

中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄

寺島 滋* 稲積章生** 石原舜三***

TERASHIMA, S., INAZUMI, A. and ISHIHARA, S. (1981) Carbon and sulfur contents of pelitic rocks from Chugoku and Shikoku in Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 32(3), p. 167-181.

Abstract: About 180 samples of Paleozoic to Cenozoic shales and slates from Chugoku and Shikoku have been analyzed by infrared absorption spectrometry for total carbon, carbonate carbon and total sulfur, and by gravimetry for sulfate sulfur.

The range and average for total carbon contents are 0.03 to 4.35% and 0.98%, respectively. The contents of total carbon on the Mesozoic samples are higher than those of Paleozoic ones as listed in Table 4. There exist inverse correlations between total carbon and SiO₂ contents, especially within Mesozoic samples as shown in Fig. 1.

Average carbonate carbon contents are 0.59% (CO₂), and the values vary greatly depending on the sedimentary environment. Generally, carbonate carbon is positively correlated with calcium oxide as given in Fig. 6. This may arise from preservation of calcium carbonate in sediments.

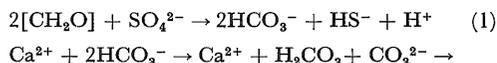
The range and average of total sulfur contents are 0.002% to 1.16%, and 0.19%, respectively. The Mesozoic samples are richer in total sulfur than the Paleozoic ones as listed in Table 4. It is generally known that sulfur contents of marine shales are higher than those of non-marine shales. In this study, similar tendency is observed from most areas. Some of the marine shales however are very low in sulfur.

The contents of sulfate sulfur range from 0.00 to 0.72% but they are mostly 0.00% as listed in Tables 1 to 3. There are clear differences in the sulfate sulfur contents of Mesozoic shales (avg. 0.10%) from Chugoku, Paleozoic pelitic rocks (0.01%) from Chugoku, and Paleozoic to Cenozoic shales and slates (0.00%) from Shikoku. Thus the sulfate sulfur is more abundant in the inner, continental side than the outer, oceanic side.

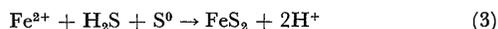
There are no samples that are high in both sulfate sulfur and carbonate carbon (Fig. 8), indicating an incompatibility of these compounds. This fact implies that carbonate carbon is produced by compensation of sulfate sulfur. Reduction of sulfate sulfur by organic matter during the sedimentation appears to be a main cause to produce sulfide sulfur in sedimentary rocks.

1. 緒 言

陸源性及び自生性の有機物は、河口底あるいは海底に沈降し一部酸化分解されるが、この場合の酸素の供給源の一つとして、微生物の作用による硫酸イオンの分解が考えられている。PRESLEY and KAPLAN (1968) によれば、(1)式の反応によって重炭酸イオン、硫化水素イオンなどが生成し、さらに重炭酸イオンの一部は(2)式により炭酸カルシウムとして沈殿する。



一方、硫化水素はかなりの部分が海水を通じて大気中に放出されると考えられている (KOYAMA *et al.*, 1965) が、一部は(3)式の反応により硫化鉄として堆積物中に固定される (BERNER, 1970)。



このように堆積岩の生成過程において、炭素と硫黄は密接に関係していることが明らかであり、堆積岩中の炭素及び硫黄の含有量とその存在形態を知ることは、堆積環境や続成作用、変成作用の研究において極めて重要と思われる。

我国の堆積岩中の炭素については原村 (1961 a, b, 1962, 1963), KATADA *et al.* (1964), 藤貫ほか (1974) による粘板岩についての研究及び藤貫ほか (1971) による

*技術部
**香川大学教育学部
***鉱床部

炭酸塩岩についての研究が行われているが、中国・四国地方の頁岩や粘板岩に関する炭酸塩炭素と非炭酸塩炭素についての研究はみられず、また硫黄については猪(1978)による北海道の第三紀堆積岩についての報告その他があるが、存在形態を含めた研究例は少ない。

本研究では中国・四国地方の頁岩及び粘板岩 180 試料について新しく開発した燃焼-赤外吸収分析法により全炭素及び全硫黄を定量し、更にこれらのうち約半数について炭酸塩炭素及び硫酸塩硫黄を定量した。そして、炭素、硫黄の堆積過程における挙動について2, 3の考察を行った。

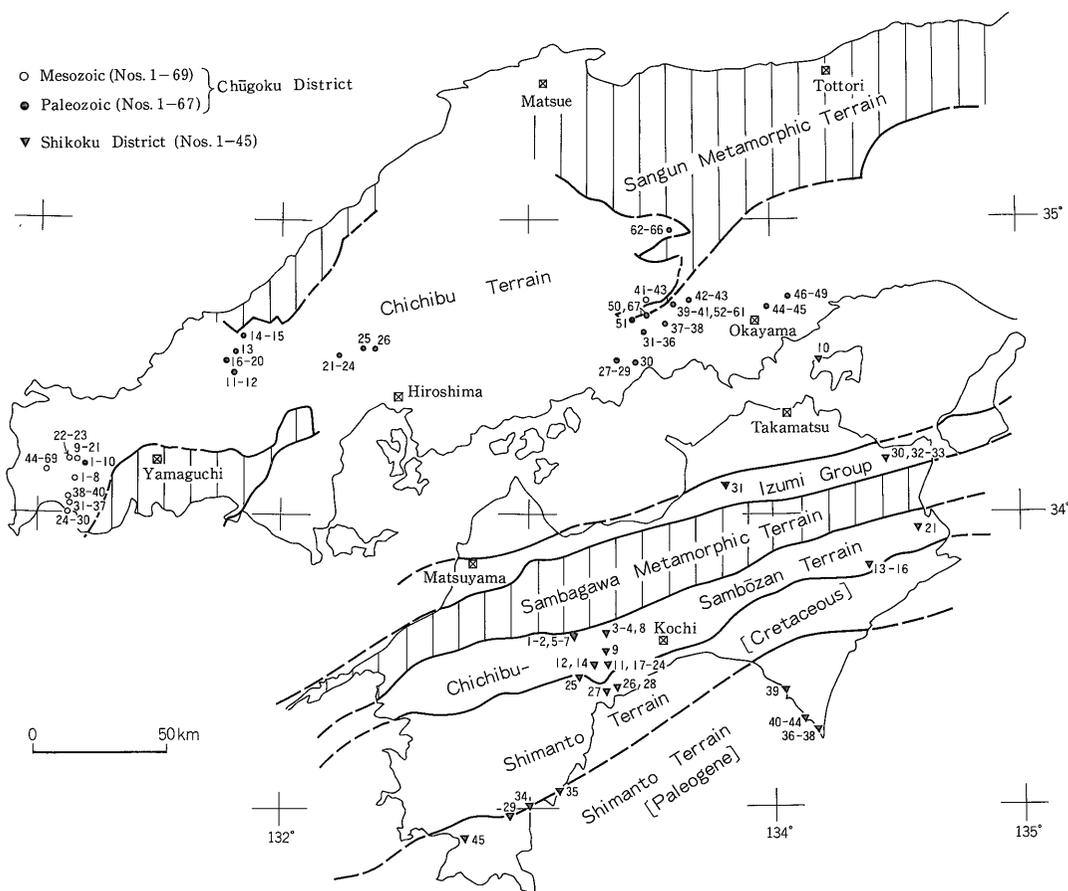
本研究を行うに当たり、九州大学名誉教授松本達郎博士には草稿を読んでいただくと共に地質に関する貴重な助言をいただいた。また、地質調査所寺岡易司、高橋 清両技官には本稿をまとめるに当たり、種々有益な御教示をいただいた。厚く御礼申し上げる。

2. 試料及び分析方法

2.1 試料

本研究で用いた試料は、稲積により主成分の化学組成が公表されている中国地方の古生代頁岩及び粘板岩67個(稲積, 1975 a), 中国地方の中生代頁岩69個(稲積, 1975 b), 四国地方の古生代-新生代頁岩及び粘板岩44個(稲積, 1971)であり、同一粉末化試料である。地域、地層、時代などの区分も全く同様である。試料の採取位置は第1図に示した。さらに詳細な地名等については稲積(1971, 1975 a, b)を参照されたい。

上記試料を採取した地層群のうち、中国・四国地方の古生層としたものは秩父(本州)地向斜の堆積物であり、最近の微化石研究によれば、その上限の時代は中生代中頃まで及ぶことがわかっている。しかし、本論文では記載の便宜上この地層を従来通り古生層として述べる



第1図 分析試料採取位置
Index map showing the localities of the analyzed samples.

