

## 房総半島における上総層群泥質岩中の硫黄, 炭素, 塩素, 鉄の形態・組成と堆積環境

粕 武\* 鈴木尉元\*\* 小玉喜三郎\*\*

KOMA, Takeshi, SUZUKI, Yasumoto and KODAMA, Kisaburo (1983) Forms of sulfur, carbon, chlorine and iron compounds and their depositional environment, in the Kazusa Group, the Boso Peninsula, central Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 34 (4), p. 191-206.

**Abstract:** The authors analysed the chemical components of S, C, Cl and Fe in the Kazusa Group distributed in the Boso Peninsula which was deposited under marine environment from Pliocene to middle Pleistocene and famous for much production of natural gas dissolved in water.

Sulfur is divided into sulfate S soluble in water, sulfate S soluble in HCl, S in sulfide + elemental S, and disulfide S + carbon bond S. Carbon is divided into C in carbonate and organic C. Chlorine content represents Cl soluble in water. Iron represents Fe soluble in HCl.

The results are shown in Fig. 1.

Sulfate S soluble in water and that soluble in HCl attain to 1 to 5%. Disulfide and carbon bond S are more than 80% in total S in most of the samples.

Organic C is 30 to 60% in total C in most of the samples.

Fe soluble in HCl is 0.302% in mudstone and 0.312% in sandstone in average.

The depositional environment of sulfurous compound and its transformation to the other one due to change of environment are discussed in the Kazusa Group. According to the scheme, the Katsuura and Namihana Formations were deposited under highly reduced condition and washed through by water containing O<sub>2</sub>. The Ohara and Kiwada Formations were deposited under highly reduced environment and the condition changed to be weakly reduced. The Otadai, Umegase and Kakinokidai Formations were accumulated under weakly reduced environment and then weakly oxidized condition was prevailed. The Chonan and Kasamori Formations were deposited under oxidized condition. The flow interstitial water is larger in the Ohara, Kiwada, Otadai and Kakinokidai Formations, compared to that in the other formations.

Judging from the history of environment, the favorable rocks for producing gas are supposed to be the Ohara and Kiwada Formations, and the Otadai and Kakinokidai Formations are suitable for gas reservoirs.

### 要 旨

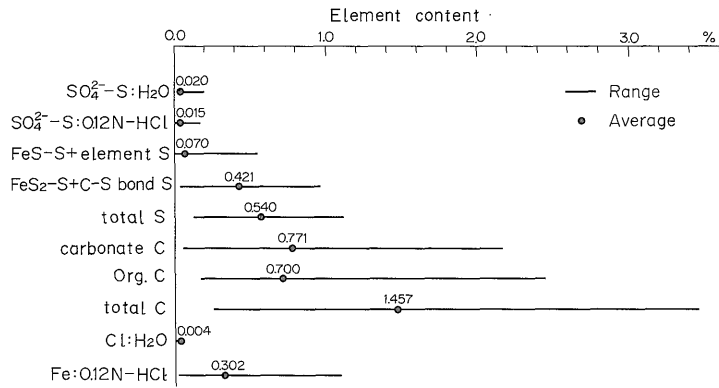
天然ガスの発生条件並びに鉱床形成過程を明らかにするため、千葉県中部地域上総層群泥質岩について、全硫黄及び全炭素量、硫黄・炭素の形態分析、水溶性塩素、塩酸溶解鉄の測定、試料採取法の検討、及び堆積時の酸化・還元環境及び堆積後の環境を考察した。その結果、勝浦・浪花層は堆積時は還元環境にあったが、酸化環境を作る水の動きもあった。大原・黄和田層は還元環境下で堆積し、堆積後弱い酸化環境に変わった。大田代・梅

ヶ瀬・国本層は弱い還元環境で堆積し、堆積後は大きな変化がなかった。柿ノ木台・長南・笠森層は局部的に強い還元環境もあった。堆積後は大きな変化がなかった。堆積後の水の移動は勝浦・浪花・大原・黄和田層で大きく、その他の層では小さかった。これらのことから、天然ガスの根源岩は大原・黄和田層、貯留岩は大田代・梅ヶ瀬が適していることになり、この地域のガスの産状も地球化学的に説明できる。

### 1. ま え が き

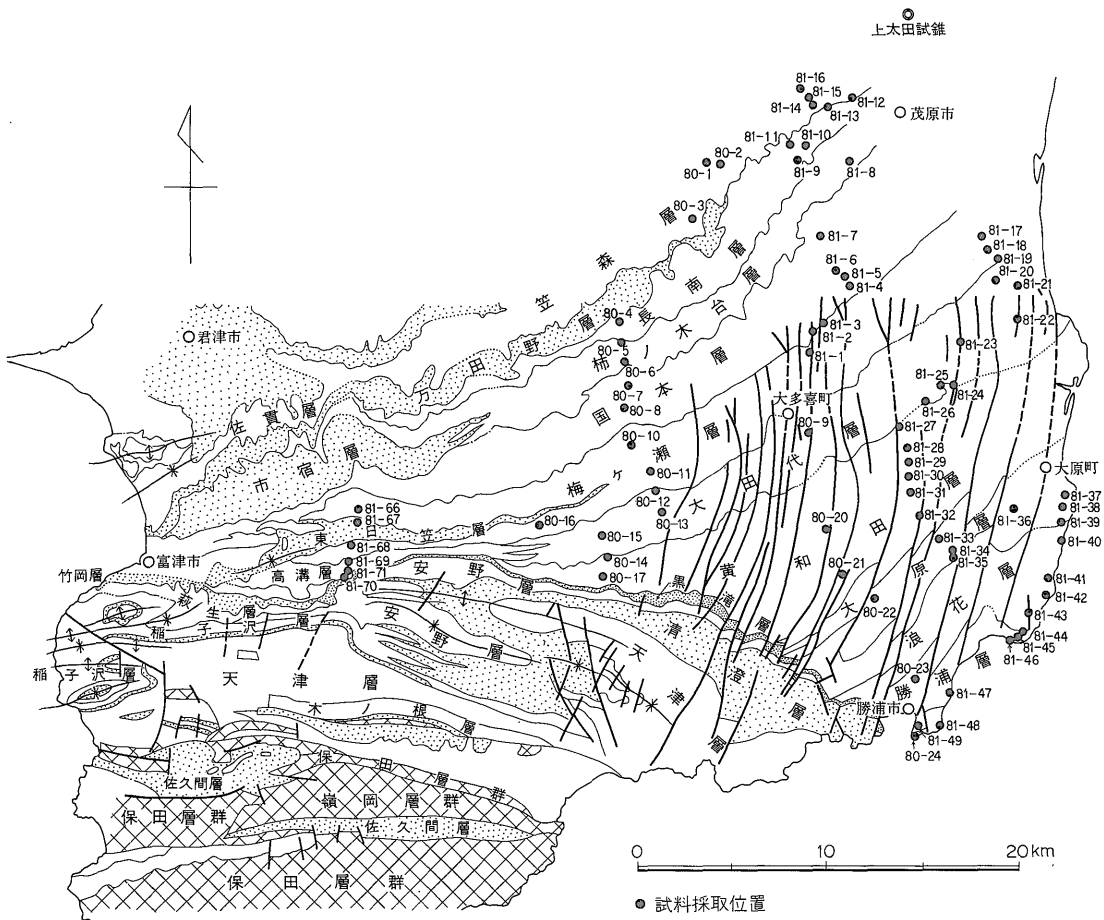
全硫黄含量を用いて、地層の堆積環境を推定しようと

\* 技術部 \*\* 燃料部



第1図 上総層群泥質岩中の硫黄, 炭素, 塩素, 鉄含量

Fig. 1 Range and average of sulfur, carbon, chlorine and iron contents in mudstones.



第2図 上総層群堆積岩の試料採取位置

Fig. 2 Sampling locality in the Kazusa Group in the Boso Peninsula.

する研究は、KERTH and DEGENS(1959), 市原・市原(1971), 狛(1974), 狛ほか(1974)に始まり, ここ数年, 活発に行われるようになってきた(伊藤ほか, 1977; 狛, 1978a; 寺島ほか, 1981; 田中ほか, 1981). これらの研究は, 硫黄を指示元素として海成あるいは陸成(淡水成)のどちらの環境で堆積したかを研究したものである. これらの研究によれば, 泥質岩中の硫黄含量は淡水成層で0.2%以下, 海成層で0.2-3.0%である. 特に海成層に注目すると, 0.2-3.0%と硫黄含量に大きな差が見られる.

今回のこの研究は, 海成層について全硫黄量及び全炭素量, 硫黄・炭素の形態分析, 塩酸溶解鉄・水溶性塩素量の測定を行い, 地質学的に得られた堆積環境と比較検討し, 天然ガスの生成条件並びに鉱床形成過程を明らかにすることを目的として行ったものである.

研究対象とした地層は関東地方南東部に広く分布する鮮新世-中期更新世の上総層群で, 本層群中には豊富な天然ガスが胚胎されている.

