

# 堆積岩の研究方法

④

N. M. ストラーホフ 責任編集  
平山 次郎・河内 洋佑 訳

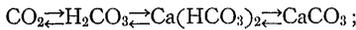
## 成因論および対比論を目的とした堆積岩の化学的研究

※ 第三部 第9章

### 3. 海の底層水中の pH Eh 条件の 地球化学的 方法による復元の可能性

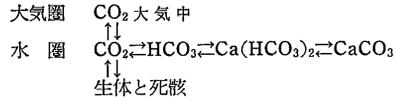
まずはじめに注意しておかなければならないことは  
現世の海水盆中における酸アルカリ条件と酸化還元条件の  
主要な規則性についてである。

海水の酸アルカリ条件 すなわちその pH は主として  
CO<sub>2</sub> の存在様式と密接に関連するカルシウム炭酸塩の含  
有量と存在形態によって規制される。 海水中において  
は任意の時点において 次のような関係が観察される；



水中における CO<sub>2</sub> の分圧が増すにつれて いいかえら  
ると 水中に遊離炭酸の濃度が増すにつれて そのカルシ  
ウムのモノ炭酸塩 (CaCO<sub>3</sub>) がますます重炭酸塩 Ca(HC  
O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> に移行する。 しかも 溶液中における炭酸塩の全  
濃度が増大し 溶液の pH が低下する(第34図参照)。  
逆に CO<sub>2</sub> の圧力が減少し 遊離 CO<sub>2</sub> の濃度が低下するに  
つれて 重炭酸塩がますます破壊されてモノ炭酸塩に移  
行し 一部は固相として沈澱する。 それによって 溶  
液中における炭酸塩の全濃度は減り pH が増大する。

上記の事実から海水中の pH の条件を理解するに当っ  
ては 海水中の CO<sub>2</sub> 濃度を支配するメカニズムを知る必要  
がある。 海水中における炭酸の濃度は 次の2つの  
プロセス すなわち 大気中の CO<sub>2</sub> との相互作用と 生  
物(死んだ生物)との相互作用によって規制される；



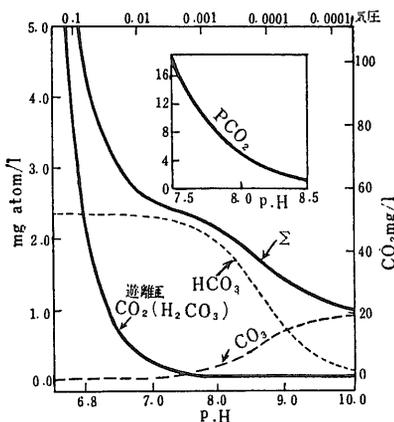
大気中の CO<sub>2</sub> の含有量が増大すると (たとえば火山に  
よる炭酸ガスの強力な放出の影響によって) 水中の CO<sub>2</sub>  
の圧力が高まるため 上にのべたようなメカニズムによ  
って pH が低下する。 大気中の CO<sub>2</sub> の含有量が低下す  
ると 水中から大気中へ CO<sub>2</sub> が放出され 水塊中の pH  
が増大する。 しかしながら 大気中から水中へのガス  
拡散やその逆方向の拡散過程は 非常にゆっくりした速  
度で進行する過程であるため この種のメカニズムは非  
常にゆっくりとしか働かない。 したがって CO<sub>2</sub> 濃度  
の平均化は 数10年ないし数 100 年の長い期間を通じて  
しかおこらない。

この点では生物の作用は はるかに効果的であり そ  
の激しい光合成によって 夏の日の数時間のうちに 水  
中に存在する遊離炭酸はほとんど消耗しつくされるば  
かりでなく 重炭酸塩も著しく破壊されるため pH が一時  
的に 8.5 ~ 8.8 に達し 時には 9.2 を越えることもある。  
しかしながら 夜になって光合成が休止すると 動植物  
の呼吸作用と死骸の分解によって 分泌される CO<sub>2</sub> の影  
響によって ふたたび pH は海水中にふつうな水準 す  
なわち 8.0 ~ 8.2 に低下する。

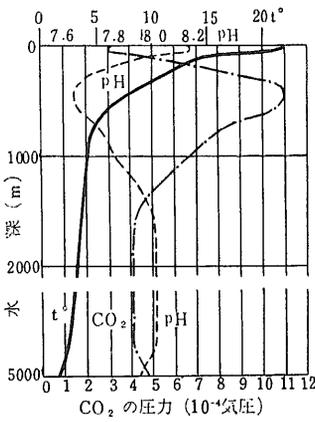
生物が海水中 CO<sub>2</sub> の含有量に与える影響がこのよう  
に早いために ある緯度の海洋中における pH 条件は 動  
植物特にプランクトンの生命活動によって 本質的に生  
物学的に規制されることになる。 光合成の強力な時期  
や場所は非常に高い pH に対応し 光合成の低下する時  
期や場所 特に有機物の不存と分解する時期と場所には  
低い pH が対応している。 したがって海の表層部のプ  
ランクトン帯(0 ~ 100 m)は特に夏季において常に  
高い pH で特徴づけられ 100 m 以深の帯は 低い pH  
をもち 特に海底ではそれが著しい(第35図参照)。

