

## 鹿兒島県甌島の上部白亜系姫浦層群泥質岩の硫黄・炭素含量

田中啓策\* 寺島 滋\*\* 寺岡易司\*

TANAKA, Keisaku, TERASHIMA, Shigeru and TERAOKA, Yoji (1981) Sulfur and carbon contents of mudrocks from the Upper Cretaceous Himenoura Group, Koshiki-jima, Kyushu. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 32(8), p. 417-431.

**Abstract:** Data on total sulfur and total carbon contents of 66 mudrock samples from the Senonian Himenoura Group of the Koshiki Islands are presented and discussed in terms of depositional environments. The Himenoura Group, over 4,000 m thick, is composed of alternating sandstone- and mudrock-dominated sequences. This group represents neritic shelf to deep basin deposition, but its upper part, about 500 m thick, is for the most part probably of nonmarine origin.

Total sulfur content ranges from 0.10 to 1.90%, averaging 0.64% for 52 marine mudrocks, whereas for 14 probable nonmarine mudrocks this ranges from 0.001 to 0.07% with the average value of 0.03%. Thus, it is clear that total sulfur is more abundant in the marine mudrocks than in the probable nonmarine ones. Therefore, total sulfur content will serve as a good indicator to distinguish nonmarine mudrocks from marine ones in the Himenoura Group.

Total carbon is more concentrated than total sulfur in most of the mudrocks from the Himenoura Group. The total carbon content of the marine mudrocks ranges from 0.72 to 2.18%, averaging 1.35%, whereas that of the probable nonmarine ones ranges from 0.09 to 1.25% with an average of 0.61%. Difference between the marine and the probable nonmarine mudrocks in total carbon content, however, is less significant than that in total sulfur content.

Total sulfur in the marine mudrocks of basin slope and deep basin facies extends broadly to lower content, when compared with those of shelf facies. In the case of total carbon, the concentration range of the basin slope and deep basin facies shifts slightly to higher content from the ranges of the shelf facies.

Both total sulfur and total carbon contents of the marine mudrocks tend to increase with decreasing grain size of the rocks. The marine sequences have a tendency for total sulfur content to increase as they were deposited under reducing conditions. This tendency, however, is not well displayed in the total carbon content. Furthermore, it should be noticed that in the marine columns a positive correlation of total sulfur content with total carbon content, roughly speaking, becomes more significant as mudrocks accumulated under more uniform and stable depositional conditions. Such a correlation is also found in the probable nonmarine sequence.

## 1. ま え が き

地層の堆積環境の推定には、化石が最も有効であり、さらに岩相や堆積様式もよく利用される。一方、堆積岩の化学組成に着目して堆積環境を推定しようとする試みもなされてきた。特に、泥質岩中の硫黄含量は、微量であるにもかかわらず、KEITH and DEGENS (1959)の研究以来、泥質岩の海成・非海成の識別に手掛りを与えるも

のとして注目されてきた。このような観点から、本邦では鮮新-更新統大阪層群(市原・市原, 1971)、新潟油田の中新-更新統(狛, 1974)、北海道北部の第三系(伊藤ほか, 1977)、古第三系石狩層群(狛, 1978)、西南日本の中・古生界(寺島ほか, 1981)などが扱われてきた。これらの研究を通じて、硫黄含量は海成泥質岩よりも非海成泥質岩の方でかなり少ない傾向のあることが指摘されている。

一方、PRESLEY and KAPLAN (1968), BERNER (1970)

\* 地質部 \*\* 技術部

らの研究によると、堆積物中に硫黄が固定される際の化学反応では有機物が重要な役割を果しており、堆積岩の生成過程において炭素と硫黄が密接に関係していることは明らかである。寺島ほか(1981)はこの観点から西南日本の中・古生界の炭素含量と硫黄含量の関係を検討している。このほか、本邦の泥質岩中の炭素含量については、西南日本の“古生界”(原村, 1961 a・b, 1962, 1963; KATADA *et al.*, 1964), 二疊系登米層(KATADA *et al.*, 1964; 藤貫ほか, 1974), 新潟油田の中新-更新統(粕, 1974)などの報告がある。

筆者らのうち、田中と寺岡は1973年に鹿児島県本土西方沖、甌島列島の上部白亜系姫浦層群の層序学的研究を公表した。そのとき、同層群の上部のうち層厚約500mの示相化石を産しない部分について、堆積様式や堆積構造からみて大部分が非海成(おもに河成)と推定した。数年後の同地域再調査の際に、上記の堆積環境推定の正否を知る目的で、硫黄含量の測定にそなえて泥質岩試料を採取した。そして、寺島が試料中の全硫黄・全炭素を定量し、さらに一部の試料について硫酸塩硫黄・炭酸塩炭素・酸化第二鉄・酸化第一鉄も定量した。その結果、姫浦層群の泥質岩中の硫黄含量について、また炭素含量についても、堆積環境による目立った差異を認めることができた。この研究に関しては若干の問題点も残されているが、とりあえずここでは上記分析の結果を報告し、硫黄・炭素両含量と堆積環境や堆積過程との関連について考察を行う。

本研究を行うにあたり、研究当初の段階で一部の試料の硫黄定量に当所物理探査部金谷 弘技官をわずらわした。また、堆積岩中の硫黄に関する情報や問題点については技術部粕 武技官に御教示を賜わった。両技官に深甚の謝意を表す。

## 2. 地 質

甌島列島は、北から上甌島・中甌島及び下甌島の3主島からなり、地質構造上、西南日本中軸部に位置する。この地域のおもな地質系統は上部白亜系姫浦層群・古第三系(特徴的な赤紫色岩層を下部に伴う)及び中新世花崗岩類である。さらに、花崗岩類の貫入に関連して形成された火成岩脈が諸所にみられる。なお、上甌島東方沖の小島には領家花崗岩・領家変成岩それぞれに属するとみなされる岩石が露出している。

ここでとりあげる上部白亜系姫浦層群は、下甌島・中甌島のほかに上甌島の西縁部と南端部に分布する(第1図)。本層群は古第三系に不整合におおわれ、概観すると北東方に沈下する複向斜を形成している。4,000m以

上の厚さを有し、砂岩・泥質岩及び両者の厚互層それぞれを主とする部分が数100mオーダーの厚さをもって交互に累重する。アンモナイト・イノセラムス・三角貝・ウニなどの化石が多く、本層群のかなりの部分がカンパニアン(Campanian)～マストリヒチアン(Maastrichtian)に対比される。第2図のように、下位からA, B, C, D, E, F及びG層に区分される。層序区分は基本的に田中・寺岡(1973)によっているが、G層はF層から分離したF<sub>3</sub>を改称したものである。さらに、D<sub>4</sub>の層序を修正し、E層について新たに最上部層としてE<sub>3</sub>を加えた。A, C, E, G各層はおもに泥質岩からなり、B, D, F各層は砂岩に富む。本層群の大部分は海成層であるが、F<sub>1</sub>の地層は主として非海成と推察される。

## 3. 試 料

本研究に供した泥質岩試料は第1図に示した地点で採取した。試料は総数66個で、層序別にみるとC層23個、D層10個、E層16個、F層14個、G層3個である。岩質は暗灰-黒灰色を呈する細砂質シルト岩・シルト岩・シルト質泥岩及び粘土質泥岩で、分析試料は後2者が大部分である。

泥質岩試料の採取にあたっては、露頭においてなるべく細粒の部分を選び、肉眼でみて砂質層・石灰質化石破片・炭化植物片・炭質物・鉱物脈などが含まれていないことに留意し、また花崗岩類の貫入に伴う熱変質を受けているような場所を避けた。ただし、試料中には海食台上の露頭で採取されたものがあり、この場合はある程度の酸化を受けていると考えられる。

## 4. 分 析 方 法

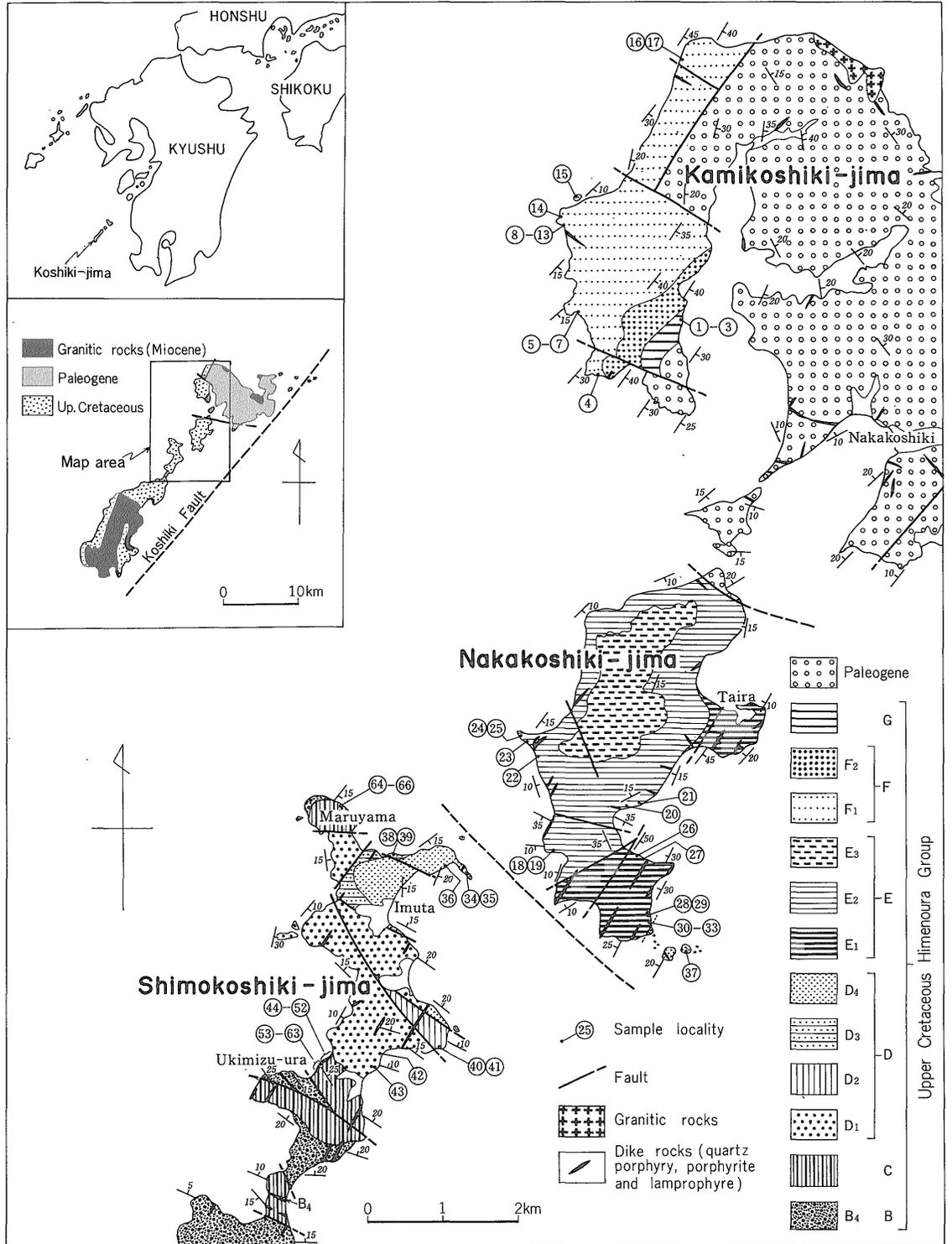
本研究で用いた分析方法の概要は次の通りである。

### 全硫黄及び全炭素

試料0.1gをるつぼ(内容積約5ml)にはかり取り、助燃剤として鉄粉約0.6gとチップ状タングステン約1.3gを加える。高周波燃焼装置を用いて40-50秒間燃焼させ、生成する二氧化硫・二酸化炭素を赤外線ガス分析計に導入してガス分析する。用いた装置は国際電気(株)製のアイアールマチック“C-S”VK-111AS型である。この分析方法は寺島(1979)によって詳述されている。

### 硫酸塩硫黄

試料1gをビーカー(300ml)に取り、塩酸(1+2)30mlを加える。約30分間静かに煮沸した後、濾過し、濾液中の硫酸イオンを通常の塩化バリウム重量法で定量した。



第1図 甑島の地質図及び試料採取位置  
Geological map of Koshiki-jima showing sampling location.

Stratigraphic division	Columnar section	Diagnostic sedimentary features * : not common	Fossils	Correlation		
Himenoura Group	G 120		Slump structures Cross-bedding	Echinoids Pelecypods	Maastrichtian	
	F	F <sub>2</sub> 160		Cross-bedding		
		F <sub>1</sub> 500+		Cross-bedding		
		E <sub>3</sub> 150+				
	E	E <sub>2</sub> 350		Graded bedding Directional sole markings Slump structures Submarine channels		Nuculanids <i>Inoceramus</i> Echinoids
		E <sub>1</sub> 500+		Graded bedding Directional sole markings Slump structures Submarine channels	<i>Inoceramus (Endocostea) cf. balticus balticus</i> <i>Gaudryceras</i> Echinoids	
	D	D <sub>4</sub> 430+		Cross-bedding Slump structures*	<i>Inoceramus cf. schmidti</i> Echinoids	Campanian
		D <sub>3</sub> 70+		Cross-bedding Slump structures*	Oyster beds Trigonians <i>Thalassinoides</i>	
		D <sub>2</sub> 90+		Cross-bedding Slump structures*	Shell beds <i>Thalassinoides</i>	
		D <sub>1</sub> 230+		Cross-bedding Ripple marks Slump structures	Oyster beds Trigonians <i>I. (E.) balticus toyajoanus</i>	
		C 150-200			<i>Inoceramus cf. schmidti I. orientalis orientalis</i> <i>I. (E.) balticus toyajoanus</i> <i>Texanites (Pleisotexanites) cf. shiloensis</i> <i>Glyptoxoceras indicum</i> Echinoids	
	B	B <sub>4</sub> 200+		Cross-bedding	Trigonians <i>Inoceramus</i>	Santonian
		B <sub>3</sub> 300+		Cross-bedding Flaser bedding	Oyster beds Shell beds	
		B <sub>2</sub> 200+		Cross-bedding		
		B <sub>1</sub> 500		Cross-bedding		
A 50+		Slump structures*	Echinoids			

- |  |  |  |                         |
|--|--|--|-------------------------|
|  | Mudstone or siltstone  |  | Flat-bedded sandstone   |
|  | Mudstone interlaminated with sandstone   |  | Massive sandstone       |
|  | Sandstone and mudstone in thin-bedded alternation                                |  | Conglomerate            |
|  | Sandstone and mudstone in thick-bedded alternation (mudstone being predominant)  |  | Pebbly mudstone         |
|  | Sandstone and mudstone in thick-bedded alternation (sandstone being predominant) |  | Coaly shale             |
|  | Cross-bedded sandstone   |  | Tuff or tuffaceous rock |
|  |  |  | Fault relation          |

第2図 甌島の上白亜系姫浦層群の層序総括図

Stratigraphic summary of the Upper Cretaceous Himenoura Group, Koshiki-jima, Kyushu. Arabic figures indicate the approximate thickness in meters.

鹿児島県甑島の上部白亜系姫浦層群泥質岩の硫黄・炭素含量 (田中・寺島・寺岡)

第1表 甑島の上部白亜系姫浦層群泥質岩の全硫黄・全炭素含量  
Total sulfur and total carbon contents of mudrocks from the Upper Cretaceous Himenoura Group, Koshiki-jima

Sample No.	Formation	Grain size	Total sulfur (%)	Total carbon (%)	Sample No.	Formation	Grain size	Total sulfur (%)	Total carbon (%)
1	G	Clay-silt	0.10	0.97	35	D <sub>4</sub>	Fine-sandy silt	0.38	0.76
2	G	Clay	0.15	1.28	36	D <sub>4</sub>	Clay-silt	1.54	1.16
3	G	Clay-silt	0.11	1.02	37	D <sub>4</sub>	Clay-silt	0.71	1.46
4	F <sub>1</sub>	Clay-silt	0.01	0.24	38	D <sub>3</sub>	Silt	0.29	1.16
5	F <sub>1</sub>	Clay	0.07	1.25	39	D <sub>3</sub>	Clay	0.68	1.70
6	F <sub>1</sub>	Clay	0.05	1.22	40	D <sub>2</sub>	Clay	1.90	1.45
7	F <sub>1</sub>	Clay	0.02	0.85	41	D <sub>2</sub>	Clay-silt	0.80	1.78
8	F <sub>1</sub>	Clay-silt	0.003	0.09	42	D <sub>1</sub>	Clay-silt	1.01	0.84
9	F <sub>1</sub>	Clay-silt	0.03	0.66	43	D <sub>1</sub>	Clay	1.25	1.59
10	F <sub>1</sub>	Clay-silt	0.01	0.34	44	C	Clay-silt	0.56	1.47
11	F <sub>1</sub>	Clay-silt	0.07	1.10	45	C	Clay	0.96	1.42
12	F <sub>1</sub>	Clay	0.03	0.59	46	C	Clay-silt	0.50	1.51
13	F <sub>1</sub>	Clay-silt	0.01	0.60	47	C	Clay-silt	0.56	0.89
14	F <sub>1</sub>	Silt	0.07	0.60	48	C	Clay	0.85	1.20
15	F <sub>1</sub>	Clay	0.03	0.68	49	C	Fine-sandy silt	0.27	0.79
16	F <sub>1</sub>	Clay-silt	0.001	0.19	50	C	Clay-silt	1.07	1.63
17	F <sub>1</sub>	Clay	0.001	0.17	51	C	Clay-silt	0.51	1.02
18	E <sub>2</sub>	Clay-silt	0.49	1.42	52	C	Clay-silt	1.03	1.40
19	E <sub>2</sub>	Clay-silt	1.03	1.46	53	C	Clay	1.00	1.40
20	E <sub>2</sub>	Clay-silt	0.50	2.05	54	C	Clay-silt	0.98	1.33
21	E <sub>2</sub>	Clay-silt	0.26	1.80	55	C	Clay	0.78	1.47
22	E <sub>2</sub>	Clay-silt	0.10	2.18	56	C	Clay-silt	0.76	1.19
23	E <sub>2</sub>	Clay-silt	0.18	1.62	57	C	Clay	1.01	1.03
24	E <sub>2</sub>	Clay-silt	0.65	1.71	58	C	Clay-silt	0.46	1.50
25	E <sub>2</sub>	Clay-silt	0.65	1.49	59	C	Clay	0.55	1.08
26	E <sub>1</sub>	Clay-silt	0.36	1.66	60	C	Clay	0.55	1.37
27	E <sub>1</sub>	Clay	0.28	1.42	61	C	Silt	0.76	1.15
28	E <sub>1</sub>	Clay	0.42	1.60	62	C	Fine-sandy silt	0.29	0.82
29	E <sub>1</sub>	Clay-silt	0.56	1.50	63	C	Fine-sandy silt	0.30	0.72
30	E <sub>1</sub>	Clay-silt	0.37	2.01	64	C	Silt	0.68	0.91
31	E <sub>1</sub>	Clay	0.49	1.88	65	C	Silt	0.64	1.05
32	E <sub>1</sub>	Clay-silt	0.34	1.59	66	C	Silt	0.79	1.03
33	E <sub>1</sub>	Clay-silt	0.47	1.28					
34	D <sub>4</sub>	Clay	1.08	1.20					
Average								0.51	1.20

Sample horizons are from the top downward.  
"Clay-silt" includes silty clay and clayey silt.

炭酸塩炭素

試料0.1gをるつぼにはかり取り、濃塩酸約2mlを加える。約130℃の熱板上で加熱して蒸発乾固した後、約150℃の乾燥器中で20-30分間加熱して塩酸をできるだけ除去する。以下、全炭素の場合と同様な操作によって非炭酸塩炭素を定量し、全炭素の含量からこれを差し引いて炭酸塩炭素の量を求めた。

酸化第二鉄

試料0.1gを過塩素酸・硝酸・ふっ化水素酸で分解し、蒸発乾固した後、希塩酸に溶解し、原子吸光法により全鉄を定量した。全鉄の含量から酸化第一鉄の含量を差し引き、酸化第二鉄とした。

酸化第一鉄

試料0.5gを硫酸とふっ化水素酸で分解後、過マンガン酸カリウムで滴定して定量した。

5. 分析結果

各試料の全硫黄・全炭素の含量を第1表<sup>1)</sup>に、硫酸塩硫黄・炭酸塩炭素・酸化第二鉄・酸化第一鉄の含量を第2表にそれぞれ示した。さらに、全硫黄含量と全炭素含量の関係を第3図に、層序別にみた全硫黄・全炭素含量の範囲と平均値を第4図に示す。

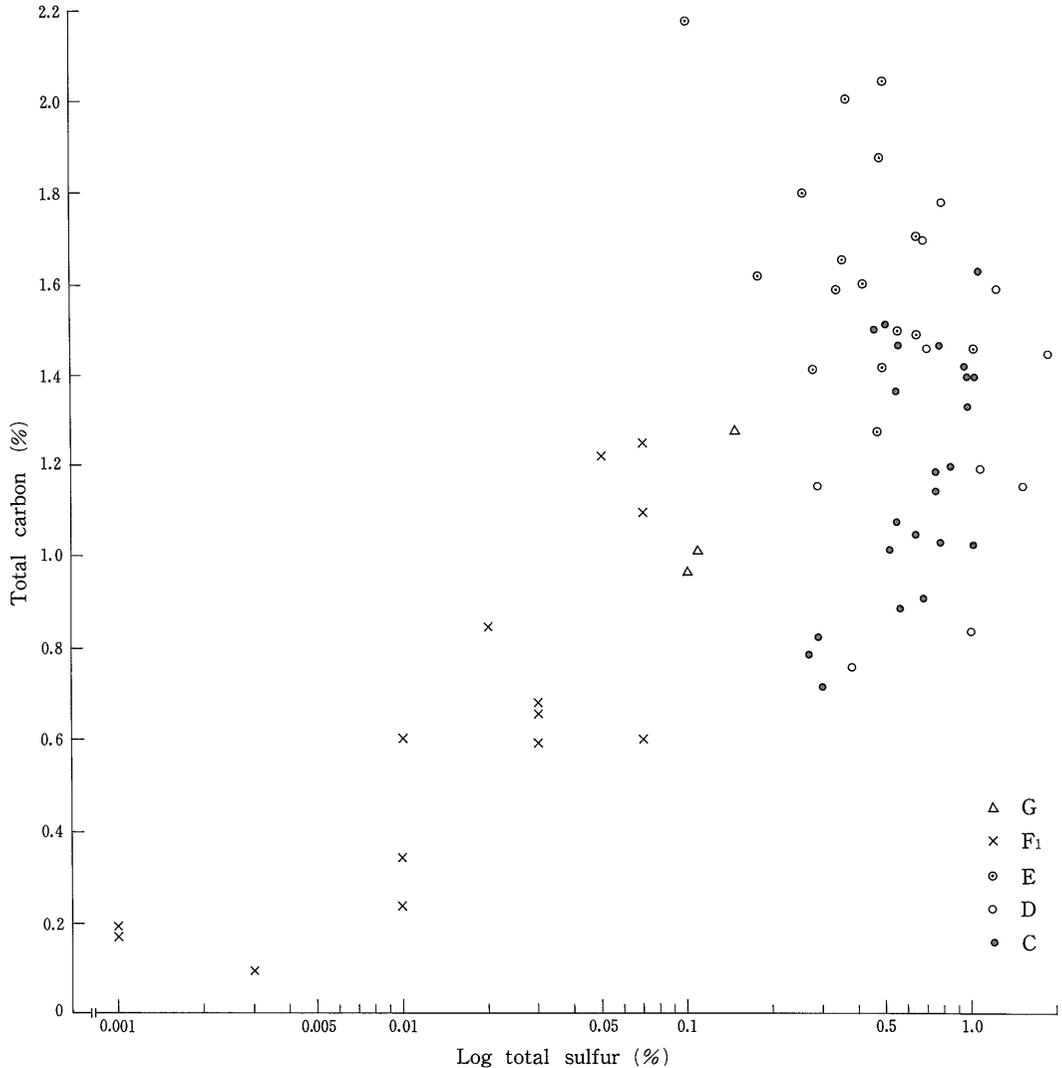
全硫黄及び全炭素

全硫黄含量は0.001-1.90%である。この値は、先にあげた本邦の他研究者によって報告された値0.002%(寺島ほか, 1981)-3.00%(狛, 1978)と同程度である。C, D, E, G各層の試料の全硫黄含量は0.1%以上で、F<sub>1</sub>層試料のそれは前記よりもかなり低く、0.1%をこえない。

1) B層最上部の海成細粒砂岩の1試料について、全硫黄は0.36%、全炭素は1.42%と定量された。

第2表 姫浦層群泥質岩の硫酸塩硫黄・炭酸塩炭素・酸化第二鉄・酸化第一鉄の定量結果  
Analytical results of sulfate-S, carbonate-C, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and FeO in mudrocks from the Himenoura Group

Sample No.	Formation	Sulfate-S (%)	Carbonate-C (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeO (%)
1	G	0.00	0.22	0.83	2.72
2	G	0.00	0.35	1.11	2.43
3	G	0.00	0.30	0.89	2.98
5	F <sub>1</sub>	0.00	0.27	1.21	4.20
6	F <sub>1</sub>	0.00	0.09	1.29	3.37
9	F <sub>1</sub>	0.00	0.16	1.21	3.91
11	F <sub>1</sub>	0.00	0.08	0.93	3.84
13	F <sub>1</sub>	0.00	0.01	0.99	4.48
16	F <sub>1</sub>	0.00	0.00	1.33	3.62
19	E <sub>2</sub>	0.00	0.38	2.13	3.51
20	E <sub>2</sub>	0.00	0.65	1.45	3.48
22	E <sub>2</sub>	0.00	0.52	1.02	3.51
30	E <sub>1</sub>	0.00	0.45	1.96	3.44
33	E <sub>1</sub>	0.00	0.39	1.70	2.83
36	D <sub>4</sub>	0.00	0.22	3.14	3.08
40	D <sub>2</sub>	0.00	0.04	3.21	2.69
45	C	0.00	0.22	2.17	1.83
47	C	0.00	0.36	1.48	1.61
50	C	0.00	0.63	2.42	1.94
53	C	0.00	0.32	2.29	2.58
56	C	0.00	0.36	2.13	2.44
58	C	0.00	0.99	1.51	2.80
60	C	0.00	0.55	1.88	3.09
Average		0.00	0.33	1.66	3.06



第3図 姫浦層群泥質岩の全硫黄含量と全炭素含量の関係

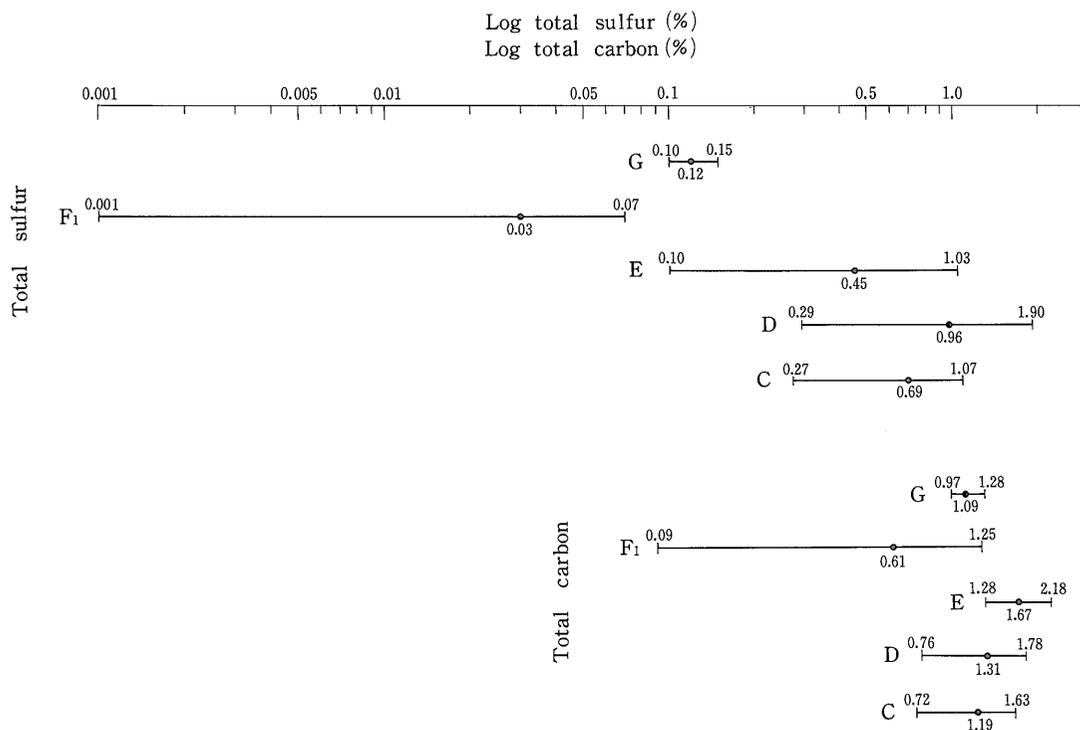
Total sulfur versus total carbon content of mudrocks from the Himenoura Group. C, D, E, F<sub>1</sub>, and G: stratigraphic unit.

このように、全硫黄含量の値は F<sub>1</sub> 層とそれ以外とで画然と2群に分たれている (第3, 4図)。ただし、C, D, E, G 各層の試料のうちでは、G 層試料の全硫黄含量は相当低い。

全炭素含量は0.09-2.18%の範囲を示す。この値は、先に記した本邦での他研究例 (炭質頁岩を除く) による0.03% (寺島ほか, 1981)-3.45% (原村, 1961b) の値と似ている。全炭素含量も、全硫黄含量と同様に C, D, E, G 各層の試料に比べて F<sub>1</sub> 層試料でかなり低い。全炭素は全硫黄よりも総体的に多いが、全硫黄のように含量の値にはっきりした不連続を示さない (第3, 4

図)。

第3図からわかるように、全硫黄含量・全炭素含量両方のプロットは大きくばらつくにもかかわらず、概観すると全炭素含量が高くなると全硫黄含量も高くなるという傾向がある。これは、堆積物中に硫黄が蓄積される過程において有機物が重要な役割を果していることを意味する。上記のような傾向は、すでに北米の現世堆積物 (BERNER, 1970) や新潟油田の第三系 (狛, 1974) にも認められている。なお、第3図のプロットを層序別にみると、上述の傾向がみられなかったり、あまり明瞭でない場合がある。これらの点は、後でふれるようにある特



第4図 姫浦層群泥質岩の層序別にみた全硫黄・全炭素含量の範囲と平均

Range and average in total sulfur and total carbon contents of mudrocks in individual stratigraphic units of the Himenoura Group. C, D, E, F<sub>1</sub>, and G: stratigraphic unit.

第3表 姫浦層群の海成泥質岩の粒度別にみた全硫黄・全炭素含量

Total sulfur and total carbon contents with respect to grain sizes of marine mudrocks from the Himenoura Group

Grain size	Number of samples	Total sulfur (%)		Total carbon (%)	
		Average	Range	Average	Range
Clay	14	0.89	0.28-1.90	1.42	1.03-1.88
Clay-silt*	26	0.63	0.10-1.54	1.50	0.84-2.15
Silt	5	0.63	0.29-0.79	1.06	0.91-1.16
Fine-sandy silt	4	0.31	0.27-0.38	0.77	0.72-0.82

\* Refer to explanation in Table 1.

定の堆積環境や堆積過程にもとづくものであろう。

次に、海成泥質岩試料について全硫黄・全炭素含量と粒度の関係を第3表に示す。この場合、両含量が後で述べることからわかるように堆積環境・堆積過程の差異に応じて大きく相違してくるので、試料数の多い海成泥質岩層を扱った。ただし、試料数が少なく硫黄含量もごく低いG層の場合(第3, 4図参照)は除外した。第3表において、全硫黄含量は巨視的にみて泥質岩が細粒にな

るにつれて増加する傾向のあることがわかる。ただし、ここでは堆積環境や堆積過程が大なり小なり異なる地層群の試料を一括して扱っている。そこで、試料数の最も多いC層(扱った全試料の約半数)について吟味してみたが、この場合でも同じことがいえる。上記の傾向は九州有明海の現世堆積物に関する粕ほか(1980)の研究結果と一致している。一方、海成泥質岩中の全炭素含量についても、粒度との関係は大局的にみて全硫黄の場合と

同じである (第3表). KATADA *et al.* (1964) や寺島ほか (1981) も、炭素は泥質岩が細粒になるほどより多く含まれると報告している。

#### 硫酸塩硫黄

硫酸塩硫黄が全硫黄含量の多い試料により多く含まれる傾向のあることは、寺島ほか (1981) によって指摘されている。姫浦層群の泥質岩中の硫酸塩硫黄を定量するにあたって、層序別に全硫黄含量のより多い試料をなるべく多く含むように、23試料を選んだ。この場合、硫酸塩炭素の定量にそなえて、全炭素含量もより高いことに留意した。定量の結果、いずれの試料からも硫酸塩硫黄が検出されなかった (第2表)。したがって、本地域の試料中の硫黄はほとんど硫化物として含有されていると考えられる。ちなみに、寺島ほか (1981) によると、中国・四国地方の中・古生界泥質岩中の硫酸塩硫黄含量は平均0.04%である。

#### 炭酸塩炭素

炭酸塩炭素の含量範囲は0.00-0.99%で、平均値は0.33% (分析数23) である (第2表)。この値は、寺島ほか (1981) による中国・四国地方の中・古生界泥質岩中の炭酸塩炭素含量の平均値0.16% ( $\text{CO}_2$  値0.59%より換算) より明らかに高い。層序別の平均値は非海成と推定される  $F_1$  層 (0.10%) で低く、海成の G 層 (0.29%)、E 層 (0.48%)、C 層 (0.49%) で高い。

炭酸塩炭素のほとんどは炭酸カルシウムとして存在する (KATADA *et al.*, 1964; 寺島ほか, 1981) が、この起源としては生物 (主として海生) に基づく場合や海水から供給される硫酸イオンが有機物と反応して生じた炭酸イオンに基づく場合などが考えられる。 $F_1$  層において炭酸塩炭素が少ないことは、この地層が非海成であるという推定とよく対応している。

#### 酸化第二鉄

酸化第二鉄の含量は0.83-3.21%の範囲にあり、平均値は1.66% (分析数23) である (第2表)。この値は原村による“古生層”粘板岩についての平均値1.38% (1961a), 1.39% (1961b), 1.99% (1962) に似ている。層序別の平均値は G 層 (0.94%)、 $F_1$  層 (1.16%) で低く、E 層 (1.65%)、C 層 (1.98%)、D 層 (3.18%) で高い。

#### 酸化第一鉄

酸化第一鉄の含量は1.61-4.48%の範囲を示し、平均値は3.06% (分析数23) である (第2表)。この平均値は原村の平均値2.78% (1961a), 3.10% (1961b), 3.22% (1962) と同程度である。層序別の平均値は C 層 (2.33%)、D 層 (2.89%)、E 層 (3.35%)、 $F_1$  層 (3.90%) の順

に増加し、G 層 (2.71%) で減少している。

## 6. 考 察

甌島の姫浦層群の堆積環境には、陸上 (河川) から陸棚をへて堆積盆側斜面 (basin slope)-中軸部 (deep basin, basin floor) にいたる諸環境が識別される。概括的には、A, C, E, G 各層で示される“海進”相と B, D, F 各層で示される“海退”相とが認められ、前者のうち E 層が“最大海進”相を代表している。このような堆積環境の差異や変遷に関連させながら全硫黄含量の層序的变化を考察し、あわせて堆積岩の生成過程において硫黄と密接な関係をもちながら挙動することが予想される炭素の含量についても言及する。なお、堆積環境や堆積過程に関する記述は基本的に田中・寺岡 (1973) によっている。

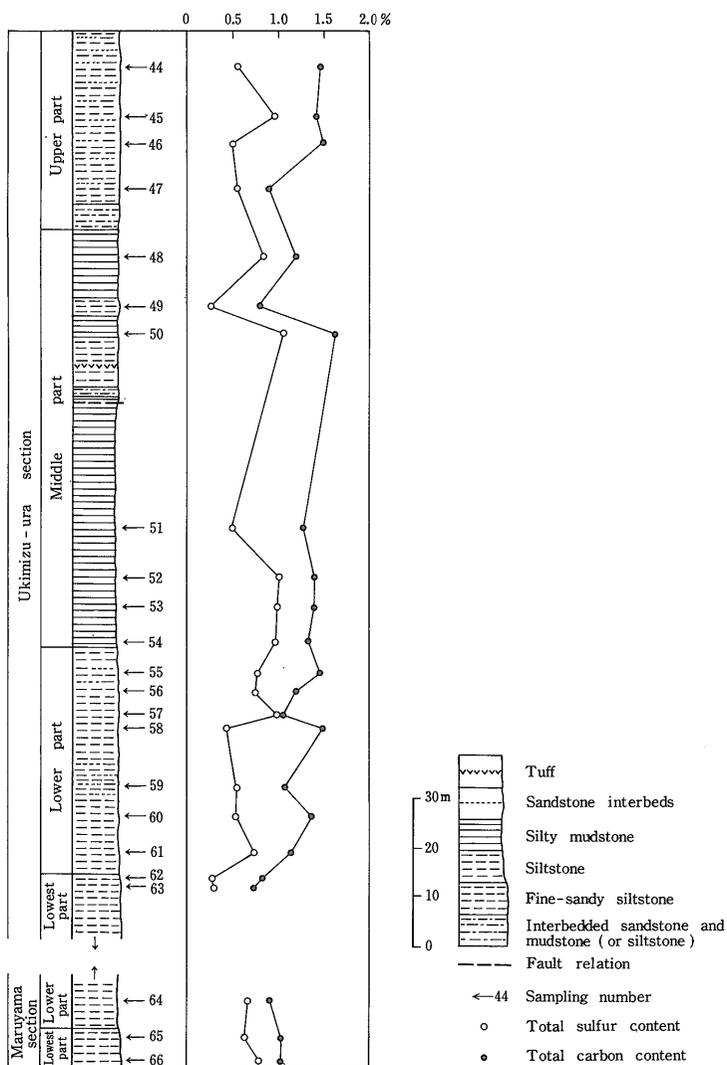
#### C 層

本層は主として遠海陸棚 (offshore shelf) に堆積したシルト岩-シルト質泥岩で代表される比較的均一な細粒の岩相からなる (第2図)。岩相の垂直変化によって、本層は最下部・下部・中部・上部に細分することができる (第5図)。

C 層の全硫黄含量は後述の D 層の場合よりも変化幅が小さい (第4図)。この事実、C 層が D 層に比べてより均一で安定した環境条件のもとで堆積したことを意味するであろう。全硫黄含量は C 層の最下部・下部・中部・上部それぞれについて0.54%, 0.70%, 0.82%, 0.65%の平均値を示す。C 層のうち泥質岩が最も細粒・均質となり、それゆえに堆積場所での環境条件が最も還元的となっている中部において、平均値が最も高く、1%ないしそれを上回る高い全硫黄含量の試料が他の部分に比較してより多く認められる (第5図)。一方、0.3%内外の低い含量が C 層中部の1試料に、さらに同層最下部の2試料について定量されている (第5図)。これらの試料を採取した層準はそれぞれ隣接した上下の部分よりも泥質岩の粒度が粗い。

全炭素含量の C 層の最下部・下部・中部・上部に関する平均値はそれぞれ0.91%, 1.26%, 1.25%, 1.32% である。その層序的变化は全硫黄の場合ほどに明瞭でなく、全炭素が C 層の中部において他の部分よりも多くなる傾向も認められない。

先に全炭素含量が高くなると全硫黄含量も高くなるという傾向のあることを述べた。この傾向は、同じ海成層でも他層に比べて総合的に静穏な環境に堆積した C 層においても同様であるが、第3図を詳しく吟味すると、この傾向からそれる試料が若干みられる。このような異常の原因を明らかにするために、C 層の層序別に全硫黄・



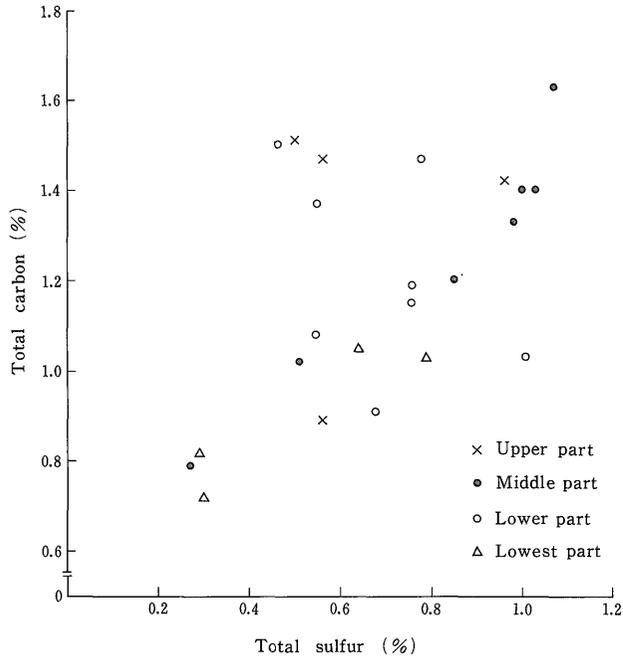
第5図 姫浦層群C層における全硫黄・全炭素含量の垂直変化  
Variation in total sulfur and total carbon contents in division C,  
Himenoura Group.

全炭素両含量の関係を第6図に示してみた。この図からわかるように、C層中最も静穏な環境に堆積した中部において全硫黄・全炭素含量の正の相関度が高い。構成堆積物がより粗粒であるが塊状を呈する本層の最下部についても、中部の場合よりも低い両含量は相関を示している。他方、C層の下部・上部はC層中部に比べてより粗粒の泥質岩からなり、ところどころに砂岩薄層をはさむことから総体的により不安定な環境に堆積したと推察され、全硫黄・全炭素含量に相関性を認めることができない。要するに、より均一で安定した環境条件のもとで

堆積した地層群または層序範囲ほど全硫黄・全炭素含量の相関度が高くなっている。

#### D層

本層は砂岩厚層・砂岩泥質岩厚互層及び泥質岩厚層の複交互層からなり、砂岩には斜交層理がよく発達している(第2図)。堆積環境はおもに近海陸棚(nearshore shelf)、一部遠海陸棚で、特に本層上部のD<sub>4</sub>では部分的に沿岸潟湖(coastal lagoon)から干潟(tidal flat)や塩性沼沢(salt marsh)に及ぶ。D層の堆積相の層序的变化はC層のそれよりも大きく、それゆえに環境条件も変



第6図 姫浦層群C層における全硫黄含量と全炭素含量の関係  
Total sulfur versus total carbon content in division C, Himenoura Group.

第4表 姫浦層群泥質岩試料の粒度  
Grain size of mudrock samples from the  
Himenoura Group

Formation	Number of samples	Clay	Clay-silt*	Silt	Fine-sandy silt	Total
G	3	33.3	66.7			100.0
F <sub>1</sub>	14	35.7	50.0	7.1	7.1	99.9
E	16	18.8	81.3			100.1
D	10	40.0	40.0	10.0	10.0	100.0
C	23	30.4	39.1	17.3	13.0	99.8

Values are in percentages.

\* Refer to explanation in Table 1.

化に富んでいる。

D層の全硫黄含量はC層の場合に比べて変化幅が大きい(第4図)。この点は、D層試料が粒度の上で総体的にC層試料と異なるので(第4表)、上記のようなD層の環境条件の多様性に関連していると考えられる。また、D層において全硫黄・全炭素両含量の相関性がはっきりしない(第3図)のも、同じ理由で説明されるであろう。D層試料の全硫黄含量はC層試料のそれよりも全体として高く、平均値もかなり高い(第4図)。

試料34と試料35はごく近接した地点で採取したが、硫黄含量は後者の方が相当少ない。試料34は新鮮で均一な

粘土岩である。これに対して、試料35は細砂質シルト岩で、一部に厚さ1mm前後の砂質葉層を含み、部分的に淡赤褐色に汚染されている(分析試料はこれらの含砂質葉層部や汚染部を避けて調整した)。試料35は、試料34と違って、海水の動きがより活発な酸化状態の環境に堆積し、あるいは地表水による酸化をうけたと考えられる。このような点が試料35の低含量をもたらした1つの原因であろう。

D層の全炭素含量は範囲・平均値のいずれについてもC層の場合とよく似ている(第4図)。

#### E層

本層は下位よりE<sub>1</sub>、E<sub>2</sub>、E<sub>3</sub>に3分される。本層の主体をなすE<sub>1</sub>-E<sub>2</sub>はおもに泥質岩からなり、タービダイト砂岩層がよく発達し、またしばしばスランプ層や海底谷埋積層を伴うことが特徴的である(第2図)。本層下部のE<sub>1</sub>は主としてシルト質泥岩からなり、堆積環境はその最下部で海進性遠海陸棚、主部で堆積盆側斜面-同中軸部である。本層上部のE<sub>2</sub>はおもに泥質岩勝ち砂岩泥質岩薄互層からなり、堆積環境はその下部で堆積盆中軸部(E<sub>1</sub>の場合よりも全体として深くなった)である。E<sub>2</sub>の中部-上部になると、砂岩厚層や海底土石流起源の含礫泥岩、スランプ褶曲層がよりひんばんに発達してくるので、堆積環境は下部に比べて浅化したであろう。要する

に、大観すると  $E_1$  は  $E_2$  に比較して静穏な環境のもとで堆積したといえる。さらに、最上部の  $E_3$  になると、砂岩の卓越することからして堆積環境は一層浅化したと推察される。分析に供した試料は  $E_1$ ,  $E_2$  から採取した。

$E$  層の全硫黄含量は  $C$ ,  $D$  両層のそれよりもかなり低い(第4図)。先に海成泥質岩では細粒のものほど全硫黄含量が多くなる傾向のあることを述べたが、 $E$  層試料は  $C$ ,  $D$  両層の試料よりも粒度が全体として粗いということもない(第4表)。そこで、硫黄が  $E$  層において少ない点は、粒度と無関係であり、堆積相から推定されるように本層の堆積場所での海水の動きが総体的に活発なために環境が  $C$ ,  $D$  両層の場合ほどに還元的でなかったことにともづくと推察される。これに関連して、堆積時の酸化・還元状態の指標として注目されている  $Fe_2O_3/FeO$  比(狛, 1974; 狛ほか, 1974; 伊藤ほか, 1977)を算出してみた。この比の層序別の平均値は  $C$  層0.90,  $D$  層1.11(試料数は  $C$ ,  $E$  両層より少ない),  $E$  層0.50で、 $E$  層でかなり低くなる。この点は上記の推論を支持しない。そこで、 $E$  層では、後で述べるように  $C$ ,  $D$  両層に比較して炭素の多いことが1つの原因となって、堆積後  $Fe_2O_3$  が  $FeO$  に還元された可能性が考えられる。

$E_1$  の全硫黄含量は0.28-0.56% (平均0.41%),  $E_2$  のそれは0.10-1.03% (平均0.48%)で、平均値は似ているが、変化幅は前者の方でかなり狭い。ただし、 $E_1$  試料と  $E_2$  試料とでは粒度に本質的な差異がない。 $E_1$  の全硫黄含量の狭い変化幅は、先に記したように  $E_1$  が  $E_2$  よりも静穏な環境のもとで堆積したという推察と符合する。

$E$  層の全炭素含量は  $C$ ,  $D$  両層の場合よりも総じて高く、平均値も相当高い(第4図)。この事実は、 $C$ ,  $D$  両層の試料と異なって  $E$  層試料にはシルト岩や細砂質シルト岩のような粗粒の泥質岩がない(第4表)ということに関連するかも知れない。全炭素含量は  $E_1$  の場合1.28-2.01% (平均1.62%),  $E_2$  の場合1.42-2.18% (平均1.72%)で、範囲・平均値とも両層ではほぼ同じである。

全炭素含量が増大するにしたがって全硫黄含量も高くなるという傾向は、 $C$  層(特にその中部)の場合と違って  $E$  層では認められず(第3図)、堆積環境や堆積過程がある程度異にした  $E_1$  と  $E_2$  とに分けてみた場合でも同様である。このような  $C$ ,  $E$  両層での相違は両層の堆積環境や堆積過程の差異に帰せられるであろう。

タービダイト相の発達する堆積盆側斜面-中軸部に堆積した  $E$  層は、陸棚に堆積した  $C$ ,  $D$  両層に比べて硫黄が総じて少なく、炭素が逆に多くなっている点が注目される(第3, 4図)。つまり、全硫黄・全炭素両方の含量は同じ海成層でも堆積環境・堆積過程のちがいに依り

て明瞭に異なっている。ところで、全炭素含量についてであるが、化石の産状や岩相・堆積環境からみて海生動物化石が  $C$  層よりも  $E$  層の方に多いとは考えられず、また前述のように  $C$ ,  $E$  両層の炭酸塩炭素含量の平均値はほとんど同じである。したがって、上記のような全炭素含量の目立った差異をもたらした原因の1つとして、含有される陸上植物由来の炭質物微片(顕微鏡下で観察される)の運搬・堆積を規制した水力学的営力の差異も考慮すべきである。

#### F 層

本層は下位より  $F_1$ ,  $F_2$  に2分される。 $F_1$  は砂岩泥質岩厚互層からなる(第2図)。 $F_1$  は堆積環境の推定に有効な化石を産出しませんが、その岩相・堆積構造・堆積様式、さらに陸上植物片を少なからず含む泥質岩層が数層準に挟在していることなどからして、 $F_1$  の最下部は河川環境に、下部は河川を主とし一部海浜や潟湖にわたるような環境に堆積したと推察される。 $F_1$  上部の堆積環境も、岩相や泥質岩層中における陸上植物片の目立った含有などから判断すると、前記と似ていたであろう。結局、 $F_1$  では非海成層が主体をなしていると思なされる。 $F_2$  は岩相や堆積構造からみて、少なくとも一部は沿岸-浅海成のようである。分析に供した試料は  $F_1$  のみから採取した。これらの泥質岩試料は河川(特に蛇行河川)堆積の氾濫堆積層(overbank flood deposit)のものである。

全硫黄含量は  $F_1$  の下部(試料番号8-17)・上部(試料番号4-7)ともにきわめて低く、0.07%をこえない。 $F_1$  試料はこれまでに述べてきた  $C$ ;  $D$ ,  $E$  各層の試料に比較して粒度が特に粗いということもないので(第4表)、上記のような低含量は  $C$ ,  $D$ ,  $E$  各層(いずれも海成)の場合と画然と異なることになる。

$F_1$  試料の全炭素含量は  $C$ ,  $D$ ,  $E$  各層のそれよりも全体としてかなり少ない(第3, 4図)。 $F_1$  試料のうち、全炭素含量の高い値(1.10-1.25%)を示す3試料は陸上植物片を少なからず含む泥質岩から採取したものである。なお、 $F_1$  試料について大局的には全炭素含量が高くなるにつれて全硫黄含量も高くなるという傾向が認められる(第3図)。

要するに、 $F_1$  の全硫黄含量はきわめて低い値(0.07%をこえない)を示している。ところで、海成泥質堆積物の全硫黄含量が非海成泥質堆積物のそれよりも格段に大きいという傾向については、KEITH and DEGENS (1959)をはじめ多くの研究例がある(第5表)。このような傾向から判断すると、 $F_1$  の堆積環境を堆積相から主として非海成とみなした推定は妥当であったといえる。

第5表 海成・非海成泥質岩の硫黄含量  
Sulfur content of marine and nonmarine mudrocks

Reference	Marine	Nonmarine
Pennsylvanian, Appalachian (KEITH and DEGENS, 1959)	<i>0.92</i>	<i>0.15</i>
Recent, Hawaii (KEITH and DEGENS, 1959)	ca. 1.2-ca. 3.3	ca. 0.1-ca. 0.4
Pliocene-Pleistocene, Osaka (IITHARA and IITHARA, 1971)	0.25-2.58	≤ 0.02
Miocene-Pleistocene, Niigata (KOMA, 1974)	0.13-1.61	0.03-0.06, 1.39*
Neogene, Hokkaido (KOMA <i>et al.</i> , 1974)	0.266-1.230	0.055-0.067
Tertiary, Hokkaido (ITO <i>et al.</i> , 1977)	0.031, 0.361-1.363	0.031
Paleogene, Hokkaido (KOMA, 1978)	<i>0.33-0.52</i>	<i>0.06-0.14</i>
Paleozoic-Mesozoic, Southwest Japan (TERASHIMA <i>et al.</i> , 1980)	> <i>0.105</i>	<i>0.015-0.029</i>
Cretaceous, Koshiki-jima (This paper)	0.10-1.90 <i>0.45**-0.96**</i>	0.001-0.07

Values are in percentages.

Italic numerals indicate average values.

\* Sample obtained from 1.5 m below a lignite seam.

\*\* Excluding division G.

