            | 0.09±0.01   | 0.07±0.02   | CaO                            | 0.73±0.40 n.s              | 0.68±0.36 n.s | 0.78±0.11 n.s              |
| *                              | 0.07~0.11   | 0.05~0.10   | **                             | 0.17~1.46                  | 0.14~1.32     | 0.64~1.04                  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.14±0.01   | 0.03±0.02   | Na <sub>2</sub> O              | 0.10±0.03 ab               | 0.11±0.01 a   | 0.09±0.01 b                |
| *                              | 0.12~0.16   | 0.01~0.05   | **                             | 0.05~0.14                  | 0.08~0.13     | 0.07~0.11                  |
| K <sub>2</sub> O               | 2.52±0.09   | 0.63±0.62   | K <sub>2</sub> O               | 1.25±0.08 a                | 1.20±0.06 a   | 1.13±0.05 b                |
| *                              | 2.39~2.72   | 0.08~1.14   | **                             | 1.13~1.38                  | 1.09~1.34     | 1.05~1.20                  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.09±0.02   | 0.04±0.01   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.35±0.03 a                | 0.17±0.01 b   | 0.24±0.01 c                |
| *                              | 0.06~0.13   | 0.03~0.05   | **                             | 0.31~0.41                  | 0.15~0.19     | 0.21~0.26                  |
| C <sub>total</sub>             | 2.24±1.41   | 2.51±1.66   | C <sub>total</sub>             | 3.76±2.15 n.s              | 3.60±1.75 n.s | 3.08±1.15 n.s              |
|                                | 0.56~4.63   | 1.04~7.23   | **                             | 0.89~7.39                  | 0.67~7.98     | 1.69~5.72                  |
| N                              | 0.18±0.10   | 0.14±0.09   | N                              | 0.26±0.14 a                | 0.27±0.10 a   | 0.61±0.25 b                |
|                                | 0.06~0.39   | 0.05~0.36   | **                             | 0.08~0.53                  | 0.12~0.49     | 0.29~0.96                  |

\*:E 地点とF 地点の間に有意差がある.

アルファベットが異なる地点間に有意差がある.

n.s.:有意差なし.

\*\* :E 地点の値が A, C 両地点より有意に大きい, あるいは小さい.

(a)(b)共通 : <sup>1)</sup> 定量限界未満の値, <sup>2)</sup> 標準試料濃度範囲を超越した値.

表 13 土壤微量成分化学組成. 上段は(平均値) ± (標準偏差), 下段は濃度範囲を示す. (a)砂岩地帯, (b)金生山.

| (a)     |                     |                      | (b)     |                        |                       |                        |
|---------|---------------------|----------------------|---------|------------------------|-----------------------|------------------------|
|         | E                   | F                    |         | A                      | C                     | D                      |
|         | ヒノキ林                | 針広混交林                |         | ヒノキ林                   | ヒノキ林                  | 広葉樹林                   |
| (mg/kg) | n=18                | n=18                 | (mg/kg) | n=25                   | n=25                  | n=25                   |
| As      | 23                  | n.d                  | As      | 77±10 a                | 49±6 b                | 64±3 c                 |
|         |                     |                      | **      | 59~96                  | 42~62                 | 56~70                  |
| Ba      | 467±7 <sup>2)</sup> | 194±53               | Ba      | 406±22 a               | 393±17 b              | 390±11 b               |
| *       | 453~482             | 142~334              | **      | 373~451                | 357~425               | 367~409                |
| Co      | 9 <sup>1)</sup>     | 11±2 <sup>1)</sup>   | Co      | 20±1 a                 | 23±2 b                | 25±2 c                 |
|         |                     | 8~15                 | **      | 18~22                  | 19~25                 | 23~28                  |
| Cr      | 50±3                | 71±4                 | Cr      | 252±27 a               | 293±14 b              | 538±46 c               |
| *       | 45~54               | 62~78                | **      | 217~294                | 260~328               | 438~603                |
| Cu      | 305±34              | 250±33               | Cu      | 313±54 a               | 162±10 b              | 271±22 c               |
| *       | 251~360             | 207~306              |         | 247~409                | 142~182               | 223~305                |
| Nb      | 15±1                | 7±1                  | Nb      | 15±1 a                 | 18±0 b                | 13±1 c                 |
| *       | 14~18               | 5~9                  |         | 14~16                  | 17~19                 | 12~14                  |
| Ni      | 20±2                | 15±2                 | Ni      | 76±7 a                 | 87±2 b                | 188±18 c               |
| *       | 17~23               | 11~19                | **      | 67~90                  | 83~92                 | 149~211                |
| Pb      | 31±5                | 28±7                 | Pb      | 241±42 a               | 129±3 b               | 223±15 a               |
|         | 24~38               | 20~39                | **      | 199~343                | 124~136               | 183~244                |
| Rb      | 140±5               | 39±29                | Rb      | 98±7 a                 | 102±7 b               | 107±5 b                |
| *       | 132~150             | 12~101               | **      | 90~109                 | 88~116                | 97~114                 |
| Sr      | 54±1                | 21±11                | Sr      | 77±6 a                 | 56±3 b                | 72±4 c                 |
| *       | 52~56               | 11~45                | **      | 70~92                  | 50~62                 | 62~79                  |
| Th      | 15±1                | 9±3 <sup>1)</sup>    | Th      | 11±1 <sup>1)</sup> a   | 12±0 <sup>1)</sup> b  | 11±0 <sup>1)</sup> c   |
| *       | 14~16               | 6~15                 | **      | 10~13                  | 11~13                 | 10~11                  |
| V       | 68±4                | 149±35 <sup>2)</sup> | V       | 210±18 <sup>2)</sup> a | 212±9 <sup>2)</sup> a | 303±17 <sup>2)</sup> b |
| *       | 58~73               | 68~185               | **      | 183~238                | 192~234               | 273~331                |
| Y       | 24±1 <sup>1)</sup>  | 25±5                 | Y       | 70±3 a                 | 72±8 a                | 168±16 b               |
|         | 22~25               | 18~36                | **      | 62~75                  | 53~84                 | 136~196                |
| Zn      | 69±5                | 96±11                | Zn      | 434±53 a               | 338±14                | 884±68 c               |
| *       | 60~75               | 70~109               | **      | 375~550                | 316~366               | 728~958                |
| Zr      | 223±15              | 204±12               | Zr      | 284±12 a               | 286±8 a               | 231±7 b                |
| *       | 192~252             | 187~241              | **      | 261~303                | 269~298               | 217~246                |

\*:E 地点とF 地点の間に有意差がある.

アルファベットが異なる地点間に有意差がある.

n.s.: 有意差なし.

\*\* :E 地点の値が A, C 両地点より有意に大きい, あるいは小さい.

(a)(b)共通 : <sup>1)</sup> 定量限界未満の値, <sup>2)</sup> 標準試料濃度範囲を超越した値, n.d : not detected.

表 14 砂岩地帯主成分元素濃度の相関.

| E                              | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C     | N |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|---|
| SiO <sub>2</sub>               | 1                |                  |                                |                                |       |       |       |                   |                  |                               |       |   |
| TiO <sub>2</sub>               | -0.02            | 1                |                                |                                |       |       |       |                   |                  |                               |       |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.16            | 0.86             | 1                              |                                |       |       |       |                   |                  |                               |       |   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.11            | 0.97             | 0.94                           | 1                              |       |       |       |                   |                  |                               |       |   |
| MnO                            | -0.58            | 0.55             | 0.81                           | 0.70                           | 1     |       |       |                   |                  |                               |       |   |
| MgO                            | 0.36             | 0.81             | 0.60                           | 0.72                           | 0.13  | 1     |       |                   |                  |                               |       |   |
| CaO                            | -0.75            | -0.44            | -0.35                          | -0.40                          | 0.12  | -0.59 | 1     |                   |                  |                               |       |   |
| Na <sub>2</sub> O              | -0.11            | 0.17             | 0.15                           | 0.10                           | -0.05 | 0.24  | 0.02  | 1                 |                  |                               |       |   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.87             | -0.04            | -0.11                          | -0.10                          | -0.45 | 0.36  | -0.74 | -0.05             | 1                |                               |       |   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -0.62            | -0.51            | -0.61                          | -0.55                          | -0.21 | -0.65 | 0.79  | 0.06              | -0.64            | 1                             |       |   |
| C <sub>total</sub>             | -0.49            | -0.66            | -0.74                          | -0.72                          | -0.36 | -0.67 | 0.81  | 0.06              | -0.48            | 0.94                          | 1     |   |
| N <sub>total</sub>             | -0.48            | -0.65            | -0.75                          | -0.72                          | -0.37 | -0.67 | 0.78  | 0.08              | -0.48            | 0.95                          | >0.99 | 1 |

| F                              | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO   | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C    | N |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|---|
| SiO <sub>2</sub>               | 1                |                  |                                |                                |       |       |      |                   |                  |                               |      |   |
| TiO <sub>2</sub>               | -0.94            | 1                |                                |                                |       |       |      |                   |                  |                               |      |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.90            | 0.99             | 1                              |                                |       |       |      |                   |                  |                               |      |   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.95            | 1.00             | 0.99                           | 1                              |       |       |      |                   |                  |                               |      |   |
| MnO                            | -0.05            | -0.05            | -0.06                          | -0.01                          | 1     |       |      |                   |                  |                               |      |   |
| MgO                            | -0.91            | 0.98             | 0.99                           | 0.98                           | 0.05  | 1     |      |                   |                  |                               |      |   |
| CaO                            | 0.57             | -0.76            | -0.78                          | -0.74                          | 0.37  | -0.73 | 1    |                   |                  |                               |      |   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.90             | -0.98            | -0.97                          | -0.98                          | 0.31  | -0.96 | 0.11 | 1                 |                  |                               |      |   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.98             | -0.98            | -0.96                          | -0.98                          | -0.04 | -0.96 | 0.66 | 0.95              | 1                |                               |      |   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.10             | -0.40            | -0.49                          | -0.39                          | 0.27  | -0.45 | 0.79 | -0.69             | 0.25             | 1                             |      |   |
| C <sub>total</sub>             | 0.29             | -0.58            | -0.66                          | -0.57                          | 0.16  | -0.63 | 0.79 | -0.45             | 0.43             | 0.93                          | 1    |   |
| N <sub>total</sub>             | 0.27             | -0.57            | -0.65                          | -0.55                          | 0.33  | -0.60 | 0.83 | -0.53             | 0.42             | 0.96                          | 0.99 | 1 |

表 15 金生山主成分元素濃度の相関.

| A                              | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C    | N |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|---|
| SiO <sub>2</sub>               | 1                |                  |                                |                                |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| TiO <sub>2</sub>               | -0.92            | 1                |                                |                                |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.96            | 0.96             | 1                              |                                |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.95            | 0.97             | 0.97                           | 1                              |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| MnO                            | 0.87             | -0.93            | -0.95                          | -0.90                          | 1     |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| MgO                            | 0.95             | -0.95            | -0.97                          | -0.98                          | 0.93  | 1     |       |                   |                  |                               |      |   |
| CaO                            | 0.60             | -0.79            | -0.75                          | -0.73                          | 0.87  | 0.77  | 1     |                   |                  |                               |      |   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.73             | -0.74            | -0.79                          | -0.74                          | 0.80  | 0.76  | 0.71  | 1                 |                  |                               |      |   |
| K <sub>2</sub> O               | -0.83            | 0.91             | 0.87                           | 0.90                           | -0.84 | -0.90 | -0.77 | -0.79             | 1                |                               |      |   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.17             | -0.45            | -0.35                          | -0.36                          | 0.54  | 0.41  | 0.85  | 0.40              | -0.46            | 1                             |      |   |
| C                              | 0.67             | -0.84            | -0.79                          | -0.78                          | 0.90  | 0.81  | 0.97  | 0.68              | -0.80            | 0.78                          | 1    |   |
| N                              | 0.60             | -0.79            | -0.73                          | -0.72                          | 0.86  | 0.74  | 0.94  | 0.64              | -0.76            | 0.79                          | 0.99 | 1 |

| C                              | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C    | N |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|---|
| SiO <sub>2</sub>               | 1                |                  |                                |                                |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| TiO <sub>2</sub>               | -0.46            | 1                |                                |                                |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.24            | 0.80             | 1                              |                                |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.48            | 0.95             | 0.88                           | 1                              |       |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| MnO                            | 0.20             | -0.34            | -0.06                          | -0.25                          | 1     |       |       |                   |                  |                               |      |   |
| MgO                            | 0.67             | -0.85            | -0.70                          | -0.87                          | 0.23  | 1     |       |                   |                  |                               |      |   |
| CaO                            | 0.43             | -0.58            | -0.79                          | -0.72                          | -0.19 | 0.70  | 1     |                   |                  |                               |      |   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.68             | -0.65            | -0.64                          | -0.71                          | 0.15  | 0.85  | 0.79  | 1                 |                  |                               |      |   |
| K <sub>2</sub> O               | -0.52            | 0.92             | 0.73                           | 0.93                           | -0.34 | -0.89 | -0.64 | -0.77             | 1                |                               |      |   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.54             | -0.54            | -0.60                          | -0.62                          | 0.36  | 0.61  | 0.74  | 0.80              | -0.62            | 1                             |      |   |
| C                              | 0.46             | -0.65            | -0.86                          | -0.77                          | 0.01  | 0.69  | 0.94  | 0.80              | -0.66            | 0.84                          | 1    |   |
| N                              | 0.40             | -0.66            | -0.87                          | -0.77                          | -0.13 | 0.67  | 0.95  | 0.76              | -0.64            | 0.77                          | 0.97 | 1 |

| D                              | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C    | N |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|---|
| SiO <sub>2</sub>               | 1                |                  |                                |                                |       |      |      |                   |                  |                               |      |   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.96             | 1                |                                |                                |       |      |      |                   |                  |                               |      |   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.86            | -0.80            | 1                              |                                |       |      |      |                   |                  |                               |      |   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0.54            | -0.44            | 0.84                           | 1                              |       |      |      |                   |                  |                               |      |   |
| MnO                            | 0.87             | 0.86             | -0.72                          | -0.36                          | 1     |      |      |                   |                  |                               |      |   |
| MgO                            | -0.17            | -0.19            | 0.15                           | -0.15                          | -0.23 | 1    |      |                   |                  |                               |      |   |
| CaO                            | -0.19            | -0.27            | -0.01                          | -0.35                          | -0.22 | 0.80 | 1    |                   |                  |                               |      |   |
| Na <sub>2</sub> O              | -0.18            | -0.17            | 0.32                           | 0.27                           | -0.19 | 0.36 | 0.19 | 1                 |                  |                               |      |   |
| K <sub>2</sub> O               | -0.84            | -0.84            | 0.85                           | 0.59                           | -0.71 | 0.49 | 0.36 | 0.36              | 1                |                               |      |   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -0.76            | -0.80            | 0.59                           | 0.18                           | -0.68 | 0.69 | 0.67 | 0.30              | 0.88             | 1                             |      |   |
| C                              | -0.27            | -0.38            | -0.01                          | -0.43                          | -0.42 | 0.77 | 0.86 | 0.15              | 0.39             | 0.74                          | 1    |   |
| N                              | -0.28            | -0.38            | 0.27                           | 0.10                           | -0.27 | 0.26 | 0.06 | 0.14              | 0.36             | 0.38                          | 0.28 | 1 |

表 16 原岩及び残渣と土壤の Deviation (%).

