

資 料

552.5 : 550.42

堆積岩中における分散元素の分布*

S. M. Kamchenkov

小西善治訳

堆積岩の地球化学の重要課題の一つは、堆積岩における元素の分布と濃集との法則性を研究することにある。この研究は、一方では堆積・濃集の地球化学的合法則を明らかにし、油田地帯の岩石の minor element の結合状態を知ることを目的とするとともに、他方では地質層序の対比を目的とするものである。

堆積岩中における元素の分布の量的研究はこんにちに至るまで、充分に行なわれていない。したがって求められた結果は、地球化学的にも、きわめて興味がある。本研究の対象には、全ソの油田地帯がほとんどすべて含まれている。

本論文では、石油の成因問題および石油鉱床の生成問題と結び付けた層位学的研究が最も進んでいる若干の地域、例えば ヴルガ-ウラル 油田地帯、Embeh 油田、および北東カフカズ油田に限った。研究対象には、デボン紀から第三紀にわたる堆積物がとりあげられた。研究試料には、各地域のコアサンプルを利用した。岩石は、砂岩・シルト岩・粘土質シルト岩・粘土・泥灰岩・炭酸塩質岩・硫酸塩質岩石である。

元素の決定はスペクトル分析によつた。平均試料として取られた試料中から 20 mg をとり定量分析を行なつた試料は、炭素電極をもつ直流電流の電弧で完全に焼いた。標準試料としては、陸成岩石に対しては、 SiO_2 基質、炭酸塩岩石に対しては CaCO_3 、塩に対しては NaCl の人工混合物を使用した。さらにチェックを行なうために、化学的方法によつて決定された岩石試料をも利用した。スペクトル分析値と化学的分析値を比較すると、 $\pm 5 \sim 10\%$ までの誤差範囲で一致し、大きな変動を示すことはほとんどなかつた。

元素の分布は、Sr, Ba, V, Cr, Mn, Ni, Cu に限つた。本研究の試料は、あらかじめ地質学者および岩石学者によつて岩石学的組成が決定されていた。研究対象の岩石としては、砂・砂岩・シルト岩・粘土・泥灰岩・石灰岩およびまれに出来る白雲石・硬石膏・岩塩・カリ塩である。しかしこの種の岩石類では、対象地域の岩石および層序を完全に代表するものではない。これは一方ではコアデータを欠くためと、他方では 2, 3 の層序の岩石類を欠くためである。

対象地域ならびに層準を完全に代表するものと考えられる岩石類は、粘土および炭酸塩岩石類——石灰岩・白雲石およびその変種、ときには硬石膏——である。次に精度は劣るが地域を代表するものと考えられる岩石類は、炭酸塩、陸成岩石類、すなわち粘土質石灰岩・白雲石・泥灰岩・砂岩・シルト岩・硫酸塩岩石類および岩塩である。したがつてこゝであげられた典型岩石類によつて求められたデータは、全体として対象地域を完全に特色付けるものとはいへられない。しかし堆積岩の文献では、この種元素に対する報告は、きわめて少なくないので、有益であろう。

砂および砂岩

この地域の古期、新期の堆積岩中では、砂および砂岩は、比較的僅か分布している。この種岩石類は、周知のように、石油の集槽岩である。

* С. М. Камченков: Распределение в осадочных породах рассеянных элементов, Геохимический сборник, No. 5, p. 73~91, 1958

砂岩は、大海盆地域の頻海地帯および陸地盆地地域 (湖岸およびデルタ地帯) に分布している。砂岩および砂は、90%以下のSiO₂、5%以下のAl₂O₃、それ以上のCaCO₃を含有している。さらにこの種岩石類には、少量のMg, Na, K, Fe, Ti および重成分鉱物の組成中に含まれている他の元素の僅かな混合物を含有している。

砂の平均化学的組成は第1表のようである。

第1表 砂の化学的組成 (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₃
クラークメンソンの砂の平均組成	78.63	4.77	1.37	0.25	1.16	5.50	0.45	1.31	5.03	0.07
ヴィノグラドフおよびローノフによる Russkii Plate-forme 産砂の平均組成	70.00	8.22	4.53	0.58	1.89	4.25	0.58	2.06	3.87	0.69

第1表から明らかなように、Russkii Plate-forme の砂は、粘土に特徴的な元素 (Al, Fe, Ti, K) に著しく富んでいる。Russkii Plate-forme 産の砂岩とクラーク係数による砂岩の平均組成差は、次の事実によつて説明できる。すなわちこの地域では、砂岩は、多くの場合、海盆地域の頻海地帯に堆積したが、同時に粘土質物質の沈殿によつて阻止され、そのために、比較的迅速に埋伏されて機械的分級作用を著しく受けなかつたか、あるいは再沈積が行なわれなかつたことが考えられる。この仮定は、ヴルガー-ウラルの古生代砂・砂岩および Embena トルクメン・北東部カフカズの中生代、新生代の砂・砂岩中の僅少元素の分布状態で確認される。

第2表には、砂岩中における Sr, Ba, V, Cr, Mn, Ni, Cu の分布状態が示されてある。

第2表 砂岩中における僅少元素の平均含有量 (%)