### G層

本層は泥質岩や泥勝ち砂岩泥質岩薄互層に富み、斜交成層砂岩層を伴い、ときどきスランプ層を挟有する(第2図)。本層は海成層であり、堆積環境の点ではC, E両層と異なり、D層にむしろ近い。

G層の全硫黄含量は総体的にきわめて乏しい(第4図)。海成泥質岩では細粒になるにつれて全硫黄含量が多くなるという傾向(第3表)があるので、上記の低含量はG層試料が同じく海成のC, D, E各層の試料に比べて泥質岩の粒度が粗くない(第4表)ことと矛盾する。ところで、C, D, E各層の試料は高い海崖をなす大きい露頭から採取され、新鮮である。一方、G層試料は肉眼的にはかなり新鮮のように見えるが、海食台表面の露頭から採取したものである。G層での全硫黄含量の異常低値は試料のある程度の風化にもとづくものか、あるいは本層の堆積環境が硫黄を濃集させるほどに十分に還元状態でなかったことにもとづくものかも知れない。

実際に、岩相から判断されるように、G層の堆積時にはC, E両層の場合に比べて堆積盆地が狭くなった(姫浦層群堆積の最終段階を示すであろう)と同時に、浅化し、海水の動きがより活発で酸素の供給が多く、そのた

めに堆積環境はC, E両層の堆積時ほどに還元状態にならなかったと考えられる。このような推論の正否を $Fe_2O_3/FeO$ 比の面から検討してみた。G層でのこの比の平均値は0.36で、この値は先に記した同じく海成のC, D, E各層の値よりもかなり低いことがわかった。この点は上述の推論と矛盾し、したがってこの原因については今後の検討が必要であるが、堆積後に鉄が還元された可能性が示唆される。

ところで、筆者らの1人、寺島の未公表資料によると、現世堆積物中の硫黄含量に関しては、沿岸域の福井県小浜湾の底質試料で0.04-0.30% (平均0.19%, 分析数23)、同じく沿岸域の駿河湾でも0.06-0.22% (平均0.15%, 分析数20)と低く、これに対して日本海溝周辺から得られた試料では0.12-1.52% (平均0.63%, 分析数73)と高い値が得られている。この結果はG層の堆積環境に関する前記の推論を支持するであろう。

G層試料の全炭素含量はE層試料のそれよりも少なく、C, D両層の試料の含量に近く、一方F<sub>1</sub>層試料のそれと比較すると総体的に高い(第4図)。

要するに、G層は海成層であるが、他の海成層(C, D, E層)とは全硫黄含量の点でかなり異なり、全炭素

含量に関しては類似している。G層は、海成層としては全硫黄含量にかなり乏しいが、全硫黄・全炭素含量両方についておもに非海成と推定されるF<sub>1</sub>層とは一応区別できる。

### 7. 結 論

以上のように、甌島の上部白亜系姫浦層群(下位よりA層からG層まで7区分)に関して、泥質岩中の全硫黄・全炭素含量を堆積環境や堆積過程の観点から解釈した。結論として、特に下記の諸点があげられる。なお、5)以降は本研究の結果を例として提示した新しい内容のものである。これらの点は今後検討を要する課題である。

1) 全硫黄含量は海成層(C, D, E, G層)では0.10-1.90%(平均0.64%)、大部分が0.15%以上であり、一方非海成(おもに河成)と推定されるF<sub>1</sub>層では0.001-0.07%(平均0.03%)で、海成層の方で圧倒的に高い。したがって、全硫黄含量は海成層と非海成層とを判別する目安となり得るであろう。

2) 全炭素含量は全硫黄含量よりも総体的に高い。海成層(C, D, E, G層)では0.72-2.18%(平均1.35%)、非海成と推定されるF<sub>1</sub>層では0.09-1.25%(平均0.61%)で海成層の方が多い。ただし、全炭素含量の海成層・推定非海成層での差異は全硫黄含量ほどに明白でない。

3) 海成層を陸棚相(C, D, G層)と堆積盆地斜面-中軸部相(E層)とに分けた場合、全硫黄含量は前者(異例なG層を除く)により多く、他方全炭素含量は後者により高い値を示す。

4) 海成泥質岩については、細粒のものほど全硫黄含量が高くなる傾向がある。全炭素の場合も同様である。

5) 海成層(例 C, E層)では、堆積相からみてより還元的と推定される環境ほど、全硫黄含量が高くなる傾向を示す。しかし、この傾向は全炭素含量の場合不明瞭である。

6) 海成層において、より均一で安定した環境条件のもとで堆積した地層群または層序範囲ほど、全硫黄・全炭素両含量の正の相関度が高くなる傾向がある(例 C層)。推定非海成層(例 F<sub>1</sub>層)の場合も両含量の正相関が明瞭である。

7) 海成泥質岩中の全炭素含量の堆積環境による差異(例 第3項)に関しては、海生生物起源の炭素だけでなく、陸上植物に由来する炭質物微片の堆積過程における挙動についても考慮する必要がある。

### 文 献

- BERNER, R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Amer. Jour. Sci.*, vol. 268, p. 1-23.
- 藤貫 正・片田正人・鈴木孝太郎(1974) 南部北上山地二疊紀登米スレート中の炭素物質. 地質学雑誌, vol. 80, p. 619-625.
- 原村 寛(1961a) 古生層の粘板岩の化学組成. I, 三波川変成帯より太平洋側の地域. 地質学雑誌, vol. 67, p. 618-623.
- (1961b) 古生層の粘板岩の化学組成. II, 長野県辰野・塩尻地方. 地質学雑誌, vol. 67, p. 671-675.
- (1962) 古生層の粘板岩の化学組成. III, 西南日本内帯の3地域. 地質学雑誌, vol. 68, p. 29-32.
- (1963) 古生層の粘板岩の化学組成. V, 古生層と第三紀層の比較. 地質学雑誌, vol. 69, p. 201-206.
- 市原 実・市原優子(1971) 大阪層群の海成粘土と淡水粘土について. 竹原平一教授記念論文集, p. 173-181.
- 伊藤 聡・狛 武・根本隆文・横田節哉・木村 亨(1977) 北海道北部地域における第三系泥質岩の化学組成. 地質調査所月報, vol. 28, p. 57-67.
- KATADA, M., ISOMI, H., OMORI, E. and YAMADA, T. (1964) Chemical composition of Paleozoic rocks from northern Kiso district and of Toyoma clayslates in Kitakami Mountainland: Supplement, carbon and carbon dioxide. *Jour. Jap. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol.*, vol. 52, p. 217-221.
- KEITH, M. L. and DEGENS, E. T. (1959) Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments, in ABELSON, P. H., ed., *Researches in Geochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 38-61.
- 狛 武(1974) 油田第三系における泥質岩の化学組成. 地質調査所報告, no. 250-2, p. 211-227.
- (1978) 第三紀堆積岩の硫黄含量と堆積環境. 北海道中央部芦別川流域. 石油技術協会誌, vol. 43, p. 10-18.
- ・伊藤 聡・横田節哉・上島 宏(1974)

- 北西北海道築別付近における新第三系泥質岩類の化学組成. 石油技術協会誌, vol. 39, p. 17-28.
- 狩 武・横田節哉・木下泰正(1980) 有明海における泥質物中の硫黄含量と堆積環境. 日本化学会第42秋季年会講演予稿集 I, p. 127.
- PRESLEY, B. J. and KAPLAN, I. R. (1968) Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial water of near-shore sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 32, p. 1037-1048.
- 田中啓策・寺岡易司(1973) 鹿児島県甌島の上部白亜系姫浦層群. 地質調査所月報, vol. 24, p. 157-184.
- 寺島 滋(1979) 赤外吸収分析法による岩石・鉱石・堆積物中の全炭素・全硫黄・炭酸塩炭素・非炭酸塩炭素の定量. 地質調査所月報, vol. 30, p. 609-627.
- ・稲積章生・石原舜三(1981) 中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄. 地質調査所月報, vol. 32, p. 167-181.

(受付: 1981年 5月 2日; 受理: 1981年 5月 20日)