(a) 金生山と砂岩地帯

|                                | 金生山   |        |       | 砂岩地帯  |       |
|--------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|
|                                | A     | C      | D     | E     | F     |
| SiO <sub>2</sub>               | 43.5  | -22.4  | 12.9  | -4.3  | -22.5 |
| TiO <sub>2</sub>               | -21.0 | 164    | 20.2  | 41.1  | 250   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 28.3  | 147    | 98.7  | 22.4  | 91.5  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90.2  | 175    | 73.3  | 50.1  | 393   |
| MnO                            | 5675  | 752    | 620   | -24.8 | 141   |
| MgO                            | -64.4 | 76.9   | -30.0 | 27.5  | 45.2  |
| CaO                            | -92.2 | -88.5  | -93.6 | -66.4 | -87.1 |
| Na <sub>2</sub> O              | -74.7 | -93.3  | -86.8 | -88.7 | -98.4 |
| K <sub>2</sub> O               | -72.1 | 56.2   | -48.8 | -12.2 | -86.9 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -94.7 | -86.0  | -97.3 | 88.0  | -43.7 |
| As                             |       |        |       |       |       |
| Ba                             | -48.8 | 181.01 | -24.3 | -25.5 | -66.7 |
| Co                             | 130   | 159    | 309   | -25.6 |       |
| Cr                             | -98.6 | -91.9  | -87.5 | 57.5  | 137   |
| Cu                             | -12.7 | -36.2  | 20.1  | 77.1  | 215   |
| Nb                             | -42.3 | 67.0   | -43.4 | 23.7  | -31.5 |
| Ni                             | -81.3 | -80.5  | -67.0 | 60.4  | 81.1  |
| Pb                             | 108   | 448    | 269   | 113   | 72.20 |
| Rb                             | -75.8 | 95.7   | 0.3   | 24.2  | -77.1 |
| Sr                             | -84.7 | -75.4  | -69.2 | -47.0 | -89.6 |
| Th                             | 14.9  | 118.8  | 59.4  | 17.4  | -27.8 |
| V                              | -94.7 | 1.8    | -56.5 | 60.0  | 303   |
| Y                              | -94.7 | -25.6  | -43.7 | 12.9  | 28.7  |
| Zn                             | -83.2 | -83.8  | -60.0 | -4.7  | 198   |
| Zr                             | -6.3  | 136.8  | 16.1  | -10.9 | 25.0  |

(b) 花崗片麻岩, ペグマタイト, 珪岩 (Tijani et al., 2006).

|                                | 花崗片麻岩 | ペグマタイト | 珪岩    |
|--------------------------------|-------|--------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | -6.2  | -2.2   | 0.8   |
| TiO <sub>2</sub>               | -27.0 | 261    | -34.2 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 43.0  | 13.7   | -14.2 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -33.8 | 106    | -29.9 |
| MnO                            | 1.7   | 3.1    | 0.1   |
| MgO                            | -54.8 | 776    | -29.9 |
| CaO                            | -58.2 | 57.1   | 488   |
| Na <sub>2</sub> O              | -24.5 | -13.3  | 0.1   |
| K <sub>2</sub> O               | 19.0  | -61.8  | -35.8 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -83.0 | -65.6  | -66.6 |
| As                             |       |        |       |
| Ba                             | -30.5 | -40.0  | -85.2 |
| Co                             | -66.7 | 132    | 0.1   |
| Cr                             | 9     | 106    | 13.4  |
| Cu                             | 282   | -54.39 | -16.4 |
| Nb                             |       |        |       |
| Ni                             | -85.2 | 218    | -9.9  |
| Pb                             | -14.2 | -53.8  | -32.6 |
| Rb                             | -0.3  | -77.9  | -2.9  |
| Sr                             | -8.6  | 7.6    | -42.5 |
| Th                             |       |        |       |
| V                              | -20.7 | 178    | -19.2 |
| Y                              |       |        |       |
| Zn                             | 64.4  | 129    | -14.3 |
| Zr                             | 141.3 | -62.0  | -50.2 |

(c) テラロッサ (Tijani et al, 2006), アルフィソルとモリソル (Moresi et al., 1988).

|                                | Mella et al (2010) | Moresi et al (1988) |       |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|-------|
|                                | テラロッサ              | アルフィソル              | モリソル  |
| SiO <sub>2</sub>               | 3.0                | -3.4                | 0.1   |
| TiO <sub>2</sub>               | -8.7               | 65.4                | 38.5  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 23.6               | 3.6                 | -24.1 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -15.6              | 77.1                | 39.6  |
| MgO                            | -71.6              | -18.9               | 206   |
| CaO                            | -19.9              | -78.0               | 164   |
| Na <sub>2</sub> O              | -43.2              | -90.2               | -62.2 |
| K <sub>2</sub> O               | -60.7              | -66.2               | 36.1  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -59.3              | -36.6               | -54.6 |

表 17 砂岩地帯 E 地点における各要素の TiO<sub>2</sub> 規格値平均.

|  | 原岩 (n=2)    | 降下物 (n=1) | リター (n=3)   | 土壌 (n=18)   |
|--|-------------|-----------|-------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>               | 184.9±51.50 | 122.66    | 95.53±7.63  | 120.90±7.07 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 34.00±6.60  | 17.44     | 25.36±0.89  | 28.69±1.46  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 7.16±0.10   | 10.49     | 7.64±0.21   | 7.63±0.17   |
| MnO/TiO <sub>2</sub>                             | 0.12±0.06   | 0.23      | 1.88±0.08   | 0.07±0.02   |
| MgO/TiO <sub>2</sub>                             | 2.05±1.00   | 3.01      | 3.99±0.45   | 1.73±0.05   |
| CaO/TiO <sub>2</sub>                             | 0.84±0.87   | 42.13     | 62.74±22.49 | 0.18±0.04   |
| Na <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>               | 4.20±5.76   | 1.66      | 0.28±0.01   | 0.26±0.03   |
| K <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>                | 8.25±4.02   | 5.21      | 6.34±0.36   | 4.80±0.30   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>  | 0.14±0.08   | 5.41      | 3.35±0.51   | 0.17±0.04   |
| As/TiO <sub>2</sub>                              | n.d.        | 47        | n.a.        | 43          |
| Ba/TiO <sub>2</sub>                              | 1813±1035   | 624       | 4066±480    | 883±40      |
| Co/TiO <sub>2</sub>                              | n.d.        | 20        | n.a.        | 15          |
| Cr/TiO <sub>2</sub>                              | 88±26       | 561       | 248±45      | 95±4        |
| Cu/TiO <sub>2</sub>                              | 427±243     | 554       | 695±189     | 579±59      |
| Nb/TiO <sub>2</sub>                              | 35±12       | 22        | 24±10       | 29±2        |
| Ni/TiO <sub>2</sub>                              | 32±6        | 195       | 156±24      | 38±2        |
| Pb/TiO <sub>2</sub>                              | 40±3        | 364       | 309±197     | 60±11       |
| Rb/TiO <sub>2</sub>                              | 323±165     | 148       | n.a.        | 265±12      |
| Sr/TiO <sub>2</sub>                              | 310±271     | 484       | 919±355     | 103±6       |
| Th/TiO <sub>2</sub>                              | 34±1        | 26        | n.a.        | 29±2        |
| V/TiO <sub>2</sub>                               | 116±12      | 234       | 201±5       | 129±3       |
| Y/TiO <sub>2</sub>                               | 61±35       | 119       | 80±3        | 45±2        |
| Zn/TiO <sub>2</sub>                              | 180±98      | 1873      | 1180±139    | 131±10      |
| Zr/TiO <sub>2</sub>                              | 651±132     | 232       | 314±17      | 422±25      |

n.d.: not detected.

n.a.: not analyzed.

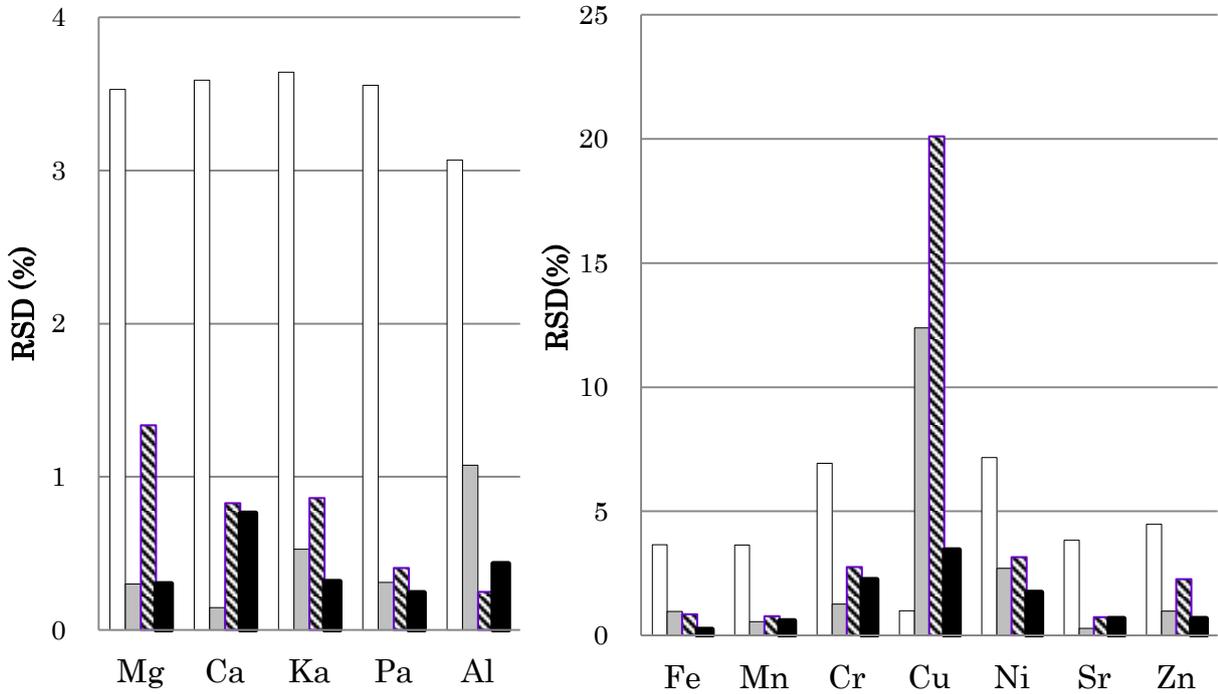
表 18 金生山における各要素の TiO<sub>2</sub> 規格値平均.

|  | 残渣 (n=3)    | 降下物 (n=3)   | リター (n=9)     | 土壌 (n=75)  |
|--|-------------|-------------|---------------|------------|
| SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>               | 67.78±63.82 | 44.32±6.16  | 166.07±171.34 | 39.78±1.93 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 17.53±4.97  | 18.23±3.84  | 20.68±2.59    | 23.35±3.60 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 6.61±2.41   | 9.84±0.73   | 9.57±1.15     | 9.66±1.01  |
| MnO/TiO <sub>2</sub>                             | 0.02±0.02   | 0.40±0.17   | 1.71±1.07     | 0.14±0.03  |
| MgO/TiO <sub>2</sub>                             | 1.60±0.26   | 1.93±0.87   | 3.70±1.68     | 0.90±0.08  |
| CaO/TiO <sub>2</sub>                             | 12.20±4.56  | 14.29±12.19 | 136.24±62.56  | 0.72±0.34  |
| Na <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>               | 1.67±1.95   | 0.96±0.53   | 0.33±0.21     | 0.09±0.02  |
| K <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub>                | 2.64±0.69   | 3.16±2.20   | 4.60±1.89     | 1.15±0.05  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>  | 6.27±4.21   | 3.10±1.72   | 4.27±2.33     | 0.24±0.07  |
| As/TiO <sub>2</sub>                              | n.d.        | 40±14       | n.a.          | 59±13      |
| Ba/TiO <sub>2</sub>                              | 518±156     | 571±97      | 1495±982      | 378±22     |
| Co/TiO <sub>2</sub>                              | 12±8        | 25±5        | 42±10         | 22±4       |
| Cr/TiO <sub>2</sub>                              | 9226±4051   | 398±75      | 488±119       | 354±149    |
| Cu/TiO <sub>2</sub>                              | 388±204     | 440±170     | 312±108       | 240±66     |
| Nb/TiO <sub>2</sub>                              | 25±5        | 17±2        | 26±12         | 15±2       |
| Ni/TiO <sub>2</sub>                              | 700±401     | 165±51      | 198±54        | 115±58     |
| Pb/TiO <sub>2</sub>                              | 72±13       | 256±146     | 296±97        | 188±54     |
| Rb/TiO <sub>2</sub>                              | 185±94      | 133±63      | n.a.          | 99±10      |
| Sr/TiO <sub>2</sub>                              | 408±138     | 244±105     | 910±469       | 66±11      |
| Th/TiO <sub>2</sub>                              | 10±3        | 14±8        | n.a.          | 11±0       |
| V/TiO <sub>2</sub>                               | 1413±1263   | 216±19      | 185±14        | 234±57     |
| Y/TiO <sub>2</sub>                               | 524±380     | 156±100     | 97±36         | 101±53     |
| Zn/TiO <sub>2</sub>                              | 3277±1728   | 1371±645    | 2020±1049     | 540±269    |
| Zr/TiO <sub>2</sub>                              | 255±38      | 231±22      | 216±39        | 256±12     |

n.d.: not detected.

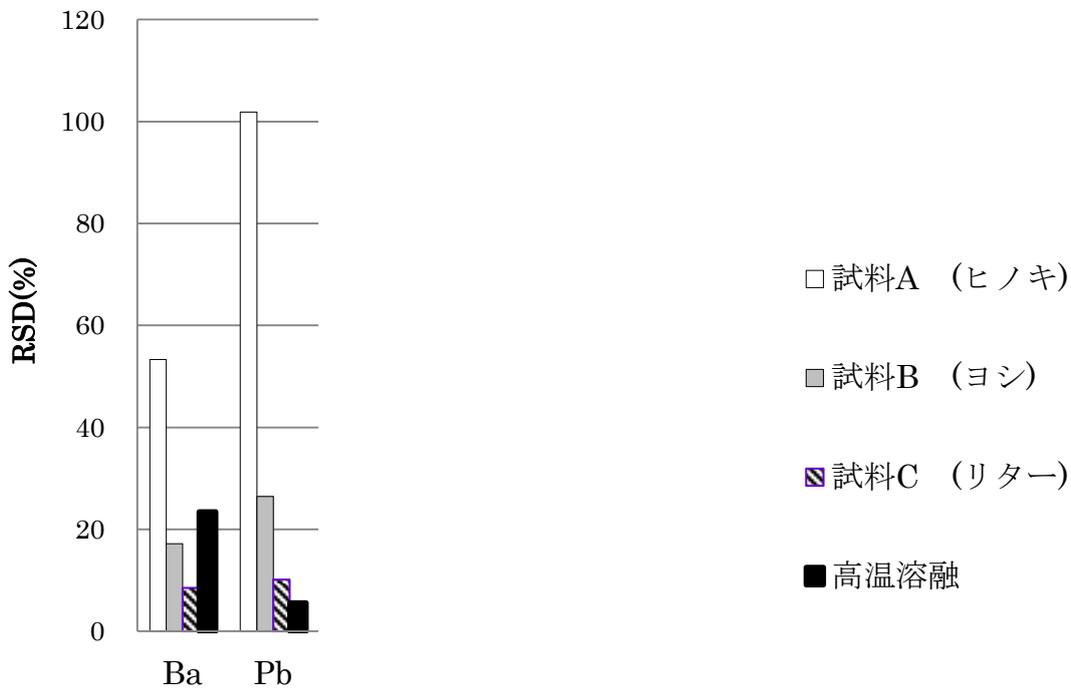
n.a.: not analyzed.

図



(a) 主成分元素

(b) 微量成分元素



(c) 微量成分元素 (Ba, Pb)

図 1 強熱時間の違いによって現れる化学組成のばらつきと、繰り返し高温溶融による化学組成のばらつきの比較. (a)主成分, (b)微量成分, (c) Ba と Pb.

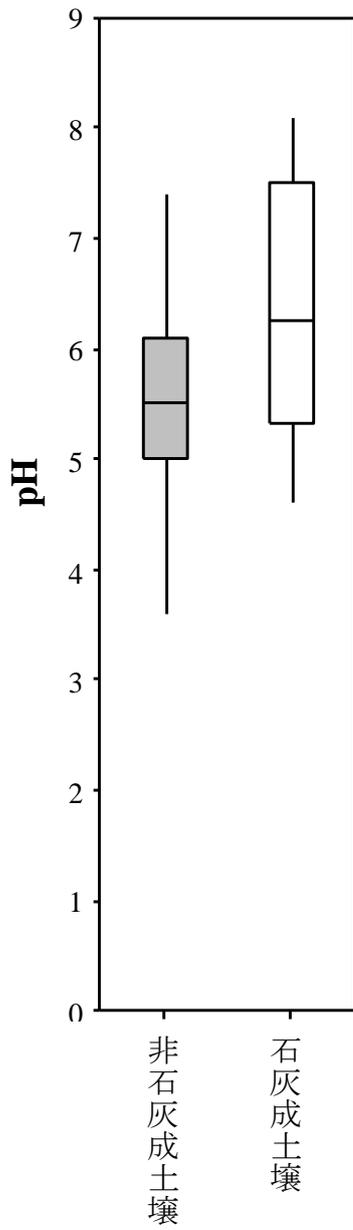


図 2 日本全国の非石灰成土壌 (n=495)と石灰成土壌 (n=36)の pH.

