粘土混濁水の電気伝導度による古環境の推定

—千里山丘陵東端部および琵琶湖湖底におけるボーリング・コアの場合—*

横山 卓雄**・佐藤万寿美**

Analysis of paleo-environments based on electric conductivity of stirred clayey sediments into water — On two drill cores of Osaka Group in Senriyama Hills and Biwako Group at bottom of Lake Biwa, Japan—*

Takuo YOKOYAMA** and Masumi SATO**

Abstract Clayey sediments of the Osaka and Biwako Groups which are typical Plio-Pleistocene sediments in Japan were stirred in water (STICS-water) and their electric conductivity and pH values were measured. The objective of this work is to clarify glacial eustasy of this area. Electric conductivity measurement is a well known method for determining the amount of anions in the solution such as SO_4 , Cl and NO_3 ions. Higher electric conductivity value indicates higher content of anions in the solution.

As it is suggested that the amount of anions included in the clayey sediments reflects the difference of marine and non-marine paleo-environments, electric conductivity and pH of the STICS-water were measured. The results are as follows; (1) In the STICS-water from the drill core of the Osaka Group, marine sediments show 1.3—3.0 mS/cm conductivity and 3—4 pH, brackish sediments 0.4—1.2 mS/cm conductivity and 4—6.5 pH, and fresh water sediments have 0.2—0.4 mS/cm conductivity and 6—7 pH. (2) In the STICS-water from the 1400 m drill core of the non-marine Biwako Group, the conductivity is 0.2—0.3 mS/cm and pH is 7—8. (3) The conductivity of the STICS-water exactly reflects the amount of SO_4 ion. (4) These results coincide with diatom assemblages in the Osaka Group. (5) At the eastern end of the Senriyama Hills, type locality of the Osaka Group, it is clarified that the Ma4 and Ma6 marine clay beds have two peaks of high conductivity value, and that the Ma5 bed has one clear peak in the lower half.

These results show that the electric conductivity of the STICS-water is more effective in analyzing the sedimentary environments in detail than the methods used previously.

はじめに

日本の代表的鮮新・更新統である大阪層群は海成層と淡水成層の互層からなっている。これまで海成粘土層は海進期に堆積し、それは間氷期に相当すると考えられてきた。すなわち大阪層群では Ma0 から Ma13 までの海成粘土層が知られており、Ma0 層の年代測定結果からみて約 130 万年前から現在に至るまでには十数回の

海進・海退が起こり、これらは氷河性海水準変動を反映していると考えられてきたわけである。しかし、海成粘土層は単に海進期に相当するという考え方が主張されているのみであり、海進・海退の様子が細かく復元されていたわけではない。

そこで今回は、新しい試みとして、粘土混濁水の電気伝導度および水素イオン濃度 (pH) 測定と硫酸イオンの定量を行い、その結果を基に古環境の推定を行った。一般に、自然水に含まれている陰イオンの量は淡水に比べて海水の方が多い。したがって、粘土に含まれている陰イオンに着目し、その量から粘土の堆積環境 (海成か淡

1987年4月23日受付。1987年7月3日受理。

* 1987年第94年日本地質学会学術大会にて講演。

** 同志社大学地学研究室。Department of Earth Sciences, Doshisha University, Kyoto, 602 Japan.

水成か)を推定できる可能性がある。海進・海退の様相を含めた古環境の変遷を探る目的でこの研究を進めた。

さて、すでに市原(1960), 市原・市原(1971)によって大阪層群の海成粘土が酸性を示すのは硫酸イオンの影響であることが確認されている。一方, 環境汚染, 特に水質汚染や土壌汚染が問題になってきている現在では, その汚染度を調査するために, 電気伝導度測定が利用されている。電気伝導度測定は水溶液中のイオンの挙動に支配され, その量の微妙な変化を簡単に知ることができる。そこで, 粘土混濁水の電気伝導度(以後は単に“電気伝導度”と書くことがある)を測定すれば, それから粘土堆積時の古環境, とくに海成か淡水成かの識別が可能であるかを検討した。その結果, 粘土混濁水の電気伝導度の変化が古環境復元に有効であることが明らかになったのでここに報告する。

粘土混濁水の電気伝導度測定法の長所は, 次のようにまとめることができる。

(1) 粘土混濁水は, 乾燥(風化)した粘土を粉碎し, 一定量の水を加えて攪拌したものであるからサンプルは容易に入手できる。

(2) 測定方法や装置は簡単でしかも実験誤差や個人による測定誤差が小さい。一般に電気伝導度測定では誤差が 10^{-2} 以下であり, 測定誤差は議論にはまったく影響がない。

(3) 硫酸イオンは非常に安定で測定値に変化が少ない。また, 沈澱形である硫酸バリウムの溶解度が小さいため自然界での移動が少なく, 実験上でも扱い方が簡単で, 沈澱法により簡単に定量が行える。

(4) 乾燥したサンプルを用いるため, 長期間放置あるいは貯蔵されていたものなどどんな状態の試料でも使用できる。

この研究を進めるにあたって, 元京都大学理学部付属琵琶湖古環境実験施設の堀江正治教授, 太井子宏和氏, 目黒鉄雄氏にサンプルの採取についてお世話になった。また, この論文をまとめるに際し, 珪藻化石の分析結果については, 大阪大学の小泉 格博士, 同志社大学地学研究室小幡一行君の, 電気伝導度測定にあたっては同志社大学地学研究室の緒方芳雄君のお世話になった。さらに, 奈良教育大学教育学部地学研究室西田史朗博士, 京都フィッシュントラック(株)檀原 徹氏, 山下 透氏, 京都大学理学部竹村恵二博士, 同志社大学地学研究室中川要之助氏, 林田 明博士など, 京都 MP 研の方々には, 内容についてしばしば議論をしていただき, 貴重な意見を聞かせていただいた。ここに記して深く感謝の意を表します。

