

有明海を出口とするフィヨルドのような奥深い海であれば、全体が大変な還元泥になってしまっていて、いまの生物相とは異なったものになったであろう。それに、流入河川の水量を考えても、こうした海を考えるのはちょっとむづかしいように思うのです。

それで、図1・4Bのように、このときにはじめて紀伊水道や豊後水道から海が侵入してきたに違いない、と考えているのです。これは、西日本の大地形 - 紀伊水道・土佐湾・豊後水道や、潮ノ岬（紀伊半島）・室戸岬（四国東部）・足摺岬（四国西部）などがほぼ等間隔で東西に並んでいるという西日本の大構造地形からみても十分考えられることです。紀伊水道は大きな沈降帯ですから、鮮新世末に河川の争奪がおこり、紀伊水道にあった分水嶺をこえて、北流していた河川が南流するようになり、そういう時期をへて、紀伊水道から大阪湾地域へ海が侵入してくるようになった。こうして大阪層群のMa-1層にはじまる何層もの海成層が堆積することになった。私は、そういう具合に考えているわけです。

編集 ワニは、いつ頃からいるんですか。
市原（実） 大阪では、ワニ化石はMa1層から見つかっています。この時期以前に、すでにインドネシアとかボルネオにいる系統のワニが大阪までできていて、そこに棲みついていたわけです。おそらく、西へ流れた水系が黄河と揚子江をあわせた水系と合流して、さらに南流していたのでしょう。ですから、そのご大阪に海が侵入したときには、中国の華北平原にも同じように海が入っています。天津や上海のボーリングの調査・研究をみますと、大阪層群と同じなのです。海成粘土層は何層もあって、その間に砂利層が入っている。ただ中国では、まだ大阪層群ほどたくさんの海成粘土層を見つけていないのです。ですから、これから東アジアの大阪層群相当層の化石をはじめ、いろいろの調査・研究がすすんでくれば、この時代の古地理図も、よりはっきりしたかたちで広域にわたって描けるようになると思います。

海成粘土層の風化と粘土鉱物

海成粘土層では粘土鉱物がコロイド化している市原（優） 30年ほど前、私が大阪市大の地学教室に席をおくことになりました頃、大阪市大を中心にしまして、大阪層群の地質調査が非常に活発におこなわれておりました。私自身は、その調査には加わっていませんでしたが、まわりで活発に話し合っているものですから、自然にいろいろのことを耳にいたしました。その中で私がとくに興味を感じましたのは、大阪層群には海につもった海成粘土層と、湖につもった淡水成粘土層があって、地質調査をしていると、肉眼でも両者を見分けることができるということでした。

ここでもう一度、露頭で観察できる両粘土の特徴をまとめてみますと、表2・1のようになります。私は、このようにはっきりとした違いがあるのなら、それらの粘土に含まれている粘土鉱物にも何らかの違いが見つけられるのではないかと考え、しらべてみる気になったのです。粘土鉱物というのは、粘土や泥に含まれている微細な鉱物で、粒径2ミクロン以下の部分の主要な鉱物です。結晶構造にもとずいていくつかの種類に分類されますが、いずれも粒径が小さいので表面積が大きく、化学的に不安定です。大部分の粘土鉱物は、板状で層構造をなしており、そのうちのある種のものは層間に陽イオンやそのイオンと水和した水が入っております。そして、その層間陽イオンは、溶液中のイオンと置換反応をおこなうことができるのです。同じ粘土鉱物でも層間陽イオンの種類が変わると、それだけで物性が大きく変わることがわかっております。例えば、層間にナトリウムが入ったモンモリロナイトは粘性が非常に高いのですが、カルシウムやマグネシウムが入った時にはそれ程ではなく、カリウムが入ると粘性は大へん低くなります。陽イオンを置換する能力は、粘土鉱物の種類によって異っておりまして、パーミキュライトとモンモリロナイトは、とくに高い置換容量をもつ鉱物です。

それで私は、粘土鉱物のちがいが、あるいは層間イオンのちがいが、淡水成粘土と海成粘土の割れ方のちがいを引きおこしているのではないかと考えてみたわけです。粘土鉱物の種類を同定する方法にはいろいろありますが、一般的な方法としては、粉末にした粘土を 線ディフラク