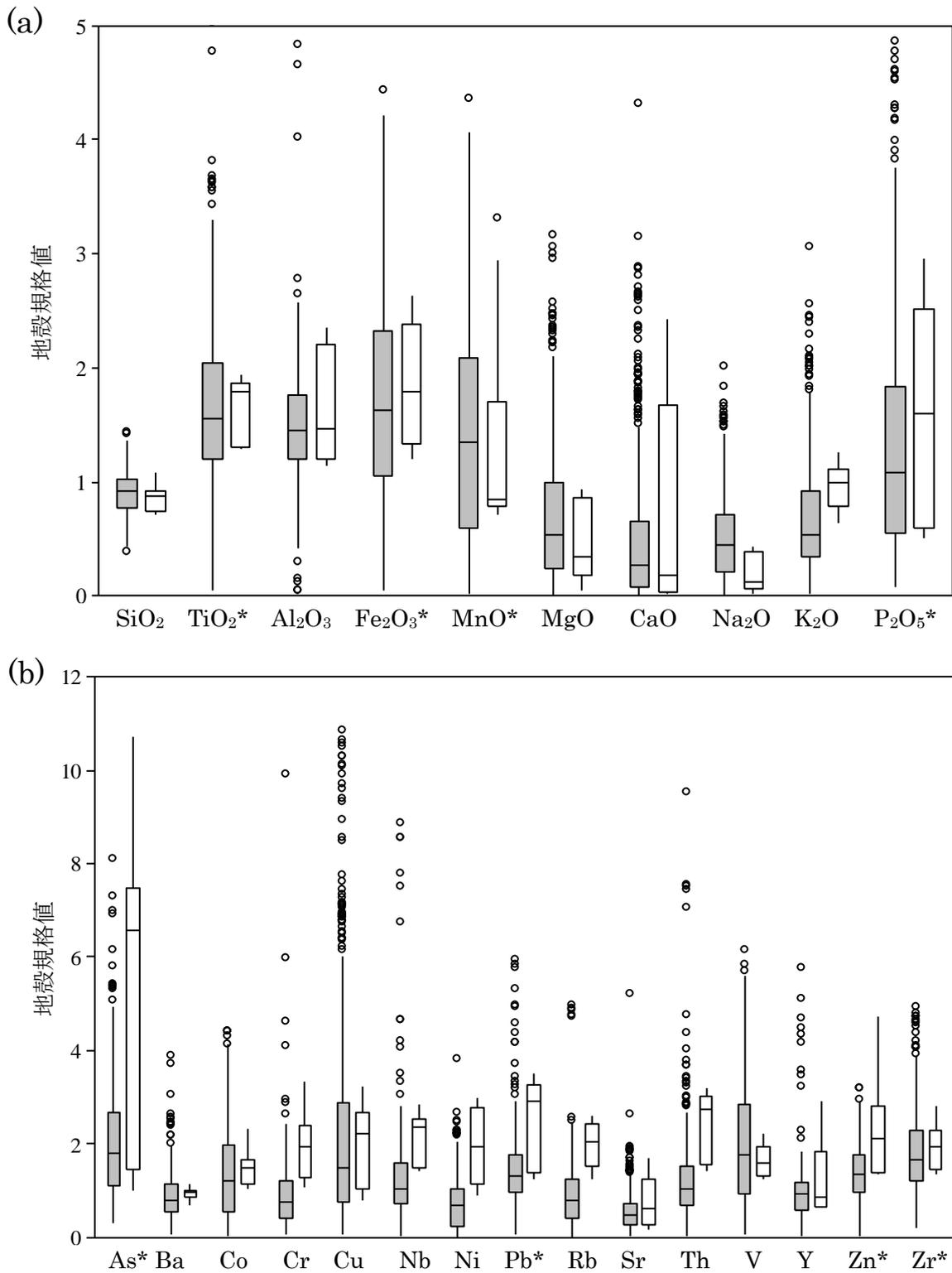
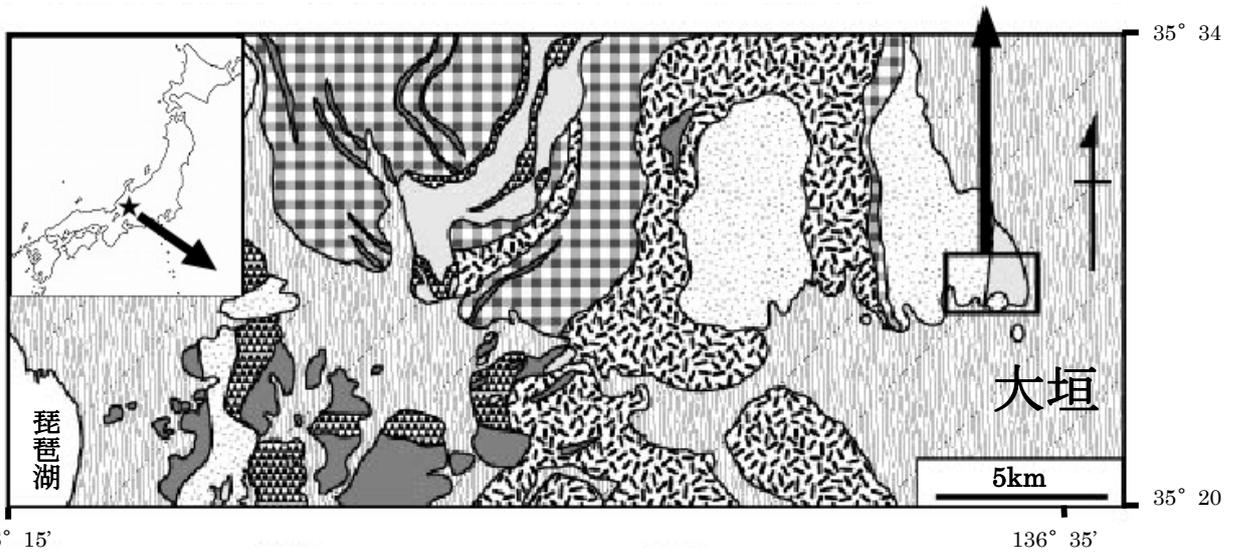
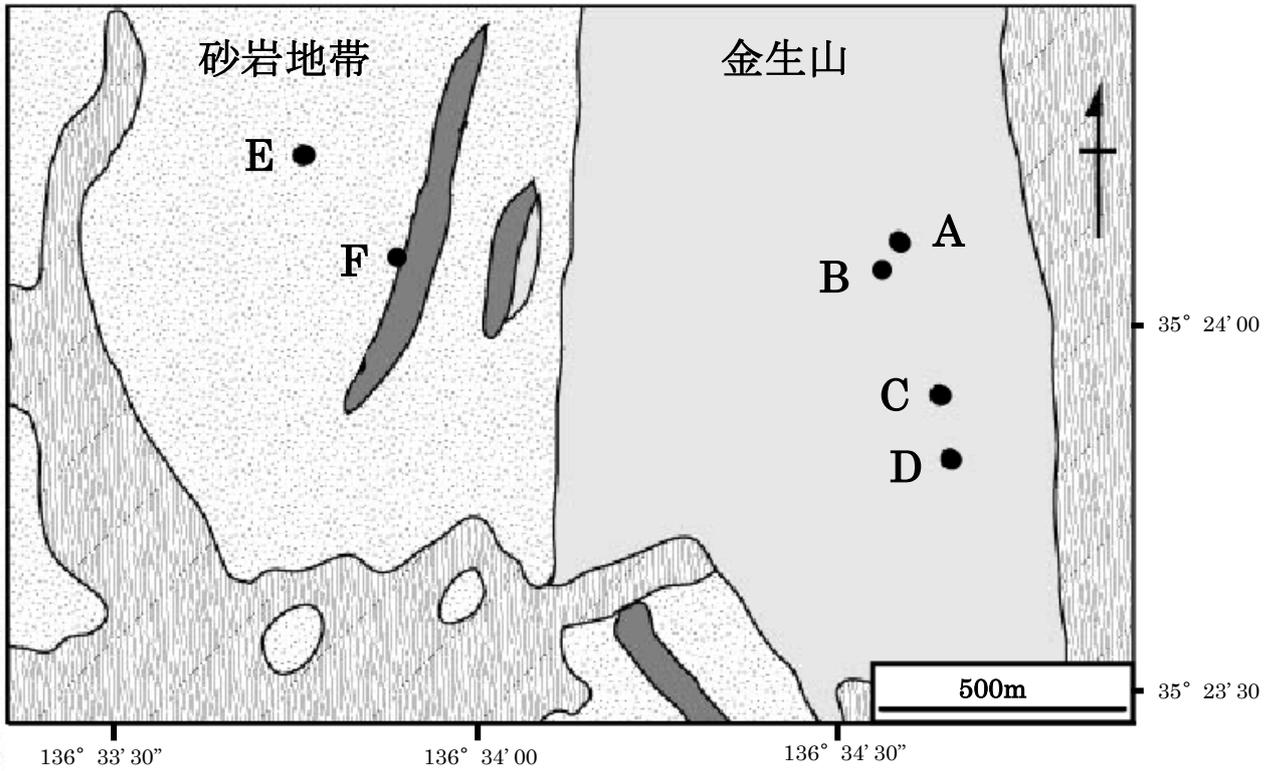


図 3 日本全国の土壌化学組成の **Water & other free basis** を日本の上部平均地殻組成で規格化したもの。(a)：主成分元素，(b)：微量成分元素。

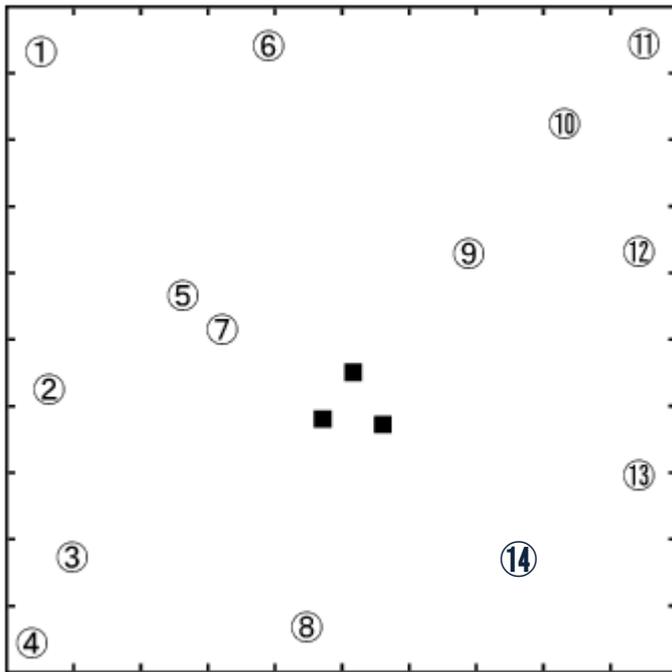
■ (左)：非石灰成土壌 (n=495)，□ (右)：石灰成土壌 (n=19)。

○：外れ値，\*：外れ値の一部がグラフの領域外。



- |   |   |   |   |
|---|---|---|---|
|  石灰岩 |  泥質混在岩 |  泥岩優勢な砂岩泥岩互層 |   |
|  砂岩  |  チャート  |  礫           |  玄武岩 |

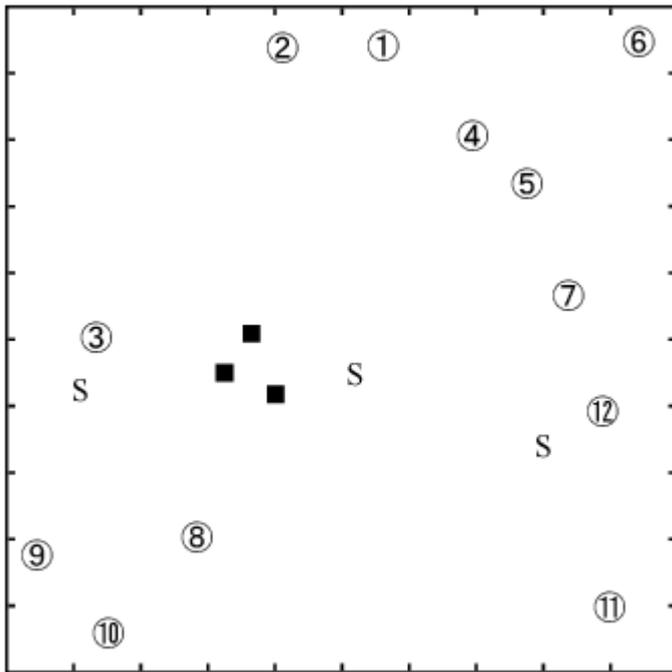
図 4 研究地の地質と試料採取地点.



1 目盛=1m

| 樹木番号 | 樹種                              | 胸高直径(cm) |
|------|---------------------------------|----------|
| 1    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 25.6     |
| 2    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 30.7     |
| 3    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 29.9     |
| 4    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 16.2     |
| 5    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 20.8     |
| 6    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 23.1     |
| 7    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 25.5     |
| 8    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 28.6     |
| 9    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 22.1     |
| 10   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 29.8     |
| 11   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 24.0     |
| 12   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 19.3     |
| 13   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 25.1     |
| 14   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 枯木       |

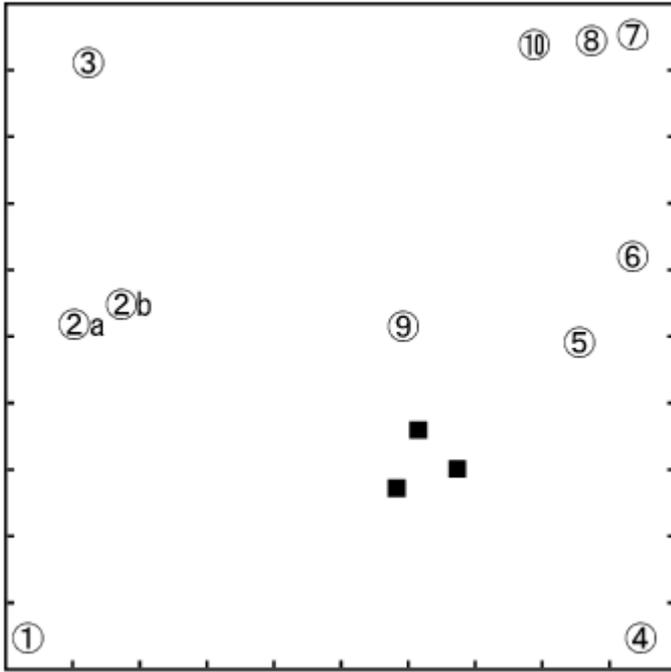
図 5(a) 金生山 A 地点の植生分布図. ■ : 試料採取ポイント.



1 目盛=1m

| 樹木番号 | 樹種                              | 胸高直径(cm) |
|------|---------------------------------|----------|
| 1    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 23.7     |
| 2    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 29.0     |
| 3    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 32.9     |
| 4    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 20.7     |
| 5    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 枯木       |
| 6    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 25.0     |
| 7    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 21.6     |
| 8    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 27.2     |
| 9    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 29.9     |
| 10   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 26.9     |
| 11   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 26.7     |
| 12   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 枯木       |

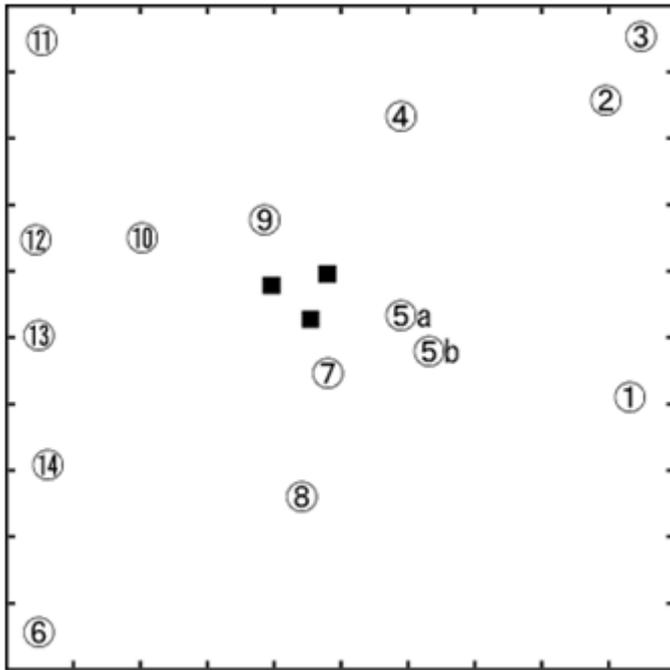
図 5(b) 金生山 C 地点の植生分布図. ■ : 試料採取ポイント. S : 切り株.



1 目盛=1m

| 樹木番号 | 樹種                              | 胸高直径(cm) |
|------|---------------------------------|----------|
| 1    | ネムノキ <i>Albizia julibrissin</i> | 10.5     |
| 2    | イロハモミジ <i>Acer palmatum</i>     | 20.2     |
| 3    | イロハモミジ <i>Acer palmatum</i>     | 20.1     |
| 4    | ビワ <i>Eriobotrya japonica</i>   | 5.7      |
| 5    | イロハモミジ <i>Acer palmatum</i>     | 1.1      |
| 6    | アベマキ <i>Quercus variabilis</i>  | 35.3     |
| 7    | アベマキ <i>Quercus variabilis</i>  | 19.3     |
| 8    | ビワ <i>Eriobotrya japonica</i>   | 6.2      |
| 9    | アベマキ <i>Quercus variabilis</i>  | 2.7      |
| 10   | ネムノキ <i>Albizia julibrissin</i> | 9.9      |
| 11   | アベマキ <i>Quercus variabilis</i>  | 19.1     |

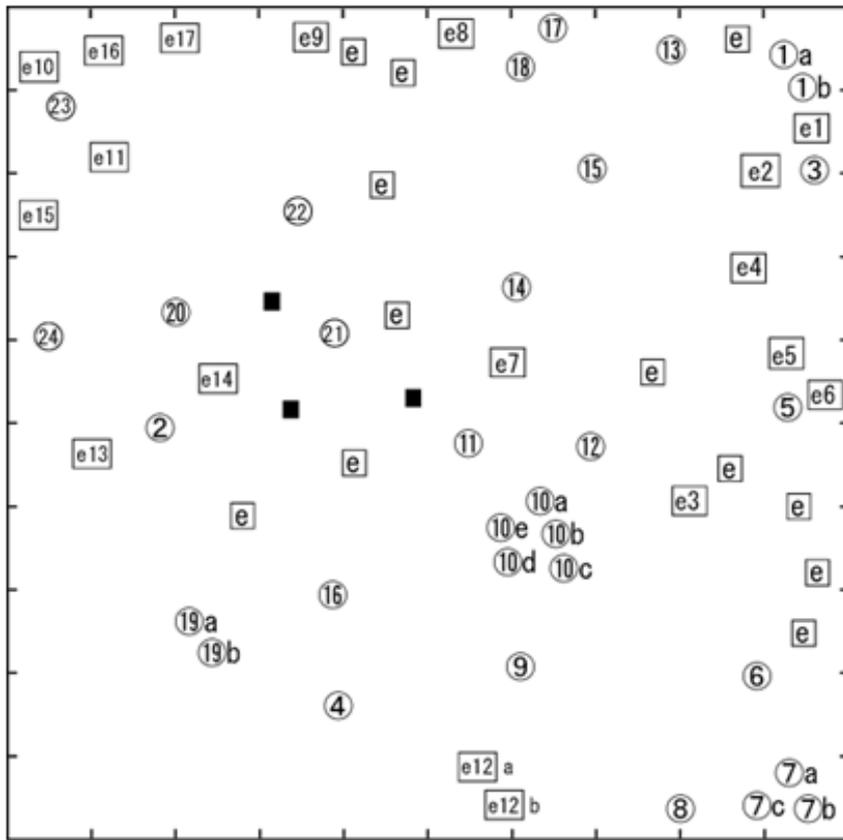
図 5(c) 金生山 D 地点の植生分布図。幹元で分岐しているものはアルファベットで区分。■：試料採取ポイント。



1 目盛=1m

| 樹木番号 | 樹種                              | 胸高直径(cm) |
|------|---------------------------------|----------|
| 1    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 18.6     |
| 2    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 9.5      |
| 3    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 32.1     |
| 4    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 42.0     |
| 5a   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 47.7     |
| 5b   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 54.4     |
| 6    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 14.2     |
| 7    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 14.8     |
| 8    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 16.2     |
| 9    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 16.6     |
| 10   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 11.5     |
| 11   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 14.3     |
| 12   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 15.0     |
| 13   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 18.1     |
| 14   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i> | 18.5     |

図 6(a) 砂岩地帯 E 地点の植生分布図. 幹元で分岐しているものはアルファベットで区分. ■ : 試料採取ポイント.