試 料

今回の分析に使用したのは, 次のサンプル群である。

①千里山丘陵東端部ボーリング・コア (SEC-Core と呼ぶ)の粘土試料。

大阪層群の模式地である大阪府千里山丘陵東端部の山田東中学校西斜面で 1986 年 5 月に行った定方位ボーリング(深度 53.05 m: 横山, 1987)によって, 61 本のコア・サンプルが採取された。この地域の地質については, すでに ITIHARA(1955)や市原ほか(1953)で調査されている。最近では, 中川・竹村(1987)で層位学的新見地が報告されている。これらの報告にしたがえば, 今回コアが採集されたのは, Ma 3 の上端部から Ma 6 の上部までの地層である。定方位サンプラー(OSL-Sampler: 横山, 1987)で採取したボーリング・コアに, 上位より順に D-1~D-61 のコア番号をつけた。そのうち D-4 は共廻りによる破壊のため, D-21 はクラックによる破壊のため, D-33 は砂質試料であるために今回の測定に不適と判断して採取しなかった。結果として合計 58 本のコア試料を本研究に使用した。各コアの直径を 1:2 で分けるところで, 深度方向に平行に切断し, 小さい方は保存用とした。大きい方のコアを 10 cm 間隔で切り, 外皮を厚さ 5 mm ほどナイフで除いた。試料番号は, 上から順につけた。例えば, D-5/3 は第 5 番目のコアの上から 3 番目のサンプルである。

②琵琶湖 1400 m ボーリング・コアの粘土・シルト試料。

1982~1983 年に京都大学琵琶湖古環境実験施設の事業として, 琵琶湖の近江舞子と沖ノ島の間地点, 深度約 64 m の湖底で行った掘削によって得られたコア・サンプルである(YOKOYAMA & TAKEMURA, 1983)。湖底から深度 1400 m まで掘削されたが, そのうち上部の約 920 m が新生代層であった。これから約 1200 本のコア試料が採取されたが, 今回用いたのは, その内の 50 本で, 粘土・シルト質の試料のみを対象とした。この掘削試料については, 横山(1986), 横山・西田(1987)などで火山灰層序について報告されている。それぞれのボーリングが行われた位置と総合柱状図を第 1 図に示す。また, 使用した試料の番号と層準は総合柱状図に書き入れてある。

測 定 方 法

1. 基礎実験

測定方法を確立するために次のような基礎実験を行った(緒方ほか, 1987MS)。

第1図 千里山丘陵東端部ボーリング・コア(SEC-Core)と琵琶湖 1400 m ボーリング・コアの柱状図 (T, S, R, Q, P は地層名).

第1表 加える水量による粘土混濁水電気伝導度測定値の変化。
(攪拌終了5分後の測定値 [mS/cm])

volume of water	50	70	80	100	120 (cc)
D-39/1(dry)	0.957	0.754	0.694	0.593	0.520
D-39/1(wet)	0.691	0.560	0.524	0.455	0.407
D-41/8(dry)	1.901	1.554	1.409	1.196	1.043
D-41/8(wet)	1.493	1.176	1.052	0.904	0.844
D-43/1(dry)	1.356	1.094	0.997	0.855	0.750
D-43/1(wet)	0.670	0.541	0.497	0.431	0.380

第2図 粘土混濁水の電気伝導度の時間、日数変化。

(D40/1; サンプル番号, d; 乾燥サンプル, w; 非乾燥サンプル)

CONDUCTIVITY (mS/cm)	NUMBER
	1 5 10
0.000 - 0.099	
0.100 - 0.199	*
0.200 - 0.299	*****
0.300 - 0.399	*****
0.400 - 0.499	*****
0.500 - 0.599	*****
0.600 - 0.699	*****
0.700 - 0.799	*****
0.800 - 0.899	*****
0.900 - 0.999	*****
1.000 - 1.099	*****
1.100 - 1.199	*****
1.200 - 1.299	*****
1.300 - 1.399	*****
1.400 - 1.499	*****
1.500 - 1.599	*****
1.600 - 1.699	*****
1.700 - 1.799	*****
1.800 - 1.899	*****
1.900 - 1.999	*****
2.000 - 2.099	*****
2.100 - 2.199	*****
2.200 - 2.299	*****
2.300 - 2.399	*****
2.400 - 2.499	*****
2.500 - 2.599	*****
2.600 - 2.699	*****
2.700 - 2.799	*****
2.800 - 2.899	*****
2.900 - 2.999	*****
3.000 - 3.099	*****

第3図 SEC-Core 試料の粘土混濁水の電気伝導度測定値のヒストグラム。

(1) SEC-Core 試料中の粘土から任意に4つのパイロット・サンプルを選び、湿ったままの状態の粘土 (wet-sample) と 110°C で3昼夜以上乾燥した粘土 (dry-sample) をそれぞれ 10g 秤量した。

(2) 各パイロット・サンプルをできるだけ細かく粉碎し、容量 140 cc の試料びんにいれて水を 50 cc 加え、3分間攪拌器 (石井理化学機器製作所製攪拌器: 回転数 30) で攪拌した。これを以後“粘土混濁水”と呼ぶことにする。粘土混濁水作成の3分後、5分後、7分後にその電気伝導度と pH を測定した。

(3) さらに水を加えて、70 cc, 80 cc, 100 cc, 120 cc

の水を加えた場合について同様の測定を行った (第1表)。また 120 cc のものについては、2日後、3日後、4日後、……、10日後の測定を行った。

(4) これらの8つのパイロット・サンプルの粘土混濁水をろ過し、ろ液を 80 cc 取り、塩酸性下で塩化バリウム水溶液約 80 cc を加えた。硫酸バリウムの白色沈澱が生成したので、これを定量ろ紙で集め、白金のつぼを用いて焼いた後、精秤して硫酸イオンの量を求めた。

(5) 粘土混濁水の電気伝導度測定後の粘土を、超音波洗浄器を用いて分散し、傾斜法で捨てていき、砂に付着する粘土まで完全に洗い流し、砂粒成分のみを残し

第2表 粘土混濁水の電気伝導度と水素イオン濃度 (pH) の測定結果.