ことにする。一方、中国・四国（四万十帯を除く）地方の中生層としたものは浅海成、一部非海成の地層群であって、時代的には三疊紀から白亜紀にわたる。四万十帯の地層群は白亜紀から第三紀中頃にかけての時代の地向斜堆積物である。

試料を採取した地層群の堆積環境に関しては充分解明されていない部分もあるが、以下本研究においては中国地方の古生層及び四国地方の古生層-新生代層はすべて海成層として記述する。そして中国地方の中生層のうち厚保層群 (Tokuyama, 1962), 美祢層群の麻生層 (片山, 1939; 徳山, 1958) 及び中塚層 (Tokuyama, 1962), 成羽層群の地頭層 (寺岡, 1959), 豊浦層群 (松本・小野, 1947; 佐藤, 1967) を海成層とし、美祢層群の桃木層, 梶浦層, 山野井層 (徳山, 1958; Tokuyama, 1962) を非海成層とする。

2.2 分析方法

1) 全炭素及び全硫黄 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とタンダステン約1.3gを加えた後、高周波燃焼装置を用いて40-50秒間燃焼させる。生成する二酸化炭素、二酸化硫黄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製のアイアールマチック“C-S”VK-111AS型であり、検量線用標準試料の調製方法その他は寺島(1979)と同様である。

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

3) 硫酸塩硫黄 試料1gをピーカーに取り、塩酸(1+2)30mlを加え約30分間静かに煮沸した後、濾過し、濾液中の硫酸を通常の塩化バリウム重量法で定量した。

3. 分析結果及び考察

全炭素、炭酸塩炭素、全硫黄、硫酸塩硫黄の分析結果を第1表(中国地方古生層頁岩及び粘板岩)、第2表(中国地方中生層頁岩)、第3表(四国地方の古生層-新生代層頁岩及び粘板岩)に、それぞれの地域別平均値を第4表に示した。また、全炭素、全硫黄については時代別平均値を求め第5表に示した。

3.1 全炭素及び全硫黄

堆積岩中の炭素は、粗粒の堆積岩よりも細粒のものに多く含まれることが知られている(Katada *et al.*, 1964)。頁岩のような細粒岩の粒度は、造岩鉱物のうち風化に対

して最も安定である石英、化学的にはシリカ含有量と相関していることが考えられる。第2図はシリカ含有量に対して全炭素含有量をプロットしたものであるが、古生層では両者の相関性に乏しく、中生層では負の相関性が認められる。このことは、中生層中の炭素が主に陸源であり、泥質岩の成熟度の増加と共に減少することを示しているものと思われる。事実、特に炭素に富む3試料(第2図)は美祢炭田地域の炭質頁岩から得られており、明らかに植物起源であることを示している。

全硫黄含有量とシリカ含有量との関係は第3図に示した。古生層、中生層の試料とも相関関係は認められないが、これは硫黄が主として堆積環境により増減するためと思われる。

全炭素、全硫黄の含有量について地層、地域などの区分別特徴を明らかにする目的で第4-6図を作成した。第4図は中国地方の海成古生層試料のプロットであるが、地域差が明瞭である。鹿足層群では全炭素、全硫黄とも高いのが特徴であり、一般に山口県下の古生層の試料が広島-岡山県下の試料に比べて全炭素に富む傾向を示す。寺内層は例外的に全炭素の含有量が高い。また、常森層群の全炭素(0.65-1.03%)、全硫黄(0.012-0.085%)の含有量に大きな差が認められないのに対して、広島-岡山地域の粘板岩では全炭素は0.2-0.99%、全硫黄は0.003-0.536%に変化している。宇治層の試料は1個のみであるが、全炭素、全硫黄とも低い。

中国地方中生層の頁岩のうち、全炭素の含有量が最も高いのは美祢層群(美祢地域0.88-2.67%、平均値1.66%、厚狭地域0.61-4.35%、平均値1.87%)である。これはこの地層が石炭層をささむ事と対応している。またこの地層は変動時の堆積物で、層相変化に富んでおり、主成分の化学組成にも大きな変化が認められる(稲積, 1975b)が、全炭素の含有量にも大きな差が認められる(第5図)。厚保・美祢両層群について海成層と非海成層の全炭素含有量を比較すると、海成層1.09%(分析数12)、非海成層1.80%(分析数28)で明らかに非海成層が高い。成羽層群地頭層の試料は全硫黄の含有量が平均0.642%で最も高いのに対し、全炭素は0.28%で最も低い。豊浦層群は安定した環境下の内湾性堆積物であり(佐藤, 1967)、その全炭素含有量は0.61-2.05%で比較的变化が少なく、これに対して全硫黄は0.013-1.04%に変化し、平均値(0.414%、分析数26)も高い。

四国地方の頁岩及び粘板岩では全炭素の平均含有量は新生代(0.51%)、古生代(0.62%)、中生代(0.88%)の順に増加し、全硫黄は古生代(0.186%)、中生代(0.227%)、新生代(0.320%)の順に増加している。四

第1表 中国地方の古生層泥質岩の分析結果
Analytical results of the Paleozoic pelitic rocks in Chugoku (%).

No.	Total carbon	Carbo-nate carbon	Total sulfur	Sulfate sulfur	SiO ₂ *
1	0.92	0.19	0.033	0.00	60.6
2	0.91	0.15	0.038	0.00	59.2
3	0.98	0.31	0.062	0.00	59.4
4	0.98	0.36	0.012	0.00	59.2
5	0.93	0.23	0.047	0.00	61.2
6	0.85	0.13	0.024	0.00	61.1
7	0.65	0.09	0.054	0.00	59.8
8	0.92	0.15	0.063	0.00	59.8
9	0.95	0.25	0.052	0.00	60.1
10	1.03	0.25	0.085	0.00	62.1
11	0.52	—	0.012	n.d.	64.8
12	0.58	0.14	0.290	0.00	63.2
13	0.76	—	0.108	n.d.	61.4
14	0.76	—	0.018	n.d.	63.9
15	1.40	0.58	0.240	0.00	63.7
16	0.87	—	0.200	n.d.	63.0
17	1.46	0.78	0.072	0.00	59.8
18	1.73	1.07	0.101	0.00	60.3
19	1.54	0.80	0.220	0.00	61.5
20	1.38	0.25	0.350	0.06	58.4
21	0.71	0.01	0.267	0.10	61.1
22	0.54	—	0.143	n.d.	59.9
23	0.82	0.02	0.251	0.06	63.3
24	0.74	—	0.160	n.d.	64.2
25	0.35	—	0.017	n.d.	62.3
26	0.74	0.02	0.042	0.01	62.0
27	0.81	0.02	0.270	0.07	65.6
28	0.38	—	0.020	n.d.	70.2
29	0.25	0.01	0.310	0.04	67.9
30	0.36	—	0.023	n.d.	64.6
31	0.61	0.02	0.536	0.07	65.7
32	0.58	0.04	0.500	0.01	70.4
33	0.48	—	0.273	n.d.	65.4
34	0.41	—	0.077	n.d.	65.2
35	0.62	—	0.146	0.00	68.0
36	0.99	0.22	0.102	0.00	66.4
37	0.62	—	0.170	n.d.	68.8
38	0.55	—	0.201	0.00	67.1
39	0.54	0.01	0.068	0.03	64.1
40	0.24	—	0.058	n.d.	60.4
41	0.47	—	0.030	n.d.	62.5
42	0.47	0.01	0.029	0.00	60.7
43	0.44	—	0.010	n.d.	61.0
44	0.57	—	0.023	n.d.	62.1
45	0.61	—	0.003	n.d.	61.3
46	0.22	—	0.007	n.d.	59.2
47	0.20	0.01	0.019	0.00	57.9
48	0.95	0.88	0.200	0.00	57.8
49	0.39	0.23	0.009	0.00	58.3