1 目盛=1m

| 樹木番号 | 樹種                               | 胸高直径 (cm) | 樹木番号 | 樹種                               | 胸高直径 (cm) |
|------|----------------------------------|-----------|------|----------------------------------|-----------|
| 1a   | ソヨゴ <i>Ilex pedunculosa</i>      | 5.1       | 20   | ネジキ <i>Lyonia ovalifolia ssp</i> | 8.3       |
| 1b   | ソヨゴ <i>Ilex pedunculosa</i>      | 5.4       | 21   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 16.2      |
| 2    | サカキ <i>Cleyera japonica</i>      | 7.3       | 22   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 14.0      |
| 3    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 4.8       | 23   | アカマツ <i>Pinus densiflora</i>     | 24.2      |
| 4    | サカキ <i>Cleyera japonica</i>      | 8.6       | 24   | アカマツ <i>Pinus densiflora</i>     | 24.8      |
| 5    | エノキ <i>Celtis sinensis</i>       | 39.5      |      |                                  |           |
| 6    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 7.0       | e1   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 1.9       |
| 7a   | リョウブ <i>Clethra barbinervis</i>  | 8.3       | e2   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 1.6       |
| 7b   | リョウブ <i>Clethra barbinervis</i>  | 6.4       | e3   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 1.6       |
| 7c   | リョウブ <i>Clethra barbinervis</i>  | 8.0       | e4   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 2.5       |
| 8    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 13.4      | e5   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 1.3       |
| 9    | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 20.1      | e6   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 1.6       |
| 10a  | ソヨゴ <i>Ilex pedunculosa</i>      | 4.5       | e7   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 1.0       |
| 10b  | ソヨゴ <i>Ilex pedunculosa</i>      | 3.5       | e8   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 1.9       |
| 10c  | ソヨゴ <i>Ilex pedunculosa</i>      | 4.5       | e9   | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 2.5       |
| 10d  | ソヨゴ <i>Ilex pedunculosa</i>      | 6.4       | e10  | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 5.1       |
| 10e  | ソヨゴ <i>Ilex pedunculosa</i>      | 7.3       | e11  | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 4.8       |
| 11   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 19.7      | e12a | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 12.1      |
| 12   | ネジキ <i>Lyonia ovalifolia ssp</i> | 8.3       | e12b | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 6.4       |
| 13   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 18.8      | e13  | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 5.7       |
| 14   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 9.2       | e14  | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 7.6       |
| 15   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 17.5      | e15  | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 9.5       |
| 16   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 12.4      | e16  | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 7.0       |
| 17   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 18.5      | e17  | ヒサカキ <i>Eurya japonica</i>       | 8.3       |
| 18   | ヒノキ <i>Chamaecyparis obtusa</i>  | 12.1      |      |                                  |           |
| 19a  | サカキ <i>Cleyera japonica</i>      | 16.9      |      |                                  |           |
| 19b  | サカキ <i>Cleyera japonica</i>      | 9.9       |      |                                  |           |

図 6(b) 砂岩地帯 F 地点の植生分布図。幹元で分岐しているものはアルファベットで区分。■：試料採取ポイント。

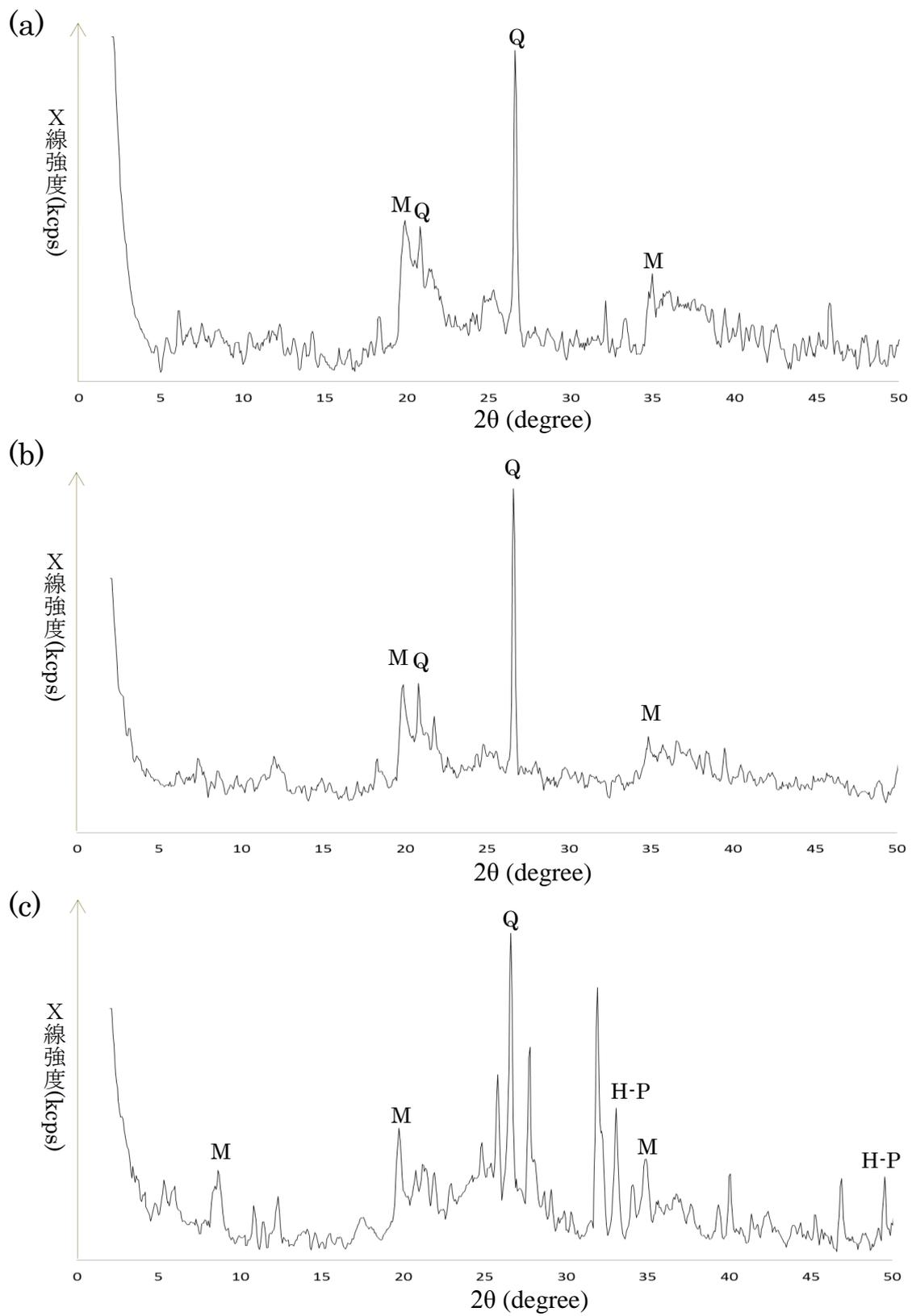


図 7 金生山 D 地点土壌の回折 X 線グラフ (a) : 表層(0 - 5cm), (b) : 深部 (25-30cm), (c) : 残渣. Q : 石英, M : 雲母類, H-P : 赤鉄鉱 or 黄鉄鉱.

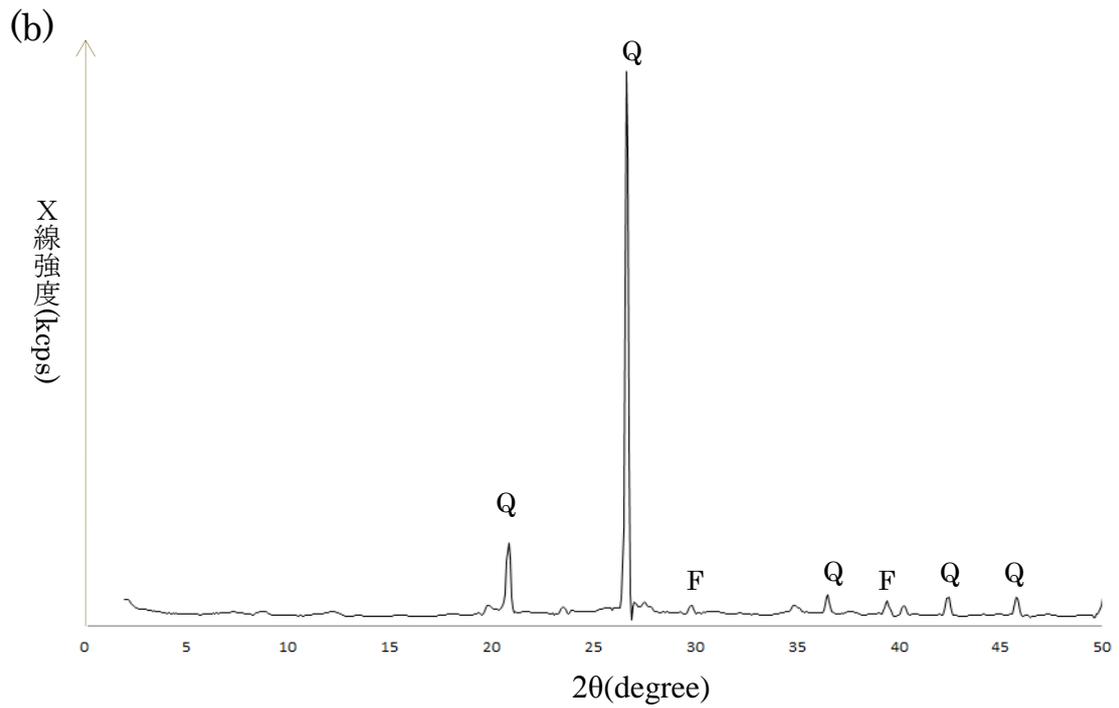
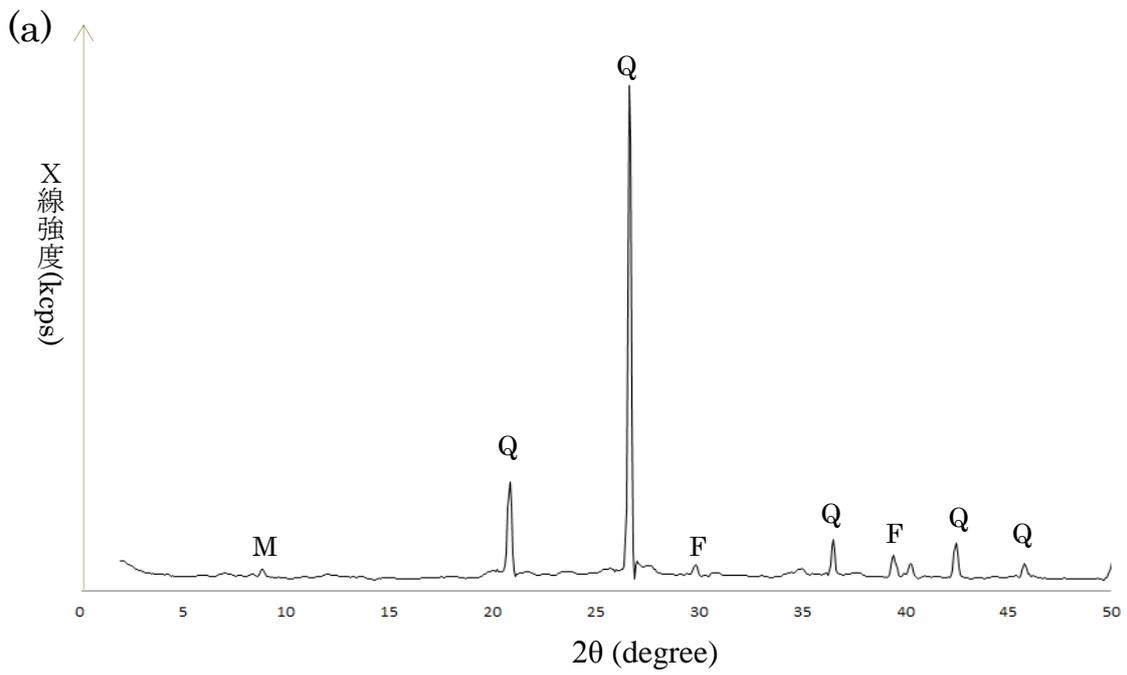


図8 砂岩地帯E地点の回折X線グラフ (a):表層(0 - 5cm), (b):深部(25-30cm).  
 Q : 石英, F : 長石, M : 雲母類.

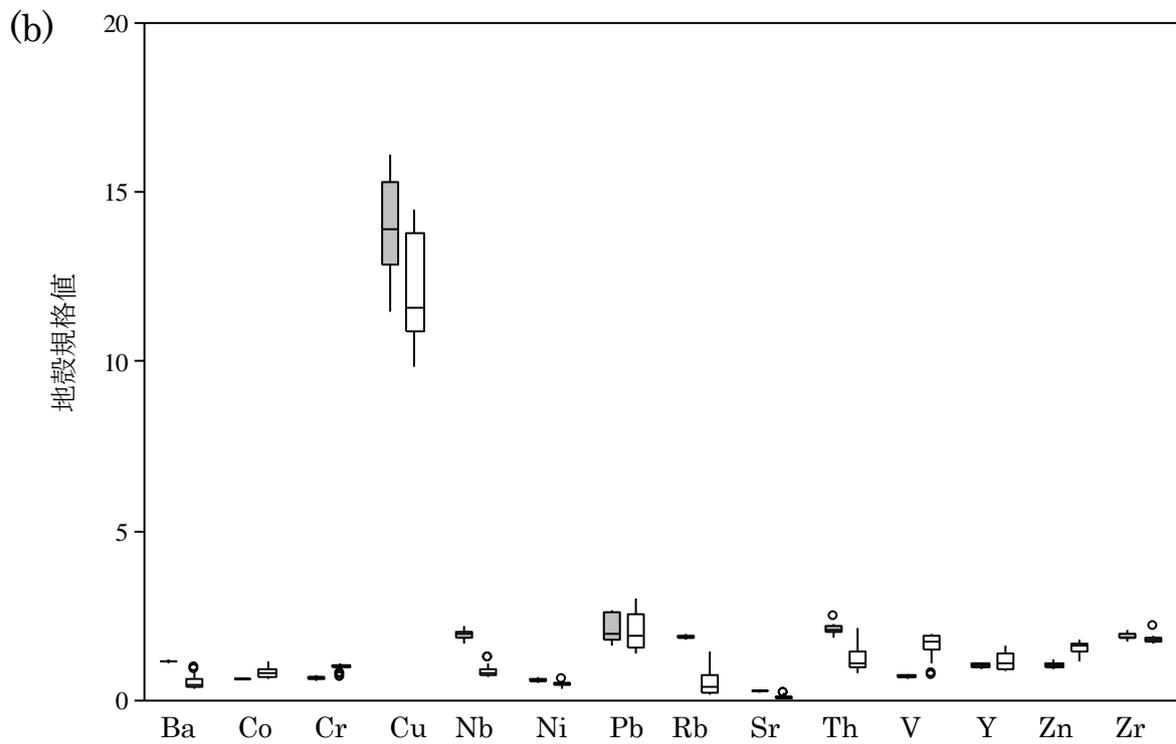
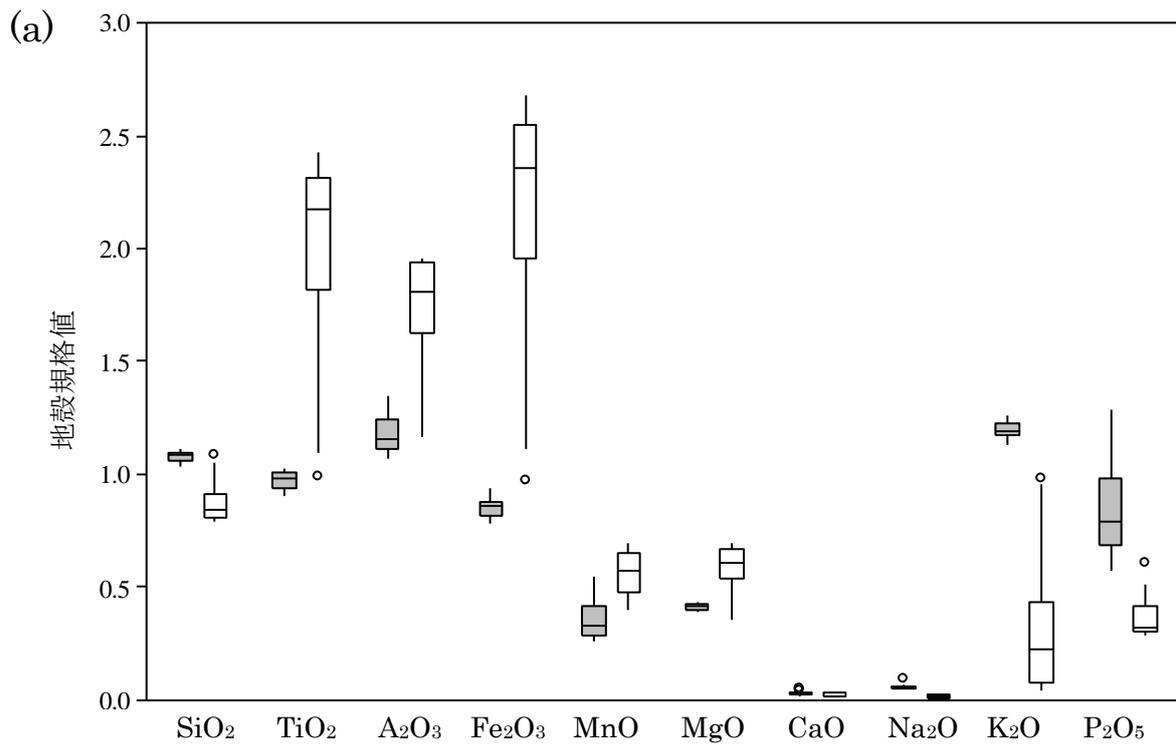