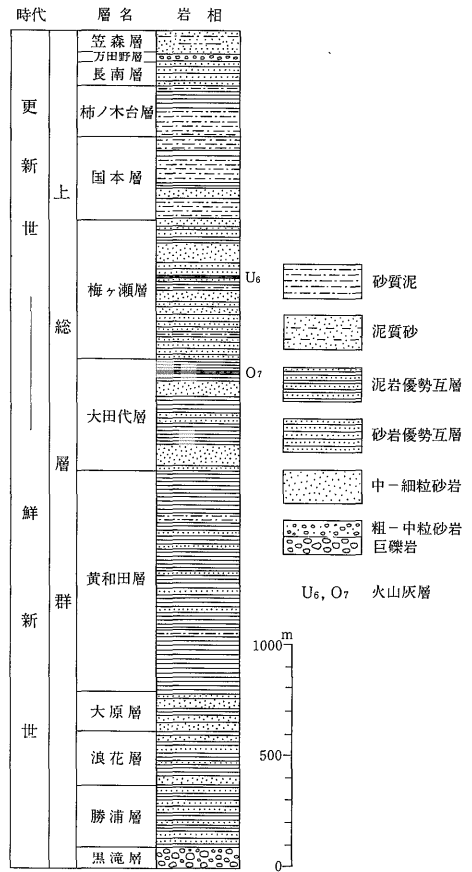
本論文を書くに当たり資料提供及び御討論いただいた関東天然ガス開発株式会社樋口豊氏, 関東建設株式会社品田芳二郎氏, 並びに有益な助言, 討論をしていただいた東北大学田口一雄教授, 名古屋大学中井信之教授, また炭素の分析等実験に協力された地質調査所永田松三技官の諸氏に感謝の意を表す.

## 2. 試料及び地質の概要

試料は, 千葉県中央部に位置する君津市, 富津市, 茂原市, 勝浦市に囲まれるほぼ300 km<sup>2</sup>の地域から採取した. 試料数は泥岩96個, 砂岩12個, 総計108個ですべて露頭試料である. 試料の採取位置及び上総層群の層序を第2図, 第3図に示した.

この地域の上総層群は, 走向ほぼ東西ないし北東-南西で, 10度以下の傾向で北へ傾いている. 同層群は中新世の三浦層群上に不整合に重なる. 上総層群は, 下から黒滝層, 勝浦層, 浪花層, 大原層, 黄和田層, 大田代層, 梅ヶ瀬層, 国本層, 柿ノ木台層, 長南層, 万田野砂礫層及び笠森層に区分される.

勝浦層は砂岩と泥岩の互層からなり, 層厚は約250 mである. 浪花層は主として泥岩からなり, 層厚は約220 mである. 大原層は泥岩と砂岩の互層で層厚は約220 mである. 黄和田層は泥岩を主とした地層で, 層厚最大800 m以上に達する. 大田代層は泥岩優勢と砂岩優勢の互層からなり, 層厚は最大540 mに達する. 梅ヶ瀬層は主に砂岩優勢互層で層厚は最大600 m以上に達する. 国本層は砂岩優勢層と塊状砂質泥岩との互層である. 層厚は最大300 m以上である. 柿ノ木台層は主として砂質泥岩で,



第3図 上総層群の層序

Fig. 3 Stratigraphic columnar section of the Kazusa Group.

層厚は76 mである. 長南層は泥岩, 砂岩の互層で, 層厚は76 mである. 笠森層は主として泥質砂岩からなり, 万田野砂礫層を含め, 層厚は約300 mに達する(三梨ほか, 1979).

## 3. 測定方法

### 3.1 硫黄の形態と分離法

堆積岩に含まれる硫黄の形態は, 分析法によって異なった呼び方がなされているが, 多くは可溶性硫化物硫黄(H<sub>2</sub>S), 硫酸塩硫黄(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S), 元素硫黄(element S), 硫化鉄硫黄(FeS-S), 二硫化鉄硫黄(FeS<sub>2</sub>-S), 炭素結合硫黄(C+S bond-S)及び全硫黄(total S)で示されている(CASAGRANDE *et al.*, 1977).

可溶性硫化物硫黄(H<sub>2</sub>S)は, 窒素ガス気流中で100°C以下で加熱追い出し測定する.

泥質岩中の硫酸塩硫黄(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S)は, 抽出溶媒を変え

ると抽出量も変わる。一般に使われる溶媒として水(伯, 1978b), 塩化リチウム(TABATABAI and BREMNER, 1972), 塩酸(伯, 1980)が用いられている。水, 塩化リチウムによって抽出される硫酸塩硫黄は, 堆積岩の間隙水中に溶解するか, 又はイオン交換される形態で存在する。塩酸によって抽出されるのはアルカリ土金属塩, 特に石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )である。

元素硫黄はクロロホルム(Trask and Wa, 1930), アセトン(MAPSTONE, 1946), n-ヘキサン(柳下, 1956)等によって抽出する方法がある。これらの溶媒によって抽出される硫黄は, 元素の単体硫黄だけでなく, 有機炭素と弱く結合している硫黄も含まれている。

硫化鉄硫黄は, 堆積岩試料に塩酸を加えて発生する硫化水素を測定し求める。この方法で測定される硫黄は, 主に鉄の硫化物でマキナワイト( $\text{FeS}$ )やグレイガイド( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ )である。

二硫化鉄硫黄は, 硫酸塩硫黄, 元素硫黄を除いた試料に亜鉛及び塩酸で処理し発生する硫化水素を測定する(WILLIAMS and STEINBERG, 1959)。この方法で測定される硫黄は主に鉄の二硫化物でパイライト( $\text{FeS}_2$ )又はマーカサイト( $\text{FeS}_2$ )である。

炭素結合硫黄は, 全硫黄から他の形態別硫黄の含量を差し引いて求められる(CASAGRANDE *et al.*, 1977)。また泥質岩からケロジンを分離し, ケロジンの硫黄量から求める方法もある(牧ほか, 1980)。

### 3.2 分析法

本研究で行った分析項目は, 全硫黄(total S), 水抽出硫酸塩硫黄( $\text{SO}_4^{2-}\text{-S: H}_2\text{O}$ ), 塩酸抽出硫酸塩硫黄( $\text{SO}_4^{2-}\text{-S: 0.12N-HCl}$ ), 硫化鉄硫黄( $\text{FeS-S}$ ) + 元素硫黄(element S), 二硫化鉄硫黄( $\text{FeS}_2\text{-S}$ ) + 炭素結合硫黄(C-S bond-S), 全炭素(total C), 炭酸塩炭素(carbonate-C), 有機炭素(Org. C), 水溶性塩素( $\text{Cl}^-: \text{H}_2\text{O}$ )及び塩酸溶解鉄( $\text{Fe: 0.12N-HCl}$ )である。以下分析法の概要を記載する。

(1) 全硫黄(total S) : 試料0.1 gを精秤し, りつぽに入れ, 助燃剤として鉄粉約1 gと粒状すず2-3粒を加える。これを高周波燃焼装置を用いて6分間燃焼させ, 生成する二酸化硫黄等の硫黄酸化物を硫酸ナトリウムと過酸化水素の混合液に吸収させ, 電量法で測定する。用いた装置は, 国際電子工業株式会社製クーロマチック S-VK-3B型である。

(2) 水抽出硫酸塩硫黄( $\text{SO}_4^{2-}\text{-S: H}_2\text{O}$ )及び水溶性塩素( $\text{Cl}^-: \text{H}_2\text{O}$ ) : 試料1.0 gを精秤し, 30 mlの秤量管に入れ, 蒸留水10 mlを加える。試料を水となじませてから, 超音波洗浄機を用い1時間抽出する。抽出後, 遠心

分離機で抽出液を分離し, 液体クロマトグラフィーと光電比色計を組合せた硫酸イオン分析装置で測定する。用いた装置は盛進製薬株式会社製の硫酸イオン分析機 S-04B型である。なお, この装置は硫酸イオンの分析用に開発されたものであるが, 塩素イオンも同時定量出来る。

(3) 塩酸抽出硫酸塩( $\text{SO}_4^{2-}\text{-S: 0.12N-HCl}$ ) : 試料1.0 gを精秤し, 100 mlのトルビーカーに入れ, 0.12N-HCl 10 mlを加える。試料を塩酸溶液になじませてから, 沸騰水中にビーカーを入れ, 1時間抽出する。抽出された溶液は, 水抽出硫酸塩硫黄と同様遠心分離機で分離し, 50 mlのメスフラスコで定容として, 硫酸イオン分析装置で測定する。この測定値から水抽出硫酸塩硫黄を差引く。

(4) 二硫化鉄硫黄( $\text{FeS}_2\text{-S}$ ) + 炭素結合硫黄(C-S bond-S) : 塩酸抽出硫酸塩硫黄を分離した試料を110°Cで乾燥させ, 全硫黄の分析操作と同様の方法により測定した。この方法で測定した硫黄は二硫化鉄硫黄と炭素結合硫黄との含量である。