50	0.75	0.20	0.013	0.00	69.1
51	0.47	—	0.010	n.d.	58.1
52	0.36	0.01	0.162	0.00	61.0
53	0.46	—	0.114	n.d.	62.4
54	0.05	—	0.004	n.d.	60.3
55	0.56	—	0.054	0.00	60.4
56	0.59	0.03	0.039	0.00	60.9
57	0.53	—	0.027	n.d.	60.0
58	0.56	—	0.005	n.d.	61.2
59	0.33	0.00	0.067	0.00	59.3
60	0.58	—	0.018	n.d.	66.6
61	0.62	—	0.050	0.00	66.9
62	1.31	0.54	0.072	0.00	57.8
63	1.74	0.92	0.112	0.00	57.1
64	1.49	0.61	0.106	0.00	56.9
65	1.07	0.36	0.050	0.00	60.1
66	1.16	0.50	0.048	0.00	60.3
67	0.11	—	0.008	n.d.	60.6

*: 稲積 (1975a) より引用。
—: 未分析であるが希塩酸を作用させても発泡が認められないため 0.02%以下と考えられる。
n.d.: 未分析
1-10: 常森層群, 11-20: 鹿足層群 (11, 12: 嘉年層, 13-20: 日原層), 21-26: 太田川地域, 27-49: 広島一岡山地域 (黒色粘板岩), 50-61: 広島一岡山地域 (黒色千枚岩質粘板岩), 62-66: 寺内層, 67: 宇治層

第2表 中国地方の中生層頁岩の分析結果
Analytical results of the Mesozoic shales in Chugoku (%).

No.	Total carbon	Carbo-nate carbon	Total sulfur	Sulfate sulfur	SiO ₂ *
1	0.75	—	0.002	n.d.	61.2
2	1.10	—	0.003	n.d.	61.3
3	1.48	0.11	0.034	0.00	59.5
4	1.31	0.03	0.171	0.09	61.9
5	0.35	—	0.003	n.d.	62.8
6	0.64	—	0.035	n.d.	58.1
7	0.58	0.01	0.920	0.31	58.7
8	0.78	—	0.094	n.d.	60.3
9	1.66	1.08	0.018	0.00	59.9
10	2.20	1.43	0.011	0.00	53.3
11	2.67	2.35	0.013	0.00	48.3
12	2.30	1.14	0.027	0.00	57.1
13	1.12	0.41	0.027	0.00	66.5
14	1.41	—	0.052	n.d.	67.3
15	1.55	0.29	0.021	0.00	56.4
16	1.44	0.44	0.022	0.00	57.7
17	1.27	—	0.023	n.d.	62.6
18	1.48	0.22	0.060	0.00	49.8
19	1.53	0.43	0.049	0.00	55.8
20	0.88	—	0.010	n.d.	58.2
21	1.29	—	0.045	n.d.	61.4
22	2.04	0.08	0.095	0.00	55.7
23	2.00	0.00	1.047	0.31	57.1
24	1.26	—	0.040	n.d.	59.0

中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄（寺島・稲積・石原）

25	1.26	—	0.020	n.d.	59.7
26	1.33	—	0.016	n.d.	64.5
27	1.49	—	0.016	n.d.	58.8
28	2.58	0.03	0.011	0.00	58.2
29	1.52	—	0.018	n.d.	60.3
30	2.28	0.00	0.024	0.00	56.8
31	0.61	—	0.009	n.d.	65.3
32	2.10	0.03	0.012	0.00	70.7
33	0.74	—	0.004	n.d.	59.2
34	1.75	—	0.005	n.d.	59.9
35	3.98	—	0.009	n.d.	59.6
36	1.14	—	0.020	n.d.	57.4
37	0.96	—	0.038	n.d.	61.9
38	3.10	0.00	0.142	0.04	60.7
39	4.35	—	0.042	n.d.	60.0
40	1.27	0.00	0.041	0.00	59.6
41	0.27	0.00	0.661	0.00	70.3
42	0.40	0.00	0.830	0.05	64.2
43	0.16	—	0.434	n.d.	64.4
44	2.05	0.05	1.040	0.72	61.9
45	1.20	0.32	0.926	0.07	60.9
46	1.39	0.42	0.944	0.01	60.4
47	0.98	0.01	0.896	0.51	60.0
48	0.98	—	0.708	n.d.	61.3
49	1.26	0.00	0.260	0.08	61.3
50	1.38	0.22	0.042	0.01	61.2
51	1.39	—	0.020	n.d.	61.2
52	1.43	—	0.023	n.d.	63.4
53	1.50	0.00	0.021	0.00	63.4
54	1.35	—	0.063	n.d.	65.4
55	1.10	0.00	0.245	0.11	63.2
56	0.61	—	0.013	n.d.	63.5
57	0.89	—	0.180	n.d.	64.7
58	1.15	0.00	0.458	0.22	63.8
59	1.65	—	0.020	n.d.	66.8
60	1.16	0.31	0.490	0.00	63.7
61	1.24	—	0.740	n.d.	62.3
62	1.22	0.04	0.964	0.53	62.3
63	0.75	—	0.540	n.d.	63.5
64	1.24	0.00	0.621	0.30	63.1
65	1.26	0.04	0.550	0.21	64.4
66	0.98	—	0.322	n.d.	64.8
67	0.75	0.03	0.373	0.14	66.0
68	0.86	0.15	0.280	0.03	63.8
69	1.13	0.00	0.019	0.00	64.0

*：稲積（1975b）より引用。

—；n.d.：第1表参照。

1-8：厚保層群（1，2：随光層，3-5：熊ノ倉層，6-8：江ノ河原層）。

9-23：美禰地域の美禰層群（9-21：桃木層，22，23：麻生層）。

24-40：厚狭地域の美禰層群（24-35：梶浦層，36，37：中塚層，38-40：山野井層）。

41-43：成羽層群地頭層。

44-69：豊浦層群

44-46：東長野層 Nsh. 47-49：西中山層（47，48：Nd'？，49：Na'）。

50-69：歌野層（50，51：U_p，52-55：U_b，56-58：U_h，59-61：

U_a，62，63：U_a？，64，65：U_{t1}，66，67：U_{t2}，68，69：U_{t3}）。

第3表 四国地方の頁岩及び粘板岩の分析結果
Analytical results of the shales and slates in
Shikoku (%).