図9 砂岩地帯の土壤化学組成の volatile & free basis を日本の地殻平均値で規格化したもの。(a)：主成分元素，(b)：微量成分元素。  
 ■(左)：E 地点－ヒノキ林，□(右)：F 地点－針広混交林，○：外れ値。

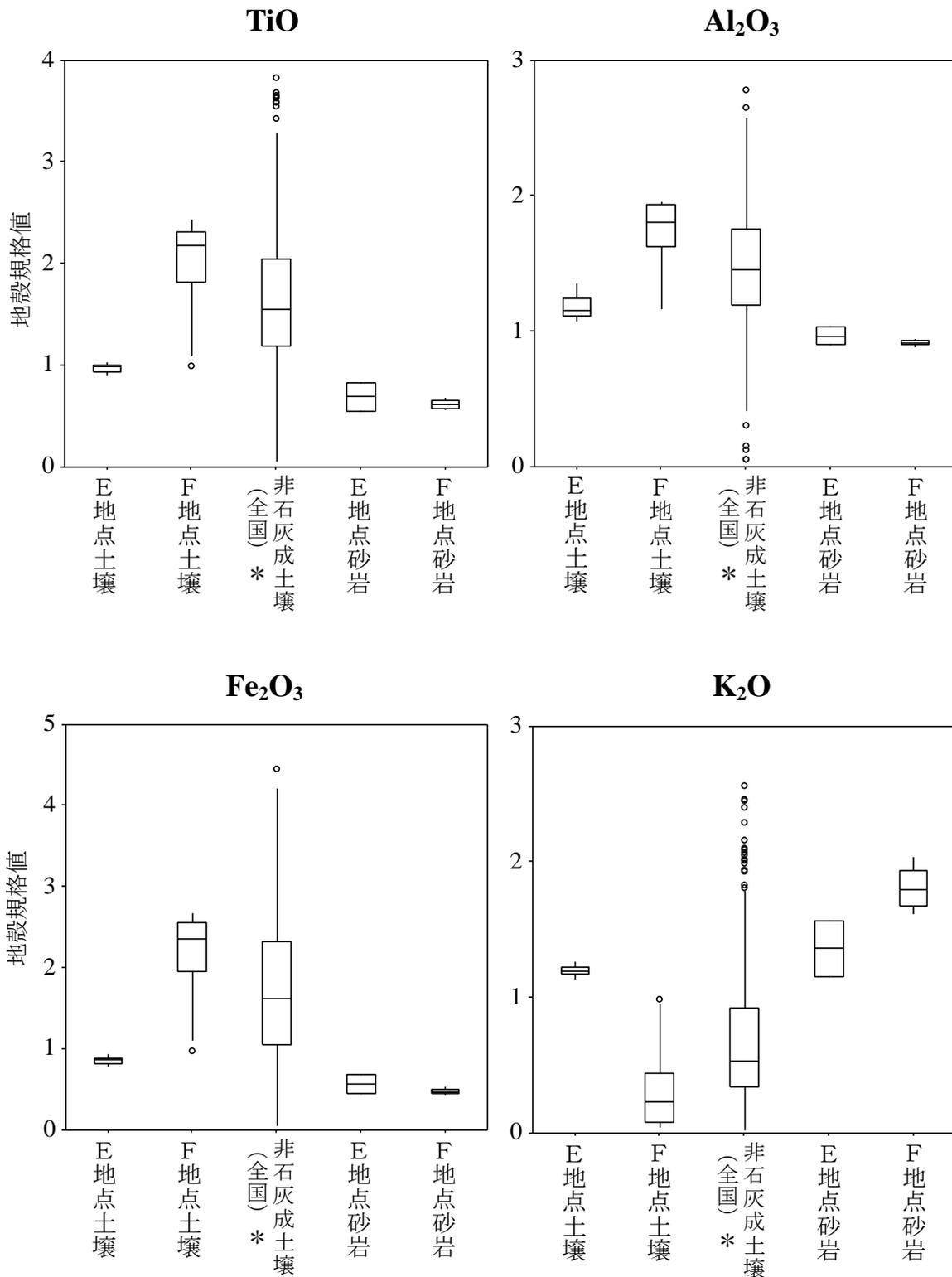


図 10 砂岩地帯土壤及び原岩，全国非石灰成土壤の比較(TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O). ○：外れ値，\*：外れ値の一部がグラフ領域の外.

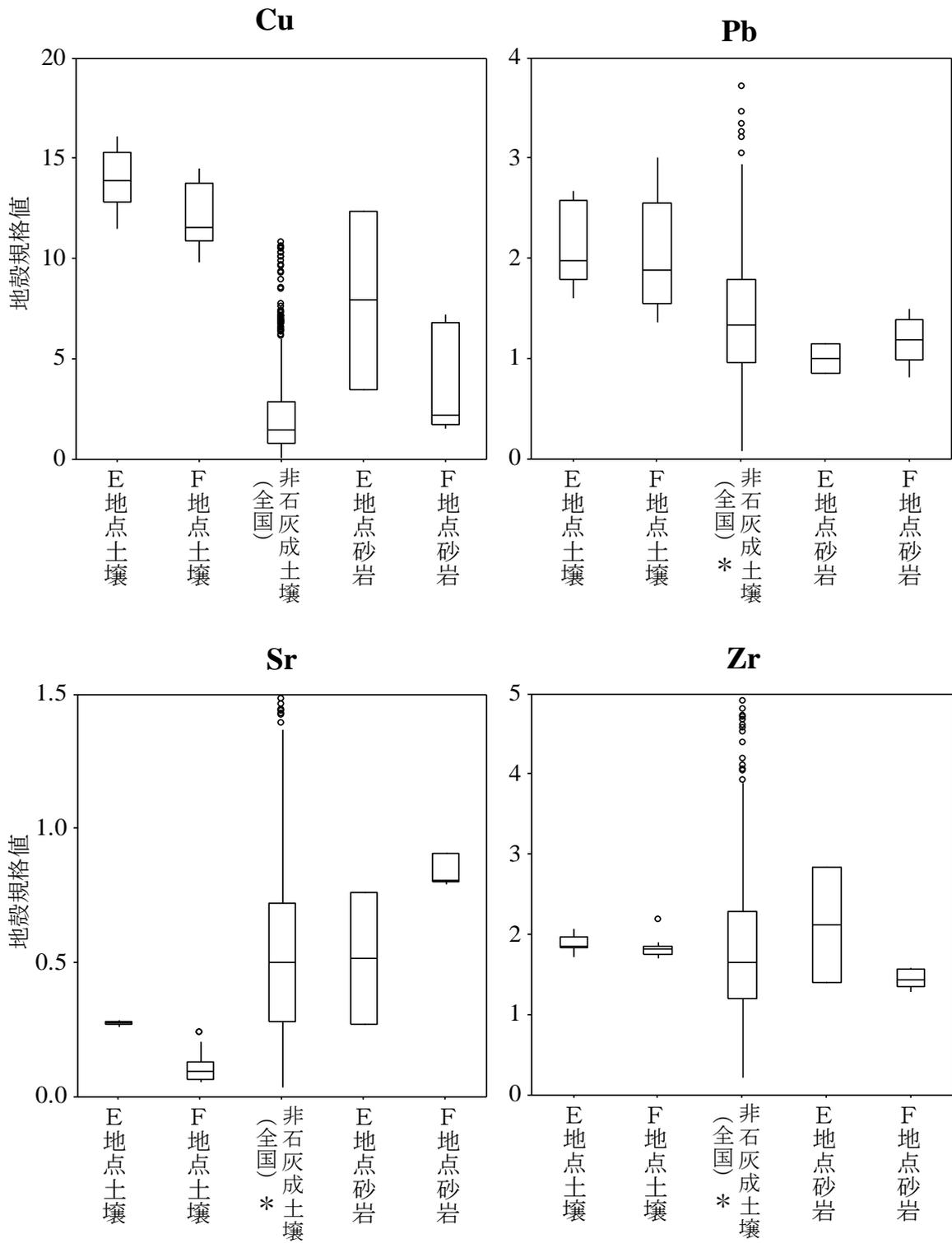


図 11 砂岩地帯の土壤及び原岩，全国非石灰成土壤の比較(Cu, Pb, Sr, Zr).  
○：外れ値，\*：外れ値の一部がグラフ領域の外.

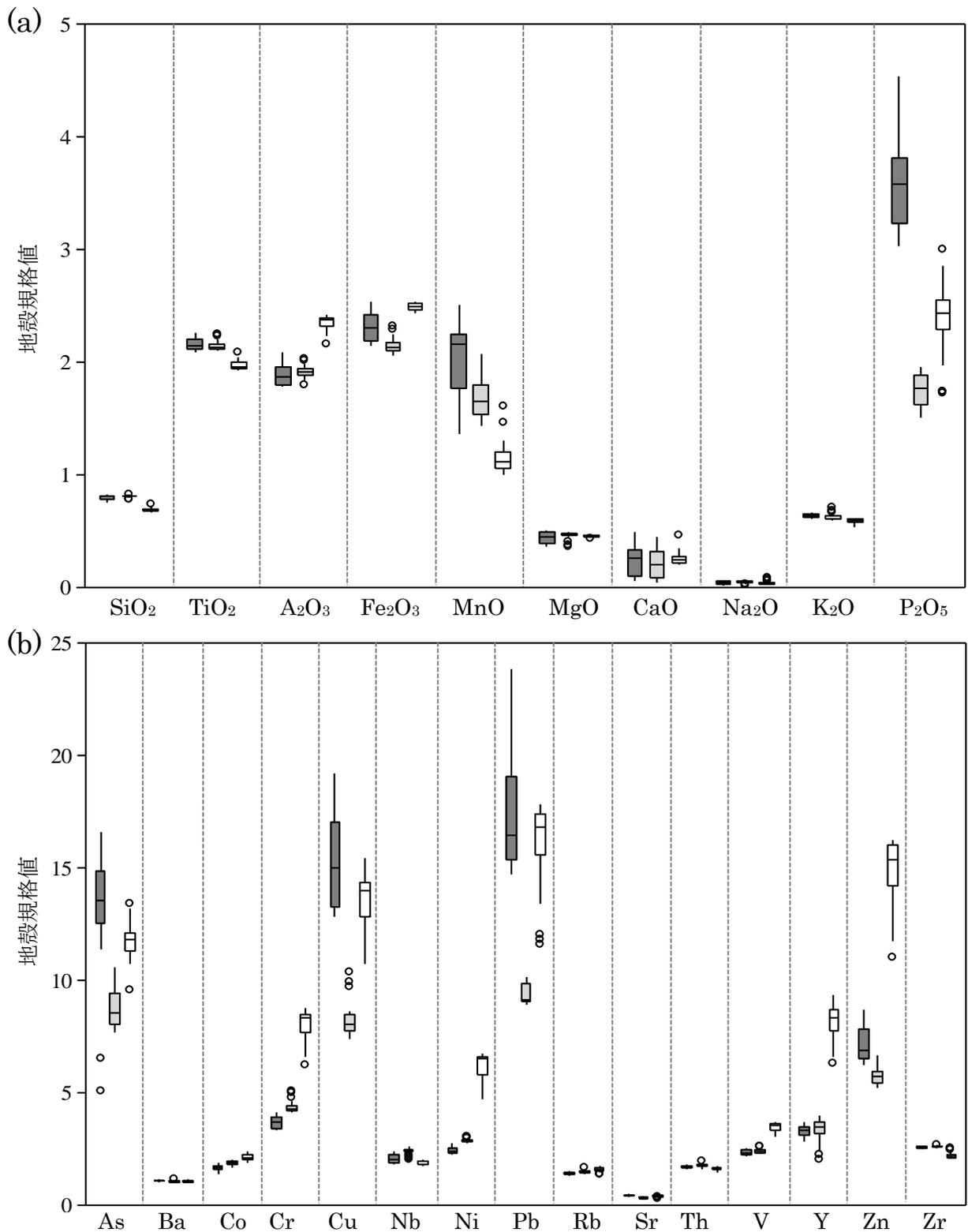


図 12 金生山の土壤化学組成の volatile & free basis を日本の上部平均地殻組成で規格化したもの。(a)：主成分元素，(b)：微量元素。

■(左)：A 地点－ヒノキ林， ■(中央)：C 地点－ヒノキ林，  
□(右)：D 地点－広葉樹林， ○：外れ値。

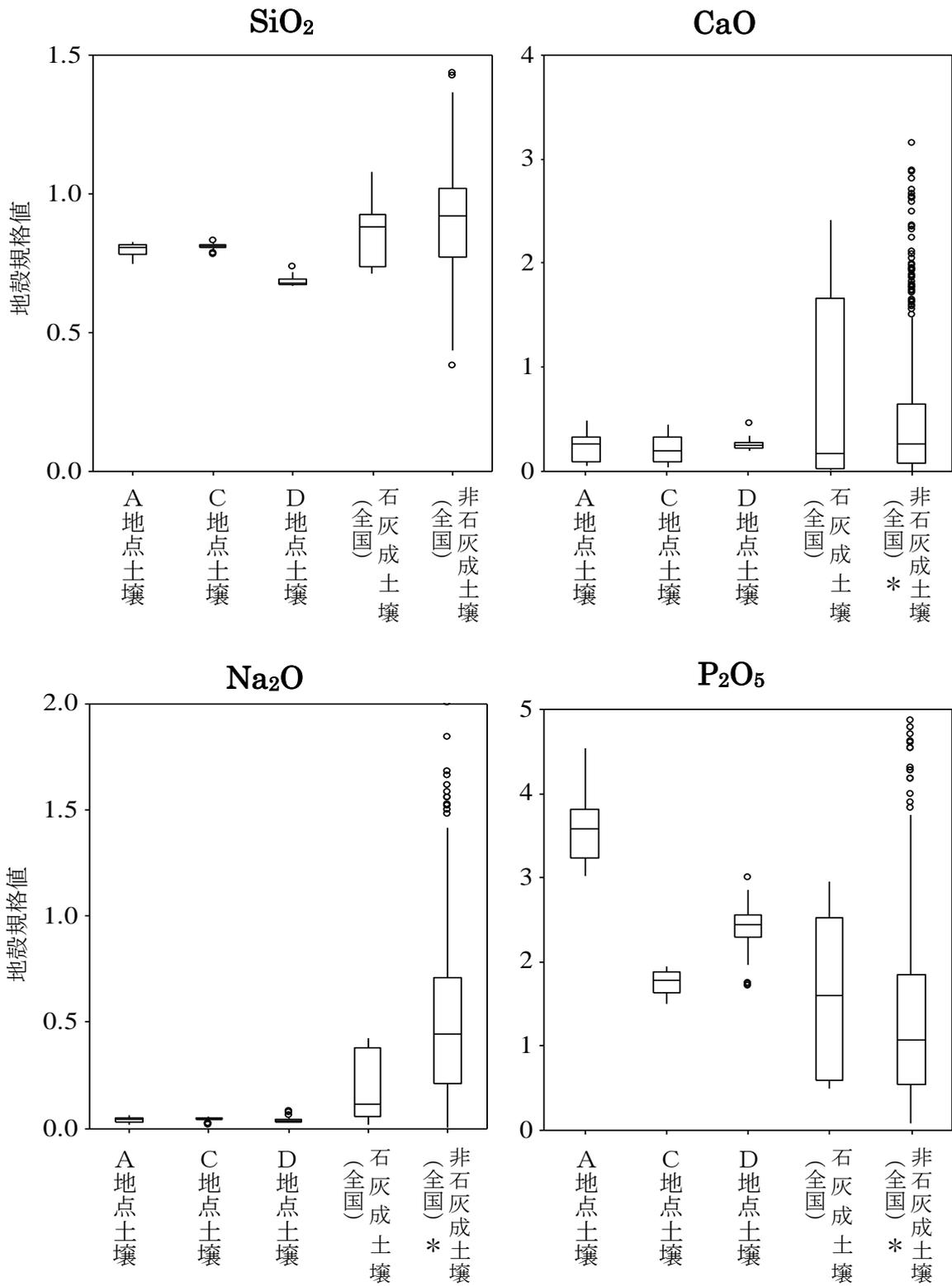


図 13 金生山及び全国土壌の比較 (SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).  
 ○ : 外れ値, \* : 外れ値の一部がグラフ領域の外.