トメーターにかけますと、粘土鉱物の構造によって回折線の現われる角度にそれぞれの特徴がでます。それを読んで判定いたします。調べた結果は、図2・1に示してあります。この図の中で、一番下のものは、千里山火山灰層直上にある淡水成粘土の回折線です。この粘土は大阪層群の典型的淡水成粘土です。その上のは、Ma3層直上の淡水成粘土、つまり水域が海水から淡水にかわったところに沈積した粘土の回折線です。さらにその上の2つは、Ma4層とMa5層の海成粘土のものです。これら4つの大阪層群の粘土は、どれも地表に露出している崖からとったものですから、地表での風化作用をうけて多少とも酸化された状態にあります。最上部の2つは、大阪湾底泥の回折線と大阪沖積層の粘土の回折線です。沖積層粘土はボーリングのコアからとった粘土で、大阪駅付近の地下15m位のところにある梅田粘土層のものです。ですから、この最上部の2つは地表での風化を経験しておりません。同定できました粘土鉱物は、その鉱物に特徴的なピークの上に記号で示してあります。Mはモンモリロナイト、Hはハロイサイト、Iはイライトです。そのごの調査で、一部の試料には緑泥石のあることがわかりましたが、本日の話には、それは大きな意味をもたないので、3つの粘土鉱物を中心に話をすすめます。(緑泥石の14オングストロームと7オングストロームの回折線は、それぞれモンモリロナイト、ハロイサイトの回折線と重なるので、当時は気がつかなかったのです)。これらの粘土鉱物は、いずれも堆積岩にごく普通にみられるものばかりです。まず、図の下に示しました2つの淡水成粘土の回折線をみますと、3つのピーク、反射面の間隔が14オングストローム・10オングストローム

表2・1 - 露頭で観察される海成粘土と淡水成粘土の特徴

	海成粘土	淡水成粘土
色	暗青灰色（黒みをおびることもある）	青緑色～緑灰色（一般に明るい）
割れ方	小さく貝殻状に割れる。露頭はくずれやすい。	大きくブロック状に割れる。露頭は壁状になることが多い。
析出物	硫黄の黄色粉・石膏の針状結晶を析出する。	藍鉄鉱（ピビアナイト）がみられる。藍鉄鉱は一般に青色で塊状・斑点状であるが、しだいに褐色にかわる。

・7 オングストロームに相当するピークですが、3 つともはっきりと現われております。ところがその上の大阪層群の2 つの海成粘土のところを見ますと、10および7 オングストロームのピークはあるのですが、14オングストロームを示すピークがはっきりしないのです。全くみられないというのではないのですが、つぶれていて、あるような、ないような形になっております。これはモンモリロナイトの結晶度がひどく落ちている、つまりコロイド化していることを示しております。

それで、この理由を考えるためにおこなった実験の結果が図2・1の最上部の2 つなんです。これらは、大阪湾の底泥と大阪沖積層の粘土についての線回折図です。これらの粘土を供給した後背地は、大阪層群のつもった時代も現在も、そう大きく変っていないので、異った粘土鉱物が運ばれてくる、或は異った粘土鉱物組合せができるということは考えられません。ですから、もし、海底に沈積した、あるいは海水に接していたことが、モンモリロナイトの非晶質化をまねいたのであるならば、これら2 つの現世の海成粘土でも、モンモリロナイトは壊れているはずで、ところが、図にみられますように、現世の海成粘土には、鋭いモンモリロナイトのピークがみとめられました。ということは、そこには結晶度の高いモンモリロナイトがあるということです。それで、モンモリロナイトは、海水と接していることでコロイド化したのではなく、海成粘土が長い年月をへて隆起し、地表での風化をうけるようになって、結晶度が落ちてコロイド化したらしいということがわかったのです。

粘土の硫化物含有量とpHのちがい

- 海成粘土は風化して硫酸を生成する -

では、なぜ地表で採取した海成粘土にだけ、モンモリロナイトの非晶質化がみられるのだろうか。これについては、表2・2に示した実験結果が答をあたえてくれます。この表は、大阪層群の海成粘土と淡水成粘土、大阪沖積層の粘土、大阪湾底泥の、それぞれに含まれている燐・硫黄の含有量とpHの値をしらべた結果です。燐の含有量をしらべたのは、淡水成粘土の特徴となっておりますビビアナイト(藍鉄鉱)は、燐酸第一鉄〔 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 〕の結晶なので、海成粘土と淡水成粘土とでは燐の含有量に違いがあるかもしれないと考えたからです。と

