

報 文

546.22.027:552.313.8(521.23)

イオウ同位体比よりみた大谷石中のミラビル石の成因

佐々木 昭* 神山 宣彦**

The Isotopic Composition of Sulfur and the Genesis of Mirabilite from the Miocene Oya Formation, Tochigi Prefecture

Akira SASAKI and Norihiko KOHYAMA

Abstract

Sulfur isotope ratios of mirabilite and gypsum from a pumice tuff formation of the Miocene "green tuff" group in Oya, Tochigi Prefecture are found to be remarkably light, being -16 to -20 in $\delta^{34}\text{S}$ per mil value relative to the meteoritic sulfur. The comparable isotopic values have been observed for pyrites in the formation, which are considered to be of syngenetic or diagenetic origin. The SO_4^{2-} in the sulfate minerals is likely to have been derived from the near-surface oxidation of the biogenic sulfides.

要 旨

栃木県大谷町付近に分布するいわゆる大谷石中に見いだされたミラビル石や石膏は、それらのイオウ同位体組成からみて、同岩中に微量に散在する硫化物（黄鉄鉱）の酸化により生じた SO_4^{2-} イオンからつくられたものと考えられる。一方、硫化物中のイオウは母岩の凝灰岩層の堆積時に海水硫酸塩のバクテリア還元（開放ないし半開放系）によって供給されたものであろう。

1. 緒 言

新第三紀緑色凝灰岩の一種で栃木県大谷町付近に広く分布するいわゆる大谷石中のミラビル石については、すでに神山・下田（1971）による鉱物学的記載がある。それに指摘されているように、これらミラビル石の産状には2つあり、①大谷石の表面に霜柱のように針状結晶として成長しているものと、②俗に“みそ”と呼ばれる鉄モンモリロナイト質の包有物が雨水などに洗われて欠落したあとの穴に、石膏を伴って産するものがある。ただし、いずれの場合も、大谷石の割目や地表近くで、水が流れ落ちたり浸み出したりしている場所に目立って発

達している。これらのことから、ミラビル石の晶出は比較的最近のことであり、その構成成分である SO_4^{2-} や Na^+ は、おそらく降水や地下水により大谷石中から溶脱供給されたものであろうと考えられている（神山・下田，1971）。

一方、近年、黒鉱鉱床やそれに伴う石膏鉱床の成因に関連して、イオウの起源が新第三紀の海洋 SO_4^{2-} にあるとの考えが、とくにイオウ同位体組成の研究から支配的である（例えば、SAKAI ほか，1970；KAJIWARA，1971）。また、黒鉱地域の温泉水に含まれる SO_4^{2-} が同位体的に石膏鉱床の硫酸塩に似ていることから、これら SO_4^{2-} はグリーンタフ累層中に含まれる海水起源の硫酸塩の溶脱によるものと考えられている（MATSUBAYA ほか，1973；松葉谷ほか，1975）。

大谷石のミラビル石が前記のごとき成因をもつものであるとすれば、その SO_4^{2-} の起源もおそらく第三紀海洋に直接関係するのではないかとの予想の下に、黒鉱鉱床に伴う石膏やグリーンタフ地域の温泉水につき進めてきたイオウ同位体的研究に関連して検討の対象とした。

2. ミラビル石のイオウ同位体比

同位体比を測定したミラビル石は2カ所から採集され、それぞれ、大谷観音の北方 500 m、および南方 200

* 鉱床部

** 労働省労働衛生研究所

第1表 大谷石地域の諸試料のイオウ同位体値
Sulfur isotope ratios of mirabilite, gypsum and pyrite from the Miocene
Oya formation, and of SO_4^{2-} in the near-by ground and stream waters.

No.	Sample*	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)**	Remarks
1	Mirabilite	-16.4	Same specimen as described in KOHYAMA and SHIMODA (1971).
2	ditto	-20.2	
3	Gypsum	-16.5	
4	Pyrite	-34.7	
5	ditto	-27.4	Core of a nodular aggregate of fine-grained pyrites, ca. 5×10 cm in size.
6	ditto	-25.0	Periphery of the above material.
7	SO_4^{2-} in ground water	-19.5	Water pool filling an old, near-surface, quarry. SO_4^{2-} conc. ~420 ppm.
8	ditto	-24.0	Water pool at an underground quarry, ca. 80 m below the surface. SO_4^{2-} conc. ~80 ppm.
9	ditto	+ 7.6	Water pool at an underground quarry, ca. 50 m below the surface. SO_4^{2-} conc. ~12 ppm.
10	SO_4^{2-} in stream water	+ 4.5	SO_4^{2-} conc. ~11 ppm.