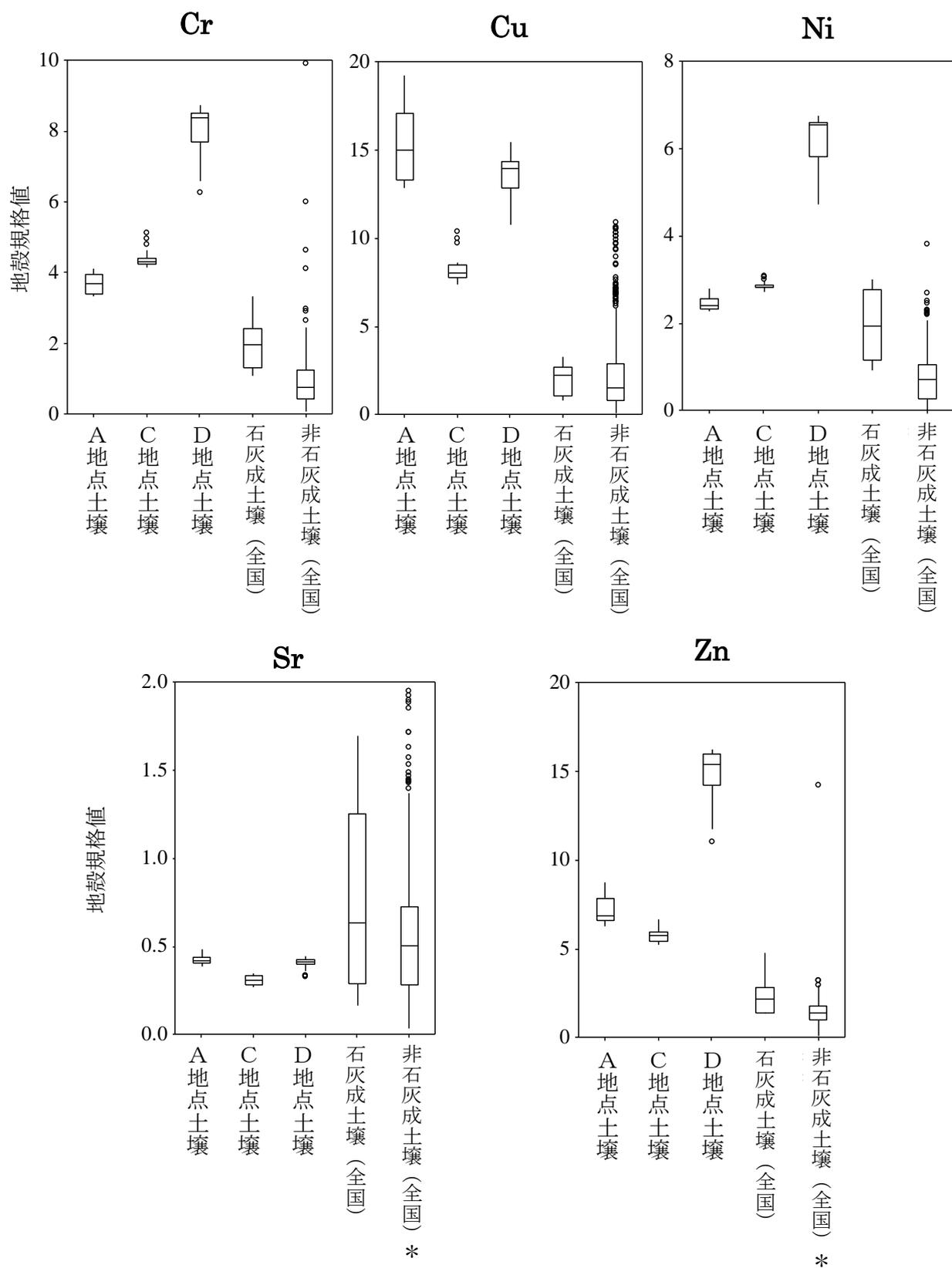


図 14 金生山及び全国土壤の比較 (Cu, Cr, Ni, Sr, Zr).

\* : 外れ値の一部がグラフ領域の外.

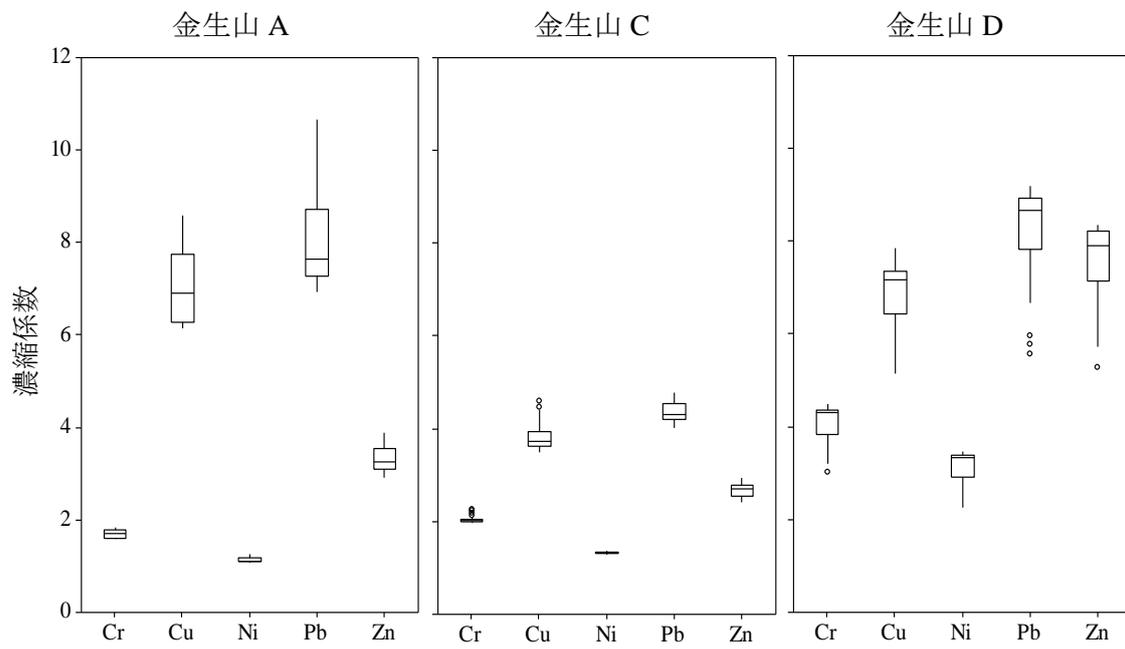


図 15 Cr, Ni, Cu, Pb, Zn の濃縮係数.

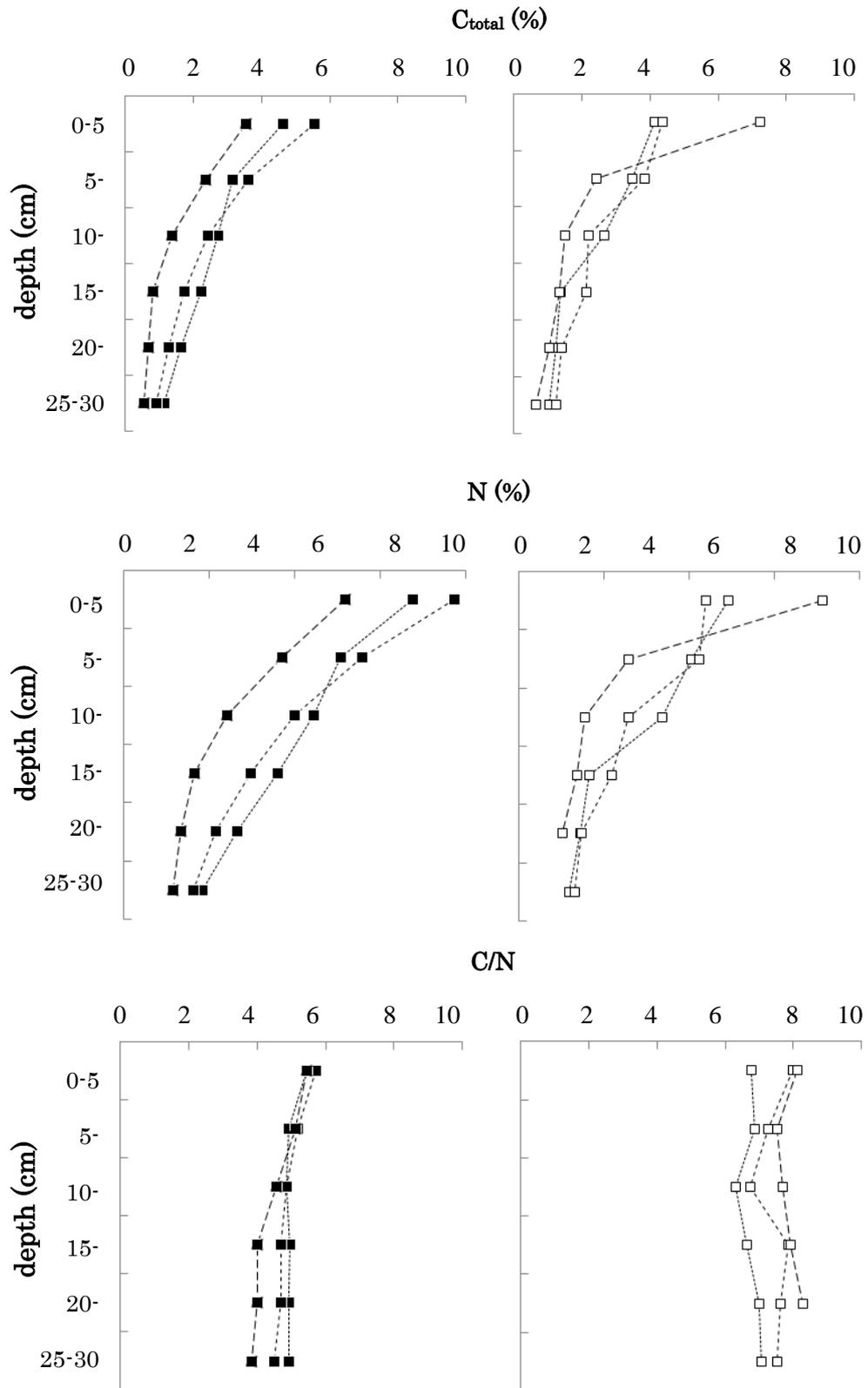


図 16 砂岩地帯土壤の C, N 及び C/N 比の垂直プロファイル。  
 ■ : E 地点, □ : F 地点.

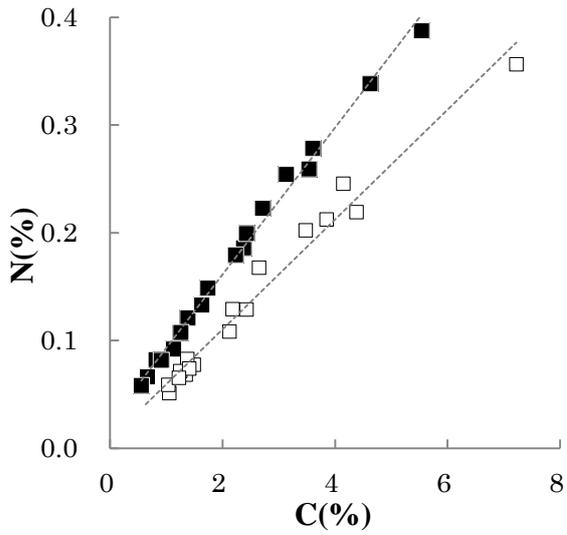


図 17 砂岩地帯土壌の C, N の相関. ■ : E 地点, □ : F 地点. 点線は回帰直線.

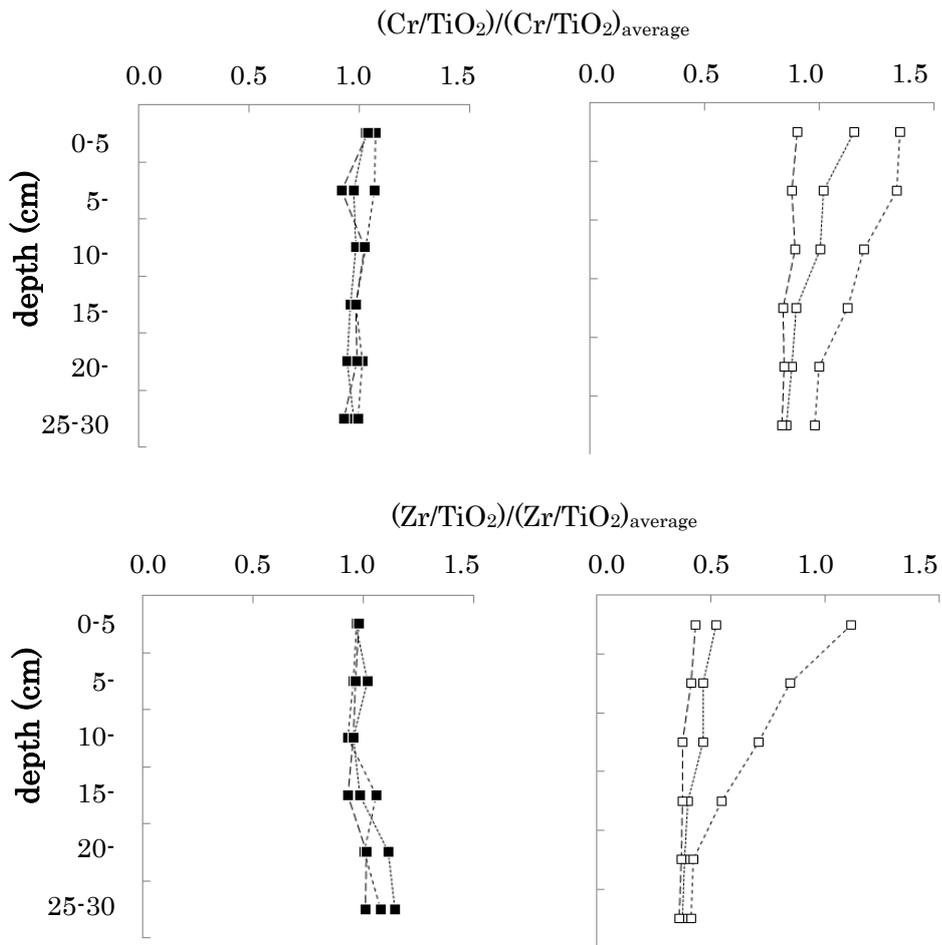


図 18 砂岩地帯土壌の微量難移動元素垂直プロファイル (Cr, Zr).  
■ : E 地点, □ : F 地点.

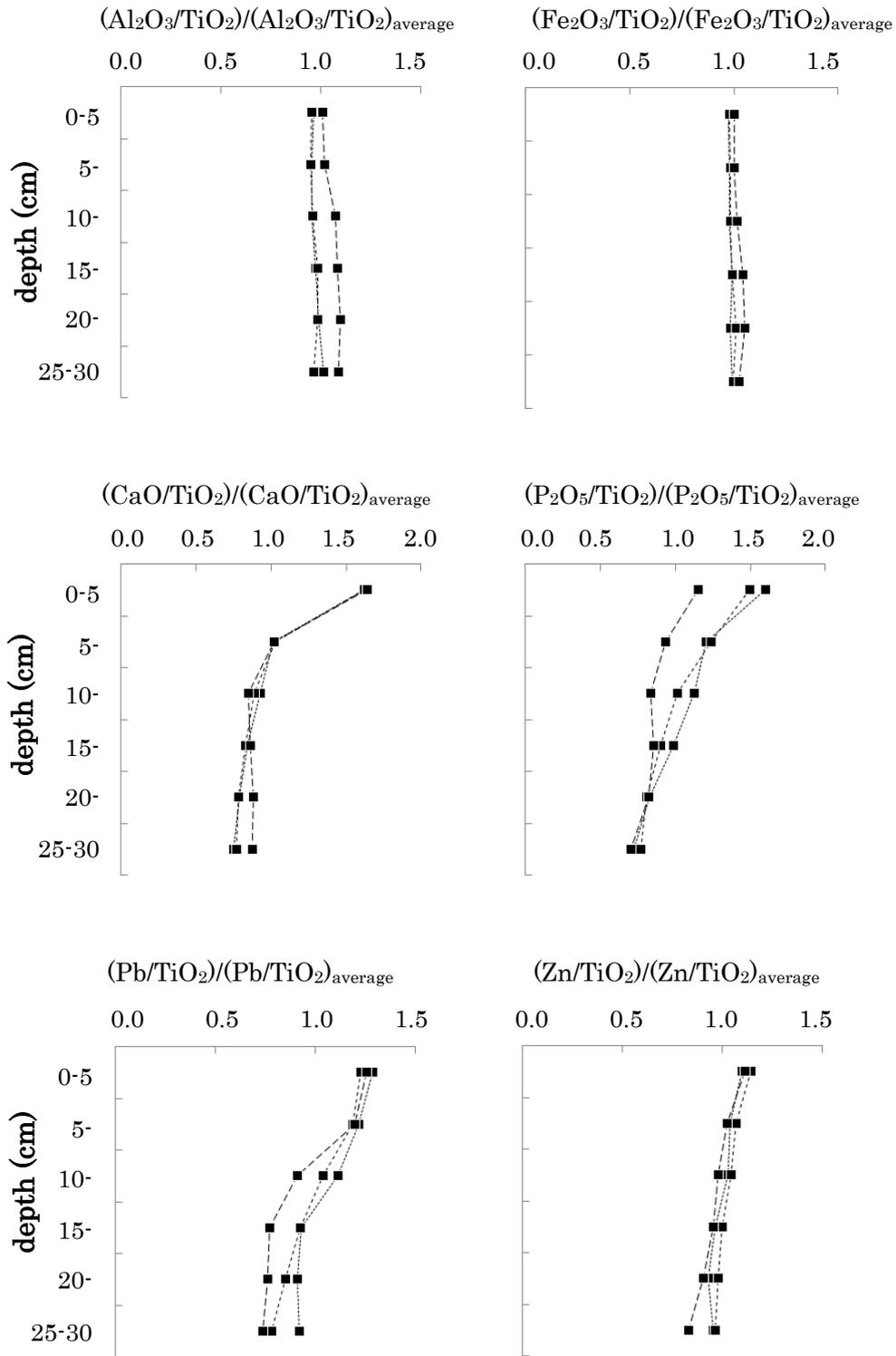


図 19 砂岩地帯 E 地点土壌の主成分及び微量成分垂直プロファイル ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ).