海の酸化還元条件は水中に溶存する遊離酸素の含有量  
によって規定される。 酸素が存在すると水は酸素が弱  
いほど酸化性をおび酸素が少ないと還元性になる。

海水中における酸素の量は CO<sub>2</sub> の場合と同じ2つの主

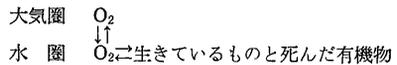


第34図  
pH と CO<sub>2</sub> 分  
圧の関数として  
の 19.00% 20  
°C における海  
水中の CO<sub>2</sub> の  
形態



第35図  
大西洋中央部における  
炭酸—温度—pHの垂  
直分布（ワッテンベル  
グによる）

要な要因 すなわち大気と生きた(死んだ)有機物によつて規制される；



この場合にも有機界の生命活動は 大気との拡散作用に比べると数100倍ないし数1000倍も効果的である。したがって海中の酸化還元条件は 生物群集の働らきによって決定される。

要するに酸アルカリ条件と酸化還元条件との間に次に述べるような 特徴的であつ水界中にのみ存在する関係が発生する。すなわち よりアルカリ性の水は同時により酸化性を帯びる。 なぜならばアルカリ性の水はプランクトンの光合成作用が活発な地域に関連し CO<sub>2</sub>の破壊と O<sub>2</sub>の分泌に関連しているからである。それと同時によりアルカリ性の水は常に表層部に特有である。より酸性の水はより酸化性が少なく(Ehが小さい)水界の比較的下位層準 特に海底付近に分布する。ときおり水界中にみられる pH Ehの垂直分帯は 水の垂直移動によって著しく複雑化し pH Ehの局所的な高まりや低まりが生ずることがある。しかしながら 前に述べたような原理的な分布様式の特徴は変わらずに保存されている。これを模式的に示したのが第36図である。

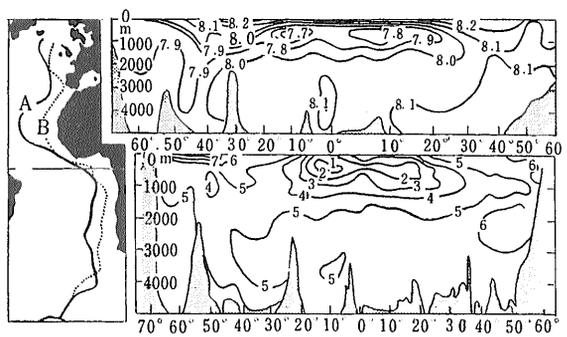
さて ここで過去の海の水界の酸化還元性とアルカリ・酸性を理解するに当って 現世の海における上記の pH Ehの分布則を理解することが どう役に立つかをみてみよう。

現在では 過去の地質時代の大气中のCO<sub>2</sub>含有量は現世に比べると高く 逆に O<sub>2</sub>の含有量は低く この種の相違は古い地質時代にさかのぼるほど増大することは一般に認められているようである。これは 過去の海に

おける底層水中における pH Ehの値が現世のそれよりもたしかに低かつたことを意味している。過去の海水は現世のそれよりも より酸性で かつ酸化性が弱かつた。古い地質時代ほど これらの特異な海水の地球化学的特性はいっそうよくあらわれてくる。

したがって われわれは過去の海の pH Ehを特徴づける際に 現在の海で観察されるこれらの指標の数値を用いることは 原理的には 不可能であるということになる。というのは 過去の地質時代においては 大気中の O<sub>2</sub>と CO<sub>2</sub>の含有量が異なるため 過去の海水中の pHと Ehの値は現在のそれとは異なり 明らかに小さかつたからである。しかしながら これら2つの指標の一般的な関係 すなわち水界の上層部には比較的アルカリ性で酸化性の水が分布し その下位層準にはアルカリ性と酸化性の小さな水分が分布するという 植物性プランクトンの活動が増大した場所や時期には pH Ehが上昇し 表層部のプランクトン膜中における pH Ehの変化に生物学的な季節性が存在するということ—これらすべての特徴は生物が光合成の能力を獲得した非常に古い時代の海の水の化学性のなかで規制されたにちがいない。地史の過程で これらの pH Ehの分布則は 大気中や水中における有機物の量の増大と CO<sub>2</sub>の量の減少にともなって 分布則はますます明らかになってきた。明らかに これらの分布則は地球のアルゴンキア紀の終りごろには存在していたことはうたがいない。過去の地質時代の海洋中における物理化学的環境を詳細に知ろうと試みる際には この分布則を用いる必要がある。