ころが表に見られますように、燐はどちらの粘土にもほぼ同じ程度含まれていることがわかりました。ビビアナイトが淡水成粘土にだけしかみられないのは、海底では還元的な状態でも燐酸第一鉄が存在しえないからです。この点のちほど、小山先生からくわしいお話があると思いますので割愛いたします。ただ、燐は燐酸第一鉄として含まれていなくとも、他の状態、例えば有機燐として存在しておれば分析にかかってまいります。ですから海成粘土の燐は、ビビアナイト以外のいろいろの形、とくに有機燐として存在しているのだと思います。

次に硫黄ですが、海成粘土には硫黄の粉がふき出していたり石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)が析出しておりますので、硫黄含有量を調べて淡水成粘土とくらべてみました。硫黄も燐と同じようにいろいろの化合物をつくりましますので、地層中には種々な硫黄化合物があります。しかし、それらを分離して定量することは不可能なので、燐と同じく総硫黄量としてあらわしております。

表2・2をみていただきますとわかりますように、大阪層群の淡水成粘土のうち、明石の屏風ヶ浦粘土層の粘土と千里丘陵の千里山火山灰層直上の粘土からは、硫黄は全く検出されません。Ma3層直上の淡水成粘土からは検出されましたが、その量は0.09%でごく僅かです。一方、大阪層群の海成粘土の方には0.38%から1.72%の硫黄が含まれています。また、沖積世(現世)の海成粘土である梅田粘土層の粘土にも、大阪湾の底泥にも0.3%程度の硫黄が含まれていることがわかります。そのご、大阪市田中元町の深層ボーリングであがってまいりました粘土についても調べたのですが、それはさきほどの図1・2でみられたように、海成の粘土からは例外なく硫黄が検出されております。その含有量は平均1%位です。淡水成粘土からは検出されないか、もし検出されてもごく僅かです。

以上に述べたことから、海成粘土の風化にともなう、硫黄化合物の酸化 → 硫酸の生成 → 粘土鉱物の破壊 という、一連の関係を推定していただけたと思うのですが、pHを調べますとこの関係は一層はっきりしてまいります。pHと申ししても、粘土を水に懸濁させたときの懸濁液のpHですが、それを調べますと、淡水成粘土では6.5~7.2で中性ですが、大阪層群の海成粘土では2.4~4.3という強い酸性です。しかし同じ海成粘土であっても、地

表に出ていなかった沖積層粘土や大阪湾底泥のpHは、8.1あるいは8.0で、これは海水のpHに近い値です。酸性を示す海成粘土を試験管にとり、水と塩酸2~3滴を加えてよく振ってから、液を濾過し塩化バリウム溶液を加えますと、白色の硫酸バリウムがたくさん沈澱します。ですからこの酸性は、硫酸による酸性であることがわかります。

硫酸による粘土鉱物の破壊

こうして、露頭で採取した海成粘土には硫酸ができていたということがわかったのですが、硫酸は常温で不揮発性の強酸ですから、一度生成しますと、鉱物——とくに微細な粘土鉱物に働き、そこから塩基を溶脱いたします。その結果、モンモリロナイトが破壊されていると考えられるのです。風化をうけた海成粘土にハロイサイトやイライトが残っておりますのは、モンモリロナイトにくらべて酸に強い鉱物だからです。それでも、実験室で稀硫酸を作用させますと、ハロイサイトのピークもくずれてまいりますので、ハロイサイトの非晶質化も天然でいくらかは進んでいるのかもしれませんが。

実験で稀硫酸処理をしました結果は、図2・2に示してあります。これは淡水成粘土に稀硫酸(水5容に対して濃硫酸1容を加えたもの)を加えて粘土鉱物の破壊のようすを調べたものです。図にみるように、14および7オングストロームのピークはなくなっておりますが、イライトの10オングストロームのピークが影響をうけずに残っているのがおわかりいただけると思います。イライトはこのような酸に強いので、風化が進みましても最後まで残っていると思います。さきに粘土鉱物について説明した際、大阪層群の粘土には緑泥石も入っていると申しましたが、この鉱物は大変酸に弱いので、モンモリロナイトと同様の運命をたどっているはずで、緑泥石の量はモンモリロナイトにくらべて少ないので、モンモリロナイトの破壊だけを強調しましたが、緑泥石も、そこにあれば、当然硫酸により簡単に破壊されます。

