

静岡県相良地区石灰岩の地球化学的研究*

藤 貴 正** 岡 野 武 雄*** 五十嵐 俊雄***

Geochemical Study of the Sagara Limestone, Shizuoka Prefecture, Central Japan

Tadashi FUJINUKI, Takeo OKANO and Toshio IGARASHI

Abstract

The Sagara Limestone crops out in Sagara-machi about 20 km north of Omaezaki, Shizuoka Prefecture, Central Japan. There are two limestone blocks across the Sagara-Kanaya road. The Megami-block (southwest side) is relatively larger than the Ogami-block (northeast side) which is about 800 m apart from the Megami-block. The both limestone blocks occur in lenticular to massive shape within mudstone and sandstone of the Miocene age along the Megami anticlinal axis running from northeast to southwest in this area.

Twenty-one samples were collected at 20 places in the Megami-block, and 19 samples at 17 places in the Ogami-block. All samples were chemically analyzed for major and minor elements, and their mineral compositions have been determined by X-ray diffractometry. Furthermore, the constituent minerals of the acid insoluble residues in some selected samples were identified and analyzed mechanically.

The results are summarized as follows:

- (1) The Sagara Limestone consists mainly of low-Mg calcite and protodolomite. Protodolomite was detected from 7 samples in the Megami-block, and 14 samples in the Ogami-block. It is presumed that the composition of protodolomite is $\text{Ca}_{0.58} \text{Mg}_{0.44} \text{CO}_3$.
- (2) The insoluble residues treated with diluted acetic acid are composed chiefly of quartz, feldspars, montmorillonite, and protodolomite. Pyrite and apatite are also found in small quantity in the insoluble residues.
- (3) Mechanical analysis for the acid insoluble residues shows that the average values of grain size under silt are 11μ in the Megami-block and 14.5μ in the Ogami-block, respectively.
- (4) The average contents of chemical elements for the both blocks are as follows:

	CaO%	MgO%	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	I.R.%	Sr ppm	Ba ppm	Mn ppm	Zn ppm
Megami	52.84	1.71	0.08	0.12	1.16	1746	82	70	5.2
Ogami	50.81	2.62	0.18	0.31	2.45	1078	79	93	6.7
	Cu ppm	Na ppm	K ppm	P ₂ O ₅ %					
	0.7	132	180	0.039					
	0.9	178	348	0.045					

- (5) Non-carbonate fractions of the Megami and Ogami-blocks are 2.0 and 3.7 percent on an average, respectively, the Ogami-block contains twice as much impurity as the Megami-block.
- (6) The Sagara Limestone is rich in strontium and barium contents. In the Megami-block, there is a significant relationship between both elements and non-carbonate fraction characteristically, on the contrary, there is no significant relationship among them in the Ogami-

*炭酸塩岩石の地球化学的研究 (第3報)

技術部 *鉱床部

block. These facts infer that the state of both elements in two limestone blocks are different.

- (7) Judging from several facts mentioned above, it suggests that the Megami and Ogami blocks deposited in different environment, that is, the Megami-block was biostromal and the Ogami-block was biohermal.

1. 緒言

著者らは、本邦炭酸塩岩石の地球化学的研究のシリーズとして、現在までに古生代二疊紀の赤坂石灰岩 (藤貫, 1968), 新生代第四紀の喜界島琉球石灰岩 (FUJINUKI, 1970) の微量成分の含有量を明らかにするとともに、鉱物組成との関連、各成分間の相関性を検討し、微量成分の存在状態、供給源などについて考察を行ってきた。今回は第 3 報として新生代第三紀の相良地区石灰岩の微量成分含有量・主要炭酸塩鉱物組成・不溶解残渣の構成鉱物などについて報告する。

相良地区石灰岩は御前崎の北方約 20 km, 静岡県榛原郡相良町字女神にあり、相良一金谷間県道を隔てて、左側に規模の大きい女神山と、右側に規模の小さい男神山の 2 つの塊状岩体として露出している。女神山は、昭和 48 年 9 月までブライオゾア(綱)が家畜の飼料用として採掘していたが、現在は休止している。隣接のホワイトコーラル(綱)は、現在もテラゾー用に採掘しており、女神山における昭和 37 年から 47 年にいたる総生産量は約 47 万トンである。

この地区の地質および層序は、相良地区がわが国における太平洋側唯一の石油産地として知られているため、千谷 (1929), 氏家 (1963), 榎山 (1963) らによって詳しく研究されている。加藤 (1968) はこれらをまとめ、この地区の地質図および層序を第 1 図および第 1 表のように示しているが、ここでは主に榎山 (1963) の区分に従うことにする。

これによると、大井川河口から南方御前崎に至る間の地域の地質は、新第三系中新統に属する地層群、すなわち下位から大井川層群・相良層群・掛川層群とこの地域の中央牧ノ原台地を構成する洪積世の堆積物からなっている。このうち新第三系では、中新統中部の相良層群が最も広く分布している。この相良層群は NE-SW 方向に軸を持つ多くの褶曲が発達しており、その最も西寄りに主要な背斜軸が走り、この背斜軸に沿って最下位の大井川層群が露出している。大井川層群は背斜軸部に露出しているため、その下限を知ることはできないが、下位の女神累層と上部の蓬来累層に分けられている。女神累層は下部の砂岩層と上部の無層理泥岩層からなり、この両者の境に研究の対象となった相良石灰岩が存在する。石

灰岩は相良町女神付近から背斜軸に沿って北東方にかけて点々と分布し、榛原町仁田付近では小レンズ状または団塊状をなしている。女神岩体と男神岩体はこの背斜軸に沿って約 800m 離れて存在している。

相良地区石灰岩は白色・淡黄色・灰白色などを呈し、石灰藻・さんご・有孔虫・二板貝などの化石が豊富であるが、とくに石灰藻の化石は卓越している。また大型有孔虫 *Lepidocyclina nipponica*, *L. angulosa*, *L. perovnata* などから、中新統中～下期のものとされている。またこの地区の石灰岩は、Folk (1959, 1962) の分類による biolithite に相当し、一般には礁あるいはバイオハームを構成する岩石とみなされる。小西 (1970) も炭酸塩堆積物の生相 (ことに蘇虫動物) から相良地区の石灰岩が熱帯礁性型のものであることを指摘している。