しかしながら 現世の pH Ehの値を過去の海に適用しないならば 過去の水盆中における自然地理的条件を最大限に復元しようとするところさず堆積学者をみたされないうままに放置することになるであろう。したがって 次のような問題をさけるべきでない。過去の堆積物中に生じている鉱物を用いて 底層水中における pH Ehの具体的な数値を より直接的な方法で決定できないだ



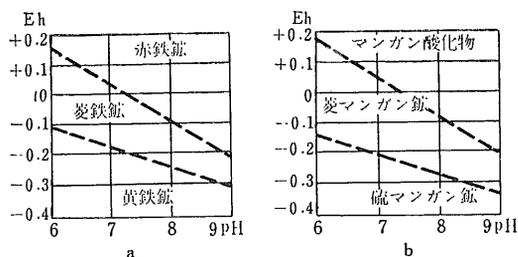
第36図 大西洋の断面における pHと O<sub>2</sub>の相関関係（ワッテンベルグによる）：左の図のAの線は海洋中のpH 断面を示し Bの線は O<sub>2</sub>断面を示す (mg/l 単位)

ろうか。

どのような鉱物が この場合 pH Eh の指示者として用いられるか またその際に用いる鉱物指示者の pH Eh 値が具体的にどんなものであるのかみてみよう。現在広く認められているように 海底の岩石中における新生の鉱物の大部分は 続成作用の産物であり 場合によっては後生作用の産物である。したがって これらの鉱物はわれわれの目的に直接には役に立たない。底層水から化学的に沈澱した沈積鉱物は 鉄とマンガンの水酸化物だけであって 岩石(同生的な)の中に存在する同生沈澱鉱物としては ギブス石と方解石がある。しかしながら実際には これらの鉱物からは過去の海水の Eh pH の具体的な数値については何もいうとができない。

便覧中では次のような記載がみられる。鉄の水酸化物は pH が約 2 (あるいはそれよりやや高いところで) 沈澱をはじめ アルミニウムの水酸化物は pH 4~5 で方解石は pH 8.4 で沈澱をはじめ。しかしながらこのような数値はどのようにして得られたものであろうか。これは大気圧と平衡関係にある すなわち  $\text{CO}_2$  の分圧が  $3 \times 10^{-4}$  気圧のもとの懸濁液中で測定した値である。実験の条件を変えると これらの鉱物の沈澱する pH 値も変化する。第34図は いろいろな  $\text{CO}_2$  の圧力のもとの固相の方解石と平衡関係にある飽和した炭酸カルシウム溶液の pH を示したものである。この図からもわかるように これらの値は著しい変化を示している。実験に用いる溶液は任意であるから ある量の溶解した方解石を溶液に添加し もとの容積まで蒸発させると付加した方解石は沈澱するであろう。したがって 方解石の沈澱にはあるきまった pH があるわけではない。 沈澱の大部分は  $\text{CO}_2$  の圧力に依存するのである。同様のことは上にあげたいずれの鉱物についてもあてはまる。便覧の中でこれらの鉱物について示されている pH 値はほとんど同じ  $\text{CO}_2$  の圧力 ( $3 \times 10^{-4}$  気圧) のもとで得られたものであるだけに具体的でもある。  $\text{CO}_2$  の圧力が変化をはじめると 同じ鉱物が沈澱する際の大部分の pH 値をもった曲線が得られる。過去の海の 大気中と水中における  $\text{CO}_2$  の含有量はわれわれにはわからないし また地質時代ごとに当然変化していたはずであるから はっきりと沈積源とわかっている鉱物を用いても 過去の海の底層水の具体的な pH 値を知ることは 現在の知識水準ではほとんど不可能である。

Fe および Mn の水酸化物の Eh の値を知る場合にも原理的に同様の事情にある。第37図の平衡図表からわかる



第37図 鉄鉱物 (a) マンガン鉱物 (b) の沈澱の物理化学的条件 (クルンパインとガレルスによる)

ように pH 条件によって 著しく異なる Eh のもとで沈澱する Fe と Mn の水酸化物の Eh の値を知る場合も 原理的に同様なことがいえる。

要するに 過去の水盆の底層水の酸アルカリ条件と酸化還元条件を特徴づけるに当っては 今のところ pH Eh の数値をうんぬんすることはできない。現在の水盆の pH Eh の一般的な分布法則によって 相対的な評価だけにとどめざるを得ない。