(5) 硫化鉄硫黄( $\text{FeS-S}$ ) + 元素硫黄(element S) : 全硫黄から硫酸塩硫黄と二硫化鉄硫黄 + 炭素結合硫黄の含量を差し引いて求めた。なお塩酸抽出硫酸塩硫黄を分離した後の試料中に, 硫化鉄硫黄( $\text{FeS-S}$ )及び元素硫黄(element S)が残っていないかを確かめるために硫化鉄( $\text{FeS}$ )及び硫黄粉末(S)に硅酸粉末( $\text{SiO}_2$ )を加え, 硫黄(S)量として1%になるよう調製した試料につき, 塩酸で抽出した溶液及び残渣中の硫黄を測定した。その結果, 溶液中には硫化鉄試料で0.068%, 硫黄粉末試料で0.002%, 残渣中には硫化鉄・硫黄粉末試料共0.007%の硫黄(S)が測定されたのみで, 硫化鉄中の硫黄, 元素硫黄は硫化水素として気散することが確かめられた。

(6) 全炭素(total C) : 試料約50 mgを正しく秤量し, 白金ボートに入れ, ヘリウムをキャリアガスとして酸素気流中で燃焼させ, 二酸化炭素として熱伝導度検出器で測定する。用いた装置は, 柳本製作所製 C·H·N-MT-2型である。

(7) 有機炭素(Org. C) : 二硫化鉄の測定に用いた試料約50 mgを正しく秤量し, 全炭素と同様な方法で測定した。

(8) 炭酸塩炭素(Carbonate-C) : 全炭素量から有機炭素量を差し引いて求めた。

(9) 塩酸抽出鉄( $\text{Fe: 0.12N-HCl}$ ) : 塩酸抽出硫酸塩硫黄の測定時に得られた塩酸抽出液5 mlを, 50 mlのメスフラスコに分取し定容とする。一方, 別に25 mlのメスフラスコ中に緩衝液(酢酸ナトリウム68.09 gを500 ml

第1表 上総層群堆積岩中の硫黄、炭素、塩素、鉄の形態別組成  
 Table 1 Sulfur, carbon, chlorine and iron contents, and their forms in the Kazusa Group.

試料 番号	試料名	地層名	粒 度	硫 黄 %					炭 素 %			水溶性塩 素 %	塩 酸 溶 解 鉄 %	備 考
				水抽出硫 酸塩硫黄	塩酸抽出硫 酸塩硫黄	硫化鉄硫黄 十元素硫黄	二硫化鉄硫 黄十元素硫 黄	全硫黄	炭酸塩炭 素	有機炭素	全炭素			
1	80-1-6	笠森層	シルト	0.114	0.044	0.204	0.741	1.103	0.079	0.174	0.253	0.004	0.179	
2	80-1-7	"	シルト	0.208	0.130	0.164	0.562	1.064	0.070	0.200	0.270	0.004	0.595	
3	80-1-8	"	シルト	0.099	0.173	0.132	0.638	1.042	0.050	0.195	0.245	0.006	0.598	
4	80-2-9	"	シルト	0.016	0.010	0.038	0.254	0.318	0.218	0.216	0.434	0.003	0.593	
5	80-2-10	"	シルト	0.007	0.014	0.030	0.293	0.344	0.230	0.219	0.449	0.003	0.585	
6	80-2-11	"	シルト	0.154	0.124	0.105	0.504	0.887	0.072	0.237	0.309	0.004	0.678	
7	80-3-12	"	シルト	0.027	0.005	0.042	0.257	0.331	0.129	0.307	0.436	0.004	0.546	
8	81-14-A	"	シルト	0.022	0.025	0.140	0.817	1.004	0.643	0.544	1.187	0.002	0.379	
9	81-14-B	"	シルト	0.038	0.031	0.082	0.946	1.097	0.858	0.583	1.441	0.003	0.372	
10	81-15	"	シルト	0.047	0.011	0.434	0.610	1.102	0.251	0.525	0.776	0.003	0.664	
11	81-16	"	シルト	0.007	0.022	0.074	0.476	0.579	0.714	0.277	0.991	0.002	0.405	
12	80-4-13	長南層	シルト	0.013	0.013	0.025	0.338	0.389	0.072	0.289	0.361	0.003	0.522	
13	80-4-14	"	シルト	0.018	0.026	0.544	0.208	0.796	0.071	0.267	0.338	0.004	0.593	
14	81-10	"	シルト	0.020	0.024	0.037	0.393	0.474	0.685	0.517	1.202	0.003	1.075	
15	81-11	"	シルト	0.008	0.010	0.068	0.324	0.410	0.104	0.558	0.662	0.001	0.564	
16	81-12	"	シルト	0.012	0.026	0.044	0.407	0.489	0.377	0.699	1.076	0.002	0.448	
17	81-13	"	細粒砂	0.004	0.016	0.062	0.330	0.412	0.524	0.371	0.895	0.002	0.664	
18	80-5-15	柿ノ木台層	シルト	0.005	0.018	0.009	0.208	0.240	0.092	0.253	0.345	0.003	0.627	
19	80-5-16	"	シルト	0.005	0.014	0.027	0.207	0.253	0.207	0.227	0.434	0.002	0.662	
20	80-6-17	"	シルト	0.017	0.010	0.018	0.247	0.292	0.577	0.368	0.945	0.003	0.293	
21	81-8	"	シルト	0.027	0.003	0.012	0.417	0.459	0.756	0.535	1.291	0.002	0.539	
22	81-9	"	シルト	0.068	0.030	0.031	0.560	0.689	0.758	0.503	1.261	0.002	0.656	
23	80-7-18	国本層	シルト	0.007	0.015	0.031	0.354	0.407	0.511	0.370	0.881	0.004	0.352	
24	80-7-19	"	シルト	0.011	0.023	0.030	0.498	0.562	0.498	0.440	0.938	0.002	0.356	
25	80-8-20	"	シルト	0.013	0.009	0.036	0.329	0.387	0.566	0.375	0.940	0.004	0.325	
26	81-2	"	シルト	0.007	0.011	0.045	0.278	0.341	0.600	0.353	0.953	0.002	0.691	
27	81-3	"	シルト	0.012	0.013	0.039	0.370	0.434	0.876	0.392	1.268	0.002	0.354	
28	81-4	"	シルト	0.008	0.010	0.047	0.509	0.574	1.035	0.531	1.566	0.001	0.347	

房総半島における上総層群堆積岩中の硫黄、炭素、塩素、鉄の形態・組成と堆積環境 (白・鈴木・小玉)

第1表 つづき

試料 番号	試料名	地層名	粒 度	硫			黄 %		炭 素 %			水溶性塩 素 %	塩 酸 溶解鉄 %	備 考
				水抽出硫 酸塩硫黄	塩酸抽出硫 酸塩硫黄	硫化鉄硫黄 十元素硫黄	二硫化鉄硫 黄+炭素結 合硫黄	全硫黄	炭酸塩炭 素	有機炭素	全炭素			
29	81-5	国本層	シルト	0.017	0.011	0.016	0.649	0.693	1.129	1.044	2.173	0.002	0.023	
30	81-6	"	シルト	0.003	0.008	0.026	0.232	0.269	1.090	0.511	1.601	0.001	0.060	
31	81-7	"	シルト	0.021	0.027	0.000	0.278	0.326	0.965	0.362	1.327	0.002	0.477	
32	80-10-26	梅ヶ瀬層	シルト	0.033	0.001	—	—	0.441	0.686	0.501	1.187	0.003	0.058	
33	80-10-27	"	シルト	0.021	0.005	0.016	0.421	0.463	0.579	0.484	1.063	0.002	0.188	
34	80-11-29	"	シルト	0.014	0.000	0.041	0.429	0.484	0.764	0.975	1.739	0.002	0.019	
35	80-11-30	"	シルト	0.008	0.002	0.053	0.441	0.504	0.797	0.829	1.626	0.036	0.019	
36	80-12-31	"	シルト	0.005	0.005	0.050	0.320	0.380	0.735	0.850	1.585	0.001	0.032	
37	80-16-39	"	シルト	0.014	0.012	0.087	0.426	0.539	0.944	0.703	1.647	0.001	0.019	
38	80-16-41	"	シルト	0.015	—	—	0.433	0.490	0.686	0.788	1.474	0.001	0.019	
39	80-16-42	"	シルト	0.012	0.013	0.078	0.389	0.492	0.867	0.696	1.563	0.001	0.019	
40	80-16-44	"	シルト	0.013	0.029	0.027	0.438	0.507	0.887	0.754	1.641	0.001	0.021	
41	80-16-45	"	シルト	0.010	0.016	0.034	0.389	0.449	0.912	0.519	1.431	0.003	0.183	
42	81-1	"	シルト	0.004	0.005	0.035	0.255	0.299	0.950	0.660	1.556	0.002	0.046	
43	81-17	"	シルト	0.003	0.005	0.020	0.174	0.202	1.118	0.822	1.940	0.002	0.019	
44	81-18	"	シルト	0.009	0.006	0.077	0.416	0.508	1.327	1.071	2.398	0.011	0.019	
45	81-19	"	シルト	0.005	0.008	0.070	0.193	0.276	1.334	0.128	1.462	0.002	0.795	
46	81-20	"	シルト	0.004	0.009	0.017	0.450	0.480	1.356	0.758	2.114	0.003	0.021	
47	81-66	"	シルト	0.009	0.019	0.068	0.477	0.573	0.435	0.214	0.649	0.003	0.577	
48	81-67	"	シルト	0.013	0.006	0.040	0.223	0.282	0.828	0.325	1.153	0.002	0.085	
49	81-68	"	シルト	0.009	0.004	0.051	0.399	0.463	0.948	0.503	1.451	0.002	0.025	
50	80-10-28	"	中粒砂	0.003	0.005	0.005	0.031	0.044	0.331	0.174	0.505	0.003	0.058	
51	80-12-32	"	中粒砂	0.007	0.005	0.018	0.053	0.083	0.054	0.083	0.137	0.001	0.462	
52	80-16-40	"	中粒砂	0.003	—	—	0.054	0.070	0.173	0.035	0.208	0.003	0.258	
53	80-16-43	"	中粒砂	0.013	0.007	—	0.217	0.279	0.375	0.156	0.531	0.013	—	
54	80-9-21	大田代層	シルト	0.015	0.000	0.000	0.340	0.355	0.558	1.239	1.797	0.004	0.025	
55	80-9-23	"	シルト	0.007	0.007	0.032	0.225	0.271	0.781	0.887	1.668	0.002	0.023	
56	80-9-25	"	シルト	0.006	0.005	0.032	0.228	0.271	0.765	0.930	1.695	0.003	0.019	
57	80-13-33	"	シルト	0.013	0.002	0.074	0.398	0.487	0.970	1.046	2.016	0.001	0.019	