	SEC-Core			1400m-Core
	M	B	F	F
cond. (mS/cm)	1.3~3.0	0.4~1.2	0.2~0.4	0.2~0.3
pH	3~4	4~6.5	6~7	7~8

M ; 海成粘土, B ; 汽水成粘土, F ; 淡水成粘土,
cond. ; 電気伝導度.

た. その後残存砂粒の秤量を行った.

基礎実験の結果を第2図に示し, この結果について検討する.

①第2図に示されているように, wet-sample と dry-sample の電気伝導度測定結果の比較では, dry-sampleの方が測定値が大きい. また, 時間の経過にともなって dry-sample は少しずつ測定値が増加しているが安定した数値を示すのに対し, wet-sample は安定しない場合がある. これは, dry-sample ではサンプルの乾燥時に酸化が進み, 粘土中に含まれている硫黄化合物が硫酸イオン (SO_4^{2-}) の形に変化するのに対し, wet-sample 中には未酸化の硫黄化合物が残っていて, 粘土混濁水中で酸化し硫酸イオンに変化するためと思われる.

②第1表に示されているように, 水量の増加にともなって電気伝導度の測定値が低下する. 実験手順の簡素化も考慮して, 今後の測定では, 水量を 120 cc とした.

③第2図に示されているように, 粘土混濁水の電気伝導度は, 時間の経過にともなって若干増加する傾向にある. 攪拌直後はその増加速度が非常に大きい. これは粘土混濁水中の粘土粒子の降下沈澱の影響であろう. 本実験では粘土粒子の降下沈澱のおさまった1時間後に第1回目の測定をすることにした.

④日数の経過と粘土混濁水の電気伝導度の関係は第2図をみるとやはり増加するが, その増加率は小さい. サンプルによって一様ではないが, 約5日後が測定値のピークになることが多いので, 粘土混濁水作成の5日後に第2回目の測定を行うことにした.

⑤硫酸イオンの定量は, 粘土混濁水のろ液 80 cc を用いた. その結果, のちに第3表に示すように十分秤量可能な硫酸バリウムの沈澱が得られた.

以上の基礎実験の結果より, 本論文では次に示す測定方法を採用した.

2. 測定方法

(1) サンプルの作成.

ボーリング・サンプルから 90 個のサンプルを選んで 110°C, 48 時間以上乾燥する. 乾燥したサンプルを粉碎

して, その内の 10 g を測定用サンプルとする.

(2) 電気伝導度の測定

乾燥後のサンプルを容量 140 cc の試料びんに入れ, 水を 120 cc 加え 3 分間攪拌する. 攪拌後 1 時間放置して東亜電波工業製電導度計 CM-20S で電気伝導度を測定する. さらに 5 日後同様の測定を行い, 後者を測定結果とする.

(3) pH の測定

東亜電波工業製携帯用 ガラス電極 pH 計 (HM-10K) を用い, 粘土混濁水の電気伝導度と同時に測定する.

(4) 硫酸イオンの定量

電気伝導度および pH の測定後, 粘土混濁水をろ過し (東洋製ろ紙, No. 5B, 12.5 cm 使用), そのろ液 80 cc を取り, 濃塩酸を 1~2 滴加えて塩酸酸性とし, 水浴上で約 70°C に加熱する. これに予め同温まで加熱してある 0.1M-塩化バリウム水溶液約 80 cc を加えて静置する. 沈澱がすべて沈降し上澄み液が透明になった後に数滴の塩化バリウム水溶液を加え, さらに沈澱が生じなければ 24 時間放置して沈澱を熟成する. 沈澱をろ過し (東洋製ろ紙, No. 5C, 12.5 cm 使用), 沈澱をろ紙にくるんで白金るつぽで焼き, 約 40 分放冷後これを精秤し, 硫酸バリウムの形で硫酸イオンの量を求める.

(5) 砂粒成分の含有量

粘土混濁水の電気伝導度測定後, 水量を約 50 cc とし, 分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムの 2.3% 水溶液を数滴を加え, 超音波洗浄器にかけた後, さらに十分な水を加えて攪拌してしばらく静置する. 粘土が分散している水を傾斜法で捨てる. この操作を超音波洗浄器にかけても, 液が透明のまま変化しなくなるまで繰り返す. その後乾燥して, 試料びんに残った砂を秤量する.

測定結果

測定結果のまとめを第2表に, 詳しい測定値を第3表, 第4表に示す.

1. 電気伝導度

SEC-Core について測定した 90 個のサンプルについてヒストグラムを書いたのが第3図である. 電気伝導度の測定値は 1.3~3.0 mS/cm と 1.2 mS/cm 以下に分散し, 0.4~0.5 mS/cm と 0.8~0.9 mS/cm の測定値が少ない. 一方, 淡水粘土である琵琶湖 1400m ボーリング・サンプル 50 個について同様の測定を行ったところ, 測定値は 0.4 mS/cm 以下であった.

2. pH 測定

第4図に粘土混濁水の電気伝導度と pH の関係を示

第3表 千里山丘陵東端部ボーリング・コア (SEC-Core) における測定結果.