#### 4. 古海盆の堆積物中における酸化還元能力の決定の可能性について

過去の海の底質中に存在していた Eh 値を復元するためのいくつかの方法が提案されている。まず これらの値を 岩石中の分子が吸収できる限りの水を含ませた岩石の懸濁液中で 直接決定することが試みられている。しかしながらこのような方法は正しくない。

底質は岩石に転化する以前に非常に長い発展史を経験しているし またひきつづき岩石そのものもさらに変化しているからである。現世の底質の深層部で今日われわれが実際に観察することができるように 底質や岩石の Eh もこれらの変化によって変わったはずである。岩石の中で測定する Eh の値は 底質や岩石がその発展の過程において到達した最終的な値である。したがってこの値は 底質の初期の発展段階 たとえば続成作用の段階における Eh の値と著しく異なっている可能性がある。したがって層相解析を目的にして Eh の値を岩石で直接きめても 役に立たないことがわかる。

過去の底質の酸化還元条件は 岩石の懸濁液中で Eh を直接決定する方法ではなくて 続成鉱物の研究によって間接的にしか求めることができない。 しかも Eh の値を考察するに当っては 酸化還元条件がその生成に本質的な役割を演じたような鉱物に注目する必要がある。これはまず Fe Mn の水酸化物と それらの炭酸塩

珪酸塩 硫化物のほか 有機物などである。化合物が pH にも Eh にも敏感な場合には 両条件の複合的な指標となりうる。ごく最近に 底質中の酸化還元条件を決定する 次の 2 つの方法が提唱されている。

- 1) 硫化物を構成する硫黄による方法 (L.A. グリヤーエバ 1953 1955)
- 2) 自生型鉄のバランスによる方法 (N.M. ストラーフおよび E.S. ザルマンザン 1955)

L. A. グリヤーエバは硫黄と鉄からなる化合物により構成される可逆系の正規の酸化還元能力を一連の有機物の系列の酸化還元能力と比較することによって 有機物に対して還元的な媒質は 著しく負の酸化還元能力をもたずであることを明らかにした。このような低酸化還元能力の指標となるのは 硫化水素と硫化水素の化合物——すなわち硫酸塩の還元によって生ずる黄鉄鉱 白鉄鉱その他の硫化物の生成である。

これらの考えから出発して L. A. グリヤーエバは それらが有機物に対し酸化的な作用をするか 還元的な作用をするかによって 4 つに区分した。

**第 I 型——酸化環境** 底質の特徴は硫化物性の硫黄を欠き HCl の 5% 液でとける酸化鉄にとむことである。これらの堆積物は主として砂質相からなり 酸素にとみ水力学的に可動な媒質により特徴づけられている。底棲動物群の遺骸もその中に存在しうる。有機物は遊離酸素の参加する著しい酸化作用によってほとんど欠除している。

**第 II 型——亜酸化環境** 堆積物の特徴は 海水からの拡散を著しくおくらせるような大きな深さにおいて軟泥層の中での脱硫酸塩化の発達が弱く かつおそいのが特徴である。脱硫酸塩化の材料となるのは 底質といっしょにとりこまれた軟泥溶液の硫酸塩だけであり 軟泥中への硫酸塩の付加的な添加はない。したがって 硫化物の硫黄は 0.1% 以内でしか生じない。弱塩酸抽出液の中では 2 価と 3 価の鉄にとむ。有機物が非常に少ないのでこれが還元過程の発達の原因となっている。I 型の堆積物と同様 亜酸化環境の堆積物は 酸素にとむ媒質で特徴づけられ 主として砂質の堆積物からなるが いくらか細粒の成分にとむ。どんな底棲動物群も存在しうる。

**第 III 型——還元環境** この型の堆積物は常に かなりの量の有機物を含み 時には著しい量の有機物を含む。

この堆積物が新しい薄い堆積層によって おおわれると その中に黄鉄鉱の形成を伴うような還元環境が発達する。脱硫酸塩過程は 海水から軟泥層の中への硫酸イオンの拡散によって保たれており これは著しい黄鉄鉱の濃集をもたらしている。硫化物硫黄の含有量は 0.1 ないし 4~5% に達する。弱塩酸抽出液の中では 2 価の鉄にとみ 3 価の鉄は少量か または完全に欠除する。硫黄の含有量によって 次の 3 つの亜型が区別される。(ある程度条件ではあるが) すなわち弱還元性(硫黄が 0.5% 以上); 還元性(硫黄が 1% 以下) および強還元性(硫黄 1% 以上) の 3 つである。堆積物は主として 泥灰岩 粘土岩 シルト岩からなり 常に弱塩酸にとける鉄を含む(時には 2~4% あるいはそれ以上の大量の鉄を含む)。底棲動物群がすむことも多く 底層水は正常なガス条件をもっていることを示している。