第1表 つづき

試料 番号	試料名	地層名	粒 度	硫			黄 %		炭 素 %			水溶性塩 素 %	塩 酸 溶 解 鉄 %	備 考
				水抽出硫 酸塩硫黄	塩酸抽出硫 酸塩硫黄	硫化鉄硫黄 十元素硫黄	二硫化鉄硫 黄+炭素結 合硫黄	全硫黄	炭酸塩炭 素	有機炭素	全炭素			
58	80-15-36	大田代層	シルト	0.000	0.003	0.003	0.038	0.044	0.488	0.320	0.808	0.001	0.081	}風化試料, 平均 値から除く
59	80-15-37	"	シルト	0.002	0.016	0.000	0.110	0.128	0.628	0.726	1.354	0.001	0.058	
60	80-15-38	"	シルト	0.012	0.003	0.036	0.335	0.386	0.693	0.620	1.313	0.008	0.158	
61	81-21	"	シルト	0.005	0.004	0.038	0.231	0.278	1.339	0.965	2.304	0.004	0.019	
62	81-22	"	シルト	0.011	0.004	0.033	0.247	0.295	0.618	1.074	1.692	0.002	0.019	
63	81-23-1	"	細粒砂	0.019	0.008	0.078	0.258	0.363	1.625	0.428	1.625	0.002	0.019	
64	81-24	"	シルト	0.028	0.006	0.042	0.499	0.575	1.035	1.694	2.729	0.006	0.228	
65	81-25	"	シルト	0.003	0.007	0.092	0.305	0.407	0.696	0.483	1.179	0.001	0.733	
66	81-26-1	"	細粒砂	0.005	0.005	0.214	0.124	0.348	1.240	0.501	1.741	0.002	0.021	
67	81-27	"	シルト	0.004	0.006	0.022	0.233	0.265	0.285	0.170	0.455	0.002	0.331	
68	81-69	"	シルト	0.009	0.005	0.061	0.567	0.642	0.997	1.387	2.384	0.002	0.027	
69	81-70	"	シルト	0.009	0.010	0.316	0.691	1.026	0.852	0.335	1.187	0.002	0.077	
70	81-71	"	シルト	0.004	0.008	0.000	0.437	0.449	—	—	—	0.002	0.819	
71	80-9-22	"	中粒砂	0.006	0.016	0.031	0.151	0.204	0.098	0.100	0.198	0.002	0.477	
72	80-9-24	"	中粒砂	0.001	0.013	0.000	0.236	0.250	0.099	0.226	0.325	0.002	0.429	
73	80-13-34	"	中粒砂	0.001	0.002	0.003	0.021	0.027	0.079	0.046	0.125	0.000	0.192	
74	81-23-2	"	中粒砂	0.016	0.033	0.000	0.278	0.327	—	—	—	0.002	0.546	
75	81-26-2	"	中粒砂	0.020	0.036	0.054	0.211	0.321	0.285	0.170	0.455	0.002	0.448	
76	80-14-35	黄和田層	シルト	0.010	0.002	0.045	0.430	0.487	0.856	1.026	1.882	0.002	0.019	
77	80-17-46	"	シルト	0.010	0.015	0.037	0.501	0.563	0.518	1.473	1.991	0.047	0.019	
78	80-20-50	"	シルト	0.018	0.009	0.043	0.684	0.754	1.003	1.602	2.605	0.002	0.019	
79	80-21-51	"	シルト	0.032	0.010	0.012	0.771	0.825	0.643	1.433	2.076	0.002	0.017	
80	81-28	"	シルト	0.029	0.017	0.103	0.610	0.759	0.936	1.160	2.096	0.003	0.019	
81	81-29	"	シルト	0.012	0.004	0.052	0.384	0.452	1.021	1.177	2.198	0.002	0.019	
82	81-30	"	シルト	0.019	0.018	0.220	0.340	0.597	1.715	0.457	2.172	0.002	0.914	
83	81-31	"	シルト	0.037	0.005	0.145	0.760	0.947	1.002	2.435	3.437	0.003	0.021	
84	81-32	"	シルト	0.022	0.008	0.090	0.555	0.675	1.001	1.357	2.358	0.002	0.023	
85	81-33	"	シルト	0.010	—	0.076	0.749	0.841	1.001	1.752	2.753	0.001	0.023	
86	80-22-52	大原層	シルト	0.008	0.011	0.037	0.519	0.575	0.879	1.079	1.958	0.004	0.019	

房総半島における上礫層群泥質岩中の硫黄、炭素、塩素、鉄の形態・組成と堆積環境 (白・鈴木・小玉)

第1表 つづき

試料 番号	試料名	地層名	粒 度	硫			黄 素 %			炭 素 %			水溶性塩 素 %	塩 酸 溶 解 鉄 %	備 考
				水抽出硫 酸塩硫黄	塩酸抽出硫 酸塩硫黄	硫化鉄硫黄 +元素硫黄	二硫化鉄硫 黄+炭素結 合硫黄	全硫黄	炭酸塩炭 素	有機炭素	全炭素				
87	81-34-1	大原層	シルト	0.051	0.015	0.013	0.299	0.378	1.037	0.684	1.721	0.003	0.121		
88	81-34-2	〃	シルト	0.024	0.010	0.064	0.577	0.675	0.589	0.835	1.424	0.002	0.194		
89	81-35	〃	シルト	0.011	0.013	0.102	0.800	0.926	0.756	0.889	1.645	0.002	0.058		
90	81-36	〃	シルト	0.013	0.007	0.031	0.703	0.754	0.929	1.214	2.143	0.004	0.021		
91	81-37	〃	シルト	0.017	0.002	0.020	0.388	0.427	0.986	1.903	2.889	0.004	0.023		
92	81-38	〃	シルト	0.014	0.007	0.102	0.699	0.822	1.044	1.266	2.310	0.004	0.021		
93	80-22-53	〃	中粒砂	0.011	0.016	0.010	0.069	0.106	0.252	0.086	0.338	0.004	0.417		
94	80-23-54	浪花層	シルト	0.011	0.014	0.045	0.402	0.472	0.739	0.476	1.215	0.026	0.683		
95	81-39	〃	シルト	0.012	0.012	0.095	0.462	0.581	0.886	0.785	1.670	0.004	0.911		
96	81-40	〃	シルト	0.007	0.010	0.043	0.484	0.544	1.035	1.079	2.114	0.004	0.226		
97	81-41	〃	シルト	0.006	0.003	0.019	0.454	0.482	2.146	0.583	2.729	0.003	0.023		
98	81-42	〃	シルト	0.015	0.010	0.028	0.677	0.730	1.091	0.494	1.585	0.004	0.648		
99	81-43	〃	シルト	0.025	0.011	0.055	0.415	0.506	1.586	0.424	1.160	0.003	0.711		
100	81-44	〃	シルト	0.019	0.008	0.100	0.508	0.635	0.717	0.976	1.693	0.003	0.134		
101	80-23-55(B)	〃	中粒砂	0.001	0.006	0.002	0.072	0.081	0.214	0.072	0.286	0.001	0.054		
102	80-23-55(A)	勝浦層	シルト	0.011	0.006	0.300	0.289	0.606	1.000	0.611	1.611	0.009	0.400		
103	81-45	〃	シルト	0.006	0.008	0.000	0.406	0.420	0.670	0.500	1.170	0.003	0.739		
104	81-46	〃	シルト	0.037	0.015	0.197	0.336	0.585	0.745	0.467	1.212	0.577	0.689	海岸で採取	
105	81-47	〃	シルト	0.029	0.009	0.000	0.449	0.487	0.529	0.635	1.164	0.444	0.662	〃	
106	81-48	〃	シルト	0.025	0.015	0.025	0.627	0.692	0.907	0.483	1.390	0.453	0.848	〃	
107	81-49	〃	シルト	0.009	0.011	0.000	0.480	0.500	0.710	0.482	1.192	0.007	0.664		
108	80-24-56	〃	中粒砂	0.000	0.000	0.000	0.059	0.059	0.218	0.072	0.290	0.004	0.095		



第2表 上総層群の泥岩と砂岩の硫黄、炭素、塩素、鉄の形態別組成の比較  
Table 2 Sulfur, carbon, chlorine and iron contents and their forms in mudstones and sandstones.