No.	Total carbon	Carbo- nate carbon	Total sulfur	Sulfate sulfur	SiO ₂ *
1	0.97	0.81	0.088	0.00	69.6
2	0.50	—	0.101	n.d.	65.8
3	0.75	0.00	0.200	0.00	70.0
4	0.44	—	0.138	n.d.	67.9
5	0.31	0.29	0.021	0.01	45.6
6	0.30	—	0.031	n.d.	69.8
7	0.72	—	0.038	n.d.	62.8
8	0.77	0.58	0.076	0.00	53.5
9	0.80	0.60	1.160	0.02	62.1
10	0.66	—	0.006	n.d.	62.6
11	1.48	0.81	0.245	0.00	59.6
12	0.50	—	0.254	n.d.	65.1
13	1.09	0.59	0.230	0.00	57.9
14	0.57	—	0.023	n.d.	63.2
15	1.01	0.36	0.248	0.01	60.7
16	1.17	0.65	0.240	0.00	57.9
17	0.82	0.28	0.254	0.00	56.7
18	1.08	0.36	0.372	0.00	58.0
19	1.59	0.86	0.320	0.00	61.9
20	1.59	0.51	0.255	0.00	57.8
21	1.57	1.03	0.315	0.00	60.3
22	0.85	—	0.012	n.d.	61.8
23	0.88	—	0.009	n.d.	58.1
24	0.99	0.00	0.010	0.00	56.2
25	0.04	—	0.011	n.d.	66.3
27	0.03	—	0.003	n.d.	67.4
28	0.03	—	0.005	n.d.	64.0
29	0.58	—	0.450	0.00	66.9
30	1.03	0.33	0.273	0.00	69.8
31	0.90	—	0.636	n.d.	71.1
32	0.85	0.24	0.220	0.00	69.8
33	0.65	—	0.590	0.00	69.6
34	0.69	—	0.351	n.d.	63.9
35	1.02	0.03	0.232	0.00	67.6
36	0.43	—	0.364	n.d.	71.8
37	0.47	0.32	0.170	0.00	74.7
38	0.45	—	0.020	n.d.	63.9
39	0.45	—	0.860	0.00	62.5
40	0.37	0.06	0.132	0.00	65.9
41	0.44	—	0.342	n.d.	64.3
42	0.53	0.11	0.350	0.00	67.8
43	0.38	—	0.600	0.00	65.3
44	0.47	—	0.293	n.d.	61.9
45	0.42	0.01	0.131	0.00	68.7

*：稲積（1971）より引用。 —；n.d.：第1表参照。

1-9：秩父層群，10：山口層群，11：藏法院層群，12，13：川内ヶ谷

層群，14：七良谷層，15，16：高知統，17-21：有田統，22-24：宮古

統，25：葉山層，27-28：須崎層，29：有岡層，30-33：和泉層群，34

：田ノ口層，35：清水層，36-38：室戸層，39-44：奈半利川層，45：

龍ヶ迫層。

第 4 表 地域別平均値
Averages (%) of the shales and slates based on their localities.

		n	Total carbon	Carbonate carbon	Total sulfur	Sulfate sulfur	SiO ₂	
Chugoku (Paleozoic)	Tsunemori Group	10	0.91	0.21	0.047	0.00	60.3	
	Kanoashi Group	10	1.10	0.60(6)	0.161	0.01(6)	62.0	
	Ota river area	6	0.65	0.02(3)	0.147	0.06(3)	62.1	
	Hiroshima-Okayama area (1)	23	0.51	0.15(10)	0.134	0.02(12)	63.9	
	Hiroshima-Okayama area (2)	12	0.49	0.06(4)	0.047	0.00(6)	62.2	
	Terauchi Formation	5	1.35	0.59	0.078	0.00	58.4	
	Uji Formation	1	0.11		0.008		60.6	
Chugoku (Paleozoic)		67	0.72	0.27(38)	0.105	0.011(42)	62.2	
Chugoku (Mesozoic)	Atsu Group	8	0.87	0.05(3)	0.158	0.13(3)	60.5	
	Mine Group (Mine area)	15	1.66	0.72(11)	0.101	0.03(11)	57.8	
	Mine Group (Asa area)	17	1.87	0.01(5)	0.028	0.01(5)	60.7	
	Nariwa Group	3	0.28	0.00(2)	0.642	0.03(2)	66.3	
	Toyora Group	26	1.19	0.10(16)	0.414	0.18(16)	63.0	
Chugoku (Mesozoic)		69	1.38	0.26(37)	0.231	0.101(37)	61.2	
Shikoku	Paleozoic	Chichibu belt	9	0.62	0.46(5)	0.206	0.01(5)	63.0
		Yamaguchi Group	1	0.66	—	0.006	—	62.6
	Mesozoic	Chichibu belt	14	1.09	0.55(10)	0.199	0.00(10)	59.7
		Izumi Group	4	0.86	0.29(2)	0.430	0.00(3)	70.1
		Shimanto belt	4	0.17	—	0.117	0.00(1)	66.2
	Cenozoic	Shimanto belt	12	0.51	0.11(5)	0.320	0.00(7)	66.5
	Shikoku		44	0.72	0.40(22)	0.240	0.002(24)	63.8

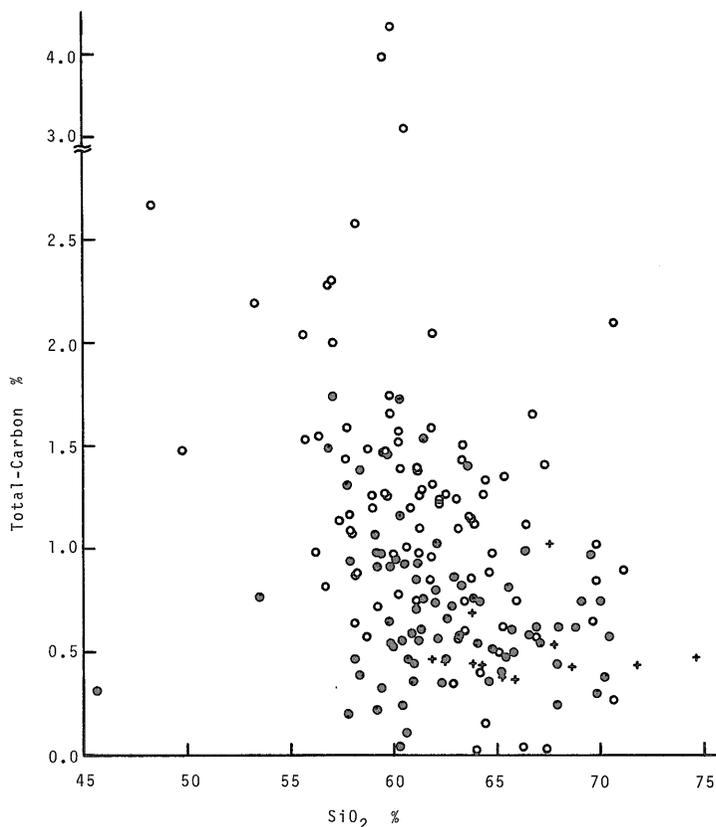
(1) Slates, (2) Phyllitic Slates

第 5 表 時代別平均値
Averages of shales and slates depending on their age.

			n	Total carbon (%)	Total sulfur (%)	
Chugoku	Paleozoic		67	0.72	0.105	
	Mesozoic	Triassic	Atsu and Mine Gs., Marine	12	1.09	0.205
			Atsu and Mine Gs., Non-marine	28	1.80	0.028
			Up. part of Nariwa G.	3	0.28	0.642
	Jurassic	Toyora G.	26	1.19	0.414	
Shikoku	Paleozoic		10	0.62	0.186	
	Mesozoic	Triassic	Zohoin and Kochigatani Gs.	3	1.02	0.243
			Jurassic	Naradani F.	1	0.57
		Cretaceous	Kochian—Aritan	7	1.26	0.286
			Miyakoan	3	0.91	0.010
			Hetonaian, Izumi G.	4	0.86	0.430
				Shimanto belt	4	0.17
	Cenozoic	Paleogene	Shimanto belt	12	0.51	0.320

万十帯の白亜紀赤色頁岩 (No. 25, 27, 28) では全炭素 (0.04, 0.03, 0.03%), 全硫黄 (0.011, 0.003, 0.005%) の含有量が極めて少ないが, これは著しい酸化環境で堆積したためと思われる。また, 宮古統 (No. 22-24)

の全炭素 (0.91%), 全硫黄 (0.010%) の平均含有量は, 高知・有田両統 (全炭素 1.26%, 全硫黄 0.286%, 分析数 7) に比べて低い。ヘトナイ統和泉層群の全硫黄含有量は平均 0.430% (分析数 4) で四国地方では最も高い。



第2図 全炭素とシリカ含有量との関係

Total carbon plotted against the SiO_2 contents. Solid circle—Paleozoic, Open circle—Mesozoic, Cross—Cenozoic shales and slates.