地域名	時代別地層	試料数	Sr	Ba	V	Cr	Mn	Ni	Cu
ヴルガー-ウラル地域	バブリアン累層	13	0.013	0.078	0.01	0.01	0.06	0.0045	0.0025
"	ジイヴェトスキー階	11	—	—	—	—	tr.	—	tr.
"	フランスキー階	16	—	—	0.0012	0.0026	0.0036	0.0007	0.0015
"	デボン系	40	0.0043	0.026	0.0037	0.0042	0.021	0.0017	0.0013
Embena	石炭系	8	0.052	0.03	0.0055	0.002	0.043	0.004	0.0035
"	下部2累系	2	0.105	0.025	0.0025	0.008	0.015	tr.	0.001
"	二疊・三疊系	2	0.03	0.030	0.005	tr.	0.10	0.0065	0.0025
"	ジュラ系	16	0.052	0.10	0.0044	0.0095	0.16	0.001	0.0023
"	下部白堊系	7	0.047	0.12	0.005	0.006	0.107	0.0005	0.0007
北東カフカズ	"	4	0.095	0.033	0.004	0.0034	0.035	—	0.002
2地域の平均	"	11	0.071	0.076	0.0045	0.0047	0.071	0.0002	0.0013
北東部カフカズ	第三系	15	0.015	0.024	0.005	0.010	0.012	0.002	0.0025
トルクメン	"	134	0.063	0.061	0.006	0.0035	0.026	0.0048	0.0015
2地域の平均成分	"	149	0.039	0.042	0.0054	0.0067	0.019	0.0034	0.002
地層系の平均	"	227	0.043	0.047	0.0044	0.0048	0.058	0.0024	0.002

ヴルガー-ウラル地域では、砂および砂岩は、デボン紀の堆積物中に最大分布を示している。

Embena 地域に発達する下部石炭系・二疊系・ジュラ系・下部白堊系の砂岩は、上述の僅少元素をすべて含有している。例外をなすのは、コングウル砂岩で、多量のストロンチウム (0.15%) を含んでいるが、他の元素は、欠失しているか、または痕跡の型で含まれている。

砂岩中のストロンチウムの含有量は、平均0.0516%である。砂岩中におけるバリウムの分布は、ストロンチウムと同様不規則である。最大の変動を示すのは、二疊系およびジュラ系である。砂岩中におけるバリウムの平均含有量は、0.047%である。ストロンチウムとバリウムとの比は、0.16から4.2であつて、平均0.9である。ある種の層準から採取された試料中で、Baに比較してSrがしばしば多いのは、炭酸塩質層準の砂岩（二疊系・白堊系）中にストロンチウムが濃集しているためである。

鉄族元素中で砂岩中における濃集度の高い元素は、マンガンである。マンガンの含有量は、痕跡から0.3%にわたる変動を示す。マンガンの含有量の最大の砂岩は、ジュラ紀および白堊紀の砂岩である。この種砂岩は規則通りに方解石に富んでいる。陸成炭酸塩岩石中では、マンガンは、方解石とともに濃集していることが最も多い。このような現象の原因については、あとで述べる。

残余の元素（V, Cr, Ni, Cu）の分布については、層準ごとに変動する。しかし、一般的には、その含有量は、全層序の砂岩に対する平均濃集度に近づく。例外は、ジベトウス層の砂岩および下部二疊系の1試料であつて、この種の元素をほとんど完全に欠失している。V:Crの比は、0.3から2.7までの変動を示す（平均1.8である）。Mn:Crは1.4から40.0まで変動し、平均12.0である。Niは0.3から5.0、平均0.8の変動を示す。係数の極大変動限界はMn:CrおよびCu:Niの比にみられる。MnおよびCu元素は、V, Cr, Ni元素に比較して二次変質帯および水溶液中では最大の移動能力をもっている。したがつてこの種元素類は、比較的易動度の低い元素（V, Cr, Ni）に比較して、大きな“ばらつき”を示す。

シルト岩

シルト岩は、砂岩と同様に、頻海地帯、内陸の淡水盆地、デルタ地帯に主として堆積されたものであるが、堆積の場は、砂岩に比較して海盆の中央地帯に若干前進している。シルト岩は砂岩に比較して堆積岩中では一層広範囲に分布している。この種型の岩石類には、沈積物の化学的分化過程で富化された粘土質鉱物や、火成岩の破片が認められる。粘土に移行する岩石類は、粘土質シルト岩である。シルト岩の主要部分は、アルミナ珪酸塩であつて、SiO₂の含有量は70~80%に達する。

シルト岩には、25%以下の長石およびその他のさまざまな岩石類を含んでいる。シルト岩はデボン系・上部二疊系・二疊三疊系、ジュラ系、第三系中に広く分布している。

シルト岩および粘土質シルト岩における僅少元素の分布は、第3表および第4表にかゝげられてある。

調査対象にとりあげられた層準のシルト岩中には、すべて僅少元素を含んでいる。

デボン系のシルト岩中の元素の含有量は、砂岩中における元素の分布状態に類似している。

石炭系中から採取した1試料は、僅少元素の含有量が著しく低い。

二疊系・二疊三疊系・ジュラ系・下部白堊系産のシルト岩は、Embena地域の堆積物を代表している。下部白堊系および第三系産のシルト岩は、北東部カフカズのものによつた。