岩石名 試料数	硫				黄*			炭			素%		** 水溶性塩素		酸 塩 溶解鉄	
	水抽出硫酸 塩硫黄	硫酸抽出硫 酸塩硫黄	硫化鉄硫黄 十 元素硫黄	二硫化鉄硫黄十 炭素結合硫黄	全硫黄	炭酸塩炭素	有機炭素	全炭素	平均値	範囲	平均値	範囲	平均値	範囲	平均値	範囲
泥質岩 96	0.020	0.015	0.070	0.421	0.540	0.771	0.700	1.457	0.004	0.302	0.001-0.047	0.017-1.075	0.001-0.047	0.017-1.075	0.004	0.302
砂岩 12	0.000-0.208	0.000-0.173	0.000-0.544	0.038-0.946	0.202-1.103	0.050-2.146	0.170-2.435	0.245-3.437	0.001-0.047	0.017-1.075	0.001-0.047	0.017-1.075	0.001-0.047	0.017-1.075	0.001-0.047	0.017-1.075
泥質岩 96	0.007	0.013	0.012	0.121	0.154	0.198	0.111	0.309	0.003	0.312	0.000-0.013	0.054-0.471	0.000-0.013	0.054-0.471	0.003	0.312
砂岩 12	0.000-0.020	0.000-0.036	0.000-0.054	0.021-0.278	0.027-0.327	0.214-0.375	0.035-0.226	0.125-0.551	0.000-0.013	0.054-0.471	0.000-0.013	0.054-0.471	0.000-0.013	0.054-0.471	0.000-0.013	0.054-0.471

\* no. 58, 59 は風化試験試料のため硫黄の平均値。範囲の計算から除く。 \*\* no. 104, 105, 106 は海岸での採取試料のため水溶性塩素の平均値。範囲の計算から除く。

の水に溶かし、氷酢酸 28.8 ml を加え、水で全量を 1 l とする) 3 ml と 0-フェナントロン溶液(0-フェナントロン塩酸塩 0.24 g を水 200 ml に溶かす) 2 ml を入れて用意して、先の 50 ml のフラスコから 2 ml を取り、25 ml のフラスコ内に入れ、蒸留水で定容とする。約 20 分間放置後、500 mμ の波長で比色する。

#### 4. 分析結果

各試料の形態別組成値を第 1 表に、泥岩と砂岩の形態別組成の平均値を第 2 表に示した。

全硫黄量は、泥質岩で含量範囲 0.202-1.103%, 平均値, 0.540%, 砂岩での含量範囲 0.027-0.327%, 平均値, 0.154% である。本邦における海成第三紀、泥質岩中の全硫黄量は次のようなものが報告されている。

北海道羽幌炭田地域の各層の含量範囲は 0.266-1.230% (狛, 1974 ほか), 北海道天北炭田地域の各層の含量範囲は 0.361-1.363% (伊藤ほか, 1977), 北海道石狩炭田地域の各層の平均値の含量範囲は 0.33-0.52% (狛, 1978a), 新潟油・ガス田地域の各層の平均値の含量範囲は 0.13-1.61% (狛, 1978b) である。第三紀、砂岩中の硫黄の分析例はないが、九州有明海の現世粗粒堆積物の平均値は 0.314% (狛ほか, 1980) である。

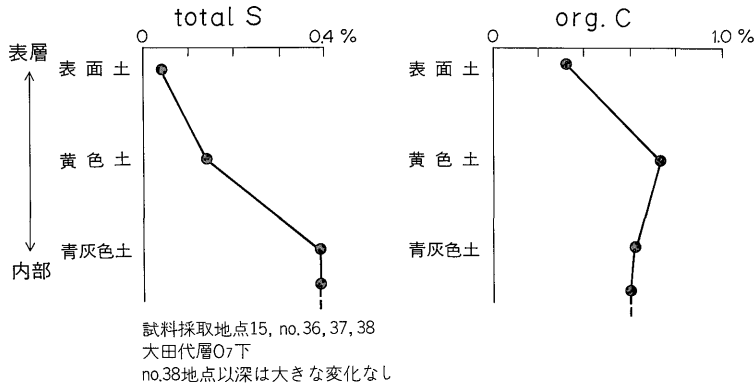
水抽出硫酸塩硫黄量は、泥質岩で含量範囲 0.000-0.208%, 平均値は 0.020% である。全硫黄に対する割合は 1-5% のものが全体の 71% をしめる。砂岩での含量範囲 0.000-0.020%, 平均値は 0.007% である。

塩酸抽出硫酸塩硫黄量は、泥質岩で含量範囲 0.000-0.173%, 平均値は 0.015% である。全硫黄量に対する割合は 1-5% のものが全体の 71% をしめる。砂岩での含量範囲 0.000-0.036%, 平均値は 0.013% である。

水抽出硫酸塩硫黄も塩酸抽出硫酸塩硫黄も、全硫黄量が多いほど多い傾向がある。

硫化鉄硫黄+元素硫黄量は、泥質岩で含量範囲 0.000-0.544%, 平均値は 0.070% である。砂岩での含量範囲 0.000-0.054%, 平均値は 0.012% である。全硫黄量に対する割合は 0-10% のものが 51%, 11-20% のものが 38% で、0-20% の範囲に入るものがほぼ 90% にも達する。新潟油・ガス田地域の第三紀泥質岩中の硫化鉄硫黄が、全硫黄量のほぼ 20% 前後を示す(狛, 1981) のに比べると、上総層群の泥質岩中の硫化鉄硫黄+元素硫黄は少ない。

二硫化鉄硫黄+炭素結合硫黄量は、泥質岩で含量範囲 0.038-0.946%, 平均値は 0.421% である。砂岩での含量範囲 0.021-0.278%, 平均値は 0.12% である。泥質岩中には砂岩中のほぼ 3 倍含まれることになる。全硫黄量に対する割合は 80% を越えるものが 76% を示し、全硫黄量



第4図 風化による全硫黄, 有機炭素量の変化

Fig. 4 Decreasing in total sulfur and organic carbon contents due to weathering.

はほぼ二硫化鉄硫黄+炭素結合硫黄量を反映するということができる。顕微鏡観察による形状は、極微粒子が散在し形がはっきりしないものと生物遺骸を交代した球状のものが見られた。

全炭素含量は、泥質岩で含量範囲0.245-3.457%, 平均値は1.457%である。新潟油・ガス田の第三紀鮮新世から第四紀にまたがる泥質岩の値は、有機質泥岩を除けば含量範囲は0.102-3.05%である(牧, 1963; 狛, 1974)。砂岩の全炭素の含量範囲0.125-0.531%, 平均値は0.309%で、泥質岩の平均のほぼ5分の1である。

炭酸塩炭素は、泥質岩で含量範囲0.050-2.146%, 平均値は0.771%, 砂岩の含量範囲0.214-0.375%, 平均値は0.198%である。泥岩、砂岩ともに有機炭素量の平均より多い。

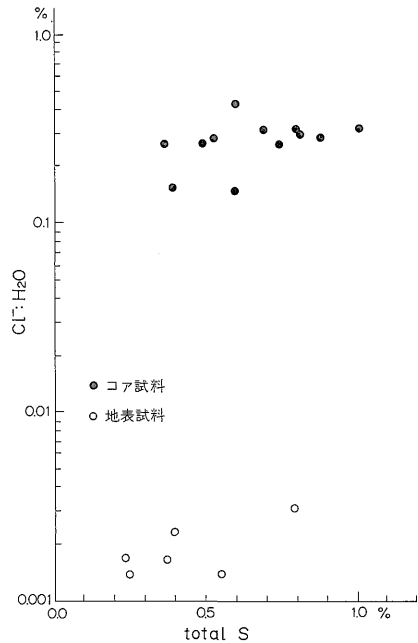
有機炭素量は、泥質岩で含量範囲0.170-2.435%, 平均値は0.700%, 砂岩で含量範囲0.035-0.226%, 平均値は0.111%である。全炭素量に対する割合は30-60%に当るものがほぼ70%を占める。