* Localities of the specimens are given in Fig. 1 by the sample numbers.

** Overall experimental accuracy of the study is estimated to be ± 0.2 per mil.

(No. 4), さらに、大谷地区の南方約 2 km で層序的には大谷凝灰岩層より下部にあたり、通称日光石として採石されている、“みそ”の少ない大谷石類似岩中の黄鉄鉱 (Nos. 5, 6) である。この最後のものは、微粒ないし細粒の黄鉄鉱が径 10-20 cm のノジュール状に濃集しているもので、母岩の凝灰岩層の堆積面に平行して石切場の壁数 10 m に亘り観察され、かなり広い範囲に存在しているものと予想される。

上記試料の中、石膏はすでに述べたミラビル石の場合と同様に処理して分析試料を調製し、また黄鉄鉱は手選により濃縮したものを臭素と硝酸により分解酸化して SO_4^{2-} とした後、硫酸バリウムとして固定し、以後はミラビル石・石膏の場合と同様に処理した。これら試料についてのイオウ同位体比の測定結果は、第1表 Nos. 3-6 に示した。石膏についての値は前記ミラビル石の一つとほとんど全く同一値を示して海水硫酸塩からは程遠く、黄鉄鉱はこれらよりもさらに ^{34}S を濃縮している。

4. 地下水・流水中の溶存硫酸イオンのイオウ同位体比

以上の結果から大谷石中に含まれるイオウが、一般に海水中のイオウなどとくらべ、著しく軽い同位体に富むものであることはほぼ明らかとなったが、なお岩体中に微量に分散して、これまでの検討にかからなかったイオウが存在する可能性は否定できない。通常の大谷石のイオウ含量については公表されたデータがないが、筆者ら

の一人 (N. K.) によるこれまでの化学分析結果では、いずれも 0.01% 以下であり、一般にきわめてわずかであることは疑いない。

一方、大谷石地域では多孔質の岩層中を浸透する地下水が、しばしば採石場の掘跡に留水となって存在する。このような地下水は、それが移動してきた通路に存在した含イオウ化合物、とくに硫酸塩類を多少とも溶出し濃集してきているものと思われるので、イオウについて一種の平均試料を提供する可能性がある。また、すでに触れたとおり、神山・下田 (1971) はこのような地下水中の SO_4^{2-} イオンを大谷石に見いだされたミラビル石の成因に結び付けているので、その意味でも同位体的に検討の価値がある。そこで、大谷地区 (観音南方 200 m の石切場で、No. 2 のミラビル石の採集点の近傍)、瓦作地区および立岩地区の 3 カ所で石切場内の留水をそれぞれ採集し、また、これらと地表水との関係をみる意味で、大谷地区を流れる姿川の流水を採取した。

各試水は傾瀉および濾過により懸濁物質を除去した後、塩化バリウムにより SO_4^{2-} イオンを硫酸バリウムとして固定し、以後はミラビル石その他の場合と同様に処理してイオウ同位体比を測定した。結果は第1表の Nos. 7-10 に示してある。

大谷地区、瓦作地区の地下水中の SO_4^{2-} (Nos. 7, 8) は、既述のミラビル石、石膏、黄鉄鉱などにみられる値とよく似ているが、立岩地区 (No. 9) のものは ^{34}S が少なく、むしろ地表水の値 (No. 10) に近い。しかし、

いずれにせよ、地下水の値にも海水硫酸塩の名残りとみられるようなものがないことは明らかである。

5. 考 察

大谷石中に見いだされたミラビル石の成因に第三紀海洋の SO_4^{2-} イオンが関与しているのではないかと、この予想の下に行ったイオウ同位体比の測定は、ミラビル石を含め、大谷石累層中に存在する各種のイオウが、いずれも、海水硫酸イオンにくらべ軽いイオウ (^{32}S) に著しく富んだものであることを明らかにした。

その産状から、ミラビル石の晶出が比較的最近に降水や地下水を媒介に行われたものであろうとの神山・下田 (1971) の推定は、少なくとも、イオウ同位体比の結果とはむじゅんしない。例えば第 1 表 No. 2 のミラビル石と、この近傍の地下水中の SO_4^{2-} イオン (No. 7) の示す同位体比は、ほぼ同じである。石膏中のイオウも含めて、 SO_4^{2-} に関しては硫酸塩鉱物と現在の地下水は同位体的に直接関連しているとみてよいであろう。

一方、これらの値と現在の地表水 (No. 10) が示す値とが全く異なっていることは、大谷石中の SO_4^{2-} が単純な地表水起源ではないことを示すものである。姿川の SO_4^{2-} が持つ +4.5‰ という値は、地表水のイオウ同位体値として一般的なものである (THODE, 1963)。立岩地区の地下水が示す同位体比 (+7.6‰) はこの値にかなり近い。また、地下水各試料の溶存 SO_4^{2-} 濃度をくらべると (第 1 表)、大谷、瓦作地区 (Nos. 7, 8) のものにくらべ立岩地区 (No. 9) の値は著しく低く、しかもそれは姿川の流水 (No. 10) にみられる値とほぼ同じである。おそらくこの地下水の大部分は、付近の地表水がほとんどそのまま浸み込んだものであろう。

大谷石中の ^{32}S に富む“軽い”イオウの起源につき断定を下すことは難かしいが、もっとも大きな可能性として、少なくともその履歴には、微生物活動による同位体分別が関与していることが考えられる。*Desulphovibrio* などのバクテリアによる硫酸イオンの還元が、天然におけるイオウ同位体の分別に大きな役割を果たしていることはよく知られているが、これによって生ずる同位体分別パターンには大別して 2 つの型があり、一つは浅海-汽水域などに形成される閉系での還元、他は深海堆積物などでみられる開放系の還元と関係している (SCHWARCZ and BURNIE, 1973)。いずれの場合も還元により生ずる H_2S や HS^- と、これによってつくられる硫化鉱物のイオウ同位体比は、源の SO_4^{2-} イオンに比べ ^{32}S に富んだ軽いものとなるが、閉系では、硫化物にみられる $\delta^{34}\text{S}$ 値は最初の系に存在した SO_4^{2-} に対して 25%

程度軽い値を持つ初期の生成物にはじまり、以後還元の進行程度に応じて、これよりさまざまに ^{34}S が多いものがあらわれる。一方、開放系すなわち源の SO_4^{2-} がつねに追加供給され、濃度不変で定常的還元が進行するような場合には、生ずる硫化物は SO_4^{2-} に対し 50% ほど軽い $\delta^{34}\text{S}$ 値を持つことが多い。このような開放系でスタートしたものが、途中から閉系になれば、この硫酸イオンに対し 50% 程度軽いものを最小値として、これよりも重い値の硫化物がさまざまに混じったものが得られるはずである。ゆっくり沈積の進みつつある深海や大規模ベーズンの堆積物などでは、沈積・埋没の進行につれ新たな海水 SO_4^{2-} の供給が断たれるため、このような状態をとることが考えられる (SCHWARCZ and BURNIE, 1973)。

大谷石中の黄鉄鉱について得られた $\delta^{34}\text{S}$ 値は、第三紀の海水 SO_4^{2-} が開放系ないし半開放系でバクテリア還元を受けて生じた値として説明できる。すなわち、試料 Nos. 4, 5, 6 の同位体値はいずれも海水 SO_4^{2-} の $\delta^{34}\text{S}$ 値を +20% 前後と考えたとき、これより $50 \pm 5\%$ 軽い値になっている。このような軽いイオウに富む硫化物 (黄鉄鉱) が、地下水や空気に接触して酸化しふたたび SO_4^{2-} となる場合、この種の酸化過程では同位体比の変動はほとんど生じないことが知られているので、大谷石累層中の地下水が海水にくらべ著しく軽い同位体比を持つ SO_4^{2-} イオンを含み、また、これら SO_4^{2-} イオンによって生じたとみられるミラビル石や石膏が同様な同位体組成を示すことが無理なく説明できる。

測定された試料に関する限り、ミラビル石や石膏、それに地下水中の硫酸イオンの方が黄鉄鉱イオウより多少とも重い同位体値を持っている。このことが、とくに意味のあることか否か今のところ明らかでない。しかし、No. 8 の地下水 SO_4^{2-} のように黄鉄鉱 (Nos. 5, 6) とほとんど同じ同位体比を持つものもあることからみて、検討された黄鉄鉱がたまたまもっとも ^{32}S に富んだものであり、このほかの黄鉄鉱に、ミラビル石などの硫酸イオンと同程度の同位体比を持つものも多く存在していると考えるのがまず妥当であろう。

平均的な地表水は $\delta^{34}\text{S}$ 値が +5--+10‰ 程度の SO_4^{2-} イオンを含むことが多い (例えば THODE, 1963)。大谷石地域の現在の流水 (試料 No. 10) もこの範囲に入るとみられ、また流入地表水そのものに近いと考えられる地下水も一部に見いだされた (試料 No. 9)。このような SO_4^{2-} イオンが閉系でのバクテリア還元を受ければ、すでに述べた通り、これより生ずる硫化物イオウには -15--+20‰ 付近の同位体値を持つものが比較的多いと考えられる。こうしてつくられた硫化物が再び酸化され

SO₄²⁻となれば、試料 Nos. 1, 2, 3 のミラビル石や石膏にみられるような同位体値が得られるはずである。しかし、その場合には黄鉄鉱の δ³⁴S 値として -15--20% 程度のものももっと普通にみられてよいと思われるし、Nos. 4, 5, 6 などの黄鉄鉱が示す同位体比を説明するには、やはり海水硫酸イオンの介入を考えるのがもっとも自然であり、一方でミラビル石や石膏中のイオウのみを地表水起源と考えることは、少なくとも現段階ではモデルを不必要に複雑とするもので不自然である。

6. 結 言

大谷石中に見いだされたミラビル石や石膏をつくる硫酸イオン中のイオウは、海水 SO₄²⁻ に比べ著しく ³²S に富んでいるが、同岩中に存在する黄鉄鉱や地下水に含まれる SO₄²⁻ のイオウ同位体比とあわせ検討した結果、堆積時の海水硫酸イオンから出発し、開放系—半開放系でのバクテリア還元による硫化物(黄鉄鉱)の生成・埋没、その後、地表付近でのこれら硫化物の酸化による SO₄²⁻ イオンの再生、硫酸塩鉱物としての固定という過程を考えることにより説明できる。イオウの供給源となった海水硫酸イオンそのものは open sea 的な堆積環境、母層の多孔質・透水性などのために系内に留まることなく流れ去ったものと思われる。また、一般の大谷石の低いイオウ含量からも明らかのように、はじめに硫化物を生じた海水 SO₄²⁻ のバクテリア還元は、よく知られている有機物の多い closed (stagnant) basin での大規模還元とは異なり、局所的なごく小規模のものであったと考えられる。

謝辞 この研究の同位体比測定の一部は岡山大学温泉研究所の松葉谷治博士の御好意によるものである。また、試料の採集に当たり栃木県南那須町荒川小学校の川堀哲夫氏に、質量分析計の使用では地質調査所安藤直行技官に種々御助力をいただいた。これらの方々に深謝する。

文 献

KAJIWARA, Y. (1971) Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Shakanai No. 1 deposits, Akita Prefecture, Japan. *Geochem. J.*, vol. 4, p. 157-181.

神山宣彦・下田 右 (1971) 栃木県大谷産のミラビル石について。鉱物学雑誌, vol. 10, p. 259-266.

MATSUBAYA, O., SAKAI, H., KUSACHI, I. and SATAKE, H. (1973) Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water systems. *Geochem. J.*, vol. 7, p. 123-151.

松葉谷 治・酒井 均・佐々木 昭 (1975) 秋田県、青森県の黒鉄地域および周辺の温泉水についての同位体化学的研究。地質調月, vol. 26, p. 1-11.

ROBINSON, B. W. and KUSAKABE, M. (1975) Quantitative preparation of sulfur dioxide, for ³⁴S/³²S analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Anal. Chem.*, vol. 47, p. 1179-1181.

SAKAI, H., OSAKI, S. and TSUKAGISHI, M. (1970) Sulfur and oxygen isotopic geochemistry of sulfate in the black ore deposits of Japan. *Geochem. J.*, vol. 4, p. 27-39.

——— and YAMAMOTO, M. (1966) Fractionation of sulfur isotopes in the preparation of sulfur dioxide. An improved technique for the precision analysis of stable sulfur isotopes. *Geochem. J.*, vol. 1, p. 35-42.

SCHWARCZ, H. P. and BURNIE, S. W. (1973) Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks: a review. *Mineral. Deposita (Berl.)*, vol. 8, p. 264-277.

THODE, H. G. (1963) Sulphur isotope geochemistry, in SHAW, D. M., ed., *Studies in analytical geochemistry*, Univ. Toronto Press, Toronto, p. 25-41.

———, MONSTER, J. and DUNFORD, H. B. (1961) Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 25, p. 159-174.

(受付: 1976年1月14日; 受理: 1976年3月13日)