

宮崎県下の宮崎層群及び四万十累層群堆積岩の有機物について

牧 真一* 永田 松三** 福田 理*** 古川俊太郎****

MAKI, S., NAGATA, S., FUKUTA, O. and FURUKAWA, S. (1980) Geochemical study on organic matter from sedimentary rocks in the Miyazaki Group and the Shimanto Supergroup of Miyazaki Prefecture, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 31(1), p. 1-24.

Abstract: More than one hundred sedimentary rock samples from the Neogene Miyazaki Group and the Cretaceous to Paleogene Shimanto Supergroup of Miyazaki Prefecture in southern Kyushu, were analyzed for organic matter to estimate the possibilities of oil accumulation in these groups.

In general, organic matter in sedimentary rocks, divided into soluble bitumen and insoluble kerogen, is important as an indicator of oil accumulation. Abundances of organic matter in sedimentary rocks from the oil fields in Japan such as from the Niigata and Akita oil fields, are much higher than those from the non-oil accumulation areas.

Average content of organic matter, indicating as the non-carbonate carbon content, in sedimentary rock samples from the Miyazaki Group and the Shimanto Supergroup shows the same value of 0.58%. This average value is much lower than the organic matter content in sedimentary rocks from the oil fields in Japan.

Kerogen in sedimentary rocks from the Miyazaki Group and the Shimanto Supergroup may be derived essentially from continental plants, using the triangle VAN KREVELEN diagram, and are plotted along an evolution path of type III kerogen in this diagram. According to this plotting of kerogen, kerogen of the Miyazaki Group represents the late stage of diagenesis and that of the Shimanto Supergroup represents the late stage catagenesis and the stage of metagenesis.

Sedimentary rocks of a part of the area such as those in the Morotsuka Group have been slightly subjected to prehnite-pumpellyite metamorphism. They show an advanced degree of graphite crystallinity and contain low kerogen values; that is, kerogen is temperature dependent in the area.

On the basis of the results of organic matter in sedimentary rocks, it is concluded that the Miyazaki Group and the Shimanto Supergroup in the area are, generally speaking, less favourable for oil accumulation.

1. ま え が き

宮崎ガス田のガス鉱床は、宮崎平野に分布する新第三系の宮崎層群に胚胎されている。宮崎層群の基盤をなしているのは白亜紀から古第三紀（～中新世前期）にまたがる四万十累層群である。この地域の天然ガス調査は地質調査所（伊田ほか、1948；伊田、1949、1954；兼子、1948）により、また未公表であるが、榎山次郎、兼子勝ほか、本島公司、井島信五郎ほか、原田種成、宮崎県、九州電力㈱、帝国石油㈱、住友石炭鉱業㈱、麻生産業㈱、貝島炭鉱㈱などにより活発に行われた。その後昭和35年には、経済企画庁の依頼を受けて天然ガス鉱業会が

*元技術部 **技術部 ***燃料部 ****九州出張所

九州天然ガス開発利用調査を企画し、宮崎県下の宮崎地区ならびに日南地区の地質、天然ガス地化学調査が石和田ほか（1961）、松下ほか（1961）によって行われた。以上の天然ガス調査はガス及び地下水を主対象としており、堆積岩の有機物を対象とした研究・調査は柳下（1962）による宮崎層群の可溶性有機物の報告があるだけである。筆者のうち牧・福田・永田は昭和43年、西南日本堆積岩の有機物の研究の一環として、宮崎層群堆積岩の有機物の調査・研究のため試料を採取し、また牧・永田・古川は昭和50年には四万十累層群堆積岩の有機物の調査・研究の一環として、宮崎県下の四万十累層群堆積岩の試料を採取した。これらの試料のほかに補足試料として、昭和51年度宮崎県の依頼調査で、福田・永田が

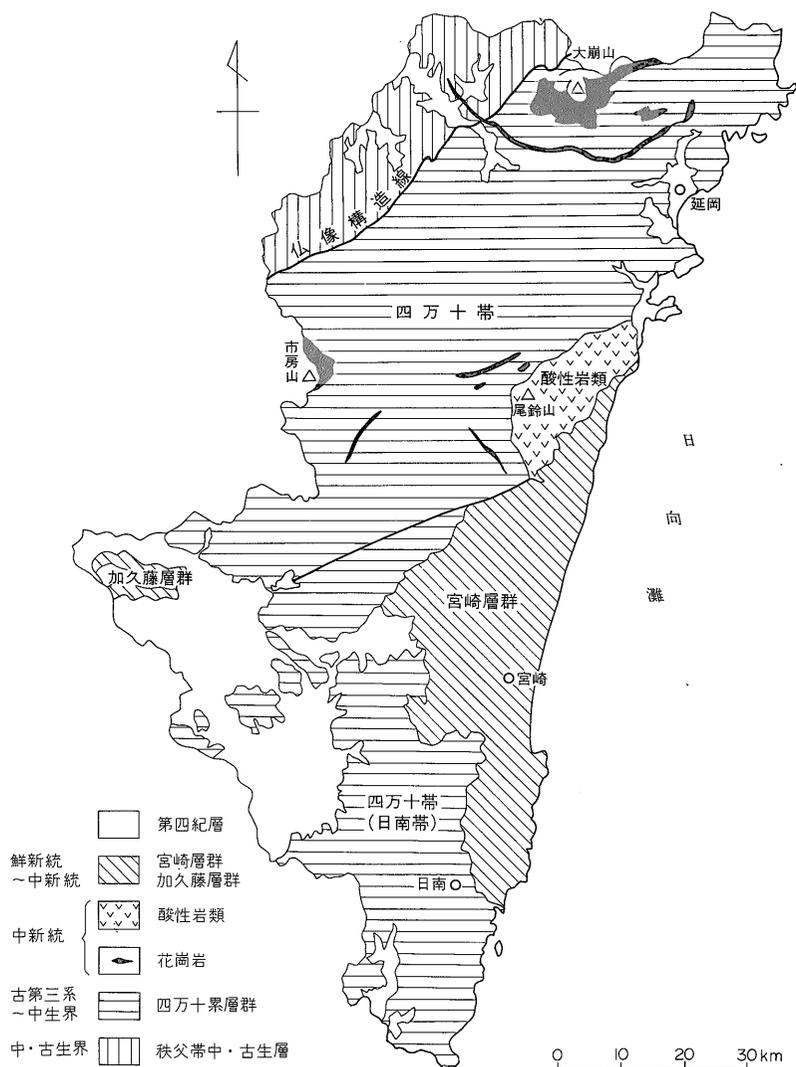
採取した宮崎層群の堆積岩及び有孔虫の研究(NATORI, 1976)のため名取技官らによって採取された日南層群堆積岩の試料を加えた。これらの堆積岩試料について、可溶性有機物と不溶性有機物(ケロゲン)に分け、有機炭素量、抽出量、炭化水素量、ケロゲンの元素組成を調べ、炭化水素鉱床としての評価を目的として検討を行った結果について報告する。

本調査に便宜を戴いた宮崎県経済部工鉱課の方々、試料採取に協力された同課宍戸章技師、また受託調査試料の分析値の公表を許可された宮崎県庁、及び試料を提供された地質調査所名取博夫技官に厚く感射の意を表する。

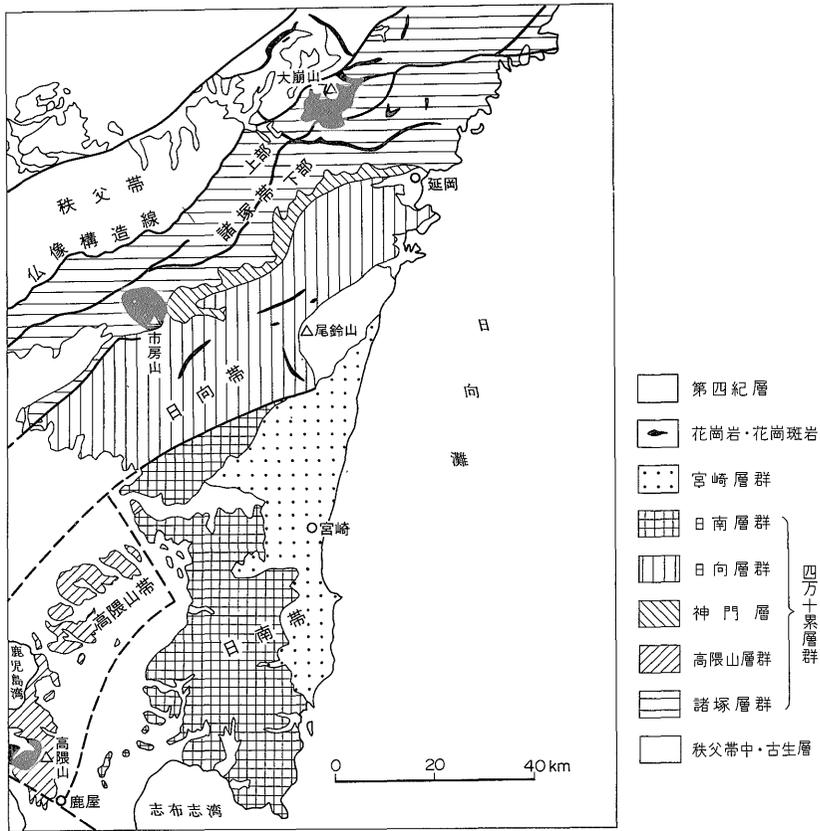
2. 地質

宮崎県の地質は、第1図の地質概要図に示すように、県の北西部には中・古生界からなる秩父帯があり、中央及び南部の広大な地域を占める四万十帯には白亜系-下部中新統からなる四万十累層群が分布し、その四万十帯の中央の西部には加久藤層群、東部には宮崎層群などの新第三紀以降の地層が分布している。

四万十帯は全体として帯状構造を示している。四万十帯の構造区分に関しては、先に橋本(1962)の研究があ



第1図 宮崎県下の地質概要図
Geological sketch map of Miyazaki Prefecture.



第2図 四万十帯構造区分図。今井ほか, 1979より
Geological sketch map of the Shimanto Terrane.

るが、今井ほか (1971, 1975, 1979) は、第2図に示すように白亜系の露出する諸塚帯と高隈山帯、古第三系からなる神門層及び古第三系-下部中新統の分布する日向帯と日南帯の5帯に区分し、各帯の地質の概要を述べている。本稿ではこの報告に準拠し、おもに岩相の概要について述べる。

また、新第三系の宮崎層群の地質については、地域別に多くの報告がなされているが、首藤 (1952) は総合的地質調査を行い、その地質ならびに地質区分を報告している。その概要図を第3図に示した。また宮崎ガス田の地質調査が石和田ほか (1961)、松下ほか (1961) によって行われた。本報告では試料採取を行った主に中央部の宮崎層群について上記の諸報告に準拠し、主に岩相の概要について述べる。