水溶性塩素は、泥質岩、砂岩共少なく、海岸で採取した試料を除けば平均値は0.003-0.004%である。茂原地域の試錐コアの水溶性塩素量は、ほぼ0.2-0.4%を示すのに比べて、極端に小さい。露頭試料であるため天水の影響によるものと考えられる。

塩酸溶解鉄は、泥質岩で含量範囲0.017-1.075%, 平均値は0.302%である。砂岩の含量範囲0.054-0.471%, 平均値は0.312%である。

#### 5. 全硫黄・有機炭素の風化による変化

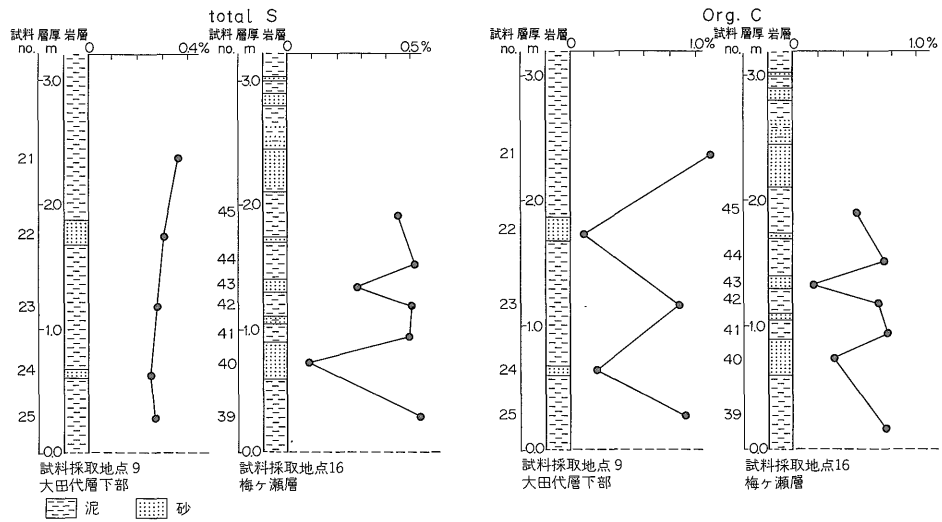
露頭試料は風化によって成分が変化することが考えられる。この問題を検討するために、大田代層の凝灰岩(07)の下位から採取した5個の試料を分析した。その結



第5図 試錐コアと地表露頭試料における全硫黄, 水溶性塩素の関係

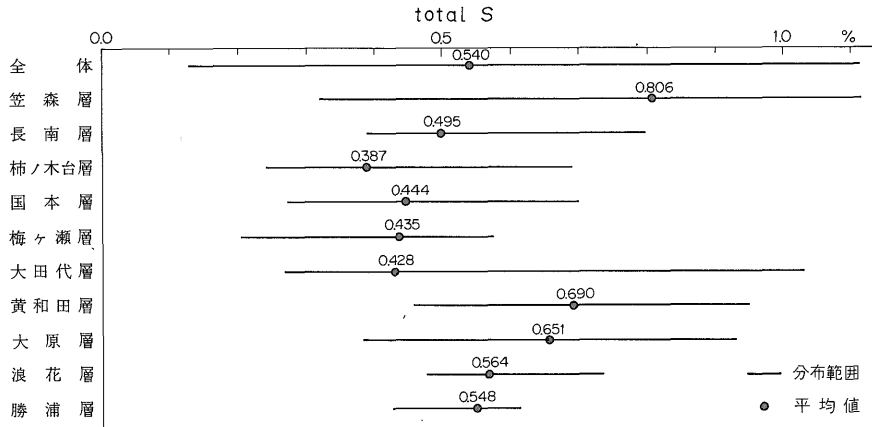
Fig. 5 Total sulfur and chlorine content soluble in water in well and at outcrops.

果を第4図に示す。試料は、地表面のもの1個、地表面から数センチメートル掘った黄褐色の部分のもの1個及び地表面から10数センチメートルから5cm間隔で掘った青灰色を示すもの3個である。表面では全硫黄0.04%, 有機炭素量0.32%を示し、黄褐色の部分では全硫黄量0.013%, 有機炭素量0.70%, 青灰色の部分では、全硫黄量0.39から0.41%, 有機炭素量0.64から0.68%であった。この結果からわかるように全硫黄は表面や黄褐色に



第6図 堆積岩の粒度と全硫黄，有機炭素の関係

Fig. 6 Total sulfur and organic carbon contents in mudstones and sandstones.



第7図 上総層群の地層別全硫黄量

Fig. 7 Distribution of sulfur in each formation of the Kazusa Group.

変色した部分で著しく減少し，有機炭素量は表面で減少傾向を示す。試料として用いる場合，青灰色になるまで掘ったものを用いる必要がある。

## 6. 水溶性塩素と硫黄

塩素は堆積物中で水に可溶性化合物が多い。また水に溶けている塩素化合物は水と共に移動しやすい。従って水の移動に関係した指標元素として用いることが出来る。一方硫黄は海成泥質岩中で次のような過程で固定される。有機物の分解によって還元環境が作り出されると，硫酸還元細菌の働きによって海水中の硫酸塩が還元され，硫化水素が発生する。この硫化水素が，溶

存鉄と反応して鉄の硫化物を作り，堆積物中に固定されると考えられている(畑，1965)。一旦硫化物として堆積物中に固定されると，硫化物は溶解度が小さいので，堆積後によほど大きな物理的・化学的条件の変化がないかぎり移動しない。

このように，水溶性塩素は水の移動を，硫黄は堆積当時の環境を反映する指標として用いることができる。茂原地域で黄和田層の泥質岩試料を試錐及び露頭で採取し，水溶性塩素と全硫黄を測定した。その結果を第5図に示す。水溶性塩素量は試錐コアで0.2-0.4%，露頭試料で0.01%以下であった。全硫黄量は試錐コアで0.3-1.1%，露頭試料で0.2-0.8%であった。このように試錐

第3表 上総層群泥質岩の硫黄、炭素、塩素、鉄の形態別組成の平均値と含量範囲

Table 3 Distribution of sulfur, carbon, chlorine and iron contents in each form in mudstones.

地層名 試料数		硫 黄* %				炭 素 %				水溶性塩素** %	塩 酸 溶解鉄 %
		水抽出硫酸 塩硫黄	塩酸抽出硫酸 塩硫黄	硫化鉄硫黄+ 元素硫黄	二硫化鉄硫黄 + 炭素結合硫 黄	全硫黄	炭酸塩炭素	有機炭素	全炭素		
笠森層	平均値	0.069	0.054	0.131	0.554	0.806	0.301	0.316	0.617	0.003	0.509
11	範囲	0.007-0.208	0.010-0.173	0.030-0.434	0.254-0.946	0.318-1.103	0.050-0.858	0.174-0.583	0.245-1.441	0.002-0.004	0.179-0.678
長南層	平均値	0.013	0.019	0.130	0.333	0.495	0.306	0.450	0.756	0.003	0.644
6	範囲	0.004-0.020	0.010-0.026	0.025-0.544	0.208-0.407	0.389-0.796	0.071-0.685	0.267-0.699	0.361-1.202	0.001-0.004	0.522-1.075
柿ノ木台 層	平均値	0.024	0.015	0.019	0.328	0.387	0.478	0.377	0.855	0.002	0.555
5	範囲	0.005-0.068	0.003-0.030	0.009-0.031	0.207-0.506	0.240-0.689	0.092-0.758	0.227-0.535	0.345-1.291	0.002-0.003	0.293-0.662
国本層	平均値	0.011	0.014	0.030	0.389	0.444	0.808	0.486	1.294	0.002	0.332
9	範囲	0.003-0.021	0.008-0.027	0.000-0.047	0.232-0.509	0.269-0.693	0.498-1.129	0.353-1.044	0.881-2.173	0.001-0.004	0.023-0.691
梅ヶ瀬層	平均値	0.011	0.009	0.048	0.369	0.435	0.897	0.643	1.538	0.004	0.120
18	範囲	0.003-0.033	0.000-0.029	0.017-0.087	0.174-0.477	0.202-0.573	0.435-1.356	0.214-1.071	0.649-2.398	0.001-0.036	0.019-0.577
大田代層	平均値	0.009	0.006	0.063	0.310	0.428	0.848	0.800	1.622	0.003	0.157
17	範囲	0.000-0.028	0.000-0.016	0.000-0.316	0.038-0.691	0.265-1.026	0.285-1.339	0.170-1.694	0.455-2.729	0.001-0.008	0.019-0.819
黄和田層	平均値	0.020	0.010	0.082	0.578	0.690	0.970	1.387	2.357	0.007	0.109
10	範囲	0.010-0.037	0.002-0.018	0.012-0.220	0.340-0.771	0.452-0.947	0.518-1.715	0.457-2.435	1.882-3.437	0.001-0.047	0.017-0.914
大原層	平均値	0.020	0.009	0.053	0.569	0.651	0.889	1.124	2.013	0.003	0.065
7	範囲	0.908-0.051	0.002-0.015	0.013-0.102	0.299-0.800	0.378-0.926	0.589-1.044	0.686-1.903	1.424-2.889	0.002-0.004	0.019-0.194
浪花層	平均値	0.014	0.010	0.055	0.486	0.564	1.171	0.688	1.738	0.007	0.477
7	範囲	0.006-0.025	0.003-0.014	0.019-0.100	0.402-0.677	0.472-0.730	0.717-2.146	0.426-1.079	1.160-2.729	0.003-0.026	0.134-0.911
勝浦層	平均値	0.020	0.011	0.095	0.431	0.548	0.760	0.530	1.290	0.006	0.667
6	範囲	0.006-0.037	0.006-0.015	0.000-0.350	0.289-0.627	0.420-0.606	0.529-1.000	0.467-0.635	1.164-1.611	0.003-0.009	0.400-0.848