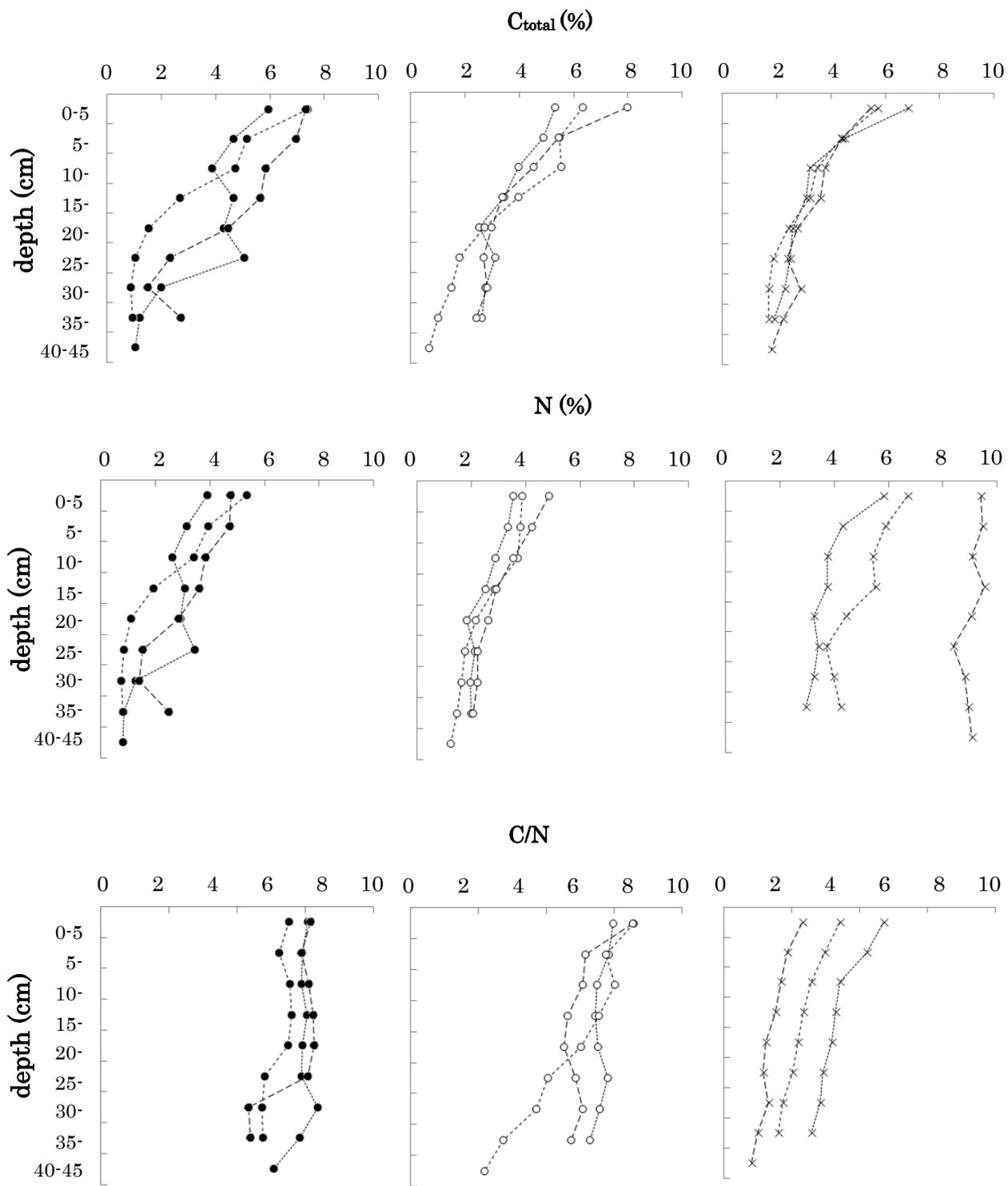


図 20 金生山土壤の C, N 及び C/N 比の垂直プロファイル。

● : A 地点, ○ : C 地点, × : D 地点。

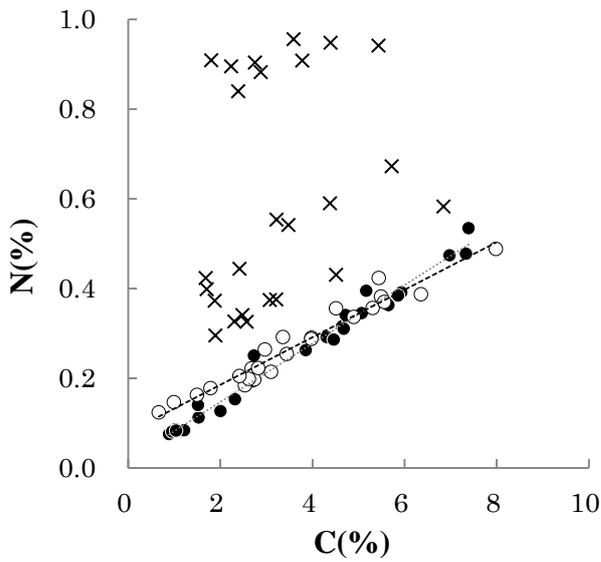


図 21 金生山土壌の C, N の相関. ● : A 地点, ○ : C 地点, × : D 地点.  
 ..... : A 地点プロットの回帰直線, ..... : C 地点プロットの回帰直線.

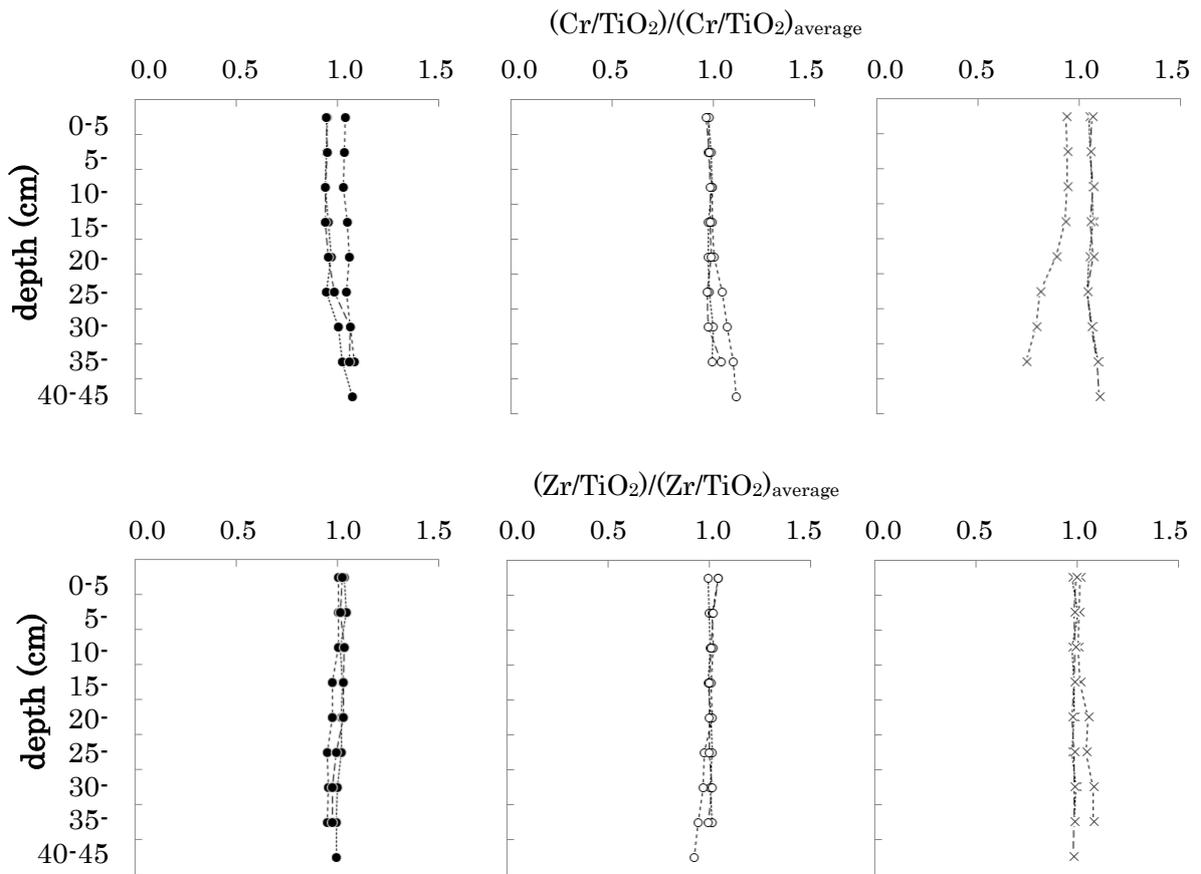


図 22 金生山土壌の微量難移動元素垂直プロファイル (Cr, Zr).  
 ● : A 地点, ○ : C 地点, × : D 地点.

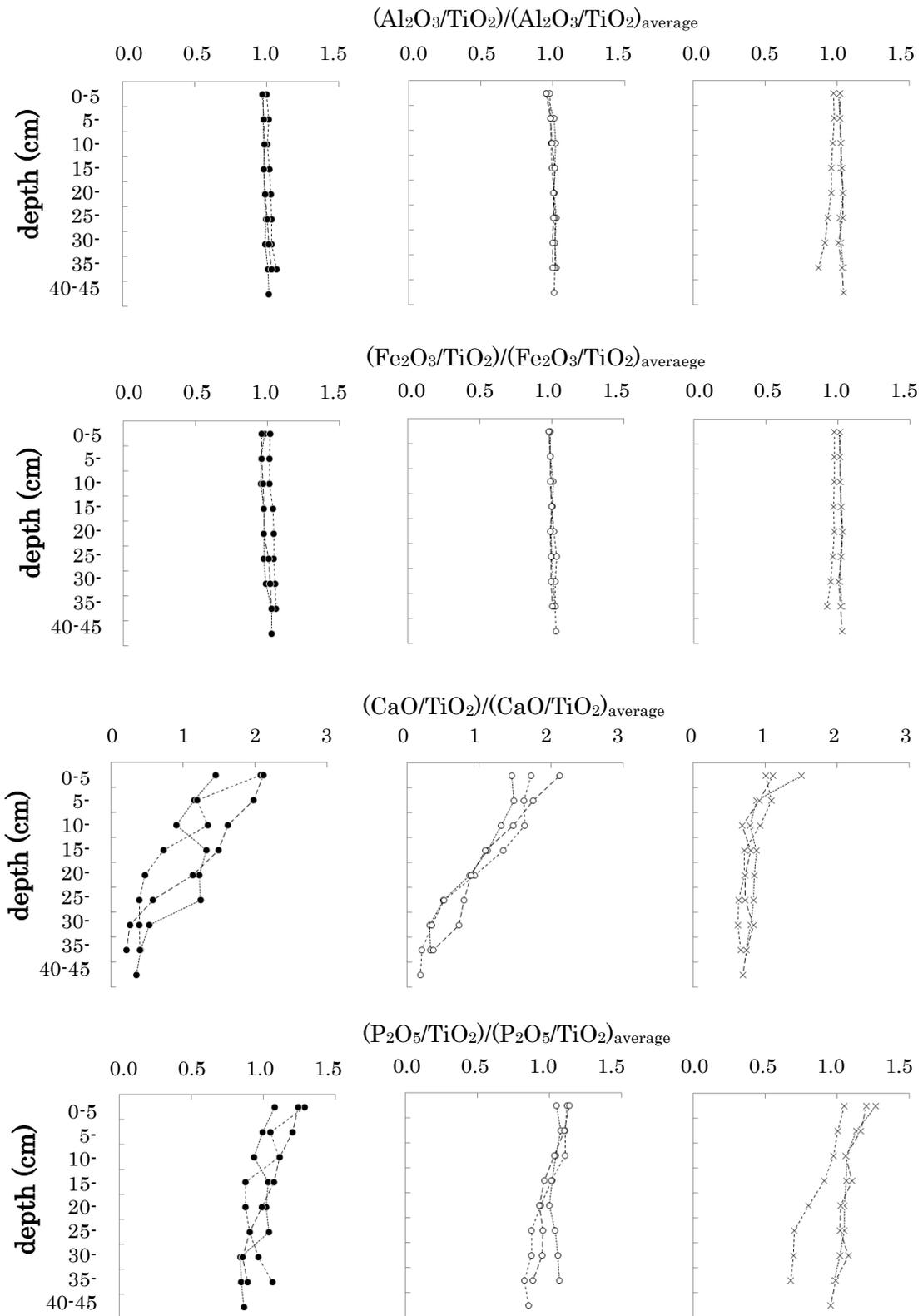


図 23 金生山土壤の主成分元素垂直プロファイル ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ ).  
 ● : A 地点, ○ : C 地点, × : D 地点.

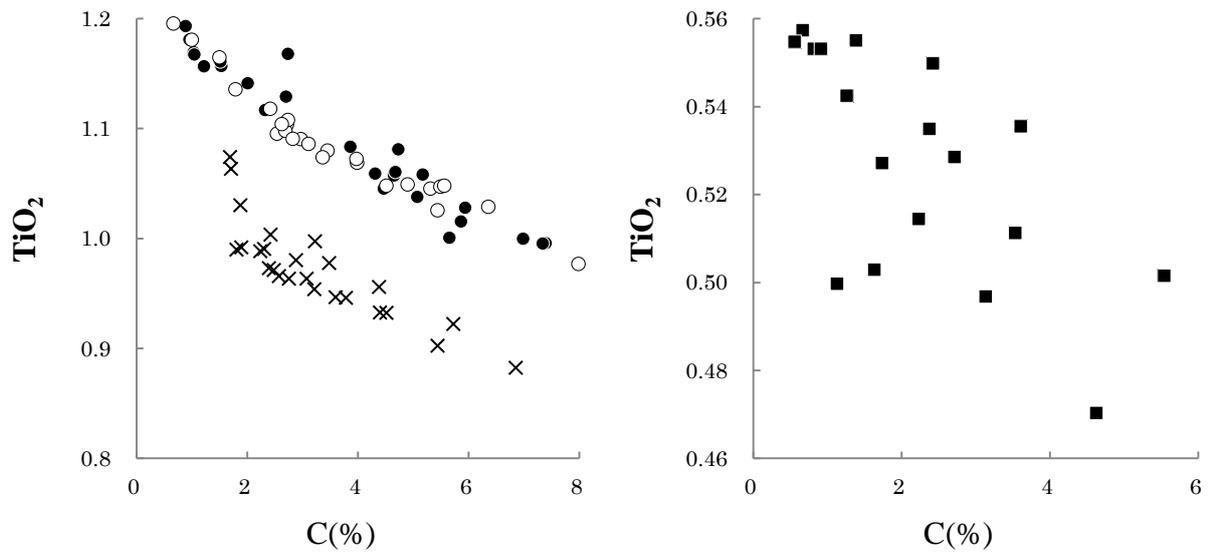


図 24  $\text{TiO}_2$  と  $C_{\text{total}}$  の相関。  
 ● : A 地点, ○ : C 地点, × : D 地点, ■ : E 地点.

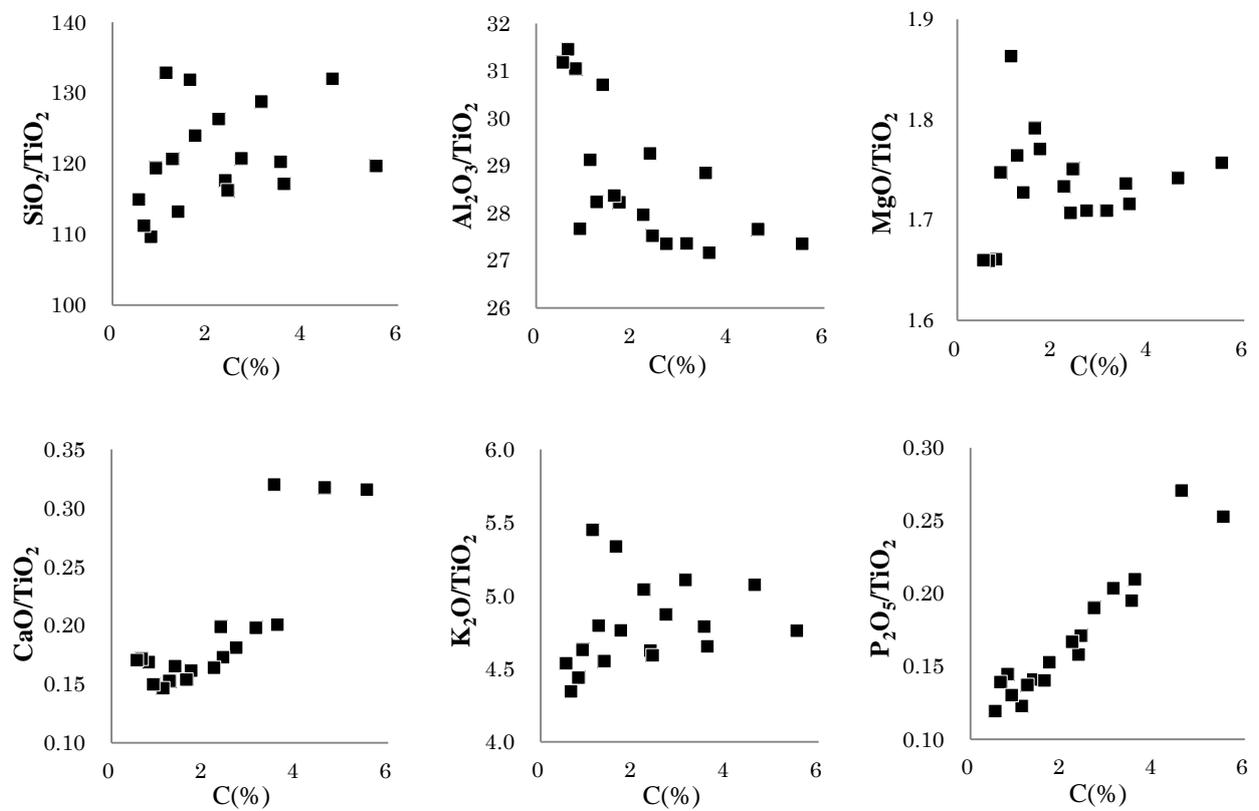


図 25 砂岩地帯 E 地点土壌における各元素の  $\text{TiO}_2$  規格値と  $C_{\text{total}}$  の相関.