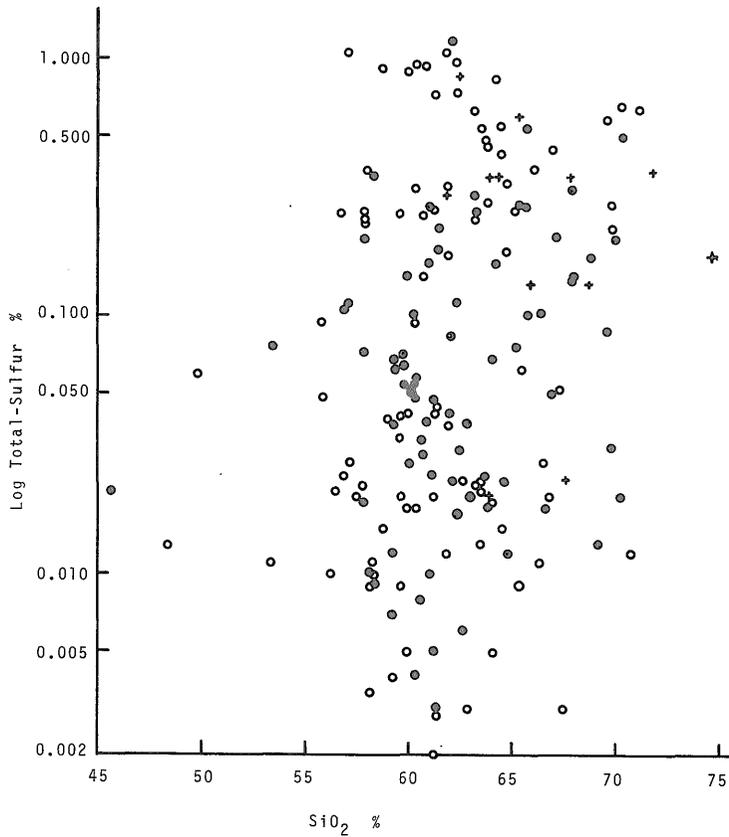
3.2 硫黄含有量と堆積環境

KEITH and DEGENS (1959)によれば、海成頁岩と陸成頁岩では硫黄含有量に明瞭な差が認められ、前者で $0.92 \pm 0.68\%$ （分析数15）、後者では $0.15 \pm 0.13\%$ （分析数15）で海成頁岩で高い。また、狛（1978）によると、北海道空知炭田の第三紀堆積岩においても海成層では各層準の平均硫黄含有量が $0.33\text{--}0.52\%$ 、非海成層の場合は $0.06\text{--}0.14\%$ であり、海成層の方がより多くの硫黄を含んでいる。

第4表及び第5表から明らかなように、本研究で分析した海成層の各層準の平均全硫黄含有量は最低 0.010% から最高 0.642% に及んでいる。そして全体の平均値は 0.215% （分析数152）である。時代別に見ると古生層では比較的低く、平均硫黄含有量は中国地方 0.105% 、四国地方 0.186% である。これに対して中生層-新生代層では高い地層が多く、成羽層群地頭層、豊浦層群、和泉層群、奈半利川層などはいずれも平均 0.4% 以上である。

一方、非海成層の全硫黄含有量は三疊系美祢層群の桃木層 0.029% （分析数13）、梶浦層 0.015% （分析数12）、山野井層 0.075% （分析数3）で全体の平均値は 0.028% である。この値は三疊系美祢・厚保両層群の海成層の平均硫黄含有量（ 0.205% 、分析数12）に比べておよそ $1/7$ で低い。また、海成層のうち硫黄含有量の低い中国地方の古生層の値と比較しても $1/3$ 以下である。このように、本研究結果においても全体的には海成層の硫黄含有量が高く、非海成層で低い結果が得られた。しかし、海成層ではあっても宮古統の 0.01% 、常森層群の 0.047% など低い値も得られており、硫黄含有量を堆積環境の判別に利用する場合は地域、地層、時代等について充分な考慮が必要と思われる。

同一地層群における硫黄含有量の変化を検討するため比較的分析試料数の多い豊浦層群の各層準における含有量範囲と平均値を算出した（第6表）。同一層あるいは部層内においても含有量に大きな差が認められるが、層



第3図 全硫黄とシリカ含有量との関係

Total sulfur plotted against the SiO₂ contents. Symbols same as Fig. 2.

第6表 豊浦層群頁岩の全硫黄分析結果
Abundance of total sulfur in the shales from the Jurassic Toyora Group in Chugoku.

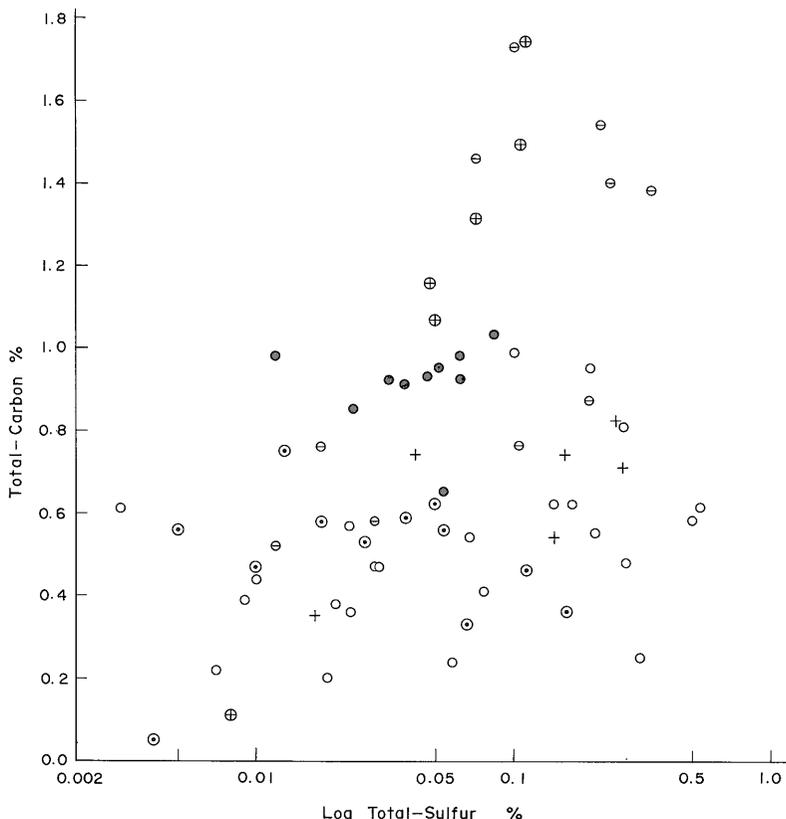
Formation	Member	Total sulfur, %	
		Range	Average (n)
Higashi-nagano	Nsh	0.93-1.04	0.97(3)
Nishi-nakayama	Nd' ? + Na'	0.26-0.90	0.62(3)
Utano	Up-Ut ₃	0.01-0.96	0.30(20)
	Up	0.02, 0.04	0.03(2)
	Ub	0.02-0.25	0.09(4)
	Uh	0.01-0.46	0.22(3)
	Ua	0.02-0.74	0.48(3)
	Ua?	0.54, 0.96	0.75(2)
	Ut ₁	0.55, 0.62	0.59(2)
	Ut ₂	0.32, 0.37	0.35(2)
Ut ₃	0.02, 0.28	0.15(2)	

別では最下位の東長野層 (0.97%) で最も高く、次いで西中山層 (0.62%), 歌野層 (0.30%) の順に上位に向かって減少している。なお、東長野層は一般に砂岩、礫岩に富み、しばしば黄鉄鉱が認められる (松本・小野, 1947)。歌野層の部層別平均値は上位に向かって Up, Ub, Uh, Ua, Ua? の順に増加し、その後は Ut₁, Ut₂, Ut₃ の順に減少する傾向があり、地域的には戸谷地区が平均 0.11% (分析数10) と低いのに対して歌野地区は 0.46% (分析数 8) と高い。

豊浦層群は、平穏な内湾の堆積物と考えられているが、上記のように硫黄含有量には大きな差が認められる。この理由についてはさらに詳細な検討が必要であるが、堆積時における有機物及び硫酸イオンの供給とこれらの反応も一つの要因と考えられる。すなわち、有機物は主として陸地又はこれに近い浅海から供給されると仮定すれば、硫酸イオンは主として海水から供給される。〔島津ほか, 1972によると平均河川水中の SO₄²⁻イオン濃度は S として 3.7 × 10⁸ μg/ml, 海水では 9.28 × 10⁹ μg/l

中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄（寺島・稲積・石原）

- Tsunemori Group ○ Hiroshima-Okayama area (slate)
- ⊙ Kanoashi Group ⊙ Hiroshima-Okayama area (phyllitic slate)
- + Ota river area ⊕ Terauchi and Uji Formations



第4図 中国地方古生層における全炭素と全硫黄の関係

Relation between total carbon and total sulfur in Paleozoic pelitic rocks from Chugoku.