なお石油は、相良層群中に胚胎しているが、現在でも相良町大知ヶ谷、小山秀雄氏宅、同片浜、大石敏夫氏宅などでごく少量採取することができる。

本研究を行うにあたり、東京大学教養学部浜田隆士助教授から貴重な御教示をいただいた。蛍光 X 線分析によるバリウム定量に関しては本所服部仁技官にお世話になった。同所藤井紀之技官および寺島美南子技官からは種々貴重な試料をいただいた。また室内実験には、東京理科大学理学部長谷文夫氏の協力を得た。これらの方々には厚く御礼申し上げる。

2. 試料採取地点

試料は女神岩体から 20 点 21 試料、男神岩体から 17 点 19 試料、さらに北東方の仁田地区で 3 試料を露頭または切羽から採取した。このうち本研究では、女神・男神両岩体の 40 試料について種々の実験を行った。

女神・男神両岩体の試料採取地点を第 2 図に示した。なお、女神・男神両岩体共、一部に淡灰青色を呈する部分がおよそ 1m の幅で不規則な形で存在する箇所が幾つか観察されたので、女神岩体で 1 点、男神岩体で 2 点、淡灰青色部(a)と周囲の淡黄白色部(b)の両方を採取した。

試料番号 1~20 が女神岩体、21~27 が男神岩体のものである。

3. 鉱物組成

採取した全試料について、X 線粉末回折法によって鉱

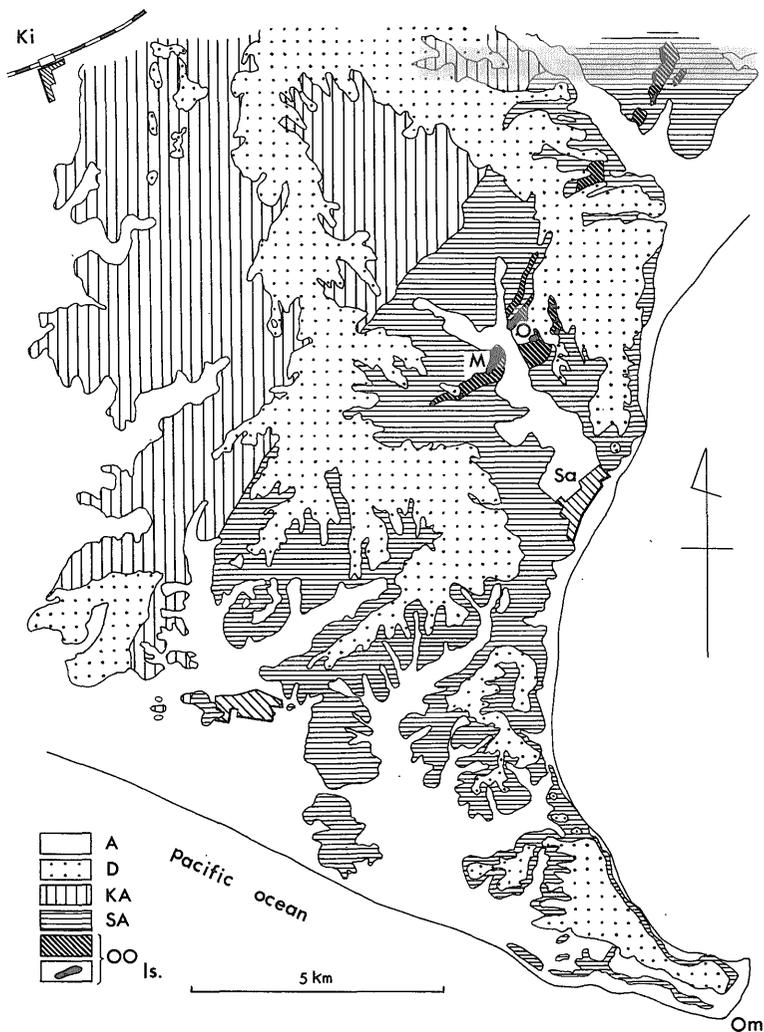


Fig. 1 Geological Map of Makinohara District. Compiled by KATŌ, Y. (1968)

A	冲積層	Alluvium
D	洪積層	Diluvium
KA	掛川層群	Kakegawa Formation
SA	相良層群	Sagara Formation
OO	大井川層群	Ōigawa Formation
M	女神岩体	Megami-block
O	男神岩体	Ogami-block
Om	御前崎	Omaezaki
Sa	相良町	Sagara-machi
Ki	菊川町	Kikugawa-machi

物組成を同定した。その結果、相良地区石灰岩は低マグネシウムカルサイトとプロトドロマイトの2種類の炭酸塩鉱物からなることが明らかになった。プロトドロマイトは、女神岩体では21試料中7試料(33%)から、男神

岩体では19試料中14試料(74%)から検出された。

このプロトドロマイトのCa:Mgモル比を求めるため、比較的マグネシウム含有量の多い試料(Sagara-6, 20, 29, 32)を選び、酢酸(1+9)で低マグネシウム

Table 1 Stratigraphy of the Makinohara District.

御前崎・浜岡		牧の原台地周辺		地質時代
森下・中川 (1949)		横山 (1963)	氏家 (1962・1963)	
掛川層群	山田の谷層	中部堀之内層 K_m	堀之内互層	掛川層
		第1火砕層 (白岩凝灰岩) $P I$		
		下部堀之内層 K_l	柿谷互層	鮮新世
		基底または縁辺礫岩 K_1	神谷城礫岩	
相良層群	会下の谷層	上部切山層 G_6	切山部層	相良層群
		切山層 G_6		
	下部切山層 G_6	坂口礫岩		
	赤坂層 G_4-G_5			
相良層	和田礫岩層 G_4 坂口層 G_4	高尾礫岩	中新世	
	石原田互層 G_3 高尾層 G_3	相良累層		
地頭方層	相良層主部 G_2	菅ヶ谷互層	中前期中新世	
(西郷層群・倉真層群)	時ヶ谷層および基底礫岩 G_1			
大井層群	新庄層	蓬菜果層 O_2	女神果層 ?	大井層群
		女神果層 O_1		
瀬戸川累層群		蓬菜果層	瀬戸川群	漸新世