**第 IV 型——硫化水素環境** この型の環境はふつう大量の有機物の存在に伴って発達する。堆積過程では 軟泥層の表面まで脱硫酸塩過程が及んでいる。したがって海水から軟泥層への硫酸イオンの拡散は容易に行なわれる。大量に生じた硫化水素は あらゆる遊離した鉄と化合して硫化物(黄鉄鉱)を作る。黄鉄鉱を除いた他の 2 価の鉄鉱物は生じない。また弱塩酸抽出液の中では可溶性の鉄は欠除する。硫化物硫黄の含有量はふつう 1% を越えるけれども かなり広い範囲で上下する。なぜならば その含有量は脱硫酸塩過程の激しさのほかに 底質中に沈澱する鉄の量に依存するからである。堆積物は細粒粘土質で底棲動物群集を欠く。

上にのべたような 4 つの型の酸化還元環境の量的な指標は 砕屑性の海成堆積物に特有である。炭酸塩岩層中では それは恐らく変化するであろう。なぜなら 石灰岩やドロマイトは鉄に乏しいため 自生黄鉄鉱は砕屑物の場合ほど堆積し得ないからである。L. A. グリヤーエバの方法は いくつかの欠陥はあるが おもしろいものだと いわなければならない。

底層水が硫化水素によって汚染されるのを必ず底質に有機物がとんでいることと関連させることはできない。現世の黒海の堆積物は決して有機物にとんでいないけれども 底層水の硫化水素汚染は著しい。周知のようにこのような汚染をひきおこしているのは 水の深層部に及ぶ垂直移動がこれをひきおこしているのである。そのほか現世の黒海堆積物の鉄の形態に関する筆者の最近の研究からもわかるように 深海の硫化水素の底質中では 黄鉄鉱中の鉄(十モノ硫化鉄)が唯一の自生鉄物ではない。5% 塩酸によってレプト緑泥石から多量の

(2.5%に達する)易動性の2価鉄が抽出される。この事実はグリヤーエバのデータと彼女の提唱した図式に矛盾する。

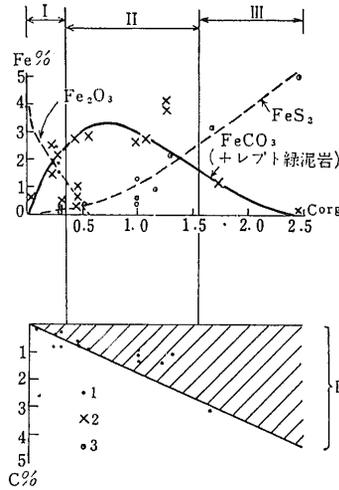
L. A. グリヤーエバとほとんど同時に筆者(E. S. ザルマンゾーンと共著 1955)は続成作用の段階における底質中の酸化還元状況を決定できる別の方法を提唱した。

この方法の出発点は次の通りである。種々の鉄鉱物の平衡図(第37図)から次のようなことがわかる。Ehがもっとも高い場合には鉄の酸化物はあらゆるpH条件のもとで生成保存される。菱鉄鉱はそれよりも低いEhのもとで保存生成され、黄鉄鉱はもっとも低いEhのもとで保存生成される。レプト緑泥石に関してはその天然の共生関係から判断して鉄の酸化物の領域と2価の鉄の炭酸塩の領域との境界付近のどこかで生成し菱鉄鉱領域の上部と加水針鉄鉱の下部を占めている。

これは軟泥のEhが地史の過程で大気中のCO<sub>2</sub>が増加しO<sub>2</sub>が減少するにつれて明らかに数値的には変化したにもかかわらず初生的な水酸化鉄を含む堆積物は菱鉄鉱を含む堆積物に比べて高い酸化還元能力で特徴づけられ、後者を含む堆積物は黄鉄鉱を含む堆積物に比べて高いEhで特徴づけられることを意味している。

鉄鉱物のいろいろな共生関係を生ずる際のエネルギー関係も非常に重要である。 $2Fe_2O_3 + 3Corg \rightarrow 4FeO + 3CO_2$ の式から1グラムのFe<sup>3+</sup>をFe<sup>2+</sup>に還元するには0.05グラムの有機炭素を必要とすることが容易に計算される。水酸化鉄からFeCO<sub>3</sub>を発生させるには単位のFeCO<sub>3</sub>あたり0.22Corgを必要とする： $2Fe_2O_3 + 4C + CO_2 \rightarrow 4FeCO_3$ 。黄鉄鉱が生ずる際には反応過程の能力は最大限になる。というのは鉄ばかりではなく硫酸イオンも還元されそれには大量のCorgが必要であるからである。 $SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$ の式からS<sup>2-</sup>が1グラム当り0.75グラムのCすなわちいいかえればFeS<sub>2</sub>1に対して0.91のCorgを必要とすることがわかる。