\* no. 58, 59 は風化試験試料のため硫黄の平均値。範囲の計算から除く \*\* no. 104, 105, 106 は海岸での採取試料のため水溶性塩素の平均値。範囲の計算から除く

第4表 上総層群砂岩の硫黄、炭素、塩素、鉄の形態別組成の平均値と含量範囲  
Table 4 Distribution of sulfur, carbon, chlorine and iron contents in each form in sandstone.

地層名 試料数	硫				黄			炭			水溶性塩素 %	酸 塩 溶解鉄 %
	水抽出硫酸 硫黄	硫酸抽出硫 酸塩硫黄	硫化鉄硫黄 十 元素硫黄	二硫化鉄硫黄 十 元素結合硫 黄	全硫黄	炭酸塩炭素	有機炭素	全炭素				
梅ヶ瀬層	0.007	0.006	0.012	0.089	0.119	0.233	0.112	0.345	0.005	0.239		
4	0.003-0.013	0.005-0.007	0.005-0.018	0.031-0.217	0.044-0.279	0.054-0.375	0.035-0.174	0.137-0.531	0.001-0.013	0.058-0.462		
大田代層	0.009	0.020	0.018	0.179	0.226	0.140	0.136	0.276	0.002	0.418		
5	0.001-0.020	0.002-0.036	0.000-0.054	0.021-0.278	0.027-0.327	0.079-0.285	0.046-0.226	0.125-0.455	0.000-0.002	0.192-0.546		
黄和田層												
0	0.011	0.016	0.010	0.069	0.106	0.252	0.086	0.338	0.004	0.417		
大原層												
1	0.001	0.006	0.002	0.072	0.081	0.214	0.072	0.286	0.001	0.054		
浪花層												
1	0.000	0.000	0.000	0.059	0.059	0.218	0.072	0.290	0.004	0.095		
勝浦層												
1												

コアと露頭試料では水溶性塩素量に大きな差が出来、露頭試料は風化の過程による影響が大きいがわかる。全硫黄量は風化による影響の差が少なく、泥質岩の全硫黄は露頭試料でも分析試料として充分使えることが確かめられた。

### 7. 堆積岩の粒度と硫黄、炭素

海成堆積岩試料について、全硫黄、水抽出硫酸塩硫黄、塩酸抽出硫酸塩硫黄、全炭素、有機炭素量及び炭酸塩炭素量と粒度の関係を第2表に示してある。砂岩より泥質岩の方が各成分共多い。同様の傾向を、全硫黄について狛ほか(1980)は九州有明海の現世堆積物で、田中ほか(1981)は鹿児島県甕島の上部白亜系姫浦層群について報告している。全炭素については、KATADA *et al.* (1964)や寺島ほか(1981)が報告している。

第6図に示すように全硫黄量は、泥岩を主とする地層に薄い砂岩が挟まっている場合、泥岩と砂岩での含量の変動差が少ないが、泥岩と砂岩の互層の場合、変動差が大きい。有機炭素は砂岩の厚さに関係なく、泥岩と砂岩で含量差が大きい。この傾向は、4で指摘したように全硫黄の大部分は硫化鉄中の硫黄量に關係することから酸化還元環境に強く支配される。すなわち、泥岩を主とする地層では薄い砂層を挟んでいても泥層中の有機物の分解によって作り出される還元環境が砂層にまでおよび、地層全体を通じて還元環境に差のない状態が作り出されることと考えられる。一方、泥岩、砂岩の等量互層においては、泥層で還元作用が容易であるにもかかわらず、砂層では生物による底層攪乱や水の移動等による酸化が原因で還元環境が出来にくかったと考えられる。

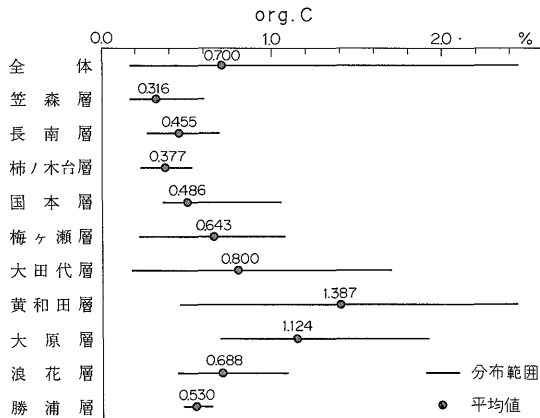
有機炭素に差が出来たのは、有機物が細かい粒子に吸着されて泥質堆積物中に多く取込まれたこと及び堆積時に砂層では地層全体を通じて酸化環境のため好気性バクテリアの増殖が盛んで有機物の分解が早められたためであろう。

### 8. 全硫黄量と堆積時の環境

上総層群の全硫黄量は(第9図参照)、笠森層の平均値0.806%が最も多く、少ないのは柿ノ木台層の平均値0.387%である。両層間には、ほぼ2倍の差が見られる。各地層の平均値の増減傾向は、勝浦層から上部に向かって3つの部分に分けられる。

1つは勝浦層から黄和田層で終る山である。この山の全硫黄量は、平均値0.548, 0.564%の勝浦・浪花層と平均値0.651, 0.690%の大原・黄和田層がある。0.6-1.0%

1) 青灰色の試料においてのみ見える。



第8図 上総層群の地層別有機炭素量

Fig. 8 Distribution of organic carbon in each formation of the Kazusa Group.

の全硫黄量を含む地層は底棲動物が棲息し、それによって地層の組織が乱されているが化石の産出が少ない海成層で還元状態<sup>2)</sup>の堆積物である。また0.4-0.6%の全硫黄量を含む地層は瀬海棲の化石を産する海成層で弱い還元状態の堆積物である(狛, 1978)。これら全硫黄量から、勝浦、浪花層は弱い還元状態の堆積物であると同時に、含量範囲が狭く、安定な状態での堆積物であり、大原・黄和田層は還元状態での堆積物であることを意味する。

2つ目は大田代層から国本層に終わる。大田代・梅ヶ瀬・国本層の全硫黄量は、平均値 0.428・0.435・0.444%で、勝浦・浪花層より少ない、弱い還元状態の堆積物である。

最後の山は柿ノ木台層で始まり笠森層で終わる。柿ノ木台層の全硫黄量は平均値0.387%と上総層群中もっとも少ない。鹿児島県甕島の上部白亜系姫浦層群は0.2-0.4%の全硫黄を含む地層である。この地層はタービライト砂岩が発達し、スランプ層や海底谷埋積層を伴う海成層で、水の動きのある弱い酸化状態の堆積物であるといわれている(田中ほか, 1981)。このことから柿ノ木台層は全硫黄量が少なく弱い酸化状態の堆積物である。全硫黄量の平均値 0.495%の長南層は弱い還元状態の堆積物と見られる。笠森層は全硫黄量の平均値 0.806%で上総層群中もっとも大きい、含量範囲も大きく、全体は弱い還元状態の堆積物であるが局部的に強い還元状態の部分があったものと考えられる。

2) 説明の便利さを考慮して、全硫黄量から酸化還元状態を次の5つの堆積環境に区分した。

1.0%以上	強い還元環境	0.2-0.4%	弱い酸化環境
0.6-1.0%	還元環境	0.0-0.2%	強い酸化環境
0.4-0.6%	弱い還元環境		

## 9. 炭素の形態別組成と堆積環境

勝浦・浪花層の全炭素は平均値1.220・1.738%, 有機炭素は平均値0.530・0.688%である。これらの値は全硫黄量と同様に上総層群の平均値に近く、有機炭素の含量範囲も小さい。勝浦・浪花層が砂岩と泥岩の互層で、深海成の静穏な環境に堆積したものと関連あるものと考えられる。これらの地層の一部は、硫化鉄の二硫化が進んでおり、炭酸塩炭素及び塩酸溶解鉄量が多く、溶存酸素を含んだ水の移動が容易であったと思われる。