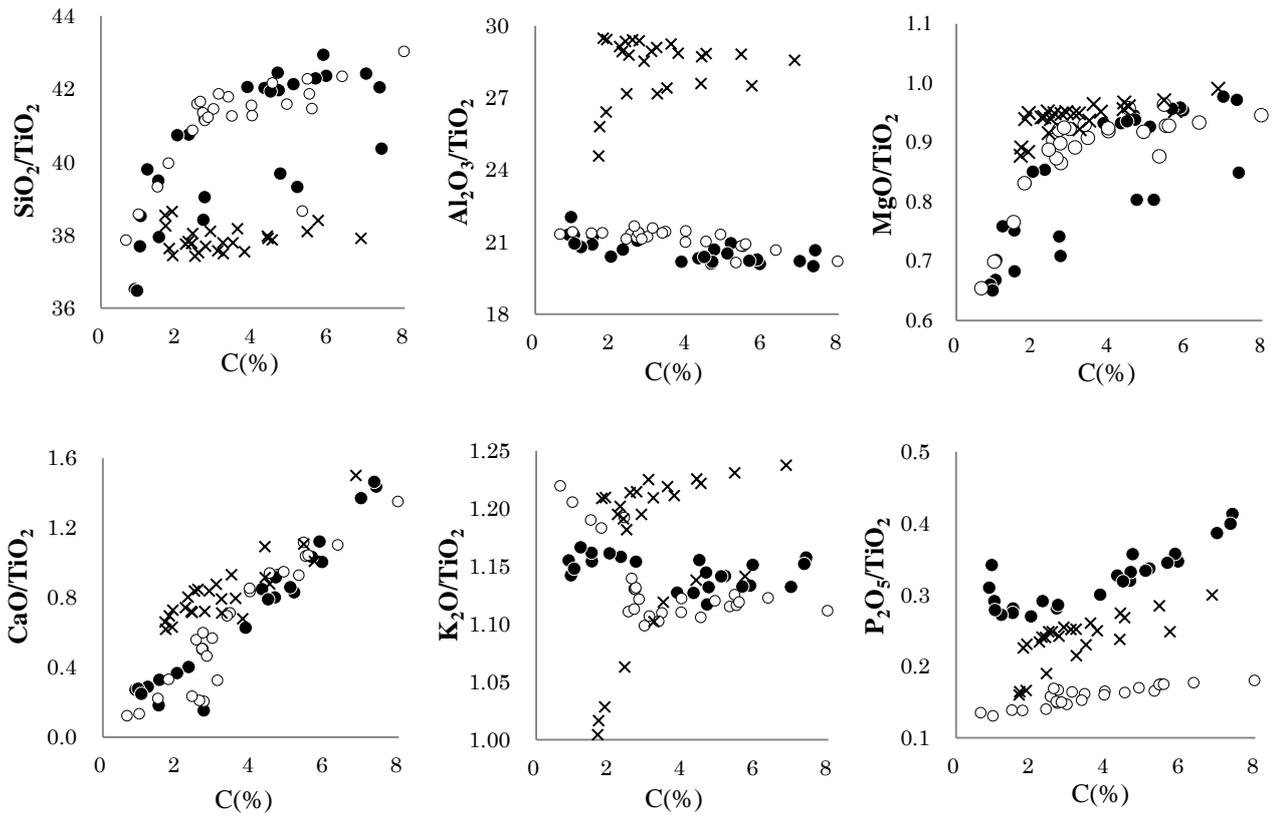


図 26 金生山土壤における各元素の  $\text{TiO}_2$  規格値と  $C_{\text{total}}$  の相関.

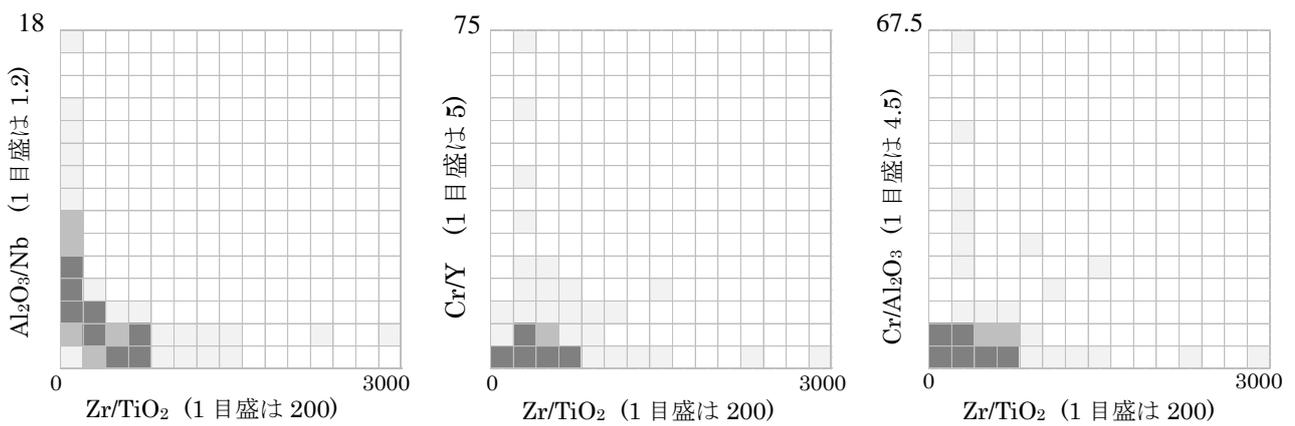


図 27 日本全国土壤の密度分布.

区画内のプロット数： ■ 1~9 ■ 10~19 ■ 20 以上.

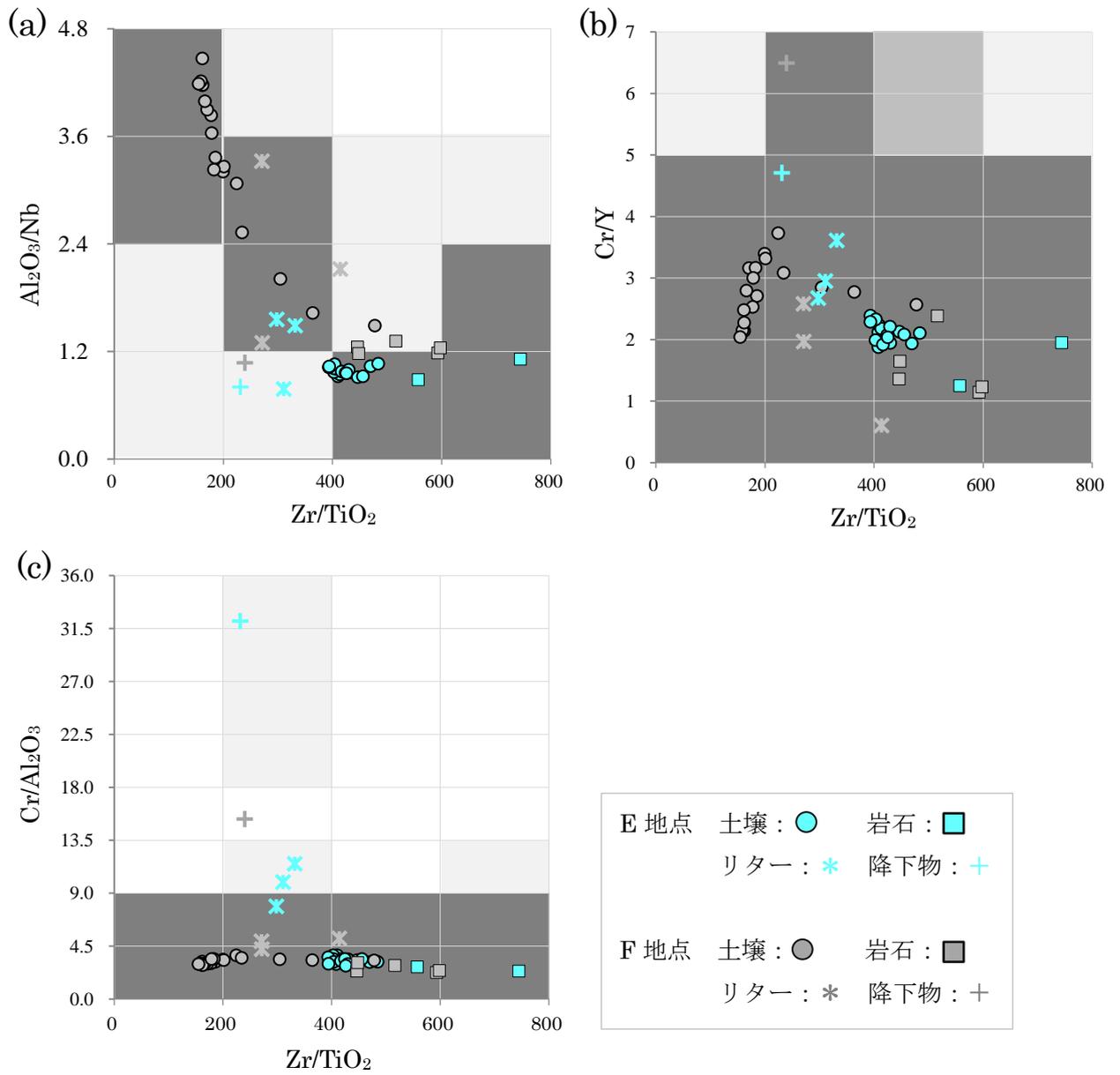


図 28 砂岩地帯における各試料のプロット.

区画内のプロット数 : ■ 1~9 ■ 10~19 ■ 20 以上.

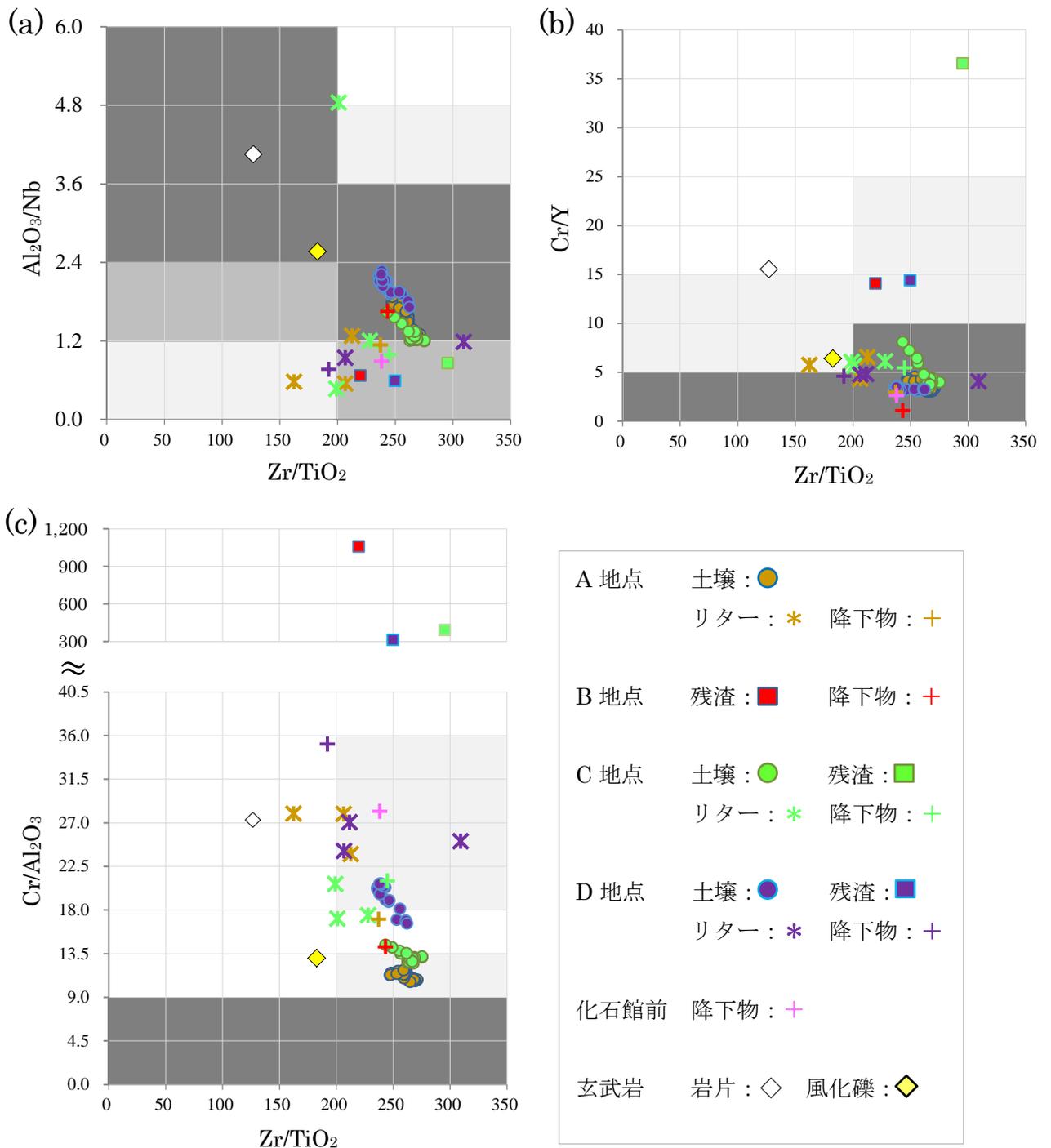


図 29 金生山における各試料のプロット.

区画内のプロット数 : ■ 1~9 ■ 10~19 ■ 20 以上.

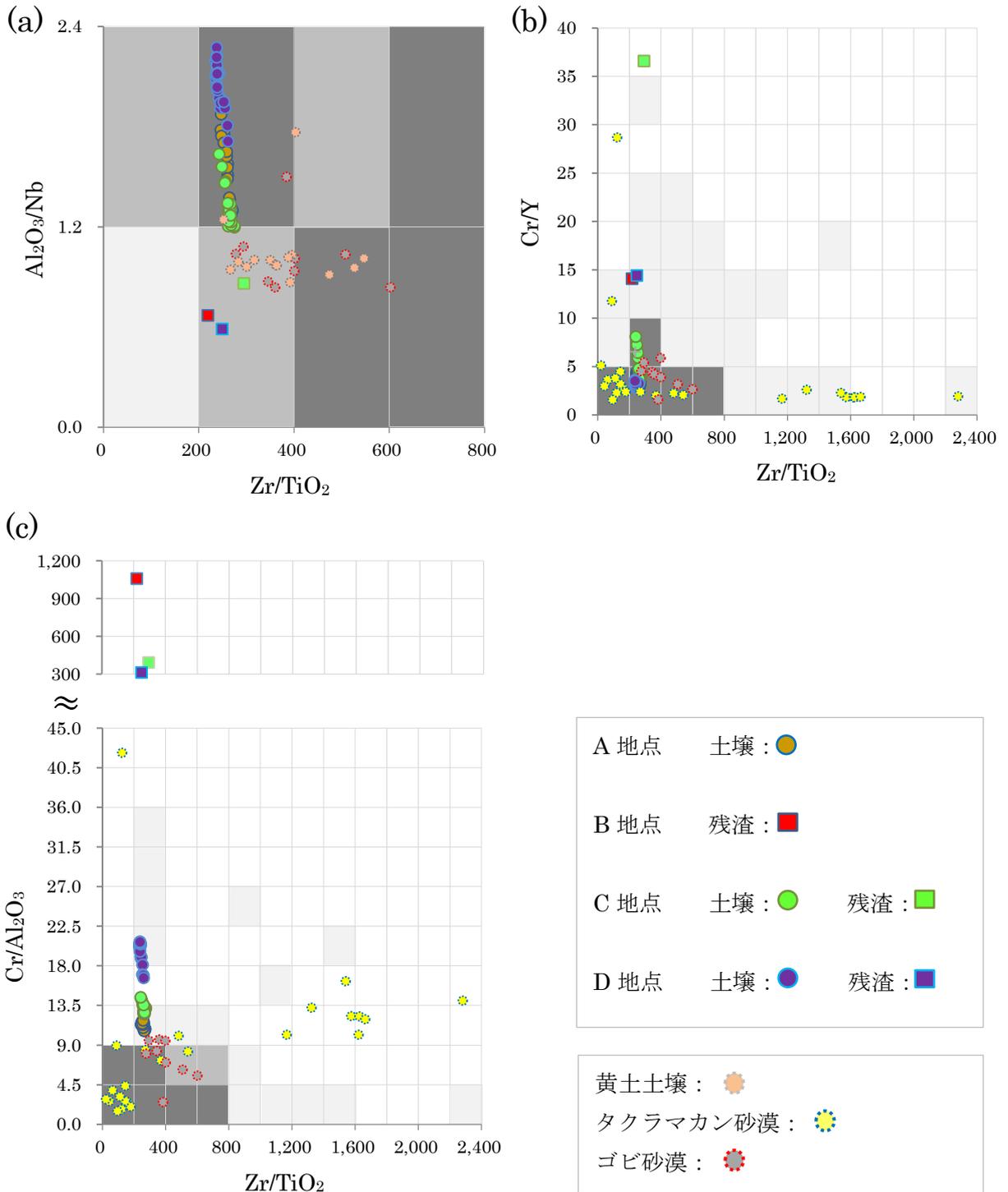


図 30 金生山土壤・不溶性残渣と中国・モンゴルの土壤。  
 区画内のプロット数: ■ 1~9 ■ 10~19 ■ 20以上