カルサイトを溶解除去したのち、X線回折・DTA・TGA および化学分析を行った。X線回折は高純度けい砂を内部標準として加えて測定した。化学分析は非炭酸塩フラクションを補正したものについてCa・Mgを再計算し、DTA・TGAで得られた $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ それぞれに対応する減量を化学分析の値と対応させた。この結果、 $Ca_{0.55}Mg_{0.45}CO_3 \sim Ca_{0.57}Mg_{0.43}CO_3$ で、平均は $Ca_{0.56}Mg_{0.44}CO_3$ の組成に近いものであることがわかった。

本邦産石灰岩中でプロトドロマイトはすでに喜界島産琉球石灰岩中からも検出されており (FUJINUKI, 1970)、喜界島地区のものは $Ca_{0.60}Mg_{0.40}CO_3$ に近い組成であったが、相良地区のものは幾分理想ドロマイト ($Ca_{0.50}Mg_{0.50}CO_3$) に近づいていることは注目される。両地区の代表的プロトドロマイトの{104}のピークの位置を中心としたX線回折図を第3図に示した。またSagara-20および29のプロトドロマイトのd値をASTMカードのドロマイト (HOWIE and BROADHURST, 1958) と比較して第2表に示した。

MURATA et al. (1972) はカリフォルニアおよびオレゴン州の中新世海成炭酸塩岩石中にプロトドロマイトの存在を確認し、プロトドロマイト中の $CaCO_3$ 量と{104}のピークのd値との関係線を表わしている。このグラフに相良地区の試料をプロットして第4図に示した。MURATAらのデータに比べ、当地区のプロトドロマイトのCa:Mg比はごく狭い範囲に集中している。

4. 酸不溶解残渣の構成鉱物

採取した試料の一部について、約3 cm角の小塊のまま200~500 g (不溶解残渣量に応じて増減) をビーカーに入れ、酢酸(1+9)約150 mlを加え室温で1夜間放置する。上澄み液をガラス濾過器で濾過し、再び酢酸(1+9)約150 mlを加えて1~2日間放置する。前に用いたものと同じガラス濾過器で濾過し、炭酸カルシウムが完全に分解するまでこの操作を繰り返し、残渣をガラス濾過器で濾過して温水で十分に洗浄する。これを風乾し、得られた酸不溶解残渣をX線粉末回折法で構成鉱物の同定を行った。その結果を第3表に示した。この分解方法を用いると、各種粘土鉱物はもち論のこと、ドロマイトも大部分は残存する。

相良地区石灰岩の酸不溶解残渣は、石英・長石類・モンモリロン石およびプロトドロマイトが主な構成鉱物である。このほか、りん灰石・黄鉄鉱の検出された試料もある。また女神岩体と男神岩体の試料の間には構成鉱物量比の差はほとんど認められないが、非炭酸塩フラクションの絶対量は、女神岩体2.0%、男神岩体3.7%で約2倍の差がある。

本邦堆積性炭酸塩岩石中の酸不溶解残渣の構成鉱物で普遍的なものは、石英・長石類・イライト・緑泥石などである。モンモリロン石は、鹿島 (1964, 1974) によって秋吉・四国および九州の秩父帯石灰岩、藤貫ら (1974) によって栃木県葛生地区炭酸塩岩石中の酸不溶解残渣に含まれていることが報告されているが、一般にはあまり

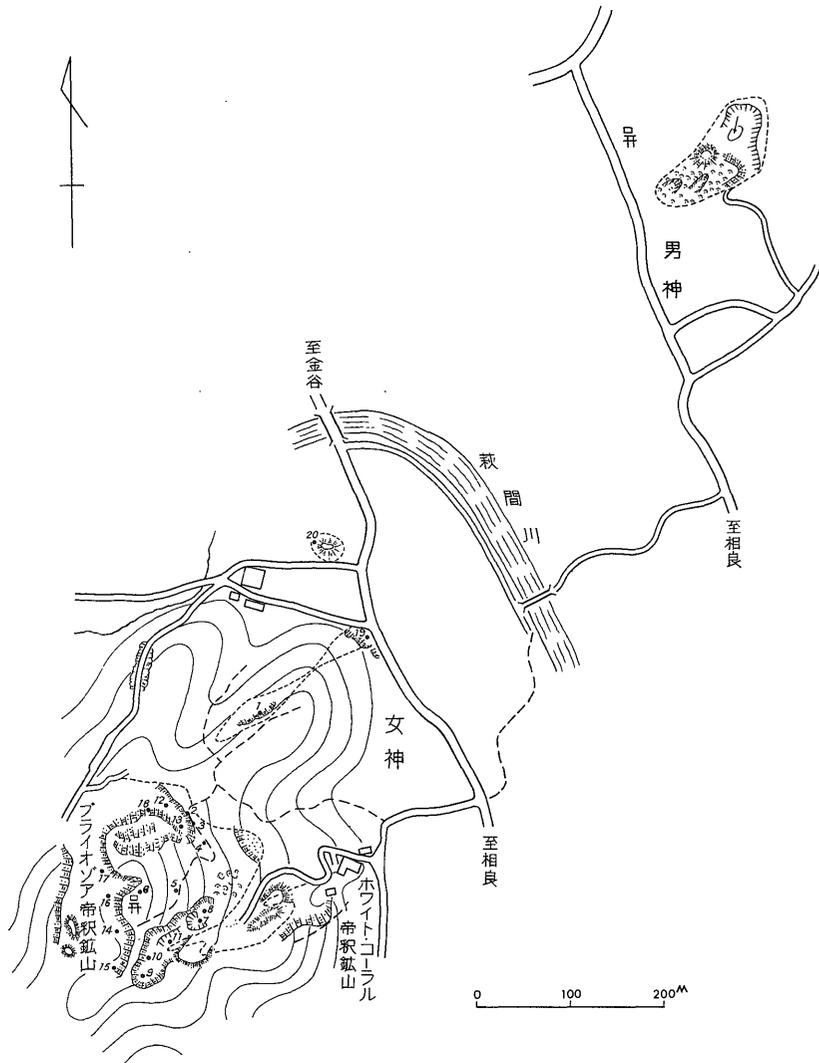


Fig. 2 Locality Map.