である]と考えられるので、両者が十分に供給される地域では(1)式の反応が起こりやすい。従って硫酸環元による硫化水素の発生が多く、これが黄鉄鉱として固定される。一方、有機物又は硫酸イオンのいずれかが不足している地域では硫化水素の発生が少なく、黄鉄鉱として固定される割合も少ないであろう。

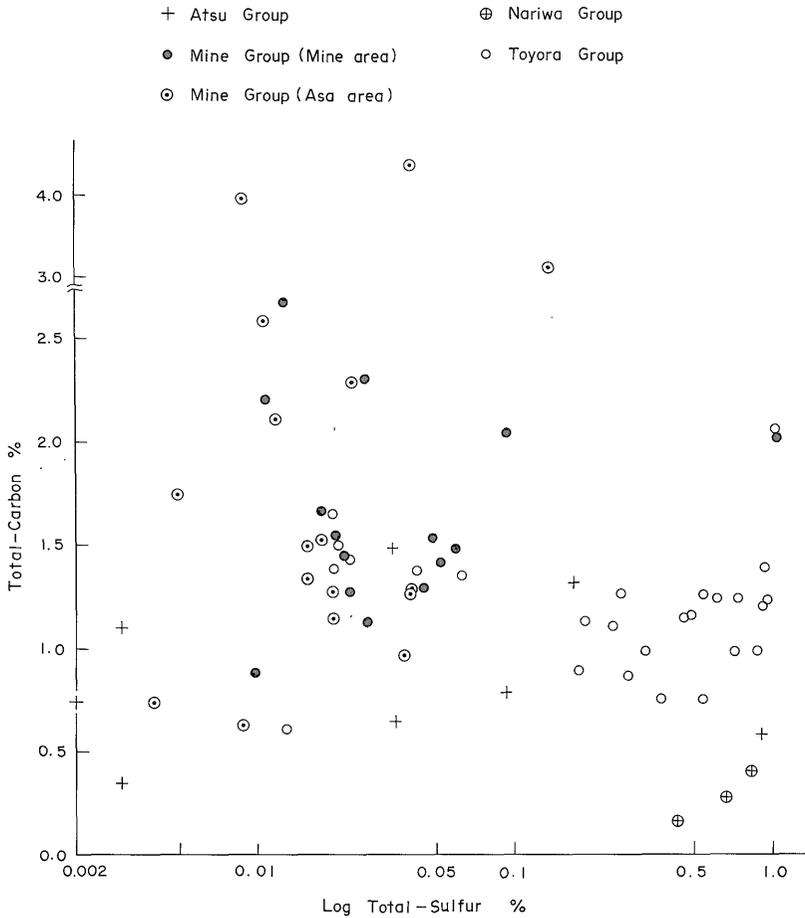
3.3 炭酸塩炭素及び硫酸塩硫黄

炭酸塩炭素の定量に当っては、まずすべての試料について塩酸を作用させ、気泡が認められた試料についてはすべて定量を行った。気泡の認められなかった試料については、各地域毎に全炭素の含有量が多い試料を中心に定量分析を行った。この結果、塩酸を作用させても気泡の認められない試料中の炭酸塩炭素はいずれも0.02%以下であった。従って炭酸塩炭素含有量の明示していない試料についての炭酸塩炭素含有量は無視して差し支えな

いと思われる。

第1-4表から明らかなように、炭酸塩炭素の含有量は地層、地域などにより大きく異なる。中国地方古生層では鹿足層群（平均0.60%、分析数6）、寺内層（0.59%、分析数5）で高く、常森層群（0.21%、分析数10）、広島-岡山地域の粘板岩（0.15%、分析数10）は中間的であり、広島-岡山地域の千枚岩質粘板岩（0.06%、分析数4）、太田川地域（0.02%、分析数3）では低い。中国地方中生層の頁岩では美祿地域の美祿層群（平均0.72%、分析数11）で高いが、その他はいずれも平均値は0.1%以下である。四国地方の頁岩及び粘板岩では古生代（0.46%、分析数5）、中生代（0.50%、分析数12）の試料に比べ新生代（0.11%、分析数5）では低い。

(2)式からわかるように重炭酸イオンはカルシウムと反応するため、堆積岩中においても炭酸カルシウムとして



第 5 図 中国地方中生層における全炭素と全硫黄の関係
Relation between total carbon and total sulfur in Mesozoic shales from Chugoku.

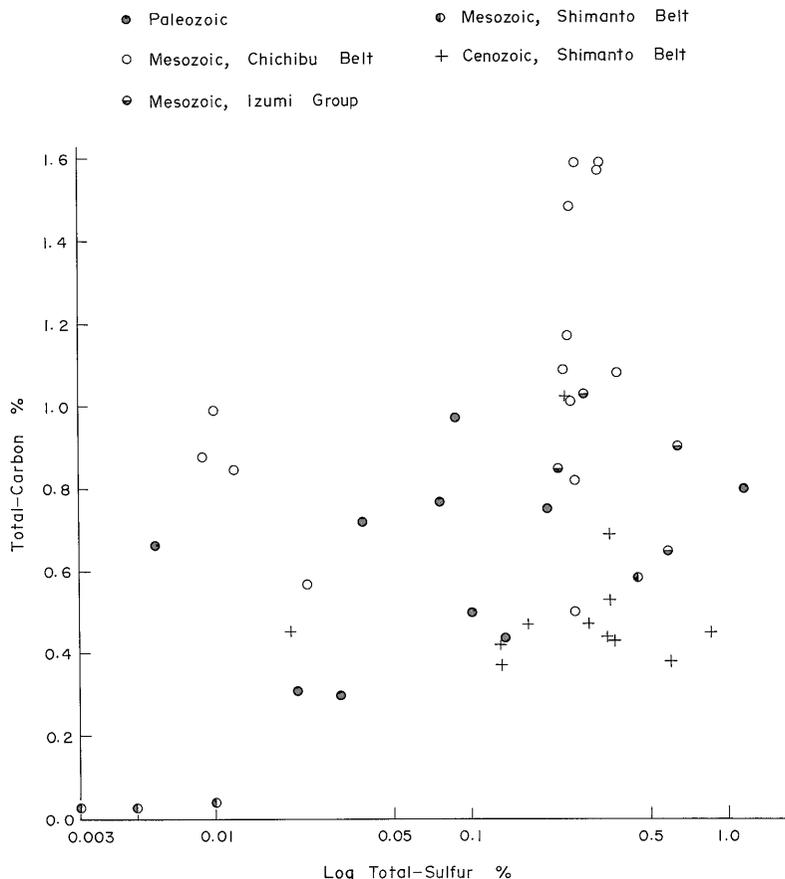
固定される可能性が大きい。このため、0.01%以上の炭酸塩炭素が検出された試料について酸化カルシウム含有量との関係を検討した。その結果、鹿足層群の4試料 (No. 15, 17-19) を除きほぼ良好な相関関係を示すことがわかった (第7図)。鹿足層群の泥質岩は成熟度が大きく、遠くまで運ばれてより分解、淘汰された物質が堆積したものと考えられ (稲積, 1975 a), また上記4試料に塩酸を作用させた場合、同程度の炭酸塩炭素を含む他の試料に比べて気泡の発生が非常にゆるやかであることから、一部ドロマイト・菱鉄鉱などの炭酸塩鉱物が生成して炭酸塩炭素が過剰になっていることも考えられる。寺内層の5試料 (No. 62-66) も炭酸塩炭素がわずかに過剰である。全炭素と炭酸塩炭素含有量との関係については、全体としては明らかな傾向は認められないが、鹿足層群、寺内層、美祢地域の美祢層群などでは正の相