白堊・新生代の僅少元素の含有量は、デボン系よりもはるかに高い。Embena地域産のシルト岩の鉄族僅少元素の含有量の高いのは、Russkii Plate-forme地域よりも、一層塩基組成の火成岩が含まれているためである。

Sr:Ba比は0.24から1.4まで変動を示し、平均0.7である。こゝでは、Baは多くの層準においてSrに卓越している。Mn:Crは、砂岩よりも著しく低い。これは、シルト岩がpHの低い頻海地帯に主として集積したことを示している。例外は、マンガんに富むジュラ系および二疊三疊系産シルト岩である。

粘土質シルト岩中のクロムおよびマンガンの平均含有量は、シルト岩より若干低い。Crに対するVの相対的濃集度は、カフカズ産の粘土質シルト岩——こゝで不変である——を除けば、

第3表 シルト岩中における僅少元素の平均含有量 (%)

地 域	時代別地層	試料数	Sr	Ba	V	Cr	Mn	Ni	Cu
ヴルガーウラル地域	バブリアン層	19	0.026	0.11	0.0075	0.007	0.051	0.0075	0.0012
" "	ジイヴェトスキー階	10	0.025	0.018	0.003	0.002	0.035	0.0017	0.0009
" "	フランスキー階	26	0.008	0.009	0.002	0.004	0.047	0.0021	0.0017
" "	デボン系	55	0.020	0.046	0.0041	0.0043	0.044	0.0038	0.0013
" "	中部石炭系	1	0.01	0.01	—	—	0.03	—	0.001
Embena	コンダススキー階	2	0.18	0.18	0.0085	0.024	0.07	0.013	0.003
ヴルガーウラル	ウフイムスカヤ累層	3	0.072	0.052	0.01	0.016	0.033	0.007	0.003
両地域の平均	二疊系	5	0.126	0.116	0.0092	0.02	0.051	0.01	0.003
Embena	二疊三疊系	4	0.037	0.03	0.007	0.016	0.125	0.007	0.0045
" "	ジュラ系	5	0.086	0.12	0.014	0.0135	0.165	0.002	0.0075
" "	下部白堊系	3	0.05	0.15	0.022	0.02	0.057	tr.	0.0057
北東部カフカズ	"	13	0.13	0.19	0.006	0.017	0.035	0.0053	0.002
2地域の平均	"	16	0.09	0.17	0.014	0.0185	0.046	0.0028	0.0038
東北部カフカズ	第三系	20	0.016	0.037	0.013	0.014	0.036	0.0038	0.005
地層系の平均		106	0.063	0.088	0.010	0.014	0.08	0.005	0.0035

第4表 粘土質シルト岩中における僅少元素の含有量 (%)

地 域 名	時代別地層	試料数	Sr	Ba	V	Cr	Mn	Ni	Cu
ヴルガーウラル	シヴェトスキー層	6	0.042	0.04	0.012	0.010	0.047	0.007	0.0043
" "	フランスキー	11	0.026	0.10	0.0067	0.0063	0.030	0.0037	0.003
" "	デボン系	17	0.034	0.07	0.0093	0.008	0.038	0.0053	0.0036
Embena	下部二疊系	6	0.04	0.02	0.0055	0.006	0.038	0.005	0.0045
" "	二疊三疊系	3	+	+	0.014	0.02	0.03	0.016	0.005
" "	ジュラ系	12	0.043	0.09	0.017	0.011	0.07	0.0057	0.0032
" "	下部白堊系	22	0.07	0.18	0.012	0.009	0.06	0.008	0.0033
北東部カフカズ	"	13	0.13	0.19	0.006	0.017	0.035	0.0053	0.002
2地域の平均	"	35	0.10	0.185	0.009	0.013	0.047	0.0066	0.0026
地層系の平均		73	0.059	0.115	0.011	0.0116	0.045	0.0077	0.0038

あらゆる層準において増大を示す。Mn:Cr および Cu:Ni 比は、シルト岩および砂岩に比較して減少する。

粘 土

粘土類は、ヴルガーウラル地域の古生層、Embena 地域の中生層およびトルクメンと北東部カフカズ地域の第三紀層に広く分布している。この種堆積物については、600以上の sample が研究された。粘土質岩石類は、二疊系および白堊系中では分布度が劣る。粘土類は、主として海成堆積物であるが、内陸の淡水盆地デルタおよび風化皮殻中에서도出会う。

鉱物学的組成は、きわめて複雑である。その中には、高陵石・水雲母・モンモリロン石その他を含む。粒径0.001mm以下のものが粘土中の50%以上を占めている。粘土中のSiO₂の含有量は50%以下であつて、平均化学的組成は、第5表のようである。

第5表からみられるように、Russkii Plate-forme の粘土は、CaOの含量が高く、Na₂Oの含量が低い点でアメリカおよび欧州の粘土組成と異なつている。すなわちこの地域の粘土