これらすべての計算から底質中の含鉄鉱物の異なる共生関係は底質中の有機物の含有量と密接な関係のもとに形成されることがわかる。それとともに水酸化物—レプト緑泥石共生関係が菱鉄鉱共生関係に移行しさらに菱鉄鉱—硫化物共生関係へと移行する際には媒質の酸化還元能力の低下とともに反応過程の能力の増加がおきる。すなわちこれらの鉱物の形成に要する有機物の消費量が增大するということがわかる。これは含鉄鉱物の共生関係の変化から媒質の酸化還元能力の変化のほかに鉄の還元消費したCorgの量から測定



第38図  
粘土質海成岩中におけるCorgと鉄の形態との相関関係  
I：赤色岩相  
II：菱鉄鉱相  
III：黄鉄鉱相  
IV：炭素消費量からみた還元能力

される過去の還元過程の全能力の変化についても判断できることを意味している。このようにして得られた数値は実際のものよりいくぶん低いとこうことがわかる。なぜならば鉄のほかにMn<sup>4+</sup> V<sup>6+</sup>などの元素も還元されるからである。しかしながらそれらの還元に要するCorgの量は堆積物中におけるこれらの元素の含有量がごく小さいために小さい。

上にのべたような考えを実際にどのようにして応用しようかということを示すためにロシア台地の細粒海成粘土質岩について筆者が作製した図表をみてもいいでしょう(第38図参照)。この図の横軸にはCorgの百分含有率を示し、たて軸にはFeの百分含有率が示してある。この図表ではいろいろな岩石中に存在する第二酸化鉄Fe<sup>3+</sup>や第一酸化鉄Fe<sup>2+</sup>(炭酸塩質+レプト緑泥石質)および硫化物中のFe<sup>2+</sup>などの量がほかの曲線で示されている。はじめの2つのカテゴリーに属する鉄の曲線は5% HCl抽出液におけるFe<sup>3+</sup>とFe<sup>2+</sup>の量を用いてえがいた(20分間加熱)。鉄の硫化物の曲線を描くには硫化物硫黄の値を用いた方がよい。

これらの曲線によって図上に3つの領域がはっきり区分される。第1の領域はCorgが0~0.3%の範囲に対応する。そこでは酸化鉄と水酸化鉄が卓越している。これは明らかに高い酸化還元能力をもった赤色海成粘土の領域に対応する。第2の領域は0.3~1.5%のCorgの領域に分布する。そこではとけやすい第1酸化型の鉄—炭酸塩質およびレプト緑泥石質—が卓越している。そして炭酸塩のものが多いのでここでは仮に第2の領域を菱鉄鉱領域と呼ぶことにする(菱鉄鉱—レプト緑泥石領域と呼んだ方がいいかもしれない)。これは堆積

物中における酸化還元能力ははるかに低い領域である。第3の領域は Corg の値が 1.5 あるいはそれ以上の値を示し 鉄の自生鉱物のうちでは 黄鉄鉱が主要な役割りを果たすので 黄鉄鉱領域ということが出来る。したがって 図表の左から右へ向って次第に酸化還元能力の低い堆積物へ移って行く。

上記の図表の下に第2の図表が並んでいるが ここでは 横軸に現在岩石中に含まれている Corg の含有量が示されており (残留有機炭素の値は上の図表をみよ) たて軸にそっては 個々の試料中における含鉄鉱物の共生関係の形成に関与した Corg の量が示されている。この図からわかるように 酸化還元能力が低下するにつれて 還元能力が増大する。

さてここでわれわれがこの図表上で用いたものと同じ時代の古生層の岩石の新しい2つの標本をもって仮定してみよう。ここでこれらの標本について自生型の鉄のバランス (この本の第3部の第1章の方法によって) と それに対応する残留 Corg の値をきめる。これらのデータを鉄の形態の図表にのせると われわれの試料に対応する2つの点が求まる (上部の2つの小さな領域)。これらの点(領域)はふつう相互に多少孤立しているだろう。図表上の点の相互関係によって (それに応じた領域の) われわれのとった2つの試料のいずれかが生ずる際に 続成作用の過程においてより高い還元能力で特徴づけられていたかを一目で知ることができる。もちろん上のような手続きにもとづいては酸化還元能力を定性的にしかとらえることができない。還元能力を定量的に示すこともできる。たとえば1つの試料の自生鉄鉱物のバランスを作るのに 0.5%のCを要し もう一方には2.5%を要すると仮定してみよう。そうすれば 第2の場合には還元能力は第1の場合の5倍であるということがわかる。Eh と還元能力とは同じ方向に変化するのだから 還元能力の変化からあるていど (正確にはないが) Eh の相対的なちがいを判断することもできる。

この図表を用いるさいに注意しなければならないことは そこに示された赤色岩相 菱鉄鉱岩相などの有機炭素による境は 海成の粘土だけに通用するものであって天然にふつうなクラーク含有量の Corg や 鉄(全量)に対してのみ信頼がおけるということである。他の岩石や上記2つの成分のクラーク数から著しくかたよった粘土については 相の境界ははずれる。

したがって 種々の岩石中の酸化還元条件を決定するに当っては それぞれの型の岩石について その中の Corg を決定すると同時に 自生鉄鉱物のバランス図表

をまえて作る必要がある。今後データの集積につれて 赤色の菱鉄鉱相と黄鉄鉱相の境は 多種多様な岩石やその岩石中に含まれる Fe と C の多様な組合わせについても 与えられるようになるであろう。これは 個々の試料についての酸化還元条件の決定を容易にするであろう。

さらに2つの別の条件を考慮する必要がある。自生鉄鉱物の岩石におけるバランスを決定するに当っては あらゆる種類の団塊を用いることはできない。というのは これらの団塊は底質中における鉄の再配列によって発生し 種々の鉱物の生成段階に対応しない存在比率を与えるからである。したがってはっきりした団塊生成の痕跡を欠いた岩石標本を分析する必要がある。しかしながらこのような場合にも 鉄の形態のバランスは一つの分析だけから求めるのではなく また8ないし10個の少数の試料では平均として導かねばならない。このようにすれば 底質中における物質の再配列の影響が肉眼的には見えなくて 顕微鏡的に弱い形であらわれている場合でも とり除くことができる。なぜならば 続成作用において物質の再配分の行なわれないような岩石は 周知のように 天然には存在しないからである。いうまでもなく 過去の酸化還元能力を決定する上記の方法は 何れも後生的に生じた炭酸塩鉱物や硫化物鉱物を含むような岩石には 適用できないのは当然である。

##### 5. 古海盆の堆積物中に存在していた pH 値の決定の可能性について

底層水中における pH Eh 条件を特徴づけるにあたり 両者の間に非常に明確な相関関係がみられるということ を強調しておいた。すなわち 一方の指標 (たとえば pH) が高まると他方(Eh)もまた高くなる。またその逆も成立する。底質ではこれらの相関関係はくずれる。すなわち 同一の Eh 値に対して 非常にさまざまな強アルカリ性から強酸性におよぶ pH値がみられる。したがって この場合には Eh から pH を帰納することはできない。そのため底質中における pH の決定は非常に困難は問題となる。これまでにも 岩石の懸濁液の pH をきめることによって底質の pH を推定しようという試みがなされてきた。しかしながら この方法は 既述のような底質の Eh 決定の際の同様な方法と同じく 全くうけいられないものである。

ある種の堆積岩学者は別の方法をとっている。彼等は 実験的に決定した 種々の鉱物の懸濁液の pH を用いれば 任意の底質の pH を確実にもとめることができ

ると考えている。たとえばソーダは非常に高い pH (pH>12)のもとで沈澱し、ゲーリュサイトは pH 約 11.6 の場合に、ブルーサイトは pH 10.5 の場合に、方解石は pH 8.4 で、また水酸化鉄は pH 2~3 で沈澱するということがわかっている。これらの鉱物のどれかが岩石中に存在していることがわかれば（もちろん岩石が新鮮な条件下で）その鉱物が生成した瞬間における pH 条件を推定することができる。異なる pH 値をもついくつかの鉱物が存在する場合には、沈澱 pH 値のもっとも高い鉱物を指標とする。というのは低い pH でも沈澱をはじめる鉱物（たとえば Fe、Mn の水酸化物）はその溶液がよりアルカリ性となった場合にも沈澱し得るからである。

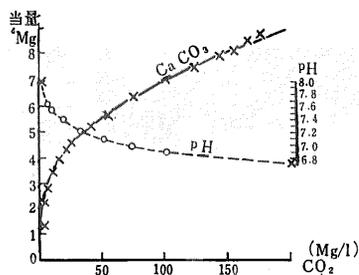
堆積学者が用いているこれらの考えは一見すると単純であり明快であるように思われるが、実は原理的には誤っているのである。