関関係が認められた。

硫酸塩硫黄は炭酸塩炭素を定量した試料及び全硫黄含有量の多い試料を中心に全体で103試料について分析した。硫酸塩硫黄の含有量は極めて低く、また地層、地域などにより大きく異なるのが特徴である (第1-3表)。中国地方古生層では広島一岡山地域の粘板岩の5試料 (0.01-0.07%), 太田川地域の3試料 (0.01-0.10%), 鹿足層群の1試料 (0.06%) から検出されたのみであり、中国地方中生層の試料では豊浦層群の13試料 (0.01-0.72%, 平均0.18%), 厚保層群の2試料 (0.09, 0.31%), 美祢層群の2試料 (0.04, 0.31%), 成羽層群の1試料 (0.05%) に認められた。そして四国地方の試料ではわずかに3試料 (0.01-0.02%) から検出されたのみである。

硫酸塩硫黄の存在に関しては、黄鉄鉱の風化や試料の微粉細過程における酸化を全く否定する材料はないが、

中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄（寺島・稲積・石原）



第6図 四国地方における全炭素と全硫黄の関係

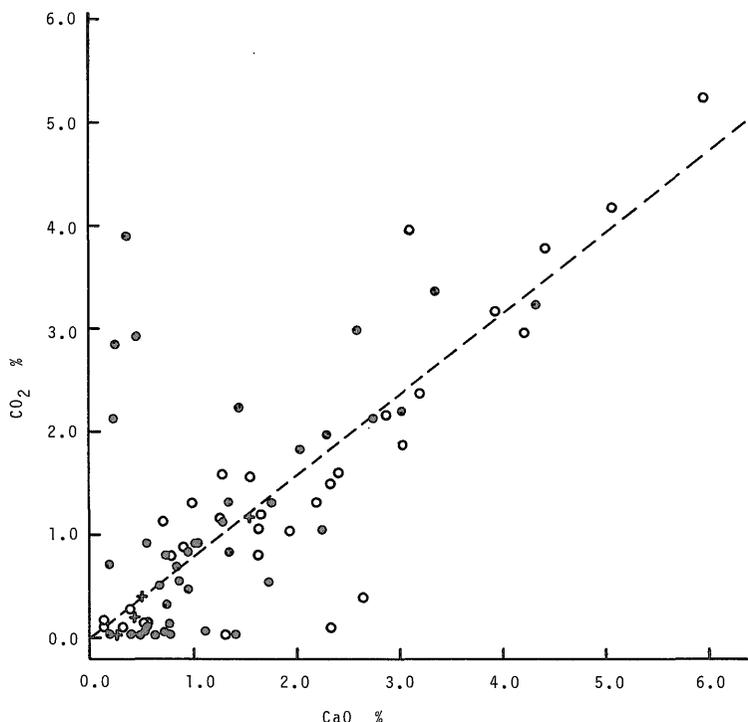
Relation between total carbon and total sulfur in shales and slates from Shikoku.

前者の場合は炭酸塩炭素と共存することが少ないこと（第8図）、後者に対しては全硫黄の含有量が0.6%以上の試料においても硫酸塩硫黄が全く検出されない場合もあることからその影響は極めて小さいと思われる。(1)式によれば硫酸イオンの分解が不十分な条件下では炭酸塩炭素の発生が少なく、したがって炭酸カルシウムの生成は少ないことになるが、これが硫酸塩硫黄と炭酸塩炭素が共存する場合の少ない主要な原因と思われる。他の地域に比較して豊浦層群の試料に硫酸塩硫黄が多い傾向を示すが、これはこの地層が内湾性堆積物であるため、地域によっては硫酸イオンの分解速度が遅く、かつ不十分であったことも考えられる。

硫酸塩硫黄の認められた試料についてのみ硫化物硫黄（全硫黄含有量から硫酸塩硫黄を差し引いた）の含有量を求め、両者の関係を第9図に示した。硫酸塩硫黄は古生層に比べて中生層の試料に多く含まれる傾向があり、また中国地方中生層の4試料（No. 4, 44, 47, 62）を除

きいずれも硫化物硫黄が硫酸塩硫黄より多く存在する。硫化物硫黄/硫酸塩硫黄の比は平均10.4（試料数30）である。硫酸塩硫黄の存在状態に関しては一般には石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が考えられるが、実際に上に述べたドロマイトの存在が考えられる場合を除き、ほとんどの試料では CO_2 によって消費される分の酸化カルシウムを差し引いても十分な酸化カルシウムが存在する。但し、中国地方中生層の5試料（No. 23, 44, 58, 62, 64）では酸化カルシウムが不足しているため他の硫酸塩鉱物を考える必要がある。

中国・四国地方の泥質岩中の炭酸塩炭素、非炭酸塩炭素（塩酸を作用させても気泡の認められない試料については炭酸塩炭素が含有されないと仮定し、全炭素から炭酸塩炭素を差し引いた値）、全硫黄、硫酸塩硫黄の平均含有量を世界の平均的泥質岩についての値と比較して第7表に示した。非炭酸塩炭素、全硫黄、硫酸塩硫黄についての本研究による分析結果は世界の平均値とほぼ良好



第7図 二酸化炭素と酸化カルシウムの関係

Relation between carbon dioxide and calcium oxide. Symbols same as Fig. 2.
Broken line, $\text{CO}_2 : \text{CaO} = 1 : 1$ (mol ratio).

第7表 本研究における泥質岩の分析結果と既存データとの比較

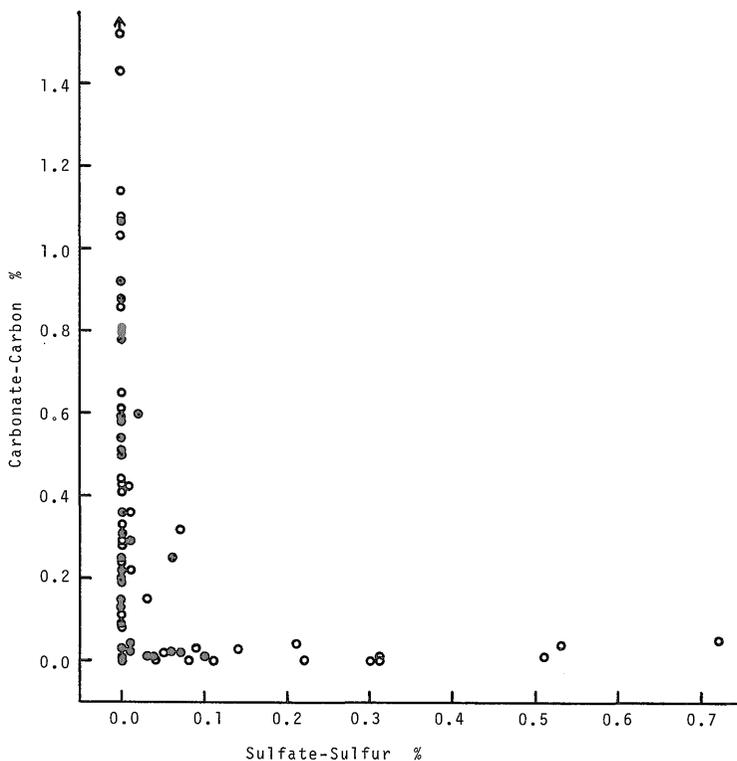
Comparison of the results for carbonate carbon, non-carbonate carbon, total sulfur and sulfate sulfur in pelitic and psammitic sediments.