資 料

第5表 粘土の化学的組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₃
クラークによる粘土の平均化学的組成	58.10	15.40	6.47	0.65	2.44	3.11	1.30	3.24	2.63	0.64
ヴィノグラドフおよびローノフによる Russkii Plate-forme の平均組成	50.65	15.10	6.47	0.78	3.31	7.19	0.81	3.49	6.10	0.63

は、炭酸塩質であつて、Al および Fe の含量は、アメリカ産粘土と異ならないが、チタンの含量は、若干高い。このような一般の元素の分布は、Russkii Plate-forme 産粘土が塩基質岩石類——鉄族の他種元素を多量に含んでいる——で富化されたことを示している。Russkii Plate-forme 粘土の Ni および Co の含有量に関するデータによれば、Ni は平均 0.0022 %、Co、0.0011 % であつて、塩基性岩石類は酸性岩石類よりも Ni、Co を多量に含むという仮設と矛盾している。ヴィノグラドフによれば、粘土中のこの種元素の分布は、Ni では 0.0095 %、コバルトでは 0.0028 % である。

Russkii Plate-forme 地域以外のヴルガ-ウラル地域・トルクメン・北東部カフカズ地域の僅少元素の分布は第6表(印刷省略)にかゝげられてある。

調査地域の粘土中のストロンチウム含量が若干高いのは、ヴィノグラドフが指摘しているように方解石に富む粘土がその組成中に含まれているからである。第6表から明らかのように、二疊紀および白堊紀の粘土は、ストロンチウムの含量が高く、その層準(粘土層)の堆積物は、また、炭酸塩質物質の含量が最も高い。バリウムの含量は、クラーク係数値より若干低い。このことは、ストロンチウムおよびバリウムの移動径路が地表変成帯では異なつてゐることを考え合わせるならば、明らかとなる。バナジウムおよび銅の平均含有量は、粘土中のこの種元素のクラーク数とほとんど完全に一致している。クロム・ニッケル・マンガンの含量が若干低いのは、その地球化学的履歴と関連性があるようである。このことについては、後で述べる。

炭酸塩—陸成岩石類

この種岩石類には、粘土質石灰岩および泥灰岩を含み、粘土岩と炭酸塩質岩石との中間型の

第7表 陸成炭酸塩岩石中における僅少元素の平均含有量
(粘土質石灰岩および泥灰岩) (%)

地域名	時代別地層	試料数	Sr	Ba	V	Cr	Mn	Ni	Cu
ヴルガ-ウラル	フランスキー階	28	0.068	0.005	0.007	0.006	0.094	0.005	0.008
〃	石炭紀下部	14	0.09	0.02	tr.	0.004	0.03	0.002	0.0015
Embena	二疊系	39	1.12	0.009	0.006	0.0055	0.07	0.005	0.005
ヴルガ-ウラル	上部二疊系	21	0.07	0.05	0.0004	0.0003	0.05	0.0005	0.01
Embena	二疊三疊系	3	+	+	tr.	tr.	0.75	0.004	0.002
〃	上部ジュラ系	5	0.16	0.10	0.0004	0.0003	0.05	—	0.004
〃	上部白堊系	7	0.11	0.007	0.009	0.004	0.046	0.001	0.006
マンガイシュラク	〃	118	0.11	0.0047	0.002	0.001	0.05	0.001	0.006
北東部カフカズ	下部白堊系	11	0.30	0.007	—	0.0027	0.043	—	0.0023
〃	第三系	12	0.042	0.016	0.004	0.0055	0.12	0.002	0.0064
マンガイシュラク	〃	8	0.13	tr.	0.003	0.001	0.31	0.0023	0.0013
地質系の平均		266	0.20	0.028	0.0032	0.0037	0.15	0.0024	0.0037

岩石である。この種岩石は、ときには塩分の含有量の高い盆地地域に広く分布し、ときには炭酸塩質岩石と同時的に堆積して頻海地帯に広域に発達している。このような盆地地域で SO_4^{2-} の含有量が高いと、水域の頻海部分における Ba の沈殿を促進する。したがってこの種岩石における Ba の含有量は著しく低下する。(第7表参照)

ストロンチウムは、生物源の方解石と共沈し、しばしば粘土物質に吸着されていることがある。ストロンチウムで飽和されている内陸水地域は、陸成炭酸塩岩石類が発達していたようである。これは、二畳系ならびにその他の層準におけるストロンチウムの含量より明らかである。すなわちこの種層準では主として炭酸塩質岩石の集積が行なわれている。Mn を除く、鉄族の僅少元素含有量は、炭酸塩の Dilute 作用によつて著しく低下している。反対にマンガンの含有量の高いのは、内陸水盆地の pH が著しく高く、そのために炭酸塩質岩石の化学的、生物源沈殿が行なわれたためである。Sr:Ba および Mn:Cr 比は、粘土岩類と比較すると若干高くなっている。V:Cr および Cu:Ni 比の計算値をみると、一方では V および Cu がこの地帯で共沈し、他方では Cr が一層初期の時代に沈殿したことを示している。

炭酸塩質岩石 (石灰岩・白雲石)

炭酸塩質岩石は、粘土岩と同様に堆積岩中に広く分布している。Renov の報告によると、炭酸塩質岩石の絶対量は、Russkii Plate-forme 全堆積岩量の約半数を占め、そのうち古生層中では 60%、中生層・第三紀層中では約 20% を占めている。Russkii Plate-forme の炭酸塩質岩石および陸成岩石の分布には、周期的回帰性が認められる。すなわち地球上における造構造運動 (カレドニア・ヘルシンキ・アルプス造山運動) と関連性をもつ陸成および炭酸塩質岩石の交代がみられる。各造構造運動の初期には、陸源岩石類が集積し、中期には炭酸塩質岩石、終期にはふたたび角礫岩が卓越的役割を占め始める。大造山運動階梯間には、ストラハーフ輪廻と呼ばれる一層短い変動周期——Plate-forme 地域の海進、海退と関連性がある——が認められる。このような現象は、巨造構造運動階梯の堆積物の集積においても同一の規則性が認められる。炭酸塩質岩石の平均化学的組成は、第8表に示されてある。

第8表 炭酸塩質岩石の化学的組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₃
クラークメンソンによる平均組成	5.19	0.81	0.54	0.06	7.89	42.57	0.05	0.33	41.54	0.05
Russkii Plate-forme の炭酸塩質岩石	8.17	2.24	2.09		8.62	39.16			37.15	3.60

Russkii Plate-forme の炭酸塩質岩石は、第8表にみられるように、クラーク値による石灰岩より多量の元素——陸源混合物の特性となつている——を含んでいる。Russkii Plate-forme の炭酸塩質岩石中における僅少元素の含有量は、次のようである。Sr-0.0477%、Ba-0.0047% である。炭酸塩質岩石中における他の僅少元素は、V-0.0012%、Cr-無し、Mn-0.147%、Ni-0.0003%——17試料の平均値——である。

第9表(印刷省略)には、全地質系の543試料の平均分析値がかかげられている。しかし全層準が相当完全に特色付けられているものではない。すなわちウラル・ヴルガ地域の前生代層は、一層完全に特色付けられているが、中生代・新生代層は、その程度(特色付)が劣る。

第10表(省略)には、硫酸塩質岩石(石膏、硬石膏)および岩塩中における僅少元素の分布がかかげられてある。

ヴィノグラドフおよびその共同研究者は、Ca、Mg の時間的分布にみられる一定の傾向を確

認した。Ca の含有量は、炭酸塩質岩石では、古生層から第四紀層にかけて増加するが、Mg は減少する。堆積地帯におけるストロンチウムおよびバリウムの地球化学的履歴はさまざまである。海水中で沈殿するストロンチウムは、その中で Mg のように集積する。一般には、海水は、ストロンチウムで飽和されていない。しかし飽和状態になれば、ストロンチウムは、例えば、頻海地帯の干上つた閉瀉では、化学的分化法則に基づいて共沈する。

多くの堆積物——そのなかには公海堆積物を含む——では、ストロンチウムは、ある種のプランクトンおよびその他の有機物の骨格とともに沈殿する。ヴィノグラドフは、Russkii Plate-forme の炭酸塩質岩石中のストロンチウム含量が、デボン紀のファメニヤン階の地層、下部二疊系および第三紀層で高いことを確認している。ストロンチウムの分布に関する著者のデータも、この種元素が二疊紀前期および第三紀の炭酸塩質岩石および陸源炭酸塩質岩石中で著しく富化されていることを示している。さらに著者のデータによれば、ストロンチウムがジュラ紀後期および白堊紀の地層に濃集しているのが認められた。

上述の層位的単位では、ストロンチウムの含量は、デボン紀のファメニヤン階および石炭紀の堆積物に比較して2~3倍増大している。さらにその含量は、Russkii Plate-forme の炭酸塩質岩石中の平均含量と比較しても高い。

ファメニヤン階から求められた単一試料の分析結果によれば、ストロンチウムはきわめて低い、硬石膏はストロンチウムに富んでいる。石炭系のストロンチウムの平均含有量は、0.078%であつて、ヴィノグラドフおよびその協力者の Russkii Plate-forme 地域の平均含量(0.0477%)の約2倍である。しかし Russkii Plate-forme の各統、階の平均含量を計算すると、ストロンチウムの含量は0.0623%となり、著者の求めた値に近い。陸源炭酸塩質岩石類のストロンチウム含量は一層高く、平均0.2%である。この種岩石類がストロンチウムで富化されているのは、頻海地帯の堆積物中では、生物源の経路によつてストロンチウムが著しく濃集するためである。さらに生物経路のストロンチウムの濃集度の高い地域は、温度が高く、したがつて生物活動の盛んな地域に認められる。