なぜならば、上述の鉱物のどれ一つをとっても、それが常に沈澱するというきまった pH が存在するわけではなく、種々の pH 値のもとで沈澱し得るからである。これは CaCO<sub>3</sub> の例をみればすぐわかる（第39図）。

CaCO<sub>3</sub> は CO<sub>2</sub> の分圧によって pH 6.8 の場合でも 7.0 の場合でもあるいは pH 9 の場合にも沈澱し得る。

大気中における CO<sub>2</sub> の分圧は地球の歴史を通じて絶えず変化し、一般的には現在までに低下してきたので、過去の海成軟泥中では CaCO<sub>3</sub> は 7.5 ないし 7.6 の pH（現世の場合）から過去の地質時代における 7~6 およびそれ以下の非常に多様な pH のもとで沈澱物として存在していた。これらの低い pH に対応する溶液は CaCO<sub>3</sub> に非常にとんでいたということを入れておくだけで十分である。たとえば pH 6.8 のもとでの CaCO<sub>3</sub> の含有量は 455mg/l に達し、pH 6.0 の場合の CaCO<sub>3</sub> はほとんどその倍近くに達する。同様の関係は上にあげたほかのすべての鉱物についても原理的になりつつ。

上述のことから、現在の知識の段階では過去の底質の pH の絶対値をきめるといふ考え方については、全くうけいれることができないのである。非常に古い地質時代において CO<sub>2</sub> の大気中の分圧が 0.1 気圧のオーダーの場合（すなわち現世の分圧の300倍以上）には CaCO<sub>3</sub> は非常に低い pH—6.8 前後でも底層水から沈澱し、底質中に保存されることができたであろう。その当時は溶解している CaCO<sub>3</sub> は底層水や軟泥水中では 450 mg/l でまで上昇したが、陸地から海水中に新たな CaCO<sub>3</sub> が絶えず流入し、海水（温暖帯とくに乾燥地帯）における絶えざる蒸発とあいまって底層水から CaCO<sub>3</sub> が沈澱し、底質中に保存されたのである。より新しい地質時代に



第39図  
17°C の蒸溜水  
中における Ca  
CO<sub>3</sub> の溶解度  
(ティルマンス  
およびシェパー  
クロの資料にも  
とづく)

において大気中の CO<sub>2</sub> 分圧が低下した際にも CaCO<sub>3</sub> の沈澱はつづいたが、それは次第に高くなった pH と次第に低くなった海水中の CaCO<sub>3</sub> 含有量のもとで行なわれた。非常に古い先カンブリア紀から現世までのあらゆる堆積物中に海成の石灰質・ドロマイト質物質が存在するのはまさにこのためである。現在では CO<sub>2</sub> の分圧は最低に達し CaCO<sub>3</sub> の沈澱 pH は最大に達しているがそれらと平衡関係にある CaCO<sub>3</sub> の飽和溶液は非常に低い濃度しかもっていない。沈澱条件がより低いアルカリ性となり高いアルカリ性へと変化する同様な過程は pH に敏感な他の鉱物の歴史にもおこった（ドロマイト・ブルーサイト・菱苦土鉱・Fe、Mn の炭酸塩と水酸化物）。このように沈澱 pH が常に変動しかつ過去の CO<sub>2</sub> 分圧がわからない条件のもとでは過去の沈澱 pH の数値を決定するのは不可能であることがわかるであろう。

ある種の堆積学者（テオドロビッチ 1947）は、過去の海では pH が低かったために先カンブリア紀（より後期において）の海成堆積物でも藍鉄鉱やオキシケルチナイト、ハロイサイトのような弱酸性相の鉱物があらわれ、アルカリ相の鉱物——第1に石灰質・ドロマイト質の鉱物をそれらが排除したにちがいないと考えている。しかしながら、物理化学ダイアグラムの資料を自然条件にまちがって適用したこの考え方は、既存の資料からみてもうけいれることができない。

しかしながら、過去の海水盆中における堆積物中の pH の絶対値をもとめることができないにしても、別のより単純な課題の解決、すなわち底質がより酸性かアルカリ性かを定性的に識別するということは十分に可能である。何故ならばこれらの鉱物にとって媒質の pH が同様な上昇低下をする場合には、上記の系列中におけるこれらの鉱物の配置そのものは変化しないからである。どのような CO<sub>2</sub> 分圧のもとでもソーダは方解石よりは高い pH 条件下で沈澱し、後者は Fe(OH)<sub>3</sub> より高い pH 条件下で沈澱する。このようなことから過去の海水盆の堆積物のなかにおいて、酸アルカリ条件の異なる部分を定性的に区別するために、鉱物の酸アルカリ系列を用いることが可能になるのである。（つづく）

（訳者は地質部）