2.1 四万十累層群

四万十累層群の層序区分及び各層群の分布は第2図の

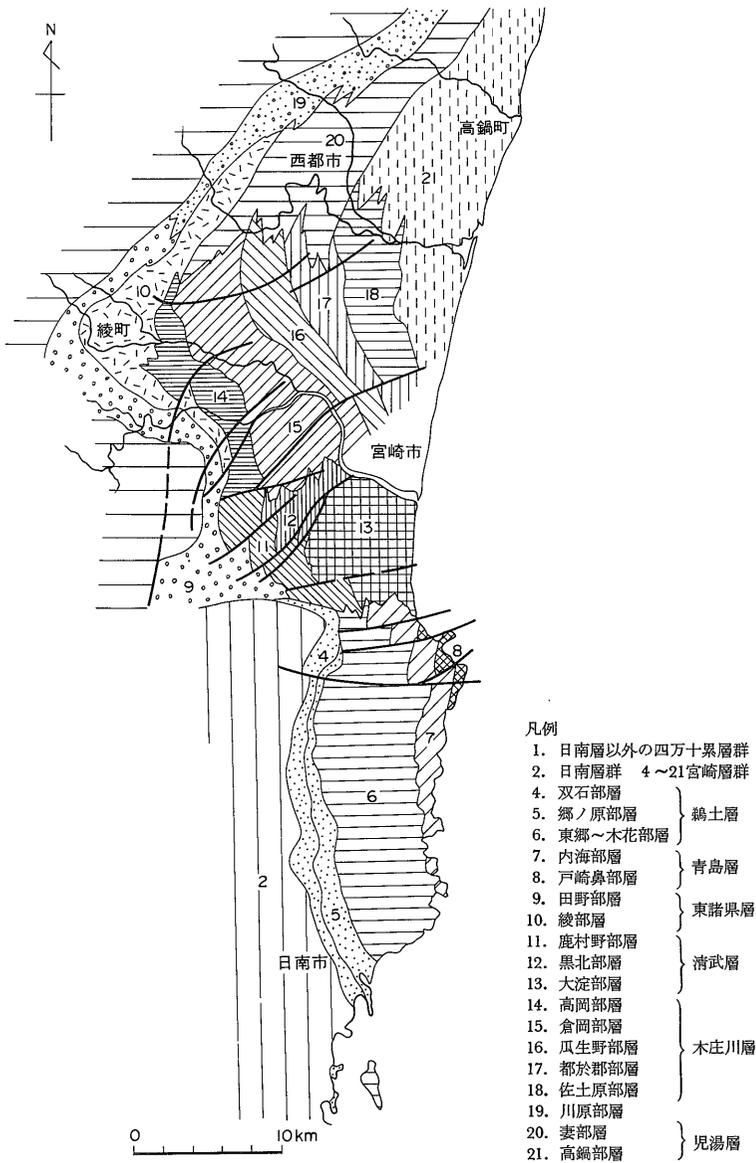
ようである。

諸塚帯

本帯に分布する白亜系の諸塚層群は、下位から長瀬・槇峰・八戸・日の影・椎葉・十根川の6層に区分される。一般に各層とも下部には砂岩、上部には泥質岩が発達している。本層群の下部 (長瀬・槇峰・八戸の3層) は下部白亜系、その上部 (日の影・椎葉・十根川の3層) は上部白亜系と推定されている。北川・耳川地域では本層群の下部は主として千枚岩・千枚岩質粘板岩および砂岩からなり、しばしば塩基性火山岩類を挟有し、ときにチャートを伴う。上部は下部に比して砂岩に富み、少量ながら塩基性火山岩類・酸性凝灰質岩を挟む。

高隈山帯

本帯の高隈山層群は、下部では泥質岩を主とし、塩基性火山岩類を伴い、上部は砂岩と泥質赤色岩を挟む。泥質岩は粘板岩が多く、しばしば剪断作用を受けており、



第3図 宮崎層群の地質概要図。首藤, 1952より
Geological sketch map of the Miyazaki Group.

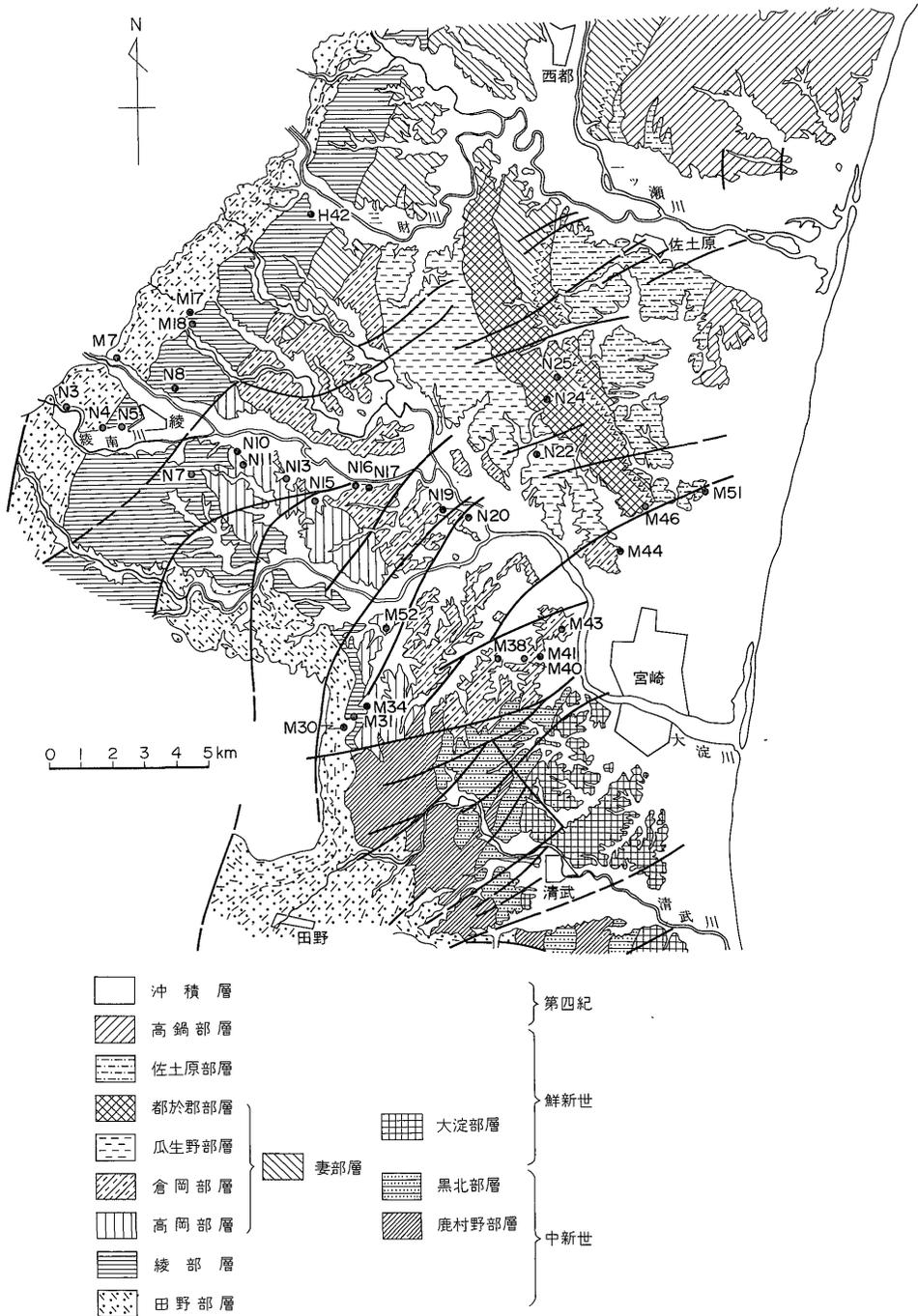
部分的に千枚岩化している。本層群は諸塚層群下部に対比されている(今井ほか, 1979)。

神門帯

本帯の神門層は、諸塚層群と日向層群の間に幅狭く分布し、泥質岩及び塩基性岩類を主とし、泥質岩は著しく剪断作用を受けており、塩基性岩類には玄武岩の枕状溶岩が多い。神門層の地質時代については確証はないが岩相や構造から下部古第三系と推定されている。

日向帯

本帯の日向層群は、下位から鬼神野層、渡川層、上井野層及び珍神山層に区分される。鬼神野層は砂岩頁岩薄互層を主とし、ときに厚い砂岩を挟む。渡川層の下部は頁岩砂岩互層を、また上部は頁岩を主とする。上井野層は頁岩を主とし、砂岩頁岩薄互層や砂岩を挟み、最上部にはよく連続する泥質赤色岩がある。珍神山層は主として砂岩からなり、上部では頁岩の厚層を挟む。本層群の



第4図 試料採取位置図。首藤，1952より；地質時代は名取，1976による
Location of the sampling-sites in the Miyazaki Group.

鬼神野・渡川両層は始新統、上井野・珍神山両層は漸新統-下部中新統と推定されている。

日南帯

本帯の日南層群は下部が主として砂岩および砂岩頁岩薄互層で、中部が頁岩を主として、流紋岩質凝灰岩の薄層を挟み、上部が砂岩を主とし、しばしば礫岩を挟む。

本層群は化石などから漸新統-下部中新統と推定されている。

2.2 宮崎層群

宮崎層群は高鍋町から宮崎市周辺を経て、日南市・南郷町に至る地域に分布し、下位の四万十層群の上に傾斜不整合をもって重なる。本層群は地域によって岩相が変化し、ごく概念的には3地区に大別される。北部の一次瀬川・三財川以北では泥岩ないしシルト岩が卓越し、南部の青島・鵜戸地域では砂岩・泥岩の縞状互層を主とし、またこれらの中間の宮崎市周辺では、砂岩と泥岩の厚い互層および薄い互層からなる。本研究の宮崎層群の試料は、第4図の試料採取位置図に示すように、宮崎層群の各部層が分布する上記の中間地域の各部層試料を採取した。この地域の宮崎層群は下位から中新・鮮新両統にまたがる田野部層、綾部層、高岡部層、倉岡部層、瓜生野部層、都於郡部層、佐土原部層及び初期更新世にまたがる高鍋部層からなっている(名取, 1976)。地質構造は大局的に南北走向、東に緩傾斜の単斜構造であるが、宮崎市の西方の細江から跡江にかけて半ドーム半盆状構造が認められる。以下に各層の岩相について概要を述べるが、岩相の変化が大きいため、主に模式地付近の地層について述べる。

田野部層

宮崎層群の最下位層で、宮崎市の南西部杵ノ木橋から高岡町南部小田山西方に分布し、下部は細粒砂岩からなり、最上部は細粒砂岩から泥岩に漸移している。層厚は約150-200mである。

綾部層

本部層は宮崎市の南西方の杵ノ木橋東方から北方に向けて発達し、高岡町の南方小山田付近で最もよく発達している。主岩相は暗灰色-灰色シルト岩で、模式地である綾町から高岡町にかけてはまれに砂岩薄層ないし葉層を挟み、部分的に植物葉を保有している。層厚は模式地で700-850mで、南北の両翼に向けて厚さを減ずる。本部層の上部では薄砂岩の挟有が著しくなり、砂岩が厚くなって上位の高岡部層に漸移する。

高岡部層

本部層は高岡町南城寺東方を模式地とし、シルト岩と砂岩の互層で代表される地層である。下半部は青灰色-

淡灰色の細粒-中粒砂岩(厚さ30cmのもの多し)と暗灰色-灰色シルト岩(5-30cm)の互層で、砂岩が優勢である。上半部は暗灰色-灰色シルト岩ないし砂質シルト岩と青灰色-淡灰色細粒-中粒砂岩の互層で、シルト岩が優勢である。

倉岡部層

本部層は本庄町を模式地とし、高岡部層と同様に、砂岩とシルト岩の互層からなる。下部と上部が砂岩優勢互層であるのに対し、中部と最上部はシルト岩の優勢な互層である。砂岩は青灰色-淡白色の細粒ないし中粒砂岩で、泥岩は暗灰色-灰色シルト岩あるいは砂質シルト岩である。

瓜生野部層

本部層は宮崎市の北方の瓜生野付近を模式地とし、下部は泥質葉層を挟む軟弱な砂岩からなるが、波状で膨縮の著しい砂岩優勢互層および砂岩・シルト岩互層をへて上部の砂岩に移化している。

都於郡部層

本部層の模式地である佐土原町の南西方の亀甲地域では、本部層は成層砂岩ないしシルト岩の葉層を挟む砂岩からなり、上部に向けて砂岩優勢互層に移化している。都於郡町付近では、上部の砂岩の層位は、暗灰色-灰色のシルト岩を主とし、これに薄い砂岩ないし泥岩優勢互層を挟む岩相を示している。