多量に検出されることはなく、相良地区石灰岩に特徴的な粘土鉱物であるといえよう。なお、このモンモリロン石はエチレングリコール処理を行って確認した。

相良地区石灰岩の酸不溶解残渣の構成鉱物のうち、石英は碎屑性のものと自生のものが認められるが、自生のものについては後で述べる。長石類も自生鉱物として知られなくはないが、多分陸源物質の混入を示唆するものであろう。モンモリロン石は碎屑物として堆積した例は少なく、また海水中では非常に不安定な鉱物とされているので、アルカリ性環境下において火山ガラスなどの変質によってもたらされた自生鉱物ではないかと考えられるが、なぜ相良地区石灰岩中に多く含まれるかについて

は不明である。

さきに述べた女神・男神両岩体の淡灰青色部分の酸不溶解残渣中には、黄鉄鉱の存在が認められた。

酸不溶解残渣の構成鉱物は、微量成分含有量の支配的要因をなす場合があり、微量成分についての考察を行う場合には、鉱物組成と同様に必ず検討しておかなければならない問題である。

5. 主成分および微量成分の化学分析

採取した全試料の主成分および微量成分の化学分析を行った。各成分の分析方法はつぎの通りである。

酸化カルシウム・酸化マグネシウムおよび酸化アルミ

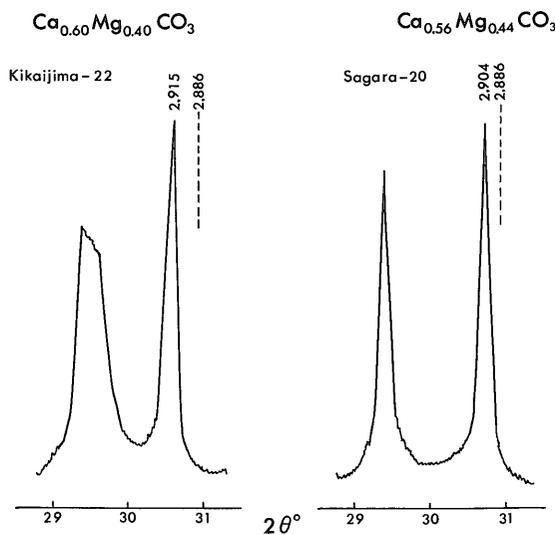


Fig. 3 X-ray Diffraction Patterns of Protodolomite.

Table 2 Comparison of d-values for Dolomite and Protodolomites.

Dolomite		Protodolomite				hkl
dA	I/I ₁	Sagara-20		Sagara-29		
		dA	I/I ₁	dA	I/I ₁	
4.025	3					101
3.690	5			3.706	5	012
2.886	100	2.904	100	2.900	100	104
2.670	9	2.696	9	2.693	9	006
2.540	8	2.554	5	2.554	5	015
2.405	10	2.415	8	2.415	9	110
2.192	30	2.205	19	2.203	17	113
2.066	5					021
2.015	15	2.023	12	2.024	10	202
1.848	5	1.857	5			024
1.804	20	1.819	14	1.819	11	018
1.786		1.799				116
1.781	30	1.796	15	1.797	14	009
1.567	8	1.572	2			211
1.545	10	1.552	5			122

Dolomite (Ca_{0.514}Mg_{0.488}Fe_{0.008})CO₃: HOWIE and BROADHURST (1958).

Protodolomite Sagara-20 (Ca_{0.56}Mg_{0.44})CO₃
 -29 (Ca_{0.55}Mg_{0.45})CO₃: this paper.

ニウム: EDTA 滴定法

酸化第二鉄および五酸化リン: 吸光度法

不溶解残渣: 重量法

ストロンチウム・マンガン・銅・亜鉛・ナトリウム・

カリウムおよび酸化マグネシウム (1%以下): 原子吸光法

バリウム: 蛍光X線分析法 (フィリップス PW 1220 型, クロム管球, 分光結晶 LiF, Ba L α 線使用) 結果を第4表に示した。

6. 考察

6.1 微量成分含有量

相良地区石灰岩の微量成分の特徴は, ストロンチウム・バリウム含有量の多いことである。著者らの一人 FUJINUKI (1970) がさきに報告した新生代第四紀喜界島産琉球石灰岩の微量成分含有量と比較しながら, ストロンチウムとバリウムについて述べる。また女神岩体と男神岩体の微量成分含有量の違いについても述べる。

6.1.1 ストロンチウム

わが国の各地質時代の堆積性炭酸塩岩石中のストロンチウム含有量の範囲および平均値を第5表に示した。

この表からもわかる通り, 義朗地区石灰岩を除いて一般に地質年代の増加に伴って減少する傾向がある。相良地区石灰岩についてみると, 地質時代も新しく, しかもまだアラゴナイトが存在する喜界島産琉球石灰岩よりも範囲および平均値とも大きい値である。相良地区石灰岩からは, 3. 鉱物組成の項でも述べたようにアラゴナイトは全く検出されない。しかしこのようにストロンチウム含有量の多いことは, 化石の種類からも推察されるように, 石灰藻・さんご・二枚貝など初生鉱物がアラゴナイトとして堆積した部分の多かったことを示唆しているも

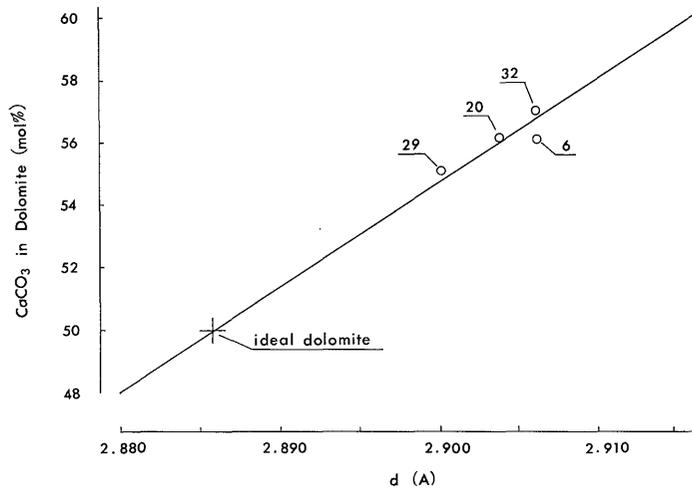


Fig. 4 Relation between d(104) and CaCO₃ Content in Dolomite.

Table 3 Mineral Composition of Insoluble Residues treated with Dilute Acetic Acid.

Sample No.	Quartz	Feldspar	Montmorillonite	Apatite	Pyrite	Protodolomite
Sagara- 1	+++++	±				+
" - 4	++	±				+++
" - 6	++		+++		±	+++++
" - 7	++	±		+		
" -13	+++	++	+			+++
" -18 a	+++	+	++		+	
" -20	+					+++++
" -21	+++++	++				
" -23	+++	+	++			+
" -24	+		+			+++
" -26	++	+	++++		+	+
" -27	++	++	+++			
" -33	+	+	+			++++
" -36 a	++	±	++		+	++

のと考えられる。そしてアラゴナイトは続成過程でカルサイトに転移し、同時に多量のストロンチウムを結晶格子内から放出するわけであるが、ストロンチウムが現在われわれが取扱う試料中に多く含まれるか否かは、続成過程の環境（開放系か閉鎖系か）、共存物質の有無（粘土鉱物や有機物質）などによって異なるものと思われる。

6.1.2 バリウム

炭酸塩岩石中のバリウム含有量については、ストロンチウムほど多くのデータは報告されていない。これはバリウム含有量がストロンチウム含有量よりも遙かに少なく、精度のよい分析方法が発光分光分析か蛍光X線分析に限られてしまうためであろう。

著者らが現在までに定量を行った各種炭酸塩物質中の

バリウム含有量と参考までにストロンチウム含有量を第6表に示した。現世の石灰質生物体、地質時代の炭酸塩岩石ともバリウム含有量はストロンチウム含有量に比べて著しく少ない。また試料数が少ないので普遍性は確かめられないが、*Dosinia* sp. (かがみがい) を例にみると、現世試料はバリウム含有量が検出限界以下であるが、化石試料(中海ボーリングコアから採集したもの)¹⁾ は下部になるに従ってバリウム含有量は増加している。また *Dendrophillia* sp. (さんご) も同様に現世よりも化石試料(成田層中のもの)に多く含まれている。これら

1) NB13-44・NB13-55でいずれも後期洪積世安木層のもので、NB13-44は¹⁴C年代測定で2,940±80 Y.B.P.の値が報告されている(寺島・大嶋, 1972)。

Table 4 Chemical Analyses of Sagara Limestone.

Sample No.	CaO %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	I.R. %	Mn ppm	Sr ppm	Ba ppm	Zn ppm	Cu ppm	Na ppm	K ppm	P ₂ O ₅ %
Sagara- 1	50.64	1.58	0.19	0.15	4.26	95	4,880	144	9.4	2.3	230	360	0.028
" - 2	53.39	0.72	0.14	0.13	1.09	64	1,700	80	13.5	0.7	125	200	0.050
" - 3	54.35	0.69	0.07	0.14	0.64	64	820	54	4.2	0.0	95	150	0.027
" - 4	51.74	2.37	0.15	0.27	1.88	70	2,120	112	9.0	0.4	175	350	0.036
" - 5	53.80	0.83	0.08	0.14	0.74	87	1,880	78	2.5	0.0	135	135	0.049
" - 6	45.27	8.31	0.10	0.13	1.00	92	1,600	133	4.2	0.5	180	250	0.054
" - 7	54.83	0.54	0.04	0.08	0.48	66	920	66	5.5	1.1	115	150	0.120
" - 8	54.15	0.60	0.05	0.11	0.65	82	730	38	6.0	0.7	85	180	0.064
" - 9	54.63	0.62	0.03	0.04	0.26	58	890	45	7.7	0.2	95	95	0.036
" -10	54.49	0.50	0.05	0.08	0.45	73	950	50	13.0	0.2	85	175	0.064
" -11	54.63	0.54	0.05	0.09	0.23	62	980	51	4.7	0.0	90	70	0.012
" -12	54.35	0.86	0.03	0.08	0.34	48	1,660	64	2.1	0.0	125	105	0.018
" -13	51.26	3.12	0.08	0.16	1.31	43	1,840	80	6.0	1.5	135	275	0.031
" -14	54.49	0.68	0.02	0.09	0.30	71	1,400	60	1.0	1.2	90	70	0.024
" -15	54.76	0.60	0.02	0.06	0.24	90	1,340	61	2.5	0.0	95	75	0.016
" -16	54.76	0.63	0.04	0.06	0.33	53	2,140	94	2.8	0.4	95	75	0.015
" -17	54.35	0.59	0.04	0.07	1.32	53	2,600	116	4.3	0.8	100	105	0.024
" -18 a	53.32	0.84	0.11	0.20	1.87	52	2,720	103	3.1	1.8	190	250	0.036
" -18 b	52.84	0.86	0.13	0.27	2.20	55	2,790	107	3.3	0.2	180	295	0.038
" -19	53.53	0.96	0.25	0.12	1.63	120	1,760	109	1.6	1.8	150	205	0.044
" -20	44.03	9.50	0.10	0.10	0.93	64	950	86	2.5	0.5	208	200	0.024
" -21	48.16	4.25	0.29	0.43	3.28	112	1,050	87	13.5	2.0	222	540	0.050
" -22	52.98	0.86	0.16	0.22	2.28	78	950	54	6.4	1.2	140	340	0.041
" -23	52.29	1.02	0.33	0.71	3.66	95	1,220	76	7.3	0.7	158	564	0.064
" -24	52.15	2.57	0.09	0.19	0.96	83	1,270	69	2.9	0.6	160	147	0.031
" -25	52.08	0.96	0.20	0.22	3.85	57	1,410	72	4.1	1.5	150	176	0.047
" -26	52.70	0.96	0.17	0.24	2.38	72	1,260	129	9.0	1.5	146	284	0.054
" -27	52.15	0.86	0.19	0.24	3.00	67	960	69	6.5	0.8	148	322	0.047
" -28	52.29	1.43	0.19	0.28	2.29	94	1,170	78	5.5	3.8	142	251	0.066
" -29	44.03	8.41	0.14	0.30	2.31	127	810	65	4.2	0.6	180	340	0.043
" -30	49.81	3.56	0.16	0.34	2.08	131	830	74	6.0	0.5	266	500	0.044
" -31	52.15	1.43	0.15	0.26	2.18	88	1,000	64	4.2	0.2	169	310	0.029
" -32	45.55	7.02	0.18	0.36	2.74	102	1,020	88	13.9	0.0	256	366	0.036
" -33	50.22	3.17	0.15	0.23	1.48	78	910	60	5.0	1.0	159	317	0.038
" -34	52.47	1.94	0.12	0.19	1.64	67	1,010	69	4.7	0.8	127	220	0.038
" -35	53.78	1.50	0.04	0.07	0.37	36	1,540	49	2.1	0.0	188	82	0.014
" -36 a	49.93	2.33	0.33	0.49	4.82	113	1,160	132	10.8	0.2	202	628	0.075
" -36 b	49.93	2.99	0.22	0.44	3.35	146	570	75	8.6	1.0	180	544	0.036
" -37 a	51.62	1.99	0.17	0.35	2.38	117	910	105	8.6	0.4	168	398	0.052
" -37 b	51.47	2.44	0.10	0.25	1.52	95	1,430	93	4.7	1.2	217	290	0.046
Av. of Megami	52.84	1.71	0.08	0.12	1.16	70	1,746	82	5.2	0.7	132	180	0.039
" Ogami	50.81	2.62	0.18	0.31	2.45	93	1,078	79	6.7	0.9	178	348	0.045
" Sagara Ls.	51.88	2.15	0.13	0.21	1.73	81	1,428	81	5.9	0.8	154	260	0.042

の試料はいずれもアラゴナイトであり、鉱物組成は全く変化していないので、初生的でなく堆積後に濃縮した可能性も考えられ、今後さらに検討を要する問題である。

相良地区石灰岩中のバリウム含有量は、ストロンチウム

含有量と同様喜界島産琉球石灰岩よりも多い。しかしバリウムについてはストロンチウムほど堆積性炭酸塩岩石中における地球化学的挙動が明らかでないので、含有量のみでの検討は意味がない。

Table 5 Strontium Content (ppm) in Carbonate Rocks.

Geologic age	Locality	Number of Analyzed Sample	Range	Average
Cenozoic	Kikai-jima	48	244~2,882	1,157
	Sagara	40	570~4,880	1,428
Mesozoic	Hidaka	46	220~565	325
	Souma	100	343~962	609
	Sagawa	84	220~1,428	753
	Iwaizumi	34	90~2,245	652
	Shiriya	44	40~1,743	441
	Garō (ls.)	43	190~2,451	1,122
	" (dol.)	11	90~216	137
Paleozoic	Akasaka	106	97~3,261	477
	Oomi	78	20~268	128
	Atetsu	63	20~365	163
	Taishaku	56	70~1,230	253
	Akiyoshi	32	99~449	178
	Torigatayama	46	160~2,035	506
	Kuzuu (ls.)	43	84~348	202
	" (dol.)	33	85~199	122

6.1.3 女神・男神両岩体の微量成分含有量の差異

第2表に示した女神・男神両岩体の化学成分の平均値を比較すると、女神岩体は酸化カルシウム・ストロンチウムおよびバリウムを除いて男神岩体よりも低い。このことは男神岩体が女神岩体よりも不純分が多いことを示している。

酸化マグネシウムは、女神岩体1.71%、男神岩体2.62%であるが、これを相良地区のプロトドロマイトの平均組成 $Ca_{0.56}Mg_{0.44}CO_3$ (酸化マグネシウム理論値19.24%)と仮定してプロトドロマイト量に換算すると、女神岩体では2.6~49.4%、平均8.9%、男神岩体では4.5~43.7%、平均13.6%になる。鉱物組成の項でも述べたが、プロトドロマイトの検出頻度は女神岩体33%、男神岩体74%で、女神岩体ではプロトドロマイトが局部的に偏在していることを示すのに反し、男神岩体ではかなり普遍的に存在しているものと思われる。

酸化第二鉄・酸化アルミニウム・不溶解残渣など、多分碎屑性物質に起因すると思われる成分は、男神岩体で女神岩体の1.9~2.6倍の値を示し、ほぼ同じ比率で増加している。特に不溶解残渣とカリウムはいずれも約2倍の差があり、これは不溶解残渣の構成鉱物の項で述べた

Table 6 Barium and Strontium Contents in Various Calcareous Substances.

Class	Specimen	Mineral Composition	Locality	Ba (ppm)	Sr (ppm)
Cephalopods	<i>Babylonia</i> sp.	aragonite	Futtsu (Chiba)	0	1,650
	<i>Tonna</i> sp.	"	"	0	1,200
Pelecypods	<i>Anadara</i> sp.	"	"	0	1,140
	" (fossil)	"	Nakaumi (Shimane)	0	1,220
	<i>Dosinia</i> sp.	"	Izu (Shizuoka)	0	6,700
	" (fossil)	"	Nakaumi (Shimane)	2	1,560
	" (")	"	"	41	1,600
Coral	<i>Goniastrea</i> sp.	"	Kikai-jima (Kagoshima)	2	8,450
	<i>Dendrophyllia</i> sp.	"	Shirahama (Wakayama)	0	7,750
	" (fossil)	"	Tateyama (Chiba)	52	1,100
Calcareous algae	<i>Halymeda</i> sp.	"	Amamiohshima (Kagoshima)	15	7,400
	<i>Lithophyllum</i> sp.	high Mg calcite	Iwaizaki (Miyagi)	0	2,800
	<i>Joculator</i> sp.	"	Onjuku (Chiba)	0	1,760
Carbonate rocks	Ryukyu limestone	arag., high Mg cal., protodol., low Mg cal.	Kikai-jima (Kagoshima) (n=31)	18	
	Torinosu limestone	low Mg calcite	Souma (Fukushima) (n=46)	70	
	Kuzuu limestone	"	Kuzuu (Tochigi) (n=43)	8	
	" dolomite	dolomite	" (n=33)	7	

ように、男神岩体は非炭酸塩フラクシヨンの絶対量が女神岩体よりも約2倍多いという事実と一致している。

6.2 各成分間の相関

第4表の化学分析値から、女神・男神両岩体それぞれの各成分間の相関係数(r)を求め、第7表に示した。上段が女神岩体、下段が男神岩体の値である。

両岩体に共通して $r > 0.55$ のものは、Fe:Al:Fe:I.R.・Fe:K:Al:I.R:Al:K:K:I.R.・Mg:Naの組合わせであり、Mg:Naの組合せを除いてこれらは不溶解残渣を構成している長石類・粘土鉱物類などの非炭酸塩フラクシヨンに基づくものであろう。すなわち、Fe:Al・I.R.・Kの4成分は相互に強い正相関をもっている。そこで本研究に用いた化学分析の試料分解方法〔塩酸(1+1)5 mlと過塩素酸5 mlを加えて砂浴上で蒸発乾

固後、塩酸(1+1)5 mlで溶かす〕で各種粘土鉱物がどの程度分解するかを調べた。結果の一例を第8表に示したが、モンモリロン石・マグネシウム-緑泥石は約90%、カオリナイト・ハロイサイト・アルミニウム-緑泥石は50~65%、セリサイトは約10%溶解することがわかった。相良地区石灰岩に特徴的なモンモリロン石は、粘土鉱物中でもっとも溶解しやすい部類に属し、Al・I.R.などの相関も当然のことであろう。

Mg:Naの相関は、葛生地区炭酸塩岩石においてもみられ(藤貫ら:未発表)、ドロマイト化作用に関連した溶液の性質を示唆しているのではないかと推察されるが、今後さらにドロマイトについて詳細な検討を必要とする問題である。

一方、各岩体ごとに特徴的なものとしては、女神岩体

Table 7 Correlation Coefficients among the Elements in the Sagara Limestone.

	Mg	Fe	Al	I.R.	Mn	Sr	Ba	Zn	Na	K	P
P	-0.13	-0.09	-0.19	-0.18	-0.16	-0.49	-0.42	0.22	-0.36	-0.01	
K	0.33	0.83	0.80	0.83	0.19	0.57	0.65	0.37	0.79		0.57
Na	0.56	0.69	0.61	0.78	0.16	0.42	0.77	-0.01		0.41	-0.07
Zn	-0.12	0.20	0.11	0.23	0.03	0.09	-0.02		0.44	0.68	0.43
Ba	0.36	0.66	0.48	0.77	0.24	0.79		0.60	0.19	0.43	0.66
Sr	-0.08	0.52	0.44	0.88	0.08		0.11	-0.28	-0.10	-0.52	0.01
Mn	0.09	0.52	-0.04	0.24		-0.69	0.30	0.46	0.49	0.75	0.33
I.R.	0.09	0.75	0.86		0.39	-0.20	0.49	0.60	0.07	0.71	0.71
Al	0.10	0.58		0.71	0.62	-0.27	0.38	0.58	0.25	0.87	0.63
Fe	0.15		0.66	0.69	0.32	-0.15	0.35	0.50	0.07	0.62	0.58
Mg		-0.03	0.13	-0.01	0.53	-0.39	-0.01	0.30	0.57	0.20	-0.14

upper: Megami
lower: Ogami

Table 8 Decomposition Ratio of Some Clay Minerals by Hydrochloric-Perchloric Acid. —An Example—

Clay Minerals		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO
Montmorillonite*1	total analysis %	50.08	15.78	5.34	0.47	0.91	3.51
	decomposition %		84.7	87.6	40.4	100.0	87.2
Kaolinite*2	total analysis %	47.62	31.48	1.45	0.88	0.21	0.27
	decomposition %		57.1	56.6	25.0	100.0	59.3
Halloysite*3	total analysis %	46.47	32.88	1.53	0.29	0.21	0.15
	decomposition %		65.9	65.4	27.6	66.7	66.7
Sericite*4	total analysis %	46.38	35.68	1.39	0.05	0.24	0.49
	decomposition %		9.8	2.2	0.0	58.3	28.6
Al-chlorite*5	total analysis %	45.06	29.82	1.71	0.97	0.23	6.92
	decomposition %		46.4	93.6	0.0	100.0	65.8
Mg-chlorite*6	total analysis %	36.90	16.82	4.97	0.25	1.79	27.38
	decomposition %		95.0	91.8	0.0	31.3	50.3

*1 Mizusawa (Yamagata)

*2 Ōbora (Gifu)

*3 Ōbora (Gifu)

*4 Yagi-mine (Okayama)

*5 Shinyō-mine (Nagano)

*6 Wanibuchi-mine (Shimane)

Analyzed by Teiko OHMORI and Tadashi FUJINUKI

では Fe: Ba: Al: Na: Na: K: Ba: I. R.: Sr: I. R.: Ba: Sr: Ba: Na: Ba: K, 男神岩体では Al: Mn: Ba: Zn: Zn: I. R.: Zn: K: Mn: K: Al: P: I. R.: P: Ba: P の組合せがいずれも $r > 0.60$ である。また負相関としては男神岩体で Mn: Sr の組合せが $r = -0.69$ である。

これらの違いは、女神岩体と男神岩体とで微量成分の存在状態が異なることを示しているのではないであろうか。例えば、女神岩体において Sr: Ba は非炭酸塩フラクションに強く依存しているが、男神岩体では全く関係を示さない。特に Sr: K の組合せは、女神岩体では $r = 0.57$ であるが男神岩体では $r = -0.52$ と全く逆な関係にある。さらに Ba: P の組合せでは女神岩体で $r = -0.49$ であるが、男神岩体では $r = 0.66$ である。これらをまとめると、Sr: Ba: Zn: P などは女神岩体と男神岩体とで存在状態の異なることを示唆していると考えられる。

6.3 女神、男神両岩体の堆積環境および続成過程環境の推定

女神・男神両岩体の化学成分・各成分間の相関の検討から、両岩体の堆積環境や続成過程の環境が必ずしも同じであったか否か疑問が残る。そこでさらに両岩体から各3試料 (Sagara-6・13・18a・23・24・26) を選び、その不溶解残渣についてセイシン企業製透過光式粒度分析器で粒度分析を行った。各試料の結果をまとめて第5図に示した。これによるとシルト以下の平均粒径は、女神岩体で 11μ 、男神岩体で 14.5μ とわずかではあるが差が認められた。この結果と化学分析の結果とを合せ考えると、男神岩体は女神岩体にくらべて非炭酸塩フラクションが多く、またシルト以下の粒度も若干粗いことなどから、多少堆積環境の異なった堆積物ではないかと考えられる。すなわち、男神岩体は前に述べたように

岩石学的には原地成の biolithite で、礁あるいはバイオハームにおける生成物とみなされるのに対し、女神岩体は少なくとも一部は炭酸塩碎屑物から成るバイオストローム的な生成物と考えられる部分があり、上述の諸事実はこのような環境を反映しているのではないであろうか。

また、女神岩体の酸不溶解残渣中には、plate 9 に示すような両錐が発達し、包有物の極めて多い石英の単体結晶が検出された。これは炭酸塩物質が堆積後、同じに堆積したけい藻・海綿などの生物源けい酸塩物質または陸生源碎屑物中の火山ガラスのようなアルカリ性環境下で溶解しやすい物質が溶解し、堆積物が固化しないうちに、すなわち三次元のフリースペースをもつ環境でゆっくりと溶液から晶出したものと考えられる。従って女神岩体の堆積後の環境は、比較的穏やかなものであったと推察される。

7. ま と め

新第三紀中新世相良地区石灰岩の女神岩体から20点21試料、男神岩体から17点19試料を採取し、X線回折・化学分析・不溶解残渣の粒度分析などを行い、以下に述べる結果を得た。

1) 相良地区石灰岩の構成鉱物は低マグネシウムカルサイトとプロトドロマイトの2種類で、プロトドロマイトは女神岩体では局部的に、男神岩体では普遍的に存在するものと思われる。

2) プロトドロマイトの化学組成は、 $Ca_{0.56}Mg_{0.44}CO_3$ で、その推定平均含有量は女神岩体8.9%、男神岩体13.6%である。

3) 酢酸による不溶解残渣の構成鉱物は、石英・長石類・モンモリロン石およびドロマイトが主で、まれに黄

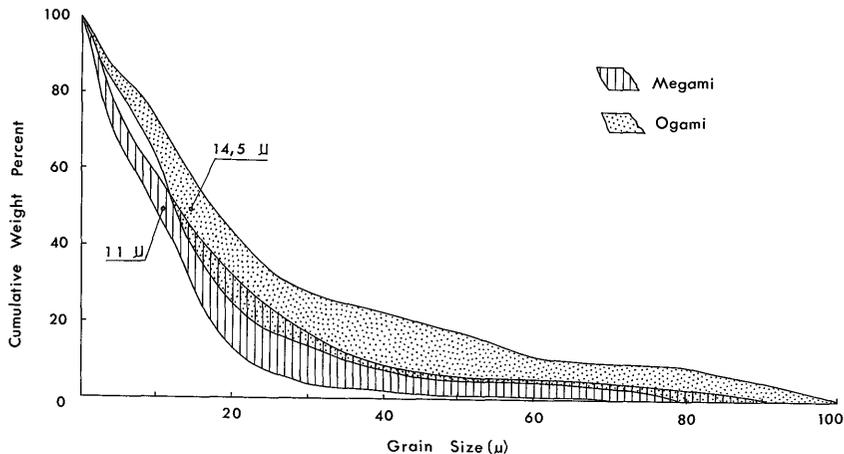


Fig. 5 Size Frequency Curve of Insoluble Residue in the Sagara Limestone.

鉄鉱・りん灰石も存在する。とくにモンモリロン石は、他の地区ではみられない位多く含まれている。

4) 化学分析の結果、酸化カルシウム・ストロンチウムおよびバリウムを除いた他の化学成分は女神岩体よりも男神岩体の方が多く、非炭酸塩フラクションは女神岩体2.0%、男神岩体3.7%である。

5) 微量成分の特徴は、ストロンチウムおよびバリウム含有量が他の地区の石灰岩に比べて著しく多いことである。

6) 各成分間の相関についてみると、不溶解残渣を構成している石英・長石類・粘土鉱物類などの非炭酸塩フラクションに基づく Fe・Al・I.R.・K の4成分は、両岩体において相互に強い正相関をもつ。しかし、Sr・Ba・Zn・Pは女神岩体と男神岩体とでは相関が異なり、存在状態の違いを示唆しているものと思われる。

7) 不溶解残渣の粒度分析を行った結果、シルト以下の平均粒径は女神岩体11 μ 、男神岩体14.5 μ である。

8) 化学分析や粒度分析の結果は、一部炭酸塩碎屑物を含む女神岩体と、礁あるいはパイオハームと考えられる男神岩体の堆積環境の違いを反映しているものと推定される。

(受付: 1975. 3. 19日; 受理: 1975. 4. 11日)

文 献

千谷好之助 (1929) 7万5千分の1地質図幅「相良」および同説明書。24 p., 地質調査所。
 Folk, R. L. (1959) Practical petrographic classification of limestone. *Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists*, vol. 43, p. 1-38.
 ——— (1962) Spectral subdivision of limestone types. *Amer. Assoc. Petroleum Geologists, Memoir 1*, p. 62-84.
 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—。地質調月, vol. 19, p. 603-624.

FUJINUKI, T. (1970) On the minor elements in Ryukyu limestone from Kikai-jima island, Kagoshima Prefecture, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 21, p. 327-340.

藤貫 正・五十嵐俊雄・細越千恵子 (1974) 葛生地区炭酸塩岩石中の微量成分 (演旨)。岩鉱, vol. 69, p. 162.

HOWIE, R. A. and BROADHURST, F. M. (1958) X-ray data for dolomite and ankerite. *Amer. Mineralogist*, vol. 43, p. 1210-1213.

加藤芳朗 (1968) 榛原 (仮称) 県立自然公園候補地学術調査報告書, p. 6-20, 静岡県。

鹿島愛彦 (1964) 四国西部秩父累帯の二, 三の石灰岩中の粘土鉱物。愛媛大紀要, 第II部自然科学Dシリーズ, vol. 5, p. 27-38.

——— (1974) 西南日本における二, 三の石灰岩の不溶解残渣。地質学雑, vol. 80, p. 397-410.

小西健二 (1970) 炭酸塩堆積岩に関する最近の話題。地球化学, vol. 4, p. 24-35.

槇山次郎 (1963) 5万分の1地質図幅「掛川地方」および同説明書。30p., 地質調査所。

MURATA, K., FRIEDMAN, I. and CREMER, M. (1972) Geochemistry of diagenetic dolomites in Miocene marine formations of California and Oregon. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 724-C, 12p.

岡野武雄・藤貫 正 (1971) 相良石灰岩の鉱物組成について。地学関係5学会連合学術大会講演要旨, p. 226.

寺島美南子・大嶋和雄 (1972) 宍道湖・中海の第四紀堆積物中のアミノ酸・アミノ糖について。地質学雑, vol. 78, p. 289-300.

氏家 宏 (1963) 静岡県西部の新第三系に関する最近の研究。化石, no. 5, p. 105-110.



0.3mm



Bipyramidal Quartz (rock crystal) in Insoluble Residues of Sample No. Sagara-1.