大原・黄和田層の全炭素量は平均値2.013・2.357%, 有機炭素量は平均値1.124・1.387%である。これらの値は上総層中で、圧倒的に多い。地域による変化量を見ると、硫黄と同様西側に少なく、東側に多い傾向が認められる。これらの地層は泥岩が主で、堆積の中心が中東部にあり、北西方向にアバットする傾向があることから、閉じた堆積盆で硫黄が濃集したと同様、有機炭素も濃集したものと考えられる。

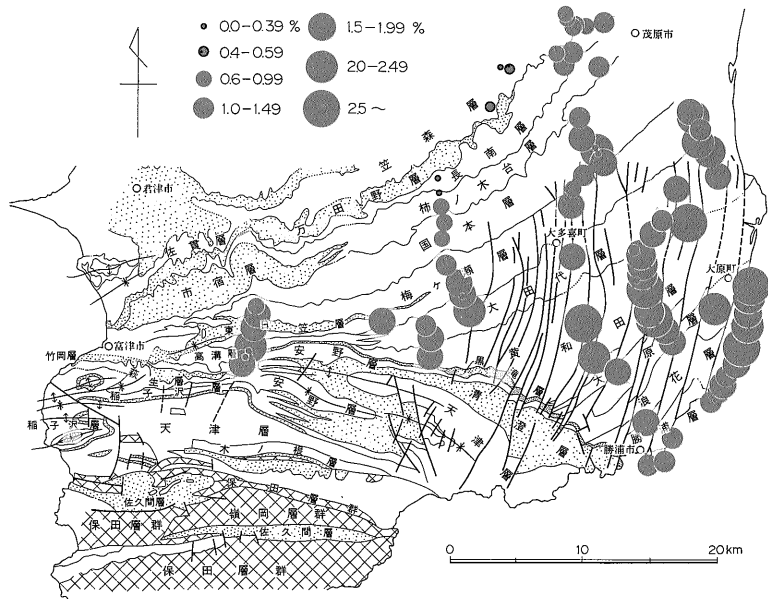
大田代・梅ヶ瀬・国本層の全炭素量は平均値 1.622・1.538・1.294%, 有機炭素は 0.800・0.643・0.486%である。有機炭素は黄和田層に比べてほぼ半分の量で少ない。これらの地層は、深海成の部分が広く広がった堆積盆に堆積したことと関係があると考えられている。

柿ノ木台・長南・笠森層の全炭素量は平均値 0.855・0.756・0.617%, 有機炭素は 0.377・0.450・0.316%である。これらの地層は、全炭素、有機炭素とも上総層群中で少ない。柿ノ木台・長南・笠森層は、水抽出硫酸塩硫黄、塩酸抽出硫酸塩硫黄及び塩酸溶解鉄が多く、有機物をよく分解する好気性バクテリアの繁殖が盛んであったと考えられる。長南・笠森層の一部には局部的に好気性バクテリアの食い残しを作り、強い還元環境が作り出されたと考えられる。これは、長南・笠森両層が全体に浅海成の堆積物であることによるものであろう。

## 10. ま と め

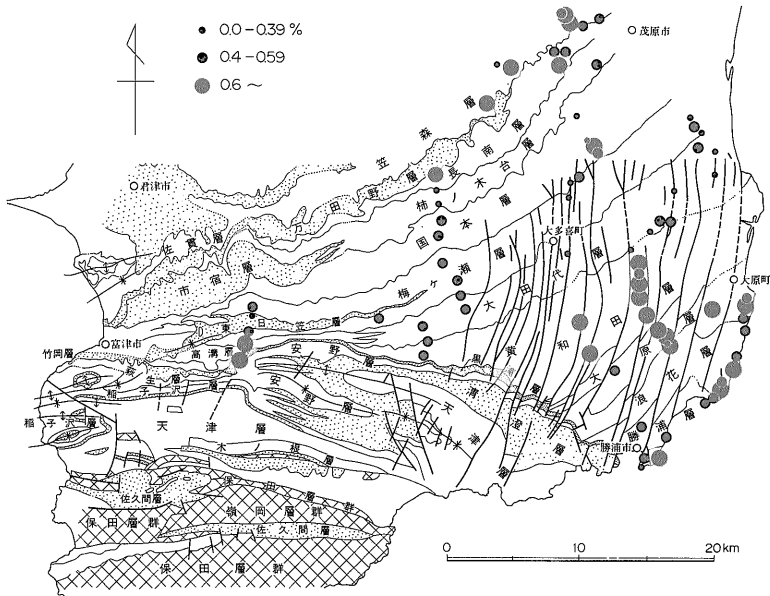
1) 硫黄の分析に供する試料は、新鮮な青灰色の部分まで掘りこめば、露頭試料でも十分研究対象として使用できる。また、硫黄は堆積岩中では強い酸化環境に変わるとか大きな化学的変化がなければ移動しにくい。

全硫黄、塩酸抽出硫酸塩、全炭素、有機炭素及び炭酸塩炭素量は粒度と関係し、砂岩より泥岩の方が多。全硫黄量は、泥岩に薄い砂層が挟まっている場合に、泥岩と砂層との量の差は小さい。しかし、泥岩にかなりの厚さの砂層が挟まると砂層では少なく、泥層とその量差が大きくなる。有機炭素は、砂層の厚さに関係なく砂



第9図 上総層群中の全硫黄の地域分布

Fig. 9 Distribution of total sulfur content in the Kazusa Group.



第10図 上総層群中の全炭素の地域分布

Fig. 10 Distribution of total carbon content in the Kazusa Group.

層に少なく泥層に多い。

2) 上総層群の堆積環境とその後の変化について地球化学的指標により得られた事柄について，下位の地層から記述する。

勝浦・浪花層は堆積時は弱い還元環境にあったが，酸

化環境を作る水の動きがあったものと考えられる。大原・黄和田層は還元環境下で堆積し，堆積後弱い酸化環境に変わった。大田代・梅ヶ瀬・国本層は弱い還元環境で堆積し，堆積後は大きな変化がなかった。柿ノ木台・長南・笠森層は全体に酸化環境から弱い還元環境に堆積し

た。長南・笠森層は局部的に強い還元環境もあった。堆積後は大きな変化がなかった。堆積後の水の移動は勝浦・浪花・大原・黄和田層で大きく、その他の層では小さかった。従って、天然ガスの根源層は大原・黄和田層、貯留層は大田代・梅ヶ瀬層が適しているということになり、この地域のガスの産状も地球化学的に説明できる。

文 献

CASAGRANDE, D. J., SIEFERT, K., BERSCHINSKI, C. and SUTTON, N. (1977) Sulfur in peat-forming systems of the Okefenokee Swamp and Florida Everglades origins of sulfur in coal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 41, p. 161-167.

畑 幸彦(1965) 沿岸海域の底土堆積物における硫化物の生成。農水研報, vol. 14, p. 37-83.

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. 137-181.

一國雅巳(1972) 無機地球化学。培風館, 148p.

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。地調月報, 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 Toyama 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。地調報告, no. 250-2, p. 211-227.

———・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.

———(1978a) 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.

狛 武(1978b) 第三系泥質岩中の硫黄の形態。1978年日本地球化学会年会講演要旨集, p. 177.

———(1980) 泥質岩中の硫黄の形態。1980年日本地球化学会年会講演要旨集, p. 125-126.

———・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.

———(1981) 堆積岩中の硫黄化合物の形態と含量。日本化学会第44秋季年会講演予稿集 I, p. 26.

牧 真一(1963) 新潟ガス田の有機物-炭化水素鉱床における有機物の研究, その4。地調月報, vol. 14, p. 415-430.

———・永田松三・福田 理・古川俊太郎(1980) 宮崎県下の宮崎層群及び四万十層群堆積岩の有機物について。地調月報, vol. 31, p. 1-24.

MAPSTONE, G. E. (1946) Detection of elemental sulfur in gasoline by the sommer test. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 18, p. 498-499.

三梨 昂・菊地隆男・鈴木尉元ほか(1979) 東京湾とその周辺地域の地質。特殊地質図(20), 10万分の1地質説明書, 地質調査所, 91p.

TABATABAI, M. A. and BREMNER, J. M. (1972) Forms of sulfur, carbon, nitrogen and sulfur relationships in Iowa soils. *Soil. Sci.*, vol. 114, p. 380-386.

田中啓策・寺島 滋・寺岡易司(1981) 鹿児島県甌島の上部白亜系姫浦層群泥質岩の硫黄・炭素含量。地調月報, vol. 32, p. 417-431.

寺島 滋・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。地調月報, vol. 32, p. 167-181.

TRASK, P. D. and WU, C. C. (1930) Free Sulphur in recent sediments. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol. 41, p. 89-90.

WILLIAMS, C. H. and STEINBERG, A. (1959) Soil sulfur fractions as chemical indexes of available sulfur in some Australian soils. *Aust. J. Agr. Res.*, vol. 10, p. 340-352.

柳下秀晴(1956) 含有第三紀層中の遊離硫黄について。資源研報, vol. 41-42, p. 53-61.

(受付: 1982年7月20日; 受理: 1983年1月6日)