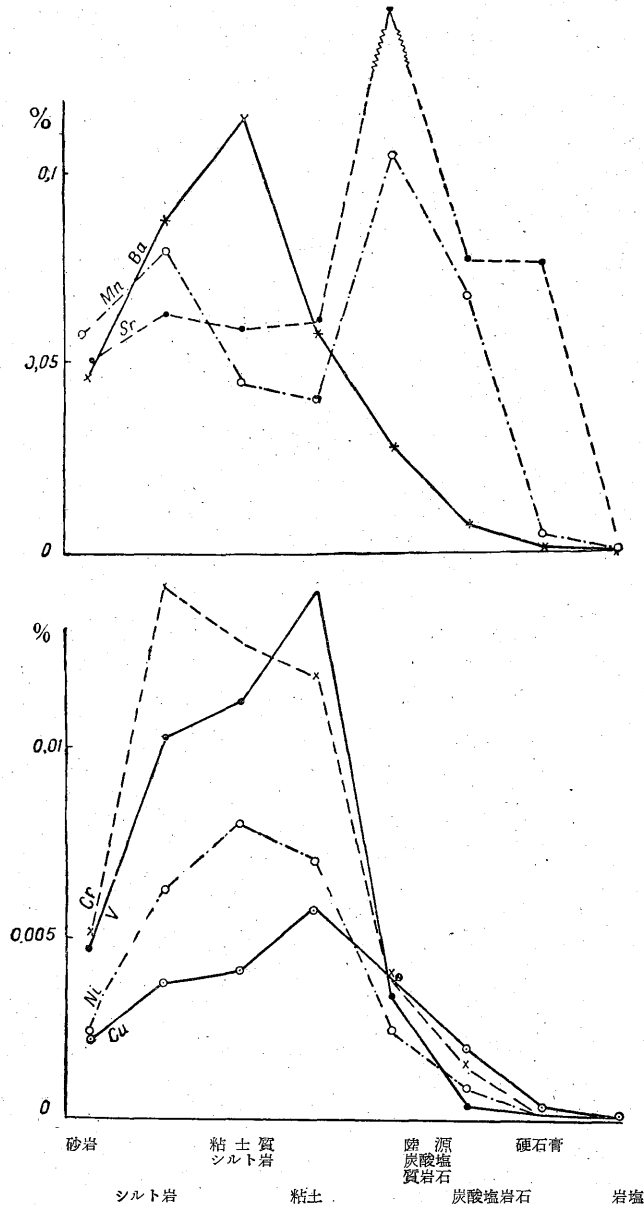
二疊紀前期の炭酸塩質岩石中におけるストロンチウムの濃集は、瀉の飽和溶解水から、SrSO₄ の化学的共沈過程で生じた。

炭酸塩質岩石中のバリウムの含有量は、0.0076%であつて、Russkii Plate-forme の炭酸塩質岩石(0.0047%)より著しく高い。バリウムの極大含量は、白堊紀および第三紀の炭酸塩質岩石中に認められる。炭酸塩質岩石中における Sr:Ba の比は、陸源炭酸塩質岩石中では10、粘土では1.0、0.7~0.8、硬石膏および岩塩中では欠失している(第10表)。したがつて炭酸塩質岩石中のバリウムは、主として陸源混合物とともに沈殿することが考えられる。

炭酸塩質岩石の鉄族僅少元素の含量は、マンガンを除けば、陸源岩石類に比較して著しく低い。この種元素の濃集度は、陸源炭酸塩質岩石中で増大し、炭酸塩質岩石およびとくに硫酸塩質岩石中では若干低下する。

バナジウムは、酸素に富む淡水中では易動状態にある。海成アルカリ水と接触すると、バナジウムは、非易動状態となり、迅速に沈殿する。したがつて炭酸塩質岩石類は、この種元素に乏しい。陸源炭酸塩質岩石(第7表参照)では、バナジウムにふたたび出会う。しかし炭酸塩質岩石および硫酸塩質岩石中では、あらゆる層準を通じてほとんど欠失している。例外をなすものは、石炭紀後期の含炭層準の炭酸塩質岩石類である。こゝではバナジウムの含量は0.006%に達するが、粘土質岩石の含量の約1/2である。このような現象は、こゝではバナジウムが有機物質とともに濃集していることに起因するようである。さらにバナジウム富化は、粘土質石灰岩でも認められる。しかし純粋な石灰岩中では、バナジウムは明らかにされていない。Cr, Ni, Cu のような元素は、バナジウムよりも炭酸塩質岩石類中に多量に分布している。V, Cr, Ni の含量は、陸源炭酸塩質岩石、とくに純粋炭酸塩質および硫酸塩質堆積物へ移行すると著しく

低下する。しかしハロゲン質堆積物中では、この種の元素は、完全に欠失している。このような現象は、海水域に移行する場合に V, Cr, Ni の移動における真溶液の役割が著しく低下するか、あるいは完全に停止するためである。これから次のことが考えられる。すなわち海成化学的、生物源的堆積物では、この種元素は、陸源混合堆積物とのみ沈殿するか、あるいは粘土質部分および有機物質と吸着状態で出現する。炭酸塩質岩石中におけるマンガンの分布は、バナジウム・クロム・ニッケルの分布と異なっている。炭酸塩質岩石中におけるマンガンの含量は、陸源岩石類と比較して低下しないばかりか、若干増大する。このような現象は、鉄族の他の元素に比較してマンガンの移動における真水の役割の増大によつて説明できるであろう。



第1図 主要岩石型に基づく元素の分布図

堆積岩中における元素分布の若干の規則性について

さまざまな地質年代——デボン紀から第三紀まで——の主要堆積岩型におけるストロンチウム・バリウム・バナジウム・クロム・マンガン・ニッケルおよび銅の研究結果によれば、岩石組成および地質年代によつて左右される元素分布に若干の規則性が認められる。第11表(省略)には、岩石型に基づく上述元素の含量に関する平均データがかけられてある。上述の解析結果から明らかなように、各元素には、それぞれの特性をもっているから、個々別々に検討するのが合理的である。第1図には、明白にするために、岩石型による元素分布のグラフがかけられてある。

ストロンチウム 陸源岩石(砂岩・シルト岩・粘土)におけるストロンチウムの含量は比較的一定(0.057~0.06%)である。しかし炭酸塩質岩および硫酸塩質岩へ移行すると、その含量は0.076~0.078%に増加するが、粘土鉱物が混在する炭酸塩質岩では0.20%に増大する。ハロゲン岩石(カリ塩および岩塩)では、ストロンチウムは、痕跡形態でのみ出会う。このようなストロンチウムの分布原因は2,3考えられる。風化作用が行なわれると、ストロンチウムは、アルミナ珪酸塩鉱物およびその他の鉱物中に混合物の形態でしばしば残留するが、さらに風化作用が進行すると、陸源岩石とともに残留するか、ときには溶液に移行する。溶液中におけるSrの地球化学的履歴は充分研究されている。淡水および海水は、ストロンチウムで飽和されていない。飽和するためには、塩の濃集が4~5倍増加することが必要である。このような場合はきわめてまれで、例えば頻海地帯の干上つた瀉地帯にみられる。したがつて普通の場合では、ストロンチウムの化学沈殿が発生しない。ストロンチウムは、このような堆積物では有機物の生物源集積過程——死滅後富化される——において溶液から落ちることが考えられる。このようにして、陸源堆積物ならびに炭酸塩堆積物はストロンチウムによつて富化される。塩水からのストロンチウムの化学的沈殿は、白雲石の沈殿開始後直ちに起こり、石膏沈殿の初期階梯で完了する。これは、溶液中のハロゲン塩の沈殿時には、ストロンチウムは、第11表および第1図にみられるようにほとんど残らないからである。このようにして堆積岩におけるストロンチウムの濃集は、次の3経路によつて起こる。(1)混合鉱物の形態で碎屑岩石類とともに沈殿するもの。(2)有機体の遺骸から(生物源)濃集するもの。(3)濃集水溶液から化学的沈殿するものである。

個々の盆地地域におけるこの種の因子の役割は多様である。頻海地帯では、濃集は、混合鉱物の型で碎屑物質中に存在するために起こるが、この地帯では、生物源濃集が行なわれる。石膏質堆積が進行している地帯では、生物源因子の役割は、低下するか増大する。碎屑物質で埋まつていない盆地地帯では、沈殿は、生物源経路のみによつて起こる。化学的共沈で大きな役割をもつものは、頻海地帯の干上つた瀉である。これらの因子のほかに、堆積、集積地帯のストロンチウムの一部は、粘土質物質およびコロイド粒子の吸着過程で出現する。

ストロンチウムの変化を、時間によつて、すなわち層準によつて追跡することは興味がある。2, 3, 4, 6, 7, 9表からみられるように、Srの濃集度は、デボン紀から白堊紀・新生代にかけて増大する。さらにある一定の地質時代に極大値が認められる。このような極大値は、とくに二畳紀、中生代および第三紀を特色付けている。Russkii Plate-formeの炭酸塩質岩石に対するストロンチウムの時間変化は、すでにヴィノグラドフや、ローノフによつて確認されている。このデータは、われわれのデータときわめてよく一致している。

バリウム 岩石型に基づくバリウムの分布によれば、バリウムは、陸源岩石に主として集中し、バリウムの最大量は、粘土質シルト岩であつて、粘土および炭酸塩質岩石では低下する。化学的沈殿物中では、バリウムはみられない。バリウムのこのような分布は、バリウムが淡水中ではBaCl₂の型で容易に移動するが、SO₄²⁻イオンを含む水に出会う場合にだけ、難溶性化

合物(BaSO_4)に移行し、共沈する。海水は、常に SO_4^{2-} の遊離イオンを含むから、頻海地帯では海水と気水とが混和し、バリウムの沈殿が起こるから、堆積地区のこのような地帯(砂質、シルト質堆積物)で沈殿する物質は、バリウムで富化される。したがって粘土、とくに炭酸塩質岩石は、バリウムに著しく乏しく、化学的沈殿物は事実上バリウムをほとんど含んでいない。デボン紀から第三紀にわたってバリウムの変化をみると、その濃集度には減少傾向が認められる。

砂質シルト岩のストロンチウムおよびバリウムは、地下水の影響下で二次的移動を行ない、比較的純粋な鉱物(SrSO_4 , BaSO_4 , Dragunov による)となつて二次的沈殿をする。地表変成帯では、バリウムおよびストロンチウムの地球化学的履歴は異なつているので、 $\text{Sr}:\text{Ba}$ は、不定で、常に変化する。陸源岩石類では、岩圈比の0.8に近いが、炭酸塩質岩石ではその値が大きくなり、7.0~9.6またはそれ以上になる。

地表変成帯では、鉄族僅少元素の地球化学的履歴は、主として原子価によつて決定される。すなわちその中で Ni , Cu の原子価は一定で、 V , Cr , Mn は2価またはそれ以上である。

バナジウム 地表変成地帯では、この種元素は、3価または4価の形態の酸化ポテンシャル値に左右されて出会し、ときには硫黄との化合物(V_2S_5)の型でみられる。陰イオン(VO_4)³⁻ 状の5価形態では、バナジウムは、易動性となり、淡水または少量のアルカリ水で容易に移動する。酸化ポテンシャルの低い地帯では落ち、 V_2O_5 は、 V_2O_3 に移行するが、有機物質に富む還元環境では、 V_2O_3 となつて濃集する。バナジウムの極大濃集は、粘土質岩石類中でみられ、砂質シルト岩および炭酸塩質岩石へ移行する場合には、その含量は低下し、硬石膏および岩塩中では完全に欠失している。粘土のバナジウム富化は、粘土が他の岩石類と比較して収着力が高いのと、有機物質の含有量が高いためである。デボン紀から第三紀にわたるバナジウム含量の変化をみると、その濃集度の増加傾向が認められる。しかしきわめて複雑な含量を示すのは、過去の堆積盆地における酸化還元環境が不均一であることと、堆積地帯における有機物質量が多様であるためである。

クロム 地表変成地帯では、クロムは、3価または6価で出会する。6価クロムは、溶液中では易動性である。極大濃集は、粘土・シルト岩岩石類に認められる。したがってクロムは、碎屑物質と鉱物混合物の形態で堆積地帯に主として現われる。同時にクロムの易動形態は、炭酸塩質岩石における分布が推定し得られるように広域移動能力をもっている。炭酸塩質岩石における $\text{V}:\text{Cr}$ の比は0.08で、陸源岩石類中では0.7~1.3である。

ニッケル 火成岩が風化されると、ニッケルは *in situ* に風化殻および蛇紋岩中に集積する。同時にニッケルは、溶液(水)中では、非常に大きい移動能力をもっている。

堆積岩中におけるニッケルの主要源泉は、碎屑鉱物類である。ニッケルは、この種の碎屑鉱物は、イオン半径が近いので、 Fe , Mg を置換して混合物の形態で存在する。ニッケルの含量は、粘土質シルト岩および粘土中では、極大を示し、砂質シルト岩および炭酸塩質岩石中ではその $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ に減少する。ニッケルは、アルカリ水ではバナジウムよりしばしば大きい移動能力をもっている。 $\text{V}:\text{Ni}$ の比は対応的に変化を示す。全体としてみると、3億万年のオーダの地質時間期では、ニッケルは、デボン紀から第三紀にかけてニッケルの含量の低下が認められる。

マンガン 堆積岩中におけるマンガンの分布状態は、鉄族の上述元素の分布と異なる挙動を示す。マンガンは、多原子価(2, 3, 4)をもつので、酸化ポテンシャルに左右されて非易動性形態から易動性形態に比較的容易に移行する。第11表および第1図からみられるように、マンガンの極大濃集は、陸源炭酸塩質岩石中に認められ、粘土中では、砂質シルト岩および炭酸塩質岩石よりも低い、硫酸塩質岩石では、その含量は、著しく減少し、ハロゲン質岩石中では、ほとんど認められない。他の鉄族元素と比較して、炭酸塩質岩石中におけるマンガンの含有量が比較的高いのは、マンガンが淡水およびアルカリ水における移動能力が最大であることを示

すものである。マンガンは、 $\text{pH} \geq 9$ で白雲石と共沈するようである。デボン紀から第三紀にわたるマンガンの含量変化をみるとマンガンの濃集は、古生層に比較して、中生層中で増大する。

銅 岩石型による銅の含量変化はきわめて僅かである。銅の極大濃集は粘土類にみられ、砂質シルト岩および炭酸塩質岩石中では、銅は $1/2 \sim 1/3$ に減少する。硬石膏中では、銅の含量は、きわめて僅かであつて、多くの試料中では認められない。ハロゲン質岩石中では、銅は例外を除いてはまた認められない。Cu:Cr および Cu:Ni の比をみれば、銅は Cr および Ni に比較して炭酸塩質岩石に比較的濃集する傾向がある。銅含量の時間変化をみると、デボン紀から第三紀にかけて著しい変動を示す。

僅少元素の分布にみられる上述の変化は、次の要因によつて説明される。(1) 物理・化学的性質および所与の堆積盆地を特色付ける環境条件と相関関係をもつ移動能力の多様性、(2) 母岩の組成、(3) 溶液(水)からの化学元素の(生物源)抽出強度および堆積物中における有機物遺体の保存度、(4) 所与の地域における造構現象、この種要因は、堆積層中における諸元素の集濃条件に多かれ少なかれ、影響を及ぼす。したがつて僅少元素の含量に関するデータは、地層の対比、鉱床探査、堆積岩の生成にみられるある種の地球化学的合法則性の説明およびその他の目的にそれぞれ利用できるであろう。