次に、海成粘土の風化に起因する硫酸が、鉱物粒子から塩基を溶脱しているようすを、珪酸塩分析の分析表の上でみてみます。表2・3は、海成粘土と淡水成粘土の化学組成をしらべた結果を表にしたものです。この表のカルシウムとマグネシウムのところをみますと、海成粘土のカルシウム・マグネシウム量は、淡水成粘土に

くらべてかなり少ないことがわかります。モンモリロナイトという鉱物は、カルシウムやマグネシウムを含む含水アルミノ珪酸塩ですから、海成粘土でそれらが少ないということは、モンモリロナイトが硫酸で破壊されカルシウム・マグネシウムが溶脱されたからです。一般に粘土というのは、粘土鉱物だけでつくられているのではなく、粒度分析をしますと、4ミクロン以下の粒子は50%位なのですが、その中でも粒度の細かいモンモリロナイトが、まず硫酸の攻撃をうけるのでしょう。モンモリロナイトが破壊され、そこから溶けだしたカルシウムは硫酸カルシウム(石膏)となって風化面に沈澱し、露頭で観察される海成粘土の特徴となります。カルシウム以外の硫酸塩は、水に溶け易いので雨に洗われ地層には残りません。ただし、硫酸に溶解した鉄は、硫酸の濃度が低くなってpHが中性に近くなると水酸化鉄を形成して沈澱します。よく、粘土のわれ目などに褐色の沈澱となって残っているのがそれで、そのため表2・3の鉄含有量は、試料の採取場所によってさまざまな値を示し、海成粘土と淡水成粘土との間に一定の関係を見いだせないのです。硫酸の生成によって粘土鉱物がこわされれば、コロイド状珪酸や水酸化アルミニウムができ、その粘土の力学的性質は当然かわってまいります。海成粘土が、風化面で貝殻状に割れるのは、粘土鉱物のコロイド化と密接に関係しているものと思います。粘土層中の硫黄化合物

編集 同じ海成粘土でも、露頭のものと、地下深くにあって風化をうけていないものとは、大分違うわけですね。

市原(優) そのとおりなのです。ボーリングから上がってきたばかりのフレッシュな粘土は、化石にたよらずに、海成粘土か淡水成粘土かその場では識別できません。ところがしばらく研究室に放置しておきますと、海成粘土の方は、石膏の針状結晶ができますからすぐわかるのです。硫化鉄という形で入っていたものが酸化して硫酸ができ、その硫酸が鉱物のカルシウムと反応して硫酸カルシウム(石膏)になっているのだと思います。