Samples	n	Carbonate carbon as CO_2 , %	Non-carbonate carbon, %	Total sulfur %	Sulfate sulfur %	CaO %
Shales and slates (Chugoku, Paleozoic)	67	0.57	0.57	0.11	0.011(42)	0.84
Shales (Chugoku, Mesozoic)	69	0.52	1.24	0.23	0.101(37)	1.13
Shales and slates (Shikoku)	44	0.74	0.52	0.24	0.002(24)	1.27
Shales and slates (This study)	180	0.59	0.81	0.19	0.041(103)	1.06
Shales (CLARKE, 1924)		2.63	0.80	—	—	3.11
Slates (ECKEL, 1904)		1.47	—	—	—	1.54
Pelitic sediments (CLARKE, 1924)		1.40	0.66	—	—	2.17
Shales (TUREKIAN and WEDEFOHL, 1961)		—	—	0.24	—	3.09
Clays and shales (RICKE, 1960)		—	—	0.22	0.05	—
Sandstones (RICKE, 1960)		—	—	0.022	0.017	—

な一致を示している。炭酸塩炭素の含有量は世界の平均的泥質岩に比べて低い、これはこの地域の泥質岩中の酸化カルシウム含有量が少ないことと対応している (第7表)。

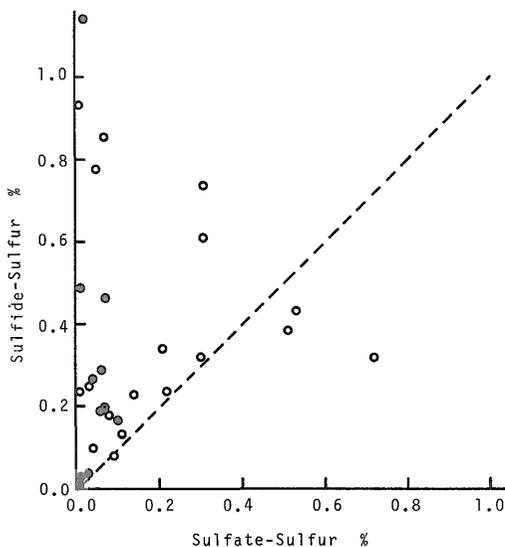
4. 結 論

中国・四国地方の頁岩及び粘板岩中の全炭素、炭酸塩炭素、全硫黄、硫酸塩硫黄を定量し、それぞれ平均値を算出した。



第8図 炭酸塩炭素と硫酸塩硫黄の関係

Relation between carbonate carbon and sulfate sulfur. Symbols same as Fig. 2.



第9図 硫化物硫黄と硫酸塩硫黄の関係

Relation between sulfide sulfur and sulfate sulfur. Symbols same as Fig. 2. Broken line, Sulfide: Sulfate = 1:1.

全炭素の平均含有量は0.98%であり、古生層に比べて中生層の試料に多く含まれる傾向が認められ、全体的にはシリカ含有量の増加にしたがって減少する。炭酸塩炭素の平均含有量は0.59% (CO₂) であり、世界の平均値に比べて低い。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が、一部ドロマイトの存在も予想される。全硫黄の平均含有量は0.19%であり、古生代に比べて中生代の試料に多く含まれる傾向がある。硫黄は陸成頁岩に比べて海成頁岩に多く含有されるとされているが、本研究結果においても三疊系美祿・厚保両層群の海成層では平均0.205%、非海成層では0.028%で明瞭な差が認められた。その他についても一般に海成層では高い硫黄含有量を示したが、一部では0.05%以下の場合もあり、硫黄含有量を堆積環境の判別に利用する場合は地域、地層、時代等について充分な考慮が必要である。

硫酸塩硫黄の平均含有量は0.04%でこの値は世界の堆積岩の平均値とほぼ一致する。硫酸塩硫黄は、中国地方の中生層に特に多く含まれ、巨視的には中国地方の中生層、中国地方の古生層、四国地方の古生代-新生代の地層の順に低下する。すなわち、内帯の地層に多く含まれ

る傾向がある。硫酸塩硫黄のほとんどは石膏として存在するものと考えられる。硫酸塩硫黄と炭酸塩炭素の両者が多量に含まれる試料はほとんど存在しない。この事実は、有機物による硫酸イオンの分解と炭酸ガスの発生が密接に関係するためと思われ、堆積岩中の硫化物硫黄はそのような過程で生じたことを物語るものであろう。

文 献

- BERNER, R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am. Jour. Sci.*, vol. 268, p. 1-23.
- CLARKE, F. W. (1924) Data of geochemistry. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 770, 841p.
- ECKEL, E. C. (1904) On the chemical composition of American shales and roofing slates. *Jour. Geol.*, vol. 12, p. 25-29.
- 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質物質. 地質雑, vol. 80, p. 619-625.
- ・米谷 宏・西村富子(1971) 本邦石灰岩中の炭化水素ガスおよび有機態, 元素態炭素含有量. 岩鉱, vol. 66, p. 197-211.
- 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—I. 地質雑, 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—I. 地質雑, 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—I. 地質雑, 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—I. 地質雑, vol. 69, p. 201-206.
- 稻積章生(1971) 四国地方頁岩および粘板岩の化学組成. 日化, vol. 92, p. 326-330.
- (1975a) 中国地方の古生層泥質岩の化学組成. 地質雑, vol. 81, p. 513-520.
- (1975b) 中国地方の中生層頁岩の化学組成. 香川大学教育学部研究報告, vol. 25, p. 43-55.
- 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. Japan. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol.*, vol. 52, p. 217-221.
- 片山 勝(1939) 美禰統の層序について. 地質雑, vol. 46, p. 127-141.
- 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.
- 粕 武(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. 128-136.
- KOYAMA, T., NAKAI, N. and KAMATA, E. (1965) Possible discharge rate of hydrogen sulfide from polluted coastal belts in Japan. *Jour. Earth Sci. Nagoya University*, vol. 13, p. 1-11.
- 松本達郎・小野 暎(1947) 豊浦層群の化石層序学的研究—特に菊石類化石に基づいて—. 九大理研報, 地質学, vol. 2, p. 20-33.
- 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.
- RICKE, W. (1960) Ein Beitrag zur Geochemie des Schwefels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 21, p. 35-80.
- 島津康男・浦部達夫(1972) 海底物質の成因と進化. 三宅泰雄編, 堆積物の化学—海洋科学基礎講座12—, 東海大学出版会, p. 1-30.
- 佐藤 正(1967) ジュラ紀. 地史学下巻, 朝倉書店, p. 362-407.
- 寺岡易司(1959) 岡山県成羽町南域の中・古生層, 特に上部三疊系成羽層群について. 地質雑, vol. 65, p. 494-504.
- 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. 地調月報, vol. 30, p. 609-627.
- 徳山 明(1958) 長門美禰地域的美禰統 第1部 層序と造構史. 地質雑, vol. 64, p. 454-463.
- TOKUYAMA, A. (1962) Triassic and some other orogenic sediments of the Akiyoshi cycle in Japan, with some special reference to their evolution. *Jour. Fac. Sci. Univ. Tokyo*,

中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄（寺島・稲積・石原）

II, vol. 13, p. 379-469.

Bull., vol. 72, p. 175-192.

TUREKIAN, K. K. and WEDEPOHL, K. H. (1961)

Distribution of the elements in some major
units of the earth's crust. *Geol. Soc. America*

（受付：1980年6月5日；受理：1980年8月1日）