SAMPLE NUMBER	DEPTH (m)	REMAIN (g)	CONDU. (Or) (mS/cm)	CONDU. (Ad) (mS/cm)	pH	SO ₄ (mg)
D-1/11	3.975	0.09	1.997	2.015	3.40	
D-2/5	4.285	0.35	2.180	2.259	3.40	
D-3/7	4.710	1.02	2.740	3.051	3.30	133.17
D-5/1	5.320	0.39	2.200	2.289	3.07	
D-5/5	5.485	0.62	1.334	1.422	3.90	
D-5/6	5.525	0.73	0.856	0.923	5.62	
D-5/8	5.615	0.80	0.723	0.786	5.69	
D-5/11	5.720	0.73	0.873	0.942	4.90	
D-6/6	5.970	0.93	0.860	0.948	5.26	
D-6/11	6.190	3.53	1.342	2.074	3.25	58.74
D-7/7	6.560	2.23	2.060	2.651	3.01	
D-7/11	6.685	1.99	1.715	2.141	3.26	
D-8/3	6.905	3.36	1.197	1.803	3.93	
D-8/10	7.185	1.56	0.993	1.177	4.25	
D-9/9	7.530	3.85	0.828	1.346	3.72	
D-10/1	9.025	2.07	0.815	1.028	3.95	
D-10/3	9.085	1.50	0.917	1.079	4.07	
D-10/6	9.195	1.83	0.821	1.005	4.31	
D-10/11	9.380	1.05	0.297	0.332	6.46	
D-11/7	9.710	0.84	0.268	0.293	6.73	10.69
D-12/10	10.115	0.04	0.374	0.376	6.45	
D-13/7	10.505	0.28	0.346	0.356	6.71	
D-14/11	11.005	0.06	0.379	0.381	6.54	
D-15/5	11.260	0.57	0.327	0.347	6.66	
D-16/1	11.360	0.36	0.893	0.926	5.64	
D-16/10	11.730	0.10	2.010	2.030	3.81	
D-17/4	12.000	0.10	0.704	0.711	5.96	
D-17/8	12.145	0.09	0.825	0.832	5.58	
D-18/3	12.330	0.17	1.492	1.518	3.92	
D-18/5	12.400	0.18	1.640	1.670	3.73	
D-18/7	12.490	0.24	2.000	2.049	3.29	96.51
D-19/3	12.665	0.34	0.763	0.790	5.53	
D-19/6	12.770	0.30	1.849	1.906	3.61	
D-19/10	12.950	0.05	1.551	1.559	3.66	
D-20/8	13.460	0.15	1.552	1.576	3.79	77.42
D-22/1	14.180	0.33	2.380	2.461	3.46	
D-22/11	14.575	0.33	2.750	2.844	2.98	142.22
D-23/7	14.935	0.22	2.770	2.832	2.98	
D-24/1	15.040	0.47	2.460	2.581	3.17	
D-24/9	15.375	1.93	0.748	0.927	5.62	
D-25/5	15.605	1.15	1.711	1.933	3.05	75.78
D-26/1	15.695	3.96	1.363	2.257	3.32	
D-26/10	16.090	1.30	0.786	0.903	4.35	
D-27/4	16.280	3.20	0.613	0.901	4.93	
D-28/7	16.775	3.92	0.362	0.595	7.06	
D-29/5	17.225	1.19	0.163	0.185	6.53	

SAMPLE NUMBER	DEPTH (m)	REMAIN (g)	CONDU.(Or) (mS/cm)	CONDU.(Ad) (mS/cm)	pH	SO ₄ (mg)
D-30/4	17.520	3.15	0.166	0.242	6.59	
D-31/5	17.860	4.99	0.162	0.323	6.71	
D-32/3	18.080	6.59	0.147	0.431	6.66	
D-34/5	31.835	2.66	0.469	0.639	5.04	
D-35/6	32.240	3.51	0.300	0.462	6.58	13.12
D-36/9	32.640	2.09	0.496	0.627	6.51	
D-37/7	33.010	0.83	0.464	0.506	6.20	
D-38/7	33.370	0.26	0.569	0.584	4.61	
D-39/1	33.480	0.45	0.629	0.659	5.76	
D-39/6	33.680	0.84	0.475	0.519	6.39	
D-39/7	33.720	0.26	0.993	1.020	3.98	
D-40/1	33.760	0.23	2.000	2.047	3.17	93.88
D-40/3	33.845	0.18	1.450	1.477	3.70	
D-40/6	34.000	0.08	1.612	1.625	3.55	
D-40/9	34.115	0.19	1.336	1.362	3.81	
D-41/8	34.465	0.12	0.959	0.971	3.97	49.41
D-42/9	34.885	0.94	1.423	1.571	3.48	
D-42/10	34.930	0.28	1.342	1.381	3.45	
D-43/1	35.005	0.16	0.774	0.787	4.91	33.32
D-43/6	35.245	0.28	1.932	1.988	2.99	
D-44/5	35.585	0.21	1.720	1.757	3.26	
D-45/7	35.920	1.18	2.180	2.472	2.95	104.65
D-46/8	36.275	0.88	1.437	1.576	3.20	72.53
D-47/1	36.330	2.28	1.873	2.426	3.27	
D-47/3	36.405	2.35	0.741	0.969	4.63	
D-47/5	36.525	0.38	1.684	1.751	3.55	
D-47/8	36.685	0.78	0.712	0.772	4.93	
D-48/3	36.870	0.11	1.377	1.392	3.48	
D-48/5	36.955	0.24	0.800	0.820	4.42	
D-48/7	37.040	0.41	1.298	1.353	3.32	
D-49/1	37.135	0.17	1.113	1.132	4.12	
D-49/4	37.255	0.17	0.301	0.306	6.43	
D-49/8	37.410	1.25	0.531	0.607	5.20	26.08
D-50/8	37.770	0.03	0.604	0.606	5.09	
D-51/7	38.115	0.08	0.517	0.521	6.02	
D-52/8	38.505	0.56	0.461	0.488	5.85	
D-53/5	38.690	4.78	0.314	0.602	4.98	
D-54/3	51.130	2.17	0.220	0.281	6.93	
D-55/7	51.450	0.60	0.281	0.299	6.81	
D-56/4	51.640	0.72	0.269	0.290	6.93	
D-57/2	51.765	0.08	0.280	0.282	6.95	9.29
D-58/5	52.095	0.55	0.309	0.327	6.96	
D-59/10	52.560	0.04	0.353	0.354	6.58	
D-60/5	52.805	0.02	0.430	0.431	6.51	
D-61/5	53.050	0.05	0.387	0.389	6.63	13.69

[REMAIN ; 砂粒含有量, CONDU.(Or) ; 補正前の電気伝導度, CONDU.
(Ad) ; 補正後の電気伝導度, 電気伝導度は5日後の測定値]

第4表 琵琶湖 1400 m ボーリング・コアにおける測定結果.

SAMPLE NUMBER	DEPTH (m)	REMAIN (g)	CONDU.(Or) (mS/cm)	CONDU.(Ad) (mS/cm)	pH
LB 291-2G	242.4	0.13	0.245	0.248	7.68
LB 293-2	244.2	0.06	0.245	0.246	7.70
LB 295-1C	245.0	0.03	0.314	0.315	7.69
LB 297-1C	246.8	0.17	0.280	0.285	7.18
LB 299-A	248.5	0.01	0.274	0.274	7.72
LB 301-1G	248.7	0.02	0.274	0.275	7.32
LB 449	331.3	1.20	0.308	0.350	7.56
LB 459	336.2	1.38	0.224	0.260	7.34
LB 465-2	338.7	0.08	0.236	0.238	7.66
LB 471	342.8	0.66	0.277	0.297	7.75
LB 473	344.0	2.88	0.204	0.287	7.12
LB 483	349.2	1.37	0.243	0.282	8.21
LB 493	352.8	0.24	0.236	0.242	7.50
LB 497	355.7	1.14	0.253	0.286	7.68
LB 503-1	358.2	1.72	0.230	0.278	8.00
LB 505-1	359.7	1.15	0.201	0.227	7.40
LB 515	367.2	0.54	0.211	0.223	7.77
LB 521-1	370.2	3.92	0.179	0.294	7.52
LB 549	390.1	0.76	0.236	0.255	8.02
LB 563-1	397.3	1.08	0.223	0.250	7.43
LB 565-1	399.2	3.99	0.194	0.323	7.80
LB 569	402.7	1.20	0.268	0.305	8.08
LB 589 -2	413.3	1.01	0.204	0.227	7.66
LB 599	421.7	0.25	0.220	0.226	7.74
LB 603-2	424.0	0.80	0.197	0.214	7.56
LB 619-1	434.1	2.09	0.220	0.278	7.50
LB 623-1	437.2	3.06	0.230	0.331	7.79
LB 635-1	445.2	5.50	0.211	0.469	7.31
LB 651	456.8	4.24	0.243	0.422	7.70
LB 665-2	467.5	0.60	0.265	0.282	7.83
LB 685-2	482.5	2.94	0.247	0.350	8.09
LB 703-1	494.2	0.73	0.281	0.303	7.07
LB 763	528.0	0.99	0.254	0.282	7.84
LB 771	530.6	0.86	0.267	0.292	7.78
LB 779	536.8	0.22	0.272	0.278	7.22
LB 795	545.4	0.44	0.237	0.248	7.80
LB 805-2	551.8	5.81	0.244	0.582	7.81
LB 813-1	555.5	0.44	0.267	0.279	7.68
LB 843-1	573.5	0.75	0.247	0.267	7.83
LB 847-1	576.1	2.31	0.261	0.339	7.22
LB 861-1	584.4	0.72	0.271	0.292	7.63
LB 869	589.6	0.35	0.267	0.277	7.75
LB 889-1	599.2	1.42	0.287	0.334	6.98
LB 891	600.4	0.04	0.300	0.301	7.77
LB 893	601.2	0.07	0.283	0.285	7.73
LB 895-2	602.6	0.82	0.297	0.324	7.57
LB 905	609.9	0.20	0.274	0.280	7.71
LB 913-2	615.0	0.40	0.259	0.270	6.96
LB 923-1	620.3	0.79	0.291	0.316	7.74
LB 927-2	624.4	0.29	0.277	0.285	7.79
LB 941-1	633.2	2.18	0.244	0.312	7.83

[REMAIN; 砂粒含有量, CONDU.(Or); 補正前の電気伝導度, CONDU.(Ad); 補正後の電気伝導度, 電気伝導度は5日後の測定値]

第4図 SEC-Core 試料の粘土混濁水の電気伝導度と pH 測定値の関係。

(M; 海成, B; 汽水成, F; 淡水成)

第5図 硫酸イオン量と粘土混濁水の電気伝導度の関係。

した。電気伝導度の測定値が、 0.4 mS/cm 以下のものは pH 6~7 で中性、 $1.3 \sim 3.0 \text{ mS/cm}$ のものは pH 3~4 で酸性、 $0.4 \sim 1.2 \text{ mS/cm}$ のものは、pH 4~7 で酸性から中性である。また、琵琶湖 1400m ボーリング・サンプルは、すべて pH 7~8 で中性である。

3. 硫酸イオンの定量

電気伝導度を測定したサンプルのうち 18 個と琵琶湖層群、宮崎層群などで採取した粘土サンプル 4 個について硫酸イオンの定量を行った。その結果、すべてのサンプルで硫酸バリウムの白沈が生成し、電気伝導度の大きいもの、すなわち海の性質が強いと考えられるものほど多量であった。硫酸イオンの量と電気伝導度の関係を第 5 図に示した。

4. 粘土の砂粒含有量

粘土 10g 中の砂粒含有量は、少ないもので約 0.01 g から多いもので約 7 g であった。全体の傾向としては、電気伝導度の大きいものほど砂粒含有量は少なかった。

また、淡水湖である琵琶湖で行った 1400m ボーリング・コア中の粘土サンプル 50 個についての測定結果によると、ばらつきがあるが、やはり電気伝導度が小さいものほど、砂粒含有量は増加する傾向にあった(第 4 表)。

議 論

1. 電気伝導度と硫酸イオン量の間係について

第 5 図によると電気伝導度と硫酸イオンの量とは直線関係であると判断できる。したがって、電気伝導度の測定値が硫酸イオン量に依存していることが推定できる。この結果を追認するために、比較的電気伝導度の高い 2 サンプルについてイオンクロマトグラフ法による定量分析を行った(K.K. コベルコ科研に依頼)ところ、陰イオンのうち 97% 以上が硫酸イオン、2% が塩素イオンであった(第 5 表)。イオンクロマトグラフ法による硫酸イオンの定量結果と、同サンプルの硫酸バリウム沈澱法による硫酸イオンの定量結果がほぼ一致していたことから、上記の推定は十分な根拠があると判断できる。

2. 砂粒含有量による補正

測定試料 10g 中に含まれる砂粒量の最大値が 6 g をこえることがあるという事実は無視できない。粘土相中の砂粒含有量と電気伝導度の関係は、電気伝導度の大きいものほど砂粒含有量が小さいという傾向がみられるので、電気伝導度を支配する硫酸イオンの多くは、砂粒ではなく、粘土分に吸着して残存しているものと考えられる。これが事実とすれば、何らかの補正を行うことが必要である。たとえば、電気伝導度の測定値を、砂粒分を除く粘土の量(g)に対する値とし、それを粘土 10g 分に換算した電気伝導度の値を補正後のデータとするなどである。この場合、補正前と補正後の深度別電気伝導度を比較すると、SEC-Core では第 6 図に示されているように、全体的な様相はほとんど変わらない。淡水成粘土は砂粒含有量が多いため電気伝導度の値が大きくなる割合が多い。このように海成粘土では砂粒含有量が少ないので、ほとんど電気伝導度に変化しないが、一方、淡水成粘土の琵琶湖成粘土サンプルの電気伝導度測定では、原測定値が $0.1 \sim 0.3 \text{ mS/cm}$ の範囲で、少々ばらつくので、砂粒含有量による補正を行ったところ 0.3 mS/cm 近くに集中した(第 4 表、第 7 図)。これは淡水湖である琵琶湖としては当然で、水質がほとんど均一であったためといえよう。以上の結果は補正の必要性を示している。しかし砂粒含有量が 4 割をこえるサンプルの場合には、単純に補正すると異常値になることが多い(例; LB 635-1, 651, 805-2)。したがって、砂粒含有量の多い場合

第5表 イオンクロマトグラフ法によって分析した粘土混濁水中のイオン.

(1)

sample	Ca	Mg	Si	Fe	Al	Mn	Ni	Cr	Cu	Na	Ba	Sr	Co
D-40/1	++	++	+	+	+	±	±	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
D-43/1	++	++	+	Tr	Tr	Tr	Tr	-	Tr	Tr	Tr	Tr	-
sample	B	Mo	V	Ti	Sn	Nb	Zn	Bi	K	Ag	Pb	Zr	W
D-40/1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D-43/1	Tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(2)

sample	Cl	SO ₄	F	NO ₂	NO ₃	PO ₄
D-40/1	24.7	1140	<1	<1	<1	<1
D-43/1	13.7	329	<1	<1	<1	<1

(1) 陽イオンの定性分析結果. (定性記号; ++ 中等, + 普通に認める, ± 弱い, Tr 非常に弱い, - 認めず) (2) 陰イオンの定量分析結果. (単位: $\mu\text{g/cc}$)

第6図 砂粒含有量による粘土混濁水の電気伝導度の補正(SEC-Core).

(A ; 補正前, B ; 補正後)

第7図 粘土混濁水の電気伝導度と pH(琵琶湖 1400 m Core).

(a ; 補正前の電気伝導度, b ; 補正後の電気伝導度)

は, 補正式になんらかの変更が必要であろう. 大阪層群の淡水成粘土の電気伝導度は, 補正後 $0.35 \sim 0.4 \text{ mS/cm}$ に集中するが, 全体的には琵琶湖成粘土に比較して, 少々大きな値を示す. これは, 大阪層群の淡水粘土が, 海成粘土層にはさまれていることによると考えることができる. いずれにしても, 粘土粒子に硫酸イオンが吸着しているという考えに基づき, 砂粒含有量の多いものほど電気伝導度が低くなるのは明らかであり, 電気伝導度測定値の砂粒含有量による補正は, 必要であるといえよう. 本論文では砂粒分が5割をこえない試料についての

補正後のデータで議論することにした.

3. 電気伝導度による古環境の推定

琵琶湖 1400 m ボーリング・コアの粘土混濁水の電気伝導度測定値は, 層準によってほとんど変化しない. これは, 現琵琶湖が発生以来ほとんど環境の変化がなく現在に至ったことを, 具体的には海になったり海とつながったりすることなく, 淡水湖として存在しつづけたことを意味するといえよう. この結論は従来の見解と調和的である(YOKOYAMA, 1984).

今回の粘土混濁水の電気伝導度測定結果をみると, 琵琶湖

第8図 SEC-Core 試料の粘土混濁水の電気伝導度と珪藻分析結果の比較。

(A ; 電気伝導度, B ; 珪藻の割合)

第9図 Ma 4 における粘土混濁水の電気伝導度測定結果。

琵琶湖 1400 m ボーリング・コアの電気伝導度は一部の例外的な値を除くと 0.4 mS/cm 以下である(第7図)。この結果から、粘土混濁水の電気伝導度が 0.4 以下であれば、古環境として“淡水湖”を推定してもよいと判断できる。第3図のヒストグラムをみると 0.4 付近、 0.8 付近、 1.3 付近の3カ所に切れ目が存在する。また第4図に示した pH と粘土混濁水の電気伝導度の関係を見ると、図中の M, B, F の3部分に区分できる。この場合、Mは海域、Bは汽水域、Fは淡水域と考えれば、前述のヒストグラムや琵琶湖 1400 m ボーリング・コアの粘土混濁水の電気伝導度測定結果ともよく調和する。これらの結果から、ここでは一応粘土混濁水の電気伝導度が $1.3 \sim 3.0 \text{ mS/cm}$ を海成、 $0.4 \sim 1.2 \text{ mS/cm}$ を汽水成、 0.4 mS/cm 以下を淡水成と仮定して議論を進める。

一方、今回分析した SEC-Core 中に含まれる珪藻化石分析結果(緒方ほか, 1987)と粘土混濁水の電気伝導度を同一サンプルの 50 個について比較したのが第8図である。深度約 $4 \sim 8 \text{ m}$, $9 \sim 18 \text{ m}$, $32 \sim 38 \text{ m}$ の部分が順に、従来、Ma 6, Ma 5, Ma 4 といわれている層準である。Ma 3 層準についてはサンプル数が少なかったため議論できない。全体的に電気伝導度と海生種珪藻の含有率は非常によく調和し、粘土混濁水の電気伝導度測定の結果は珪藻化石による分析結果に一致している。この事実は粘土混濁水の電気伝導度の変化が古環境に対応しているという仮説を支持している。

4. 各海成粘土層における電気伝導度の変化

SEC-Core における Ma 4~Ma 6 について、電気伝導度と深度の関係から、海退の様相について推論してみたい。

(1) 第4海成粘土層(Ma 4)

従来の知識によると、Ma 4 は1枚の比較的薄い海成粘土層でやや海の規模が小さかったとされている(例えば、横山(編), 1980)。今回測定した電気伝導度の分析結果によると、Ma 6, Ma 5 と比較して、全体的に電気伝導度が低く、ばらつきも大きい。このことは、海の規模の小さかったことを表しているといえよう。また、Ma 4 といわれる粘土相中に電気伝導度のピークが2つ以上存在することは注目にあたいする(第9図)。これは1海成粘土層が必ずしも1回の海進に相当するとは言えないということを意味している。Ma 4 の岩相を詳しくみると中部の深度約 35.5 m 付近に厚さ 50 cm ほどのシルト層を挟んでいる。この層準では電気伝導度の値が 0.787

第 10 図 Ma 5 における粘土混濁水の電気伝導度測定結果。

第 11 図 Ma 6 における粘土混濁水の電気伝導度測定結果。

mS/cm へ急減し、その後再び 1.571 mS/cm へ急増している。また、海生種珪藻の割合も同様の変化を示している。岩相、電気伝導度、珪藻種などのすべての情報が、深度約 35 m 付近に海退が起こり、その上位(深度約 35 m)と下位(深度約 36 m)に 2 回の海進期が存在したことを示している。ただ、深度約 35 m の電気伝導度 0.787 mS/cm は、その前後の数値に対して約 50% 小さいが、完全な淡水成粘土の数値(0.4 以下)ではなく、汽水域と判断できる。ともあれ、深度約 35 m 付近のシルト層の形成された時代に少なくともなんらかの自然環境や気候変動の変化があり、海水準の下降した様相がうかがえる。

(2) 第 5 海成粘土層(Ma 5)

電気伝導度と海生珪藻の割合のどちらにも、深度 14.5~15 m に大きなピークがある(第 10 図)。これより下位は海水準上昇期、すなわち海進期であると判断できる。上半部では徐々に電気伝導度が減少しており、海退期に相当すると思われる。さらに、深度 11~13 m においては電気伝導度の値が 0.7~2.0 mS/cm の範囲で

ばらつきが激しい。Ma 5 では下半部で海進の規模が大きく、上半部では海退にともなって海水準の変動が激しかったのであろう。

(3) 第 6 海成粘土層(Ma 6)

Ma 6 にも電気伝導度の 2 つのピークがある(第 11 図)。最大値は深度 4.7 m の 3.05 mS/cm で、海生種珪藻の割合もこの深度において最大となっている。2 つのピークの間である 5.6 m で伝導度が 0.786 mS/cm まで減少する。SEC-Core では Ma 6 の最上部が欠けている可能性が高いので、この粘土層中には更に多くのピークが存在する可能性を否定できない。

5. 粘土混濁水の電気伝導度と自然史の復元

Ma 6, Ma 4 は 1 層の海成粘土層でありながら、電気伝導度測定値のピークが必ずしも 1 つではない。特に Ma 4 は粘土層の間にシルト層を挟んでいて、電気伝導度も海生種珪藻の割合も 2 つのピークがあるという新発見は注目にあたいする。この結果は、1 層の海成粘土層中に数回の海水準変動が含まれる可能性を示しているので、Ma 4~Ma 6 以外の各海成粘土層に対応する海水準変動の回数を今後問題にしていかなければならない。

1 層の海成粘土層が 1 回の間氷期に当たることは確かであろうけれども、その中の細かい海水準変動が粘土混濁水の電気伝導度の変化によって詳しく復元されれば、深海底コアで酸素 18 などによって復元される気候変動の細かい変化との対応について議論が可能となるであろう。もちろん、今回の結果は古大阪湾という内湾での測定結果であり内湾における海水準変動の一例である。内湾は世界的な氷河性海水準変動を反映はするが、外海とつながる海峡の変化によって個性のある変動をするので注意を要する。

ま と め

①粘土混濁水の電気伝導度測定は、粘土の含有する硫酸黄分に着目し、電気伝導度を媒介に硫酸イオンの含有量によって、その粘土の堆積した当時の自然環境を復元するのに重要な手段になりうる。

②粘土混濁水の電気伝導度は、水溶液中の硫酸イオン量に支配されている。

③現琵琶湖堆積物では、粘土混濁水の電気伝導度の全測定値が 0.4 mS/cm 以下であった。この値は、「純淡水湖」という古環境を示すと判断できる。

④大阪層群の試料の粘土混濁水の電気伝導度測定値は、0.2~3.0 mS/cm のあいだにあった。これらは次の 3 つのカテゴリーに区分される。a. 0.4 mS/cm 以下、b. 0.4~1.2 mS/cm, c. 1.3 mS/cm 以上である。各

々の示す古環境は、a が淡水域、b が汽水域、c が海域と仮定できる。

⑤大阪層群の千里山丘陵東端部における Ma 4~Ma 6 についての古環境変化は、粘土混濁水の電気伝導度からは次のように復元される。

- a. Ma 4: 2つの海進期にはさまれて中位に小規模な海退期が存在する。
- b. Ma 5: 下半部に顕著な海進期があり、上半部はゆっくりとした海退期と推定される。
- c. Ma 6: 少なくとも2回の海進期が存在したようである。

⑥大阪層群にはさまれるそれぞれの海成粘土層における古環境の変遷が⑤で述べたように明らかにされれば、海洋底コアで復元されている各間氷期における細かい気候変動曲線と比較して、より詳しい議論が可能となることが期待される。

文 献

- ITHARA, M., 1955: Mechanical Analysis of the Hattyoike Alternation of the Neogenic Osaka Group. *Jour. Polyt. Osaka Univ., Ser. G.*, **1**, 12-18.
- 市原 実・市原優子, 1971: 大阪層群の海成粘土と淡水成粘土について. 中部地方の鮮新統および最新統, 173-181.
- ・藤田和夫・森下 晶・中世古幸次郎, 1953: 千里山丘陵—大阪層群の研究 (その1)—. 地質雑,

61, 433-441.

- 市原優子, 1960: 海成粘土層にみられる粘土鉱物の風化. 地質雑, **66**, 812-819.
- 中川要之助・竹村恵二, 1987: 大阪府千里山丘陵東端部の大阪層群と粘土密度. 日本地質学会第 94 年学術大会講演要旨, 133.
- 緒方芳雄・小幡一行・中角 明, 1987 MS: 千里山丘陵東部ボーリング・コア (SEC-Core) から知られる海進・海退の様相について. 同志社大学工学部地学研究室卒業論文.
- 横山卓雄(編), 1980: 西南日本の自然史. 三和書房.
- YOKOYAMA, T., 1984: Stratigraphy of the Quaternary System around Lake Biwa and Geohistory of the ancient Lake Biwa. In HORIE, S., ed.: *Lake Biwa*, 654p., Dr. W. Junk Publishers, Netherlands. 43-128.
- 横山卓雄, 1986: 琵琶湖深層試錐中の火山ガラスの屈折率測定値からみた現琵琶湖堆積物の火山灰層序. 地質雑, **92**, 653-661.
- , 1987: 未固結層のボーリングにおける「定方位サンプラー」の作成とその地質学的意味. 日本地質学会第 94 年学術大会講演要旨, 131.
- , 西田史朗, 1987: 琵琶湖深層試錐中の火山ガラスの EDX 分析による火山灰の同定と対比. 地質雑, **93**, 275-286.
- YOKOYAMA, T. and TAKEMURA, K., 1983: Geologic column obtained by the deep drilling from the bottom surface of Lake Biwa, Japan. *IPPCCE Newsletter*, **3**, 21-23.

(要 旨)

横山卓雄・佐藤万寿美, 1987: 粘土混濁水の電気伝導度による古環境の推定—千里山丘陵東端部および琵琶湖湖底におけるボーリング・コアの場合—. 地質雑, **93**, 667-679. (YOKOYAMA, T. and SATO, M., 1987: Analysis of paleo-environments based on electric conductivity of stirred clayey sediments into water—On two drill cores of Osaka Group in Senriyama Hills and Biwako Group at bottom of Lake Biwa, Japan—. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **93**, 667-679.)

海進・海退の詳しい古環境の復元を目的として、“粘土混濁水”の電気伝導度と pH 測定, 硫酸イオンの定量を行った. 粘土に含まれる陰イオンの量に基づきその粘土の堆積環境を推定しようという試みである. その結果, 次のような新知見が得られた. (1)大阪層群の粘土の測定では, 電気伝導度 1.3~3.2 mS/cm, pH 3~4 は海成, 0.4~1.2 mS/cm, pH 4~6.5 は汽水成, 0.2~0.4 mS/cm, pH 6~7 は淡水成と考えられる. (2)琵琶湖層群の粘土の測定では電気伝導度 0.2~0.3 mS/cm, pH 7~8 であった. (3)粘土混濁水の電気伝導度は, それに含まれる硫酸イオンの量に比例する. (4)大阪層群の千里山丘陵東端部における古環境変化は, 次のように復元される; Ma 4: 2つの海進期の間に小規模な海退期が存在する. Ma 5: 下半部に顕著な海進期があり, 上半部はゆっくりとした海退期と推定される. Ma 6: 少なくとも2回の海進期が存在する.