編集 粘土層中の硫黄化合物は、その酸化の状態に応じてどんな物質になっているんですか。

市原(優) 硫黄は、-2から+6までの酸化数をもってありますので、酸化の状態に応じてい

図2・1 - 大阪層群・大阪沖積層・大阪湾底泥の粘土のX線回折図

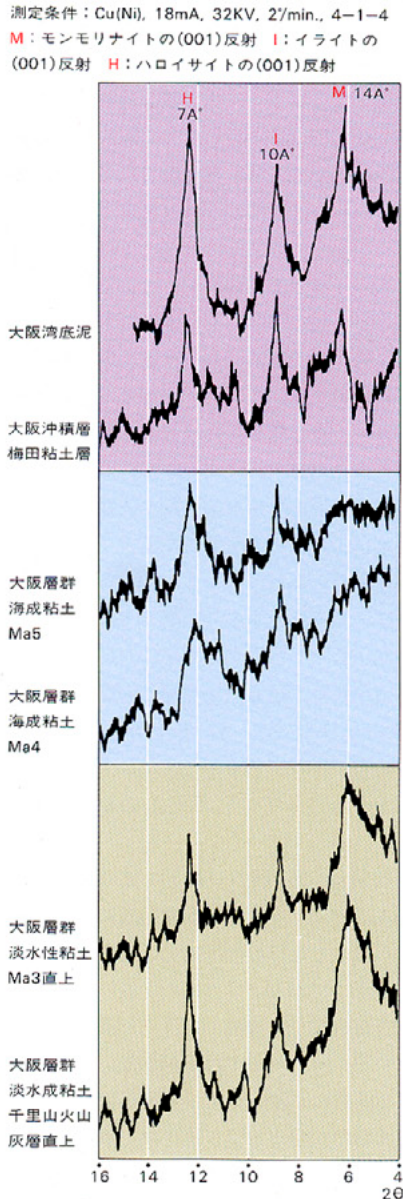


図2・2 - 淡水成粘土と硫酸処理した同粘土のX線回折図

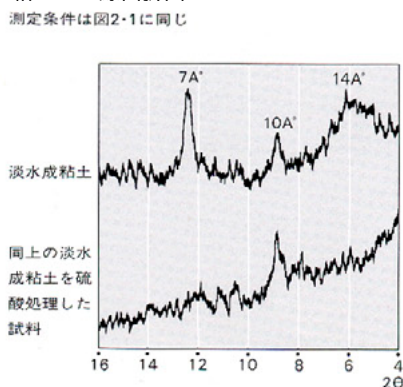


表2・2 - 大阪層群・大鳴沖積層・大阪湾底泥に含まれている燐・硫黄の含有量(%)ならびにpH値

		燐(P)	硫黄(S)	pH
大阪湾底泥	No.8試料	0.07	0.28	—
	No.7-No.8試料	—	0.30	8.0
	No.7試料	0.08	0.31	—
沖積層海成粘土	梅田粘土層	—	0.34	8.1
大阪層群 海成粘土	Ma5	0.04	1.72	2.4
	Ma4	0.04	0.74	3.7
	Ma3	0.04	0.38	4.3
	Ma3	0.04	0.99	3.8
大阪層群 淡水成粘土	Ma3直上	0.05	0.09	6.5
	千里山火山灰層直上	0.06	n.d.	7.2
	屏風ヶ浦粘土層	0.07	n.d.	6.7

表2・3 - 大阪層群粘土の化学組成表

試料番号	淡水成粘土		海成粘土		
	千里山火山灰層直上	Ma3直上	Ma3	Ma4	Ma5
SiO ₂	56.55	61.82	53.81	54.88	53.47
TiO ₂	0.60	0.68	0.51	0.69	0.69
Al ₂ O ₃	17.84	15.09	17.31	20.37	21.84
Fe ₂ O ₃	2.83	4.32	6.57	3.17	2.78
FeO	3.62	1.99	1.64	0.82	1.65
MgO	2.08	1.63	1.23	0.72	1.15
CaO	1.07	0.90	0.39	0.57	0.36
Na ₂ O	2.41	1.97	2.05	2.31	1.97
K ₂ O	2.18	1.57	1.93	1.76	1.65
H ₂ O ⁺	4.41 ^{注1}	5.84 ^{注1}	7.16	8.08	6.18
H ₂ O ⁻	5.25	3.61	5.22	5.86	5.53
S	n.d.	0.09	0.99	0.74	1.72
org-C	1.1	0.7	1.6	1.1	1.9
total ^{注2}	99.94	100.21	100.41	101.07	100.89

注1 ing, lossの値よりorg.Cの値を減じた。

注2 Sはfree sulfur, Sulfate, sulfide等種々の形態をとっているが、その量的関係が不明であるために、Sに相当するOの量を補正していない。

表2・4 - 硫黄の酸化状態と、酸化数に対応する主要な硫黄化合物

Sの酸化数	主要な物質
+6	H ₂ SO ₄ (硫酸)
	SO ₄ ²⁻ (硫酸イオン)
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (硫酸第二鉄)
	FeSO ₄ (硫酸第一鉄)
	CaSO ₄ (硫酸カルシウム)……石膏(水加物)
	SO ₃ (三酸化硫黄)
+4	H ₂ SO ₃ (亜硫酸)
	SO ₃ ²⁻ (亜硫酸イオン)
	SO ₂ (二酸化硫黄)……亜硫酸ガス
0	S ₈ (硫黄)
-1	FeS ₂ (二硫化鉄)……パイライト(黄鉄鉱) マルカサイト(白鉄鉱)
-2	H ₂ S (硫化水素)
	S ²⁻ (硫黄イオン)
	FeS (硫化鉄)……単硫鉄鉱