佐土原部層

本部層は佐土原町地域を模式地とし、都於郡部層と同様に、砂岩体を主とし、これにシルト岩の葉層を挟む砂岩をとめない、砂岩優勢互層、砂岩、シルト岩勝ち部分をへて上位の高鍋部層に移化している。

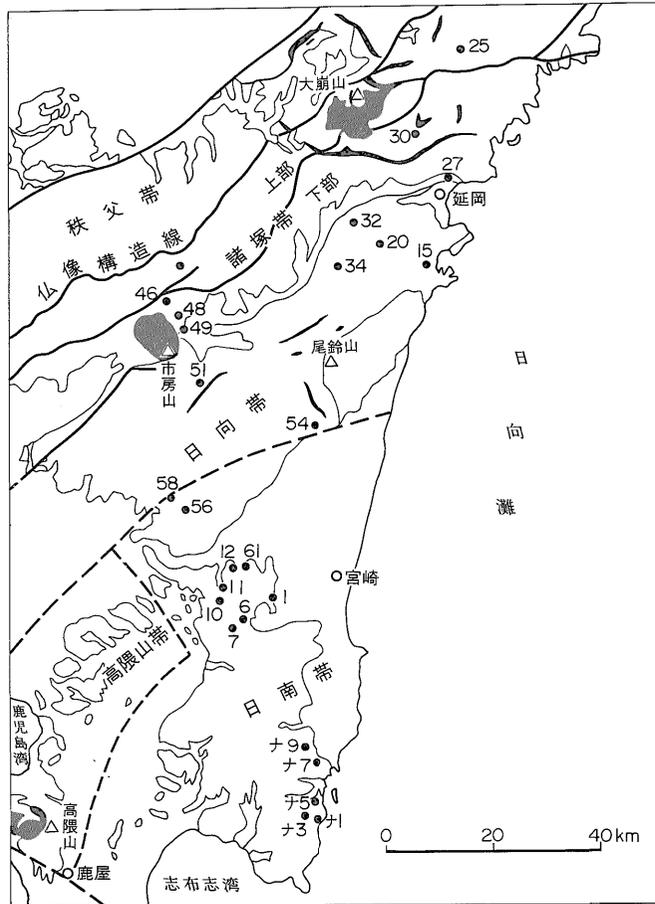
高鍋部層

本部層は高鍋町光音寺地域を模式地とし、主に塊状の砂質シルト岩からなっているが、成層していることもあり、場所により砂岩および砂岩シルト岩互層を挟む。シルト岩部は淘汰が良くなく、所々に貝化石を含む。

3. 試料採取場所と分析法

3.1 試料採取場所

宮崎層群堆積岩の分析試料は泥岩ならびにシルト岩について、主に綾町から宮崎市周辺の同層群の分布するほぼ中央から採取された。採取場所は首藤(1952)の宮崎層群の地質図(第4図)上に示されている。また四万十帯の堆積岩の分析試料は、諸塚、神門、日向、高隈山および日南の各層群から採取された。これらの試料の採取地点は、今井ほか(1979)の四万十帯の構造区分図(第5図)上に示されている。



第5図 四万十帯堆積岩試料採取位置図。今井ほか, 1975より
Location of the sampling-sites in the Shimanto Supergroup.

宮崎層群の部層別ならびに四万十累層群の層群別の試料採取数を下記に示しておく。

宮崎層群部層名	可溶性有機物 分析試料数	ケロゲン 分析試料数
田野部層	3	0
綾部層	10	5
高岡部層	6	2
倉岡部層	8	4
瓜生野部層	3	2
都於郡部層	1	1
佐土原部層	1(1)*	1
合計	32(1)*	15

3.2 分析法

3.2.1 非炭酸塩炭素 (Cn)

非炭酸塩炭素は全炭素から炭酸塩炭素を差し引いたも

四万十累層群層群名

諸塚層群	7(2)*	4
神門層	1	1
日向層群	7(1)*	5
日南層群 ¹⁾	14	9
合計	29(3)*	19

() * 内の数字は異常値と思われるため平均値算出の場合除外した試料数である。

ので、一般には有機炭素(Co)と呼称しているが、四万十帯の堆積岩では、後述するように、グラファイト化が顕著であるので、有機炭素とすることに疑問があり、本報告では非炭酸塩炭素としCnの記号で表わすことにした。

1) 日南層群試料14のうち、日南市周辺から採取した5試料は名取博士氏から提供を受けた。

3.2.2 可溶性有機物 (Ext.)

可溶性有機物 (soluble organic matter) は、また抽出性有機物 (extractable organic matter) あるいはビチューメン (bitumen) とも呼ばれ、Ext. の記号で表わされている。この分析は、Smrth (1952) の方法を柳下・荒木 (1954) が検討・改良した方法で行った。この方法はすでに一般化されているので、概要を述べるに止める。

堆積岩の粉末試料をベンゼン・アセトン・アルコール (50 : 25 : 25) で抽出する。この抽出物 (Ext.) をアルミ

ナによる液体クロマトグラフ分析により、ノルマルヘキサン溶出分 (N+P)、ベンゼン溶出分 (Ar)、ピリジン、アセトンおよびアルコール溶出分 (O-N-S)、およびアルミナ柱に残った残渣 (Res.) に分け、各々を秤量・算出する。

以下本報告では次の記号を使用する。

HyE…抽出物中の炭化水素の割合 (%)

(P+N)% + (Ar) %

HyR…堆積岩中の炭化水素量 (ppm)

Ext. ppm × HyE% × 1/100

第1表 宮崎層群堆積岩の Soluble organic

試料番号	採取場所		岩相	地層名
M-7	東諸県郡	杵道	d. g. Sil. st.	田野部層
M-30	"	杵ノ木橋	g. Sil. st.	"
N-3	"	綾町南俣	g. Sil.	"
M-11	"	" 中河原	"	綾部層
M-17	"	国富町愛染橋	"	"
M-18	"	" "	g. v. f. Sd. st.	"
M-31	"	杵ノ木橋	g. Sil.	"
N-4	"	綾町 四枝	"	"
N-5	"	" 中堂	"	"
N-7	"	" 崎田	"	"
N-8	"	" 尾堂	"	"
H-42	"	西都市 金倉	"	"
N-11	南那珂郡	日南市 油津	"	郷ノ原層
M-34	東諸県郡	杵ノ木橋	"	高岡部層
M-52	"	上倉	"	"
N-10	"	向高	"	"
N-11	"	"	"	"
N-13	"	田尻	"	"
N-15	"	寺崎	"	"
M-18	宮崎市	生目	"	倉岡部層
M-40	"	"	"	"
M-41	"	"	"	"
M-44	"	観音寺池	l. g. Sil.	"
N-16	東諸県郡	国富町 吉野	g. Sil.	"
N-17	"	" "	"	"
N-19	宮崎市	金崎	"	"
N-20	"	糸原	"	"
N-22	"	平松	"	瓜生野部層
N-24	"	浦田	"	"
N-25	"	畑	"	"
M-46	"	南方	"	都於郡部層
M-51	"	芳土	"	佐土原部層

M……1968調査 N……1974調査 H……福田資料 ナ……名取資料
 d. 暗色 g. 灰色 l. 淡い v. 非常に f. 細粒 Sil. シルト Sil. st. シルト岩 Sd. st. 砂岩

Ch …炭化水素中の炭素量 HyR × 0.86

3.2.3 不溶性有機物 (ケロゲン)

堆積岩の有機物のうち、有機溶媒で抽出されない有機物が不溶性有機物 (insoluble organic matter) で、1963年の世界石油会議以降一般にケロゲン (kerogen) と呼称されるようになった。本報告でもケロゲンを使用する。このケロゲンの分離は、試料として可溶性有機物を抽出したものをを用い、主に McIVER (1967) の方法に準拠したが、同法の弗酸処理を弗酸+塩酸に変えて行った。この

分析法については、先に牧・永田 (1972, 1978) が報告してあるので省略する。なお、元素分析では酸素の分析を行わず、かりに炭素・水素・窒素・硫黄・灰分の残りで示したので、参考値とした。必要な場合は残(酸素)と表わした。

4. 分析結果

4.1 非炭酸塩炭素 (Cn)

宮崎層群の堆積岩の非炭酸塩炭素量 (Cn) を第1表

可溶性有機物

matter in the sediments in the Miyazaki Group.

Cn (%)	Ext. (ppm)	クロマトグラフ				HyE (%)	HyR (ppm)	Ch/Cn
		P+N (%)	Ar (%)	O-N-S (%)	Res. (%)			
0.29	199	26.6	10.1	10.1	53.2	36.7	73	0.0217
0.34	264	15.3	24.2	33.5	27.0	39.5	104	0.0263
0.34	127	14.1	28.4	24.7	32.8	42.5	54	0.0136
0.34	250	17.9	27.6	29.7	24.8	45.5	114	0.0288
0.51	138	25.7	6.4	44.0	23.9	32.1	44	0.0075
0.30	242	15.8	12.6	27.2	44.4	28.4	68	0.0196
0.78	167	23.7	22.7	28.9	24.7	46.4	77	0.0085
0.41	120	16.2	16.7	37.5	29.6	32.9	40	0.0083
0.49	137	15.4	16.8	33.5	34.3	32.2	44	0.0077
0.54	190	8.1	18.6	32.5	40.8	26.7	51	0.0082
0.42	149	8.0	18.9	30.6	42.5	26.9	40	0.0092
0.48	188	22.1	8.3	34.5	35.1	30.4	57	0.0102
1.12	466	10.3	13.6	14.0	62.1	23.9	112	0.0086
0.53	280	16.1	11.0	28.3	44.6	27.1	76	0.0123
0.60	388	19.9	4.0	27.8	48.3	23.9	93	0.0133
0.67	306	12.0	11.3	30.6	46.1	23.3	71	0.0092
0.69	316	11.0	9.1	36.2	43.7	20.1	64	0.0079
0.73	303	12.4	9.2	33.2	45.2	21.6	65	0.0076
0.60	326	9.3	8.9	26.7	55.1	18.2	59	0.0085
0.38	358	18.8	9.4	38.2	33.6	28.2	101	0.0223
0.59	163	14.1	16.7	15.0	54.2	30.8	50	0.0073
0.74	417	11.6	14.9	33.8	39.7	26.5	111	0.0086
0.85	288	18.6	15.6	25.2	40.6	34.2	98	0.0099
0.62	271	10.3	11.2	29.8	48.7	21.5	58	0.0081
0.50	251	10.8	13.9	27.6	47.7	24.7	62	0.0107
0.88	375	9.2	11.7	26.6	52.5	20.9	78	0.0077
0.59	312	13.6	12.5	22.7	51.2	26.1	82	0.0119
0.72	361	11.5	14.0	20.9	53.6	25.5	92	0.0110
0.64	328	10.5	14.2	20.8	54.5	24.7	81	0.0109
0.70	277	13.5	14.3	22.6	49.6	27.8	77	0.0095
0.59	244	7.3	8.8	36.5	47.4	16.1	39	0.0057
0.67	1709	40.2	15.3	25.8	18.7	55.5	949	0.1218

地質調査所月報(第31巻 第1号)

第2表 宮崎層群の部層別可溶性有機物平均値
Average value of soluble organic matter in each formation of the Miyazaki Group.

部 層 名	試 料 数	Cn (%)	Ext. (ppm)	HyE (%)	HyR (ppm)	Ch/Cn
田 野 部 層	3	0.32	196	38	77	0.0207
綾 部 層	10	0.54	205	34	65	0.0104
高 岡 部 層	6	0.64	320	22	71	0.0095
倉 岡 部 層	8	0.64	304	27	80	0.0101
瓜生野部層・都於郡部層	4	0.66	303	24	72	0.0094
平 均	31	0.58	264	29	72	0.0107
島 尻 層 群	18	0.58	329	26	85	0.0127

第3表 四万十累層群堆積岩の
Soluble organic matter in the sediment

試料番号	採 取 場 所	層 群 名	岩 相	Cn (%)	Ext. (ppm)
ナ-1	南那珂郡 南郷町 藤浦	日南層群	g. Sh	1.08	463
ナ-3	" " 海北	"	"	0.64	518
ナ-5	" " 外浦	"	"	0.86	463
ナ-7	日南市 下隈谷	"	"	0.82	222
ナ-9	" 肥飯	"	"	0.92	315
S-1	東諸県郡 高岡町 内ノ八重	"	l. g. Sh	0.27	58
S-6	宮崎郡 田野町 唐仁田	"	d. g. Sh	0.47	64
S-7	北諸県郡 山之口町 五十山	"	"	0.50	53
S-10	" 高城町 市野々	"	g. Sh	0.45	62
S-11	" " 四家アンチモン鉱山跡	"	wi. Sh	0.34	83
S-12	" " "	"	g. Sh	0.44	30
S-61	東諸県郡 高岡町 唐崎	"	"	0.13	68
S-56	" 綾町 川中	"	d. g. Sh	0.35	44
S-58	西諸県郡 須木村 仁田本谷	"	"	0.42	52
S-15	日向市 亀崎中	日向層群	"	0.25	27
S-20	東臼杵郡 門川町 小園	"	"	0.42	51
S-32	" 北方町 桑水流	"	"	0.33	31
S-34	" " 入下	"	"	0.44	81
S-49	" 西米良村 山之口	"	"	0.51	1750
S-51	" " 田無瀬	"	g. f. Sil.	0.90	124
S-54	西都市 一の瀬 ダム下流	"	"	0.40	83
S-27	延岡市 無鹿町	神門層	g. Sl.	0.58	28
S-25	東諸県郡 北川町 三足	諸塚層群	"	0.18	31
S-30	延岡市 長谷ノ内 祝子ダム	"	blk. Sl.	1.15	116
S-40	東臼杵郡 椎葉村 佐土の谷	"	d. g. Sl.	1.21	71
S-41-1	" " 中椎葉	"	g. Sl.	0.58	350
S-41-2	" " "	"	blk. Sl.	6.72	104
S-46	" " 飯干山峠	"	d. g. Sl.	1.81	59
S-48	" " 丸野	"	"	0.45	66

d. 暗色 g. 灰色 l. 淡い blk. 黒色 wi. 白色 f. 細粒 Sil. シルト岩 Sh. 頁岩 Sl. スレート
ナ……名取調査試料 S……牧・永田・古川調査試料

に、各部層別平均値を第2表に示した。各部層の平均値で、最小値は最下位層の田野部層で、0.32%である。ついで綾部層が0.54%、高岡・倉岡及び瓜生野部層+都於郡部層が0.64-0.66%で、全試料の平均値は0.58%である。四万十累層群堆積岩の非炭酸塩炭素量を第3表に、また各層群の平均値を第4表に示した。平均値の最小値は日向層群・神門層の0.45%、最高値は諸塚層群の0.96%で、全平均値は0.58%となり、宮崎層群の全平均値と同じ値となった。

4.2 可溶性有機物 (Ext.)

宮崎層群の堆積岩の可溶性有機物の分析値を第1表

に、各部層平均値を第2表に示した。四万十累層群の可溶性有機物の分析値を第3表に、各層群の平均値を第4表に示した。第2表の宮崎層群の各部層の平均値を見ると、高岡・倉岡及び瓜生野+都於郡の各部層の値は、抽出量 (Ext.) が303-320 ppm、炭化水素量 (HyR) が71-80 ppm、また Ch/Cn 比が0.0094-0.0101で、いずれも各部層の値が類似している。田野部層と綾部層は、抽出量がそれぞれ196 ppm と205 ppm で、上記の上位層の平均値の約2/3と低い値であるが、抽出量に対する炭化水素の割合 (HyE) が高いので、炭化水素量は大きな相違はなく、全体の平均値は65-80 ppm で、各部層の値は

可溶性有機物
of the Shimanto Supergroup.

クロマトグラフ				HyE (%)	HyR (ppm)	Ch/Cn	備 考
P+N (%)	Ar (%)	O-N-S (%)	Res. (%)				
17.2	21.6	31.7	29.5	38.8	180	0.0143	
21.1	11.6	23.4	44.0	32.7	169	0.0227	
28.1	11.7	16.8	43.5	39.8	184	0.0184	
15.4	12.3	26.2	46.2	27.7	62	0.0066	
35.6	21.3	19.1	24.1	56.9	179	0.0168	
19.0	29.7	30.7	20.6	48.7	28	0.0089	
19.8	10.9	33.3	36.0	30.7	20	0.0037	
15.5	28.8	29.8	25.9	44.3	23	0.0040	
39.1	16.2	14.8	29.9	55.3	34	0.0065	
30.6	18.4	18.8	32.2	49.0	41	0.0078	遊離硫黄多し
30.0	14.6	22.9	32.5	44.6	13	0.0025	
13.8	8.5	25.2	52.1	22.7	15	0.0099	
15.6	14.1	40.8	29.5	29.7	13	0.0032	
15.5	9.6	32.1	42.8	25.1	13	0.0027	
23.7	18.5	27.8	30.0	42.2	11	0.0038	
21.0	14.1	38.3	26.6	35.1	18	0.0037	
30.6	9.4	36.7	23.3	40.0	12	0.0031	
21.8	21.0	19.4	37.8	42.8	35	0.0051	
3.0	7.1	14.4	75.5	10.1	177	0.0300	褐色に着色
9.6	4.1	6.8	79.5	13.7	17	0.0016	
7.5	3.7	22.4	66.4	11.2	9	0.0019	
25.7	9.2	39.0	26.1	34.9	10	0.0015	
32.4	10.1	36.0	21.5	42.5	13	0.0063	
19.7	21.3	31.5	27.5	41.0	48	0.0036	遊離硫黄多し
14.3	22.3	14.3	49.1	36.6	26	0.0018	
1.9	1.3	2.5	94.3	3.2	11	0.0016	抽出の大部分遊離硫黄
18.9	7.3	20.7	53.1	26.2	27	0.0003	グラファイト化著しい
15.1	14.6	49.5	20.8	29.7	18	0.0008	
19.0	8.5	12.0	59.5	27.5	18	0.0034	

第4表 四万十累層群の層群別可溶性有機物平均値
Average value of soluble organic matter in each group of the Shimanto Supergroup.

層 群 名	試 料 数	Cn (%)	Ext. (ppm)	HyE (%)	HyR (ppm)	Ch/Cn
日 南 層 群 (日南市周辺)	14 (5)	0.55 (0.86)	178 (396)	39 (39)	70 (155)	0.0091 (0.0155)
日 向 層 群	6	0.46	66	31	21	0.0032
神 門 層	1	0.58	28	35	10	0.0015
諸 塚 層 群	5	0.96	69	28	19	0.0017
平 均	26	0.58	126	36	45	0.0067
日南市周辺を除く平均	(21)	(0.55)	(61)	(33)	(20)	(0.0031)

第3表の分析表から S-49 (日向層群), S-41-1, S-41-2 (諸塚層群)の3試料は異常値と思われるので平均値算出の場合除外した。

ほぼ一定した値を示した。Ch/Cn 比は田野部層が特に高く、0.0207もあり、他の部層の値 (0.0094-0.0104) よりも約2倍高い。

四万十累層群堆積岩の可溶性有機物では、第3表で見ると、日南層群の日南市周辺の試料(試料番号ナ-1~ナ-9)が他の試料に比較して高く、その平均値は、第4表で示すように抽出量が396 ppm、炭化水素量が155 ppm、Ch/Cn 比が0.0155と、いずれの値も宮崎層群の平均値よりも高い。北部の日南層群の各値は他の四万十累層群のもの値と大きな相違は見られない。日南層群を除く各層群の平均値は、抽出量が58-69 ppmで、平均値が61 ppm、炭化水素量が26-43 ppmで、平均値が33 ppm、Ch/Cn 比が0.0017-0.0065で、平均値が0.0031で、日南層群のそれぞれの平均値の1/5-1/7の低い値で

ある。

4.3 ケロゲン

宮崎層群と四万十累層群の各堆積岩のケロゲンの元素組成を第5表と第6表に示した。これらの元素組成は、分離したケロゲンの灰分が異なるので、直接比較することはできないが、一見して、宮崎層群と四万十累層群のうちで日南層群の日南市周辺のもの(試料番号ナ-1~ナ-7)は、他の四万十累層群のものと比較して、水素量と残(酸素)量が高く、炭素量が低い。これらケロゲンの元素組成から灰分を引き去り無灰にし、宮崎層群の各部層と四万十累層群の各層群の平均値を第7表に示した。この表から、宮崎層群では、倉岡部層より上位の部層は瓜生野部層より下位の部層のものより、炭素量がやや高く、残(酸素)が低い傾向が認められる。四万十累層群

第5表 宮崎層群堆積岩中のケロゲンの元素組成
Elemental composition of kerogen in the sediment of the Miyazaki Group.

試料番号	地 層 名	H(%)	C(%)	残(O) (%)	N(%)	S(%)	灰分(%)	原子H/C	原子O/C
M-11	綾 部 層	4.55	65.76	12.19	2.32	2.06	13.11	0.83	0.13
M-31	〃	4.48	58.15	19.94	2.48	1.72	13.24	0.92	0.26
ナ-11	〃	5.38	64.21	23.41	2.67	2.71	1.62	1.01	0.27
N-5	〃	5.33	62.26	17.21	2.92	1.35	10.93	1.03	0.21
N-7	〃	4.64	62.75	16.79	2.70	1.66	11.67	0.89	0.20
N-13	高 岡 部 層	5.23	66.78	15.43	3.33	1.81	7.42	0.94	0.17
N-15	〃	5.67	64.59	20.23	3.13	1.91	4.47	1.05	0.23
M-38	倉 岡 部 層	4.54	48.50	13.96	1.69	3.92	27.39	1.10	0.21
M-44	〃	4.22	63.41	14.68	2.48	1.71	13.50	0.79	0.17
N-19	〃	4.38	62.66	20.72	2.99	2.37	6.88	0.84	0.25
N-20	〃	4.82	60.91	19.62	2.76	1.68	10.98	0.95	0.24
N-24	瓜生野部層	4.87	59.89	21.12	2.92	1.02	10.18	0.98	0.26
N-25	〃	5.11	58.66	22.74	3.21	1.69	8.59	1.06	0.29
M-46	都於郡部層	4.65	56.84	22.29	2.70	1.02	12.50	0.98	0.29
M-51	佐土原部層	4.62	52.91	20.80	2.91	6.46*	12.30	1.05	0.29

*硫化鉄除去不十分

第6表 四万十累層群堆積岩中のケロゲンの元素組成
Elemental composition of kerogen in the sediments of the Shimanto Supergroup.

試料番号	層群名	H(%)	C(%)	残(O)(%)	N(%)	S(%)	灰分(%)	原子H/C	原子O/C
ナ-1	日南層群	4.16	57.25	13.98	1.86	1.38	21.38	0.87	0.18
ナ-3	"	4.00	66.38	18.02	1.93	0.86	8.81	0.72	0.20
ナ-5	"	5.12	64.80	21.93	1.92	2.53	3.71	0.94	0.25
ナ-7	"	4.16	65.23	10.55	1.82	3.57	14.67	0.75	0.12
S-1	"	3.34	66.19	13.43	1.20	1.81	14.03	0.61	0.15
S-7	"	3.31	66.37	4.41	1.58	1.22	23.11	0.60	0.05
S-10	"	2.98	73.90	9.32	1.36	0.82	11.62	0.48	0.10
S-12	"	1.92	65.36	9.58	0.80	0.88	21.46	0.35	0.11
S-61	"	2.65	57.86	8.13	0.87	1.91	28.58	0.53	0.11
S-20	日向層群	3.08	61.98	8.83	1.03	1.73	23.35	0.60	0.11
S-34	"	3.97	77.04	8.40	1.55	1.20	7.86	0.62	0.08
S-49	"	1.12	78.31	3.54	0.57	1.47	14.99	0.17	0.03
S-51	"	1.47	75.65	3.66	0.50	2.24	16.48	0.23	0.04
S-54	"	2.60	80.43	0.47	1.37	1.31	13.82	0.39	0.005
S-27	神門層	3.13	79.34	8.40	1.32	1.50	6.31	0.47	0.08
S-30	諸塚層群	0.86	85.45	6.23	0.69	1.92	4.55	0.12	0.05
S-40	"	1.14	91.62	1.22	1.03	0.63	4.36	0.15	0.01
S-41-2	"	1.49	91.06	3.74	0.97	0.68	2.06	0.20	0.03
S-46	"	1.34	79.75	14.29	0.51	0.35	3.76	0.20	0.13

第7表 宮崎層群の部層別および四万十累層群の層群別ケロゲンの平均元素組成（無灰）
Average value of elemental composition of kerogen in each formation
of the Miyazaki Group and each group of the Shimanto Supergroup.

	部層・層群名		H(%)	C(%)	残(O)(%)	N(%)	S(%)	H/C
宮崎層群	綾部層	5	5.42	69.78	19.78	2.92	2.10	0.93
	高岡部層	2	5.80	69.87	18.91	3.44	1.98	1.00
	倉岡部層	4	5.27	69.96	19.95	2.87	2.96	0.92
	瓜生野部層	2	5.51	65.48	24.17	3.38	1.50	1.01
	都於郡部層	1	5.27	64.96	25.47	3.09	1.17	0.98
	佐土原部層	1	5.27	60.33	(23.81)	3.32	(7.37)	1.05
	計・平均値	15	5.42	68.05	20.94	3.07	2.52	0.96
四万十累層群	日南層群	9	4.18	77.84	14.34	1.76	1.88	0.64
	(日南市周辺)	(4)	(4.97)	(72.35)	(18.15)	(2.15)	(2.38)	(0.82)
	日向層群	5	2.89	87.04	6.61	1.18	2.28	0.40
	神門層	1	3.34	84.68	8.98	1.40	1.60	0.47
	諸塚層群	4	1.25	90.29	5.77	0.83	0.93	0.17
	計・平均値	19	3.18	83.23	10.46	1.39	1.74	0.46

では日南層群が特異な値で、日南層群以外の各層群では、古第三系の日向層群の方が下位の神門層のものより水素量が低く、炭素量が高い。これは日向層群の試料(S-49, S-51)の一部が火成岩の貫入による接触熱変成を受けている結果と推定される。広域変成帯に属する

諸塚層群のケロゲンは、第6表でわかるように、水素量はすべて2%以下で、原子H/C比が0.20以下と他の層群のものと比較して極めて低い。広域変成を受けていない四万十帯の堆積岩のケロゲン(日南市周辺を除く)の値は、四国西部、紀伊半島及び静岡県下に分布する四万十

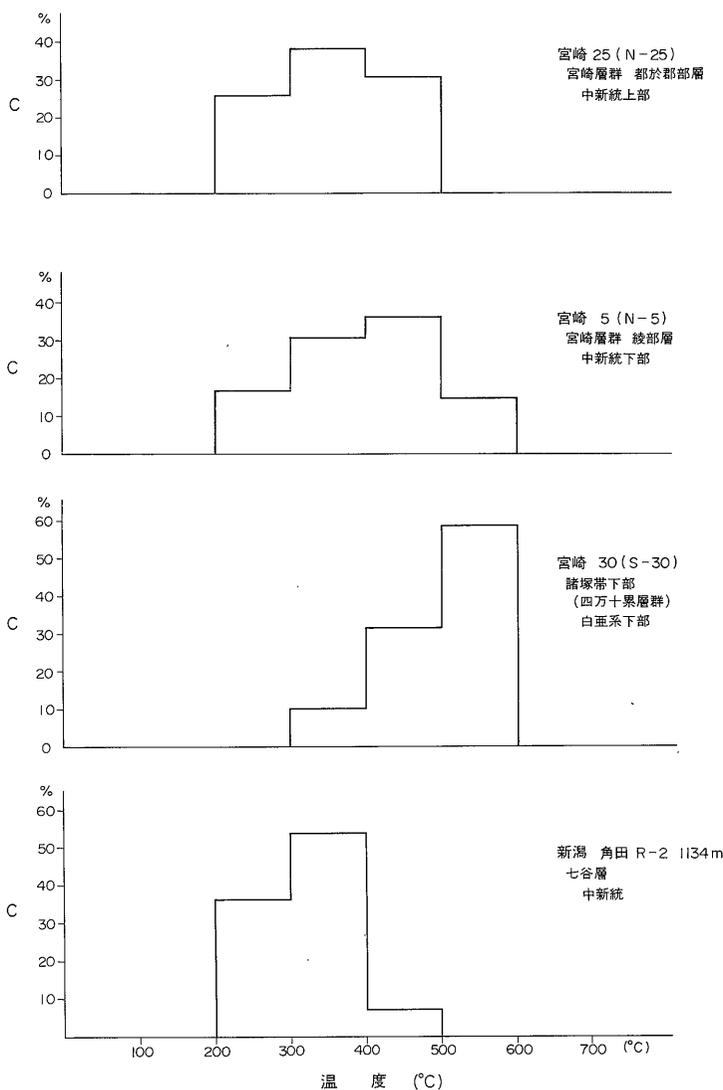
帯の堆積岩の値と大きな相違は認められない(牧・永田, 1973, 1975).

5. 考 察

5.1 非炭酸塩炭素

永田ほか(1978)は、炭酸塩を除いた堆積岩試料について、100°Cから600°Cまで100°C間隔で加熱し、各温度による炭素分解量を調べ、その結果のうち、宮崎層群の都於郡部層と綾部層、四万十果層群の諸塚層群及び新潟含油中新統の七谷層(角田 R-2)の各試料の分析結果を第

6図に示した。新第三系の堆積岩では、炭素は200-500°Cの間ではほぼ完全に分解するのに対し、諸塚層群のものは200-500°Cでは分解するのは50%以下で、500-600°Cの間で約60%が分解した。また新第三系中新統のものでも、上位層の都於郡部層のものが300-400°Cの間で60-70%が分解するのに対して、下位層の綾部層では500°Cまでに85%しか分解されない。新潟含油中新統の七谷層のものでは90%以上が400°C以下で分解した。このように層位、場所、地質時代の相違によって堆積岩中の炭素の熱による分解量は異なっているが、これは有機物の熱による安



第6図 非炭酸塩炭素(有機炭素)の分解温度と分解量の比較. 分析者永田・西村
Relationship between decomposed temperature and quantity of non-carbonate carbon.

定化が異なるためである。BARKER (1974) は、頁岩の熱分解によって生成される炭化水素の最大ピーク温度は、頁岩の埋没深度の増加と共に高温に移行するが、これは熱による続成作用によって有機物が安定化するためであると報告している。宮崎層群の綾部層のものが都於郡部層のものより炭素の分解量が高温により多いのは、上述の熱続成作用が原因であろう。また 4.3 項に述べたケロゲンの元素組成も、綾部層の方が炭素量が多く、残(酸素)が少ないことから理解される。宮崎層群のものに比し新潟含油層の七谷層の炭素の分解温度の低いのは、熱続成作用の相違の他に、表日本と裏日本の地域差による原有有機物ならびに堆積環境の相違が考えられる。四万十累層群の諸塚層群の炭素が新第三系のものより高温で安定であるのは、可溶性有機物及びケロゲンの元素組成からも、熱変成作用による有機物の安定化が原因と考えられる。

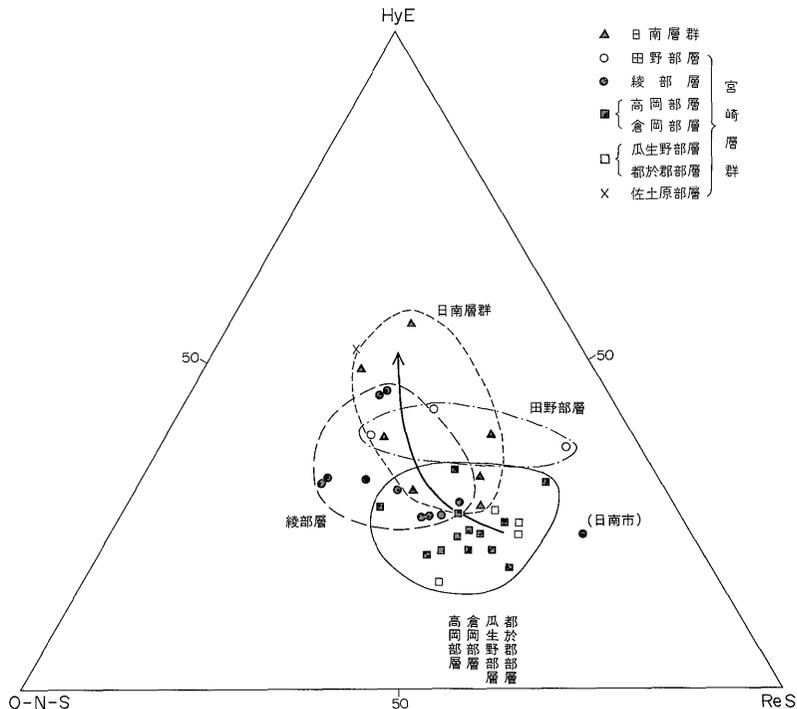
5.2 可溶性有機物

宮崎層群の堆積岩の可溶性有機物抽出量(Ext.)は、第2表の部層別平均値で見られるように、含礫中粒-粗粒砂岩を主体とする田野部層とシルト岩を主体とする綾部

層の値がそれぞれ196 ppm 及び205 ppm で、他の部層の値と比べて約 2/3 と低い。しかし可溶性有機物抽出量に対する炭化水素の割合(HyE)は、他の部層に比べて高い。このことは、有機物量が少ないが後述の炭化水素、O-N-S 化合物及び残渣の三成分ダイアグラム(第7図)で明らかのように、田野部層と綾部層が他の部層に比して続成が進んでいることを示す。炭化水素量(HyR)は、各層とも69-80 ppmの間ではほぼ一定し、Ch/Cn 比は田野部層が他の部層の約2倍高い値であるほかは0.0094-0.0104の間にあり、平均値は0.0107となり、日本の石油根源岩の評価値が0.01を下限値とされているので、下限値を示している。

第1表に示す鮮新統の佐土原部層の1試料は、抽出量、炭化水素量及びCh/Cn比が異常に高く、東北日本の産油地域の石油母層である七谷層と女川層及び牧ほか(1978)が報告を行った島根県下の新第三系の相成寺層の値に匹敵している。しかし、1試料の分析値であるので、地層を代表する値とは思われず、参考値として宮崎層群の可溶性有機物の平均値の算出から除外した。

第7図に炭化水素、O-N-S化合物、及びアルミナ柱に



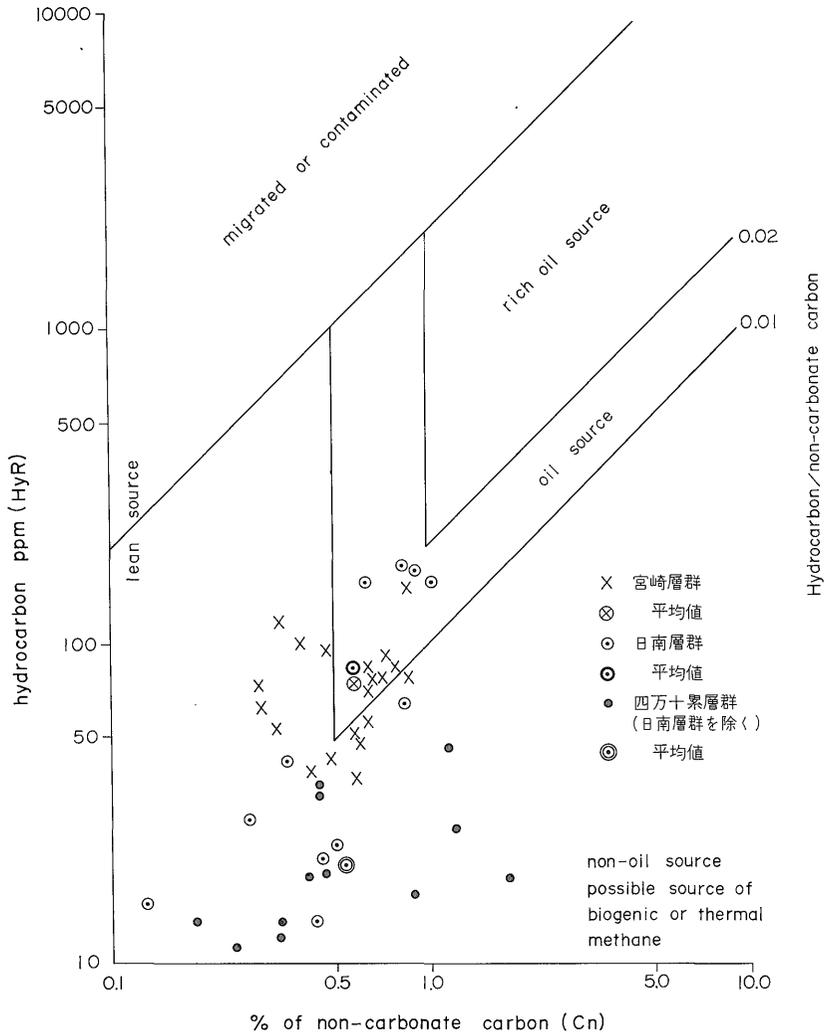
第7図 HyE, O-N-S および Res. 三成分ダイアグラム
Triangular diagram of HyE, O-N-S compound and Res.

残留した残査 (Res.) の組成比を三成分ダイアグラムで示した。この図では矢印は続成の進む方向を示すが、田野部層と綾部層は他の高岡、倉岡、瓜生野、及び都於郡の各部層より続成の進んだ位置に分布している。また四万十帯の日南層群のうち、日南市周辺のは宮崎層群より続成の進んだ位置に分布する。

上半部が宮崎層群に相当するとされている沖縄県下の島尻層群の可溶性有機物の分析結果(牧ほか, 1970; 福田ほか, 1970) からの平均値を第2表の下段に示したが、両層群の平均値を比較すると、可溶性有機物抽出量が僅かに宮崎層群で低いほかはほぼ同じである。両層群

の堆積岩は、ともに有孔虫および無機炭素が多いことと可溶性有機物が類似していることから、両層群の堆積岩が類似した堆積環境であったことが推察される。

四万十累層群の堆積岩の可溶性有機物は、日南市周辺の日南層群のものが宮崎層群の値に匹敵あるいはそれを上回る高い値を示す。BAKER and CLAYPOOL (1970) は、初期変成を受けた有機物は受けけないものと比較して、抽出液の色が薄く、抽出量、炭化水素量、及び Ch/Cn 比が低いと報告しているの、日南市周辺の日南層群の堆積岩は、可溶性有機物の結果からは、あまり変成を受けていないように思われる。日南層群以外の四万十累層群



第8図 石油根源岩評価チャート。(石油資源開発(株), 石油開発技術センター共同作成)
The chart of the evaluation for the oil source rock.

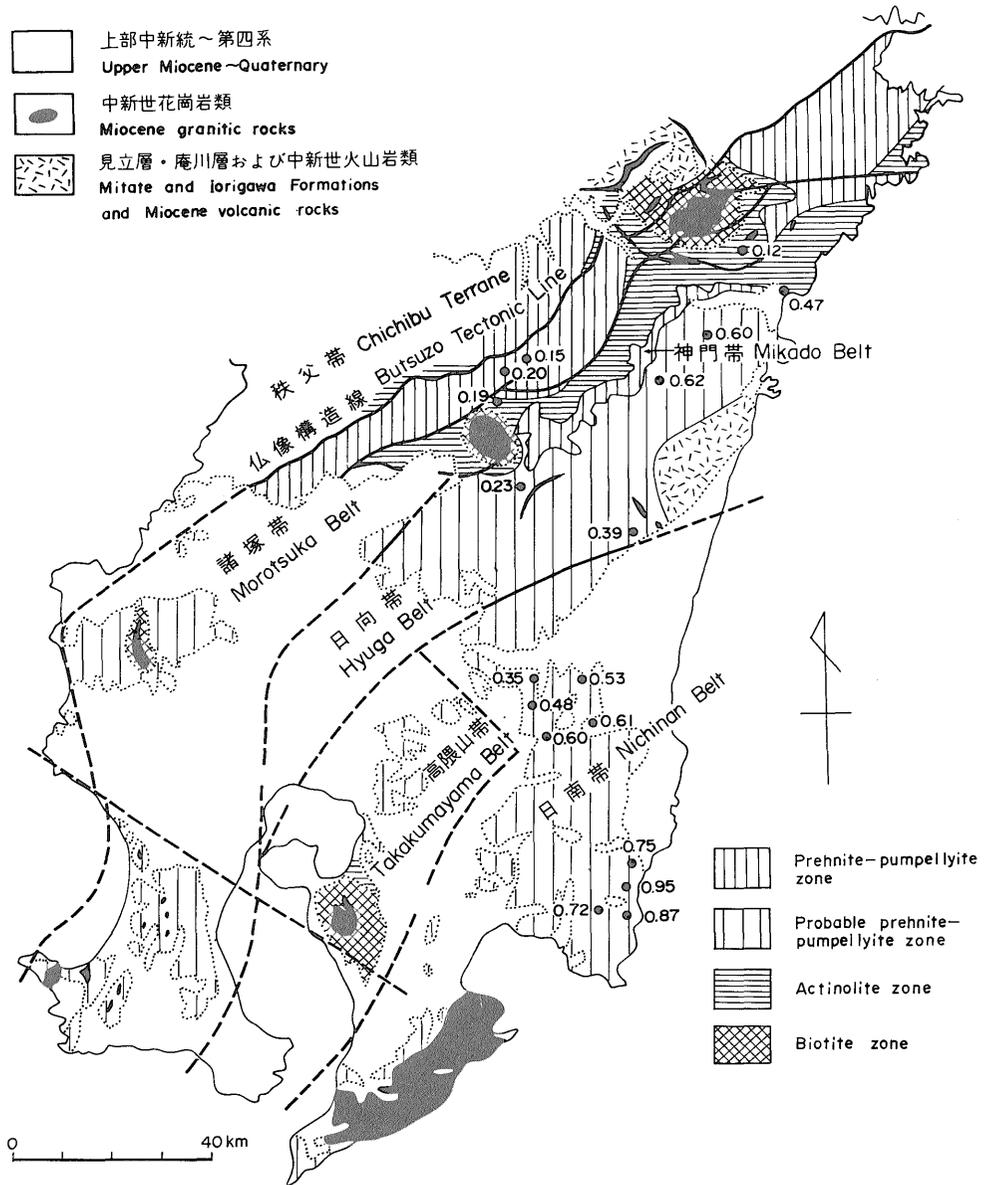
の堆積岩は、非炭酸塩炭素の平均値が宮崎層群の値に等しいにもかかわらず、抽出液はほとんど着色せず、抽出量、炭化水素量及び Ch/Cn 比が宮崎層群の平均値の約 1/4 と低いことから、変成を受けていることが明らかである。

石油資源開発㈱と石油開発技術センターの共同作成による日本石油根源岩評価チャート (第 8 図) に宮崎層群と四万十累層群の各堆積岩の非炭酸塩炭素 (Cn) と炭化

水素量 (HyR) の値をプロットした。この評価チャートによると、宮崎層群の一部と日南市周辺の日南層群のものが石油根源岩にかろうじて適合するが、宮崎層群の一部と他の四万十累層群の堆積岩は石油根源岩の条件を備えていない。

5.3 ケロゲン

宮崎層群と四万十累層群の部層別及び層群別のケロゲン組成の平均値 (第 7 表) では、宮崎層群、日南層群、

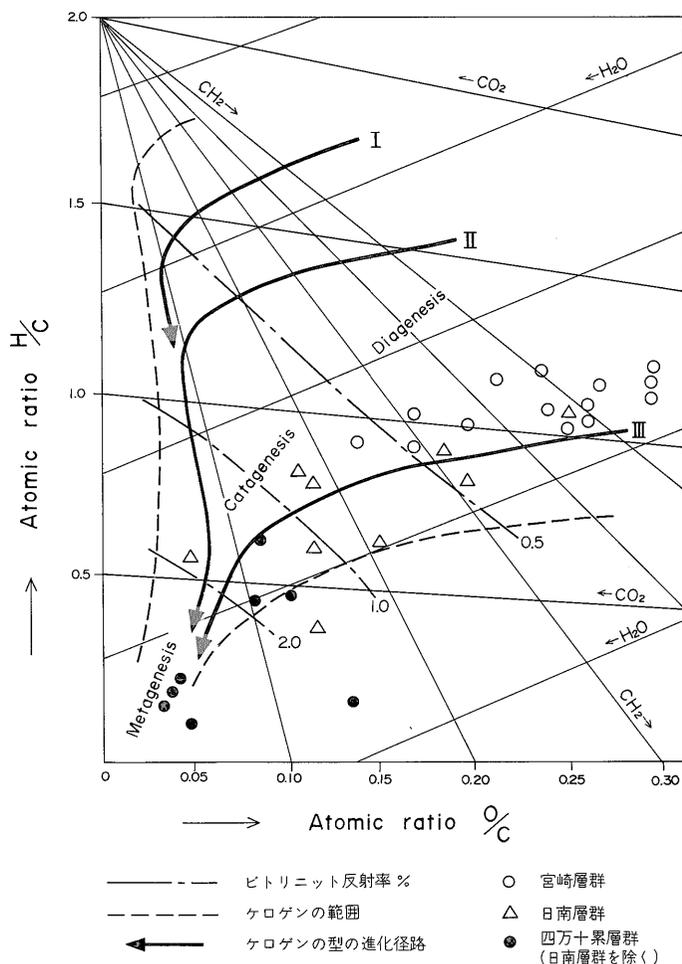


第 9 図 四万十帯の変成分帯とケロゲンの原子 H/C. 今井ほか, 1979より
Distribution of atomic H/C ratio and the metamorphic zonation of the Shimanto Terrane.

及び日南層群以外の四万十累層群の間でケロゲンの元素組成に明確な相違が認められる。また宮崎層群の中でも、倉岡部層より下位層と瓜生野部層より上位層の間にも、炭素量と残(酸素)量の相違がある。先に5.1項で非炭酸塩炭素の分解温度と分解量の関係について、綾部層の非炭酸塩炭素が都於郡部層のものより高温側に分解量が多く、また諸塚層群のものが、さらに高温側に分解量が移行するのは、統成作用による有機物の安定化が原因であると述べたが、ケロゲンの元素組成からも、炭素量が増加し、水素及び残(酸素)量が減少することから有機物の安定化が認められる。

四万十累層群の層群別のケロゲン組成の平均値を見ると、層群間には一定の傾向は認められない。これは各層群の堆積岩の変成度の相違が原因しているようである。

今井ほか(1979)による九州四万十帯の変成分帯図(第9図)に、四万十帯の試料のケロゲンの原子H/C比の値をプロットしてみた。この図では、諸塚層群の下部は緑閃石帯に、上部はブドウ石-パンペリー石帯になっている。この広域変成帯の試料の原子H/C比はすべて0.20以下と特に低い。しかしこれらの試料は火成岩の分布する位置に近いので、あるいは火成岩の接触変成による結果も考えられる。諸塚層群以外の層群も、各所でブドウ石、パンペリー石が認められ、諸塚帯より変成度が弱いに変成を受けていることが知られている。日向層群のケロゲンの原子H/C比で、0.17(S-49), 0.23(S-51)及び0.39(S-54)の値を示すが、接触変成作用を受けていない堆積岩は原子H/C比が0.60と0.62で、ほぼ0.60の値を示しているので恐らく付近の火成岩の貫入に

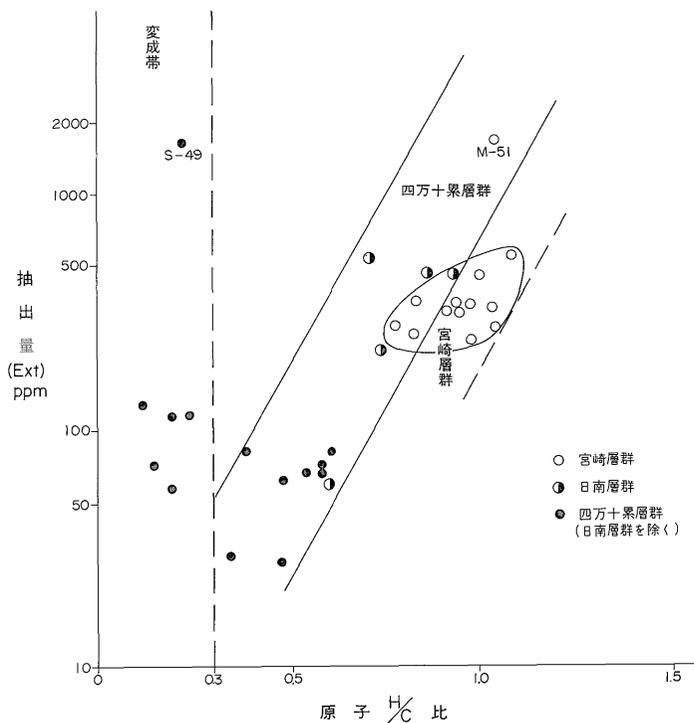


第10図 VAN KREVELEN ダイアグラム. B.P. TISSOT and D.H. WELTE, 1978より
VAN KREVELEN diagram.

よる接触変成作用に起因するため低められたものと思われる。日南層群のケロゲンの原子 H/C 比は、北部の東諸県郡地域で0.35-0.61, 南部の日南市周辺で0.72-0.94で、両地域間に明らかな相違が見られる。北部の値は日向層群の値に近く、南部の値はやや低い値であるが宮崎層群の値にむしろ近い。したがって日南市周辺の日南層群の堆積岩は変成度が特に低いように思われる。

TISSOT ほか (1974) は石油層堆積岩のケロゲンの原子 H/C 比と原子 O/C 比の関係からケロゲンの進化を調べ、VAN KREVELEN (1963) の石炭組成(マセラル)の進化経路とほぼ類似したタイプ I, II および III の3つのタイプの経路をたどって進化することを報告し、この進化図を VAN KREVELEN のダイヤグラムと呼称した。本報告ではケロゲンの酸素は直接分析せず、残査を仮に酸素としているため、原子 O/C 比の値が一般にやや大きな値を示す傾向があるが、参考のため、この残査を酸素として VAN KREVELEN のダイヤグラム(第10図)に宮崎層群及び四万十累層群のケロゲンの値をプロットした。図中でケロゲンの範囲からはずれている S-12 と S-46 の2試料は、恐らく酸素が過大の結果であろう。この2例を除くと、すべてがタイプ III の経路に沿って分布してい

る。また TISSOT and WELTE (1978) は第10図に示すように、ケロゲンの続成作用をビトリニット反射率によって分け、0.5%以下をダイヤジェネシス(diagenesis), 0.5-2.0%をカタジェネシス(catagenesis), 2.0%以上-4.0%をメタジェネシス(metagenesis)とした。この分類によると、宮崎層群のケロゲンの大部分はダイヤジェネシスの範囲に、日南層群のものがダイヤジェネシスとカタジェネシスの範囲に、他の四万十累層群のものが一部がカタジェネシスに、大部分がメタジェネシスの範囲に分布している。TISSOT and WELTE (1978) によれば、ケロゲンからの石油の生成は、タイプ III のケロゲンでは原子 H/C 比が0.8から0.6, 原子 O/C 比が0.18から0.08の組成のものであり、しかもタイプ III は陸生植物およびその碎屑性堆積物に由来し、石油の生成ポテンシャルが低いとしている。第10図によると宮崎層群のケロゲンは石油生成の段階に達していない。また四万十累層群のケロゲンは石油生成の段階を過ぎていることから、これらの層群の有機物からはガスの生成はあっても石油の生成を望むことはできないこととなる。この結果は前述の可溶性有機物による石油根源岩の評価の結果と一致している。なおケロゲンは各種の組成(マセラル)からできてお



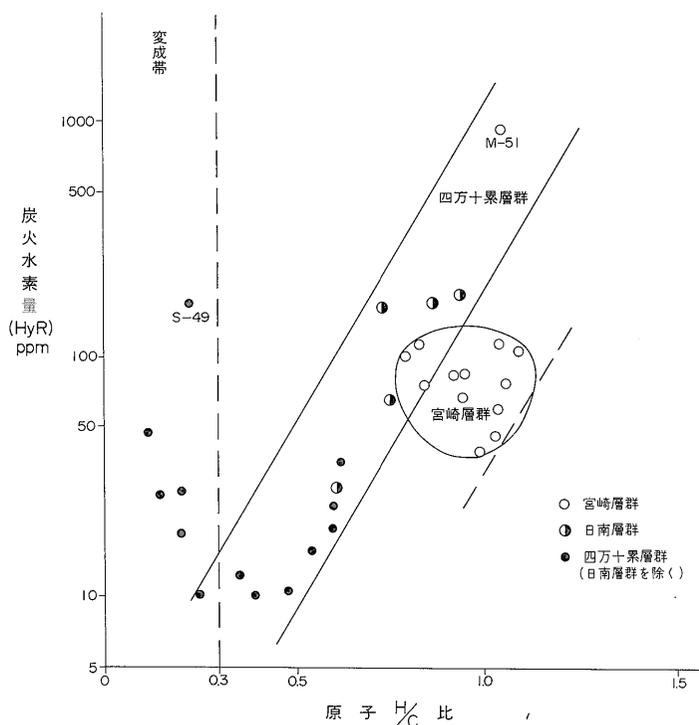
第11図 抽出量と原子H/C比の関係
Relationship between extracted quantity and atomic H/C ratio.

り、石炭と同様に個々の組成に分けて図にプロットすることが必要とされている。最近ケロゲンのビトリニット(vitrinite)を分離して進化過程を調べる研究が森島ほか(1977)によって行われている。

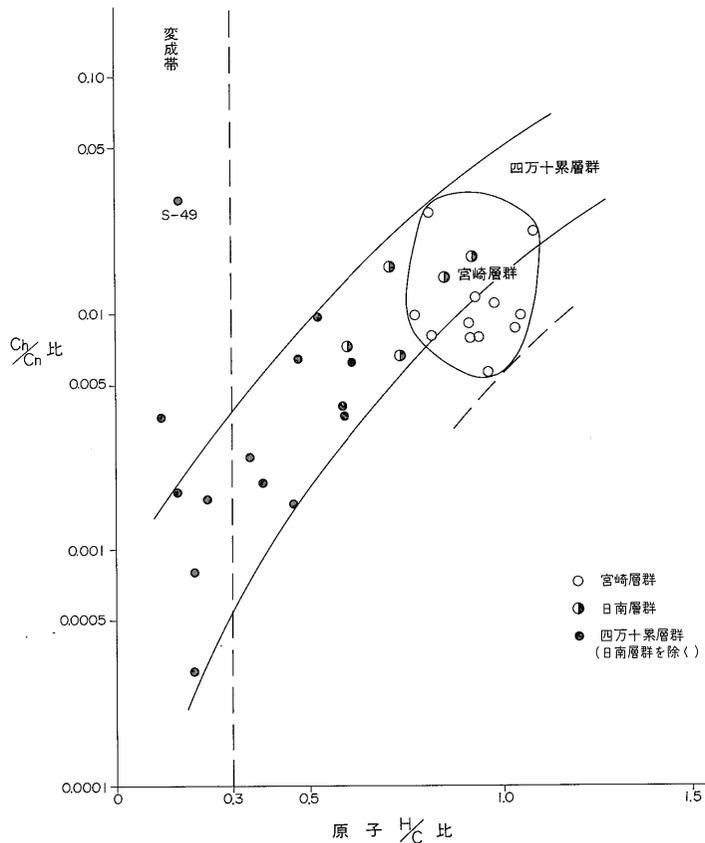
5.4 可溶性有機物とケロゲンの原子 H/C 比の関係

堆積岩中の有機物を、分析操作上可溶性有機物とケロゲンに分けて扱ったので、両有機物の間には何らかの関係があると考えられる。先に牧ほか(1978)は島根県下の新第三系堆積岩について、有機物量の相違があるにもかかわらず、ケロゲンの原子 H/C 比の減少と共に、抽出量及び炭化水素量も減少することを報告した。宮崎層群と四万十層群のケロゲンの原子 H/C 比と、抽出量、炭化水素量、及び Ch/Cn 比との関係を第11図、第12図、及び第13図に示した。これらの図を見ると、宮崎層群の堆積岩では、原子 H/C 比の値が狭い範囲にあるため、抽出量、炭化水素量、及び Ch/Cn 比共に明確な関係は認められず、ほぼ1群に集まって分布する。四万十層群では、強い変成を受けたと思われる原子 H/C 比 0.3 以下のものを別にすると、原子 H/C 比の減少と共に抽出量、炭化水素量、及び Ch/Cn 比の減少の傾向が認められる。しかし、変成帯を含めた日南層群を除く四万十層

層群の堆積岩は、抽出量で27-124 ppm(S-49は異常値のため除外)、大部分が27-83 ppm、炭化水素量で9-48ppmの範囲にあり、熱変成作用を受けてもこの程度の抽出量あるいは、炭化水素量は堆積岩に残留することが考えられる。また、変成帯の堆積岩の有機物抽出量及び炭化水素量は、変成帯以外のものと比較して同等かあるいはこれより多い。このことは、変成帯の非炭酸塩炭素量が0.90-1.81%と他の試料の値の2-3倍高く、グラファイト化作用が進んでいたとしても、有機物量が多いことが原因であろう。第13図の Ch/Cn 比と原子 H/C 比の関係では、変成帯を含めて四万十層群では原子 H/C 比の減少と共に Ch/Cn 比が減少し、特に原子 H/C 比が0.6以下で Ch/Cn 比の減少が顕著である。本報告では原子 H/C 比が1.2以上の値はないが、この場合は Ch/Cn 比の増加は恐らくゆるやかであろう。宮崎層群の Ch/Cn 比は同じ原子 H/C 比に対して四万十層群のものより低い。ケロゲンの原子 H/C 比と Ch/Cn 比が、他のものより比較的明確な関係を示すのは、抽出量及び炭化水素量が堆積岩の有機物量に左右される値であるのに対して、Ch/Cn 比は有機物量に直接影響を受けないことによる。宮崎層群と四万十層群の間では、可溶性



第12図 炭化水素量と原子 H/C 比の関係
Relationship between hydrocarbon quantity and atomic H/C ratio.



第13図 Ch/Cn比と原子 H/C比の関係
Relationship between Ch/Cn and atomic H/C ratio.

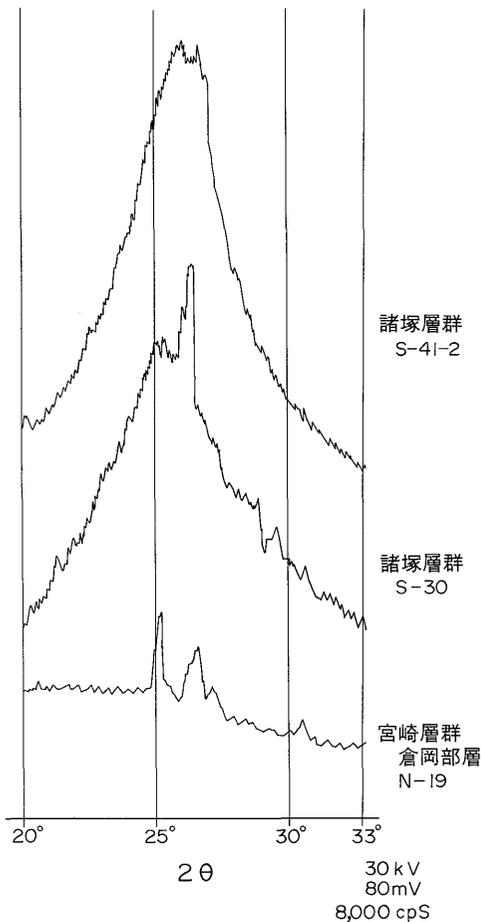
有機物とケロゲンの原子 H/C 比との関係が異なった分布を示すのは、宮崎層群の有機物の続成作用が、主にダイアジェネシスの段階であるのに対し、四万十累層群の有機物の大部分がカタジェネシスとメタジェネシスの段階であることによると考察される。

5.5 ケロゲンのグラファイト化作用

各層群のケロゲンのグラファイト化作用を X線回折によって調べた。RANDIS (1971) は X線回折によるグラファイトの結晶度合からグラファイト-d₃、-d₂、-d_{1A}、-d₁、及び完全結晶グラファイト (fully ordered graphite) に分類しているので、本報告もこの分類によった。宮崎層群のケロゲンは微弱なグラファイト-d₃に、日南層群のケロゲンはグラファイト-d₃及び-d_{1A+2}、四万十累層群のケロゲンはグラファイト-d_{1A+2}、及び-d_{1A}にグラファイト化している。第14図に X線回折によるグラファイト化作用の一部の例を示した。下部は宮崎層群の倉岡部層のケロゲンで、2θ=25°から27.5°付近のピークはアナティス (25.2°)、ルチル (27.3-27.4°)、ジルコン (27.0°) 及び

その他の重鉱物と思われ、これらのピークのためグラファイトのピークは不明であるが、結晶性のグラファイトは考えられないので、グラファイト-d₃の弱いブロードの山が認められる。中央と上部の2例は諸塚層群のもので、今回調べた試料のうちでは変成度の強いものであり、中央の試料番号 S-30はグラファイト-d_{1A+2}で、-d_{1A}に近い。また、上部の試料番号 S-41-2はグラファイト-d_{1A}で、全試料のうちで最も結晶度の進んだものである。この試料は暗黒色スレートで、手で触れても黒くなり、非炭酸塩炭素量も6.72%と多い。

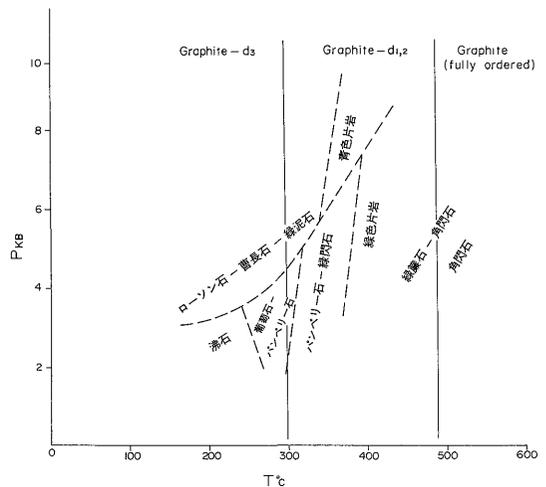
HARRISON (1976) は現世湖底堆積物のケロゲンを300°Cで50時間加熱して、グラファイト-d₂に相当するグラファイト化が行われたことを報告している。LANDIS (1971) は変成岩の P・T 相とグラファイトの等級の関係を図に示した (第15図)。この図によるとグラファイト-d₃から-d₂に変わる温度は300°C付近で、上述の HARRISON の実験値とほぼ一致し、変成岩ではブード-石-パンペリー石からパンペリー石-緑閃石に変わる温度に相当する。前に



第14図 ケロゲンのグラファイトX線回折図
X-ray chart of the graphite from kerogen.

述べたように諸塚層群は、下部が緑閃石帯に、上部がブド-石-パンペリー石帯に広域変成されており、ケロゲンもグラファイト- d_{1A+2} 、および- d_{1A} にグラファイト化されているので、図とほぼ一致している。したがって諸塚層群の下部は300°C前後から400°C、上部は250°C前後から350°Cの熱変成を受けたと推察される。諸塚層群以外の四万十累層群においても、第9図で見られるように各所にブド-石及びパンペリー石が認められ、変成度は諸塚層群より弱い、変成を受けていることが報告されている(今井ほか, 1975)。これらの層群のケロゲンはグラファイト- d_3 、 $-d_2$ 、及び- d_{1A+2} になっており、200°C前後から350°Cの熱変成を受けたと推察される。

新第三系堆積岩のケロゲンのグラファイトについて、佐藤(1977)は五城目油田新第三系堆積岩のケロゲンがグラファイト- d_3 に、氏家ほか(1978)は基礎試錐「浜勇地」の新第三系のケロゲンがグラファイト- d_3 に、牧・



第15図 変成岩のP・T図とグラファイト. LANDIS, 1971より
P-T diagram with metamorphic facies showing estimated conditions at which graphite and disordered graphite occur in nature.

永田(1975b, 1978)は島根県下の新第三系のケロゲンの一部がグラファイト- d_3 ($-d_{1A+2}$ は火成岩による熱変成と推定) になっていることを報告している。また有機物の石炭化作用においては、GRIFFIN (1967) はリグナイトが、三木(1977)は第四紀の褐炭がグラファイト- d_3 に変わっていることを報告している。これらの報告から、有機物のグラファイト化作用は温度だけではないことが考えられる。IZAWA (1968), 藤貫ほか(1974)は温度及び圧力のほかにガス体がグラファイト化を促進する重要な役割をしていると報告している。無晶形グラファイト- d_3 の生成は温度以外に有機物の質、それからの生成物(ガス)および地質条件(構造運動)などが関係するように思われる。宮崎層群の堆積岩は、第14図でも明らかのように、ケロゲン中に不純物として重鉱物が多いことなどから、後背地から炭素質物質が堆積時に碎屑性堆積物に混入し堆積した可能性も考えられる。今後、有機物のグラファイト化について、温度・圧力以外にそれを促進する因子を研究する必要がある。また外来炭素質物質の分離と判定も必要である。

6. まとめ

1. 宮崎層群の可溶性有機物含量は、東北日本の含油新第三系堆積岩及び島根県下の新第三系堆積岩の値と比較して、1/3から1/4と低い。日南市付近の日南層群の可溶性有機物含量は、宮崎層群の値より高いが、他の四万

十累層群の値は宮崎層群の値よりさらに1/3-1/4と低い。

2. 可溶性有機物含量及び炭化水素の割合と量から、宮崎層群と島尻層群の堆積環境が類似していたと推察される。

3. ケロゲンの元素組成は宮崎層群→日南層群→日南層群以外の四万十累層群の順序に、炭素量が増加し、他の元素は減少し、続成作用が進んでいることを示す。とくに諸塚層群のものは原子 H/C 比が0.2以下を示し、広域変成と火成岩の接触変成の影響を示唆している。

4. 四万十累層群の堆積岩の有機物は、ケロゲンの原子 H/C 比の減少とともに Ch/Cn 比も減少する。

5. 堆積岩の変成度とケロゲンのグラファイト化から、諸塚層群の堆積岩は250°C前後から400°C、日南市周辺以外の四万十累層群の堆積岩は200°C前後から350°Cの熱変成を受けたと推察される。

6. 可溶性有機物量とケロゲンの元素組成から、日南市周辺の日南層群を除く宮崎層群と四万十累層群の堆積岩は石油根源岩の条件を備えていない。したがって、ガスの生成があっても石油の生成を望むことは困難である。

文 献

- BAKER, D. R. and CLAYPOOL, G. E. (1970) Effect of incipient metamorphism on organic matter in mudrock. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol. 54, p. 456-468.
- BARKER, C. (1974) Pyrolysis techniques for source rock evolution. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol. 58, p. 2349-2361.
- 藤 貴 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. 619-635.
- 福田 理ほか (1970) 第5次沖縄天然ガス資源調査・研究概報. *地調月報*, vol. 21, p. 627-672.
- GRIFFIN, G. M. (1967) X-ray diffraction techniques applicable studies of diagenesis and low rank metamorphism in humic sediments. *Jour. Sed. Petrology*, vol. 37, p. 1006-1011.
- HARRISON, W. E. (1976) Laboratory graphitization of a modern estuarine kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 40, p. 247-248.
- 橋本 勇 (1962) 九州南部における時代末詳層群の総括. *九大教養地学研報*, no. 9, p. 13-69.
- 伊田一善ほか (1948) 宮崎県青島付近の天然ガス地質調査報告. *地調速報*, no. 67, p. 1-8.
- (1949) 南九州の天然ガスと地質について. *石油技協誌*, vol. 13, p. 251-259.
- (1954) 宮崎・青島間天然ガス地質調査報告. *地調月報*, vol. 5, p. 73-80.
- 今井 功・寺岡易司・奥村公男 (1971) 九州四万十帯北東部の地質構造と変成分帯. *地質雑*, vol. 77, p. 207-220.
- ・———・——— (1975) 九州四万十帯の構造区分. *地団研専報*, no. 19, p. 179-189.
- ほか (1979) 神門地域の地質. *地域地質研究報告* (5万分の1図幅), *地質調査所*, 44p.
- 石和田靖章ほか (1961) 宮崎県宮崎地区調査報告. *九州地方天然ガス開発利用調査報告*, 天然ガス鉱業会, p. 169-186.
- IZAWA, E. (1968) Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, vol. 74, p. 427-432.
- 兼子 勝 (1948) 本邦に於ける天然ガスの分布. *石油技協誌*, vol. 13, p. 194-207.
- (1956) 本邦ガス鉱床の地質学的研究. *地調報告*, no. 169, p. 39-40.
- KREVELEN, D. W. VAN (1963) Geochemistry of coal, in BREGER, I. A. ed., *Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, New York, p. 183-247.
- LANDIS, C. A. (1971) Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Mineral. Petrol.*, vol. 30, p. 34-45.
- 牧 真一ほか (1970) 第3次沖縄天然ガス資源調査・研究—地表有機物調査・研究. *地調月報*, vol. 21, p. 463-474.
- ・永田松三 (1972) 宮崎・島根県下の新第三系堆積岩の炭化水素類について. *地球化学討論会講演要旨* (仙台), p. 112.
- ・——— (1973) 日南層群と四万十累層群の堆積岩の可溶性および不溶性有機物について. *地球化学討論会講演要旨* (秋田), p. 74.
- ・——— (1975a) 四万十累層群の堆積岩の可溶性および不溶性有機物について, その2, 静岡. *地球化学討論会講演要旨*

- (八王子), p. 106.
- 牧 真一・永田松三・西村富子 (1975b) ケロージェンのグラファイト化について. *Researches in organic geochemistry*, no. 1, p. 55-58.
- (1978) 島根県下の新第三系堆積岩中の有機物について. 地調月報, vol. 29, p. 377-394.
- 松下久道ほか (1961) 宮崎県日南地区調査報告. 九州地方天然ガス開発利用調査報告, 天然ガス鉱業会, p. 187-198.
- McIVER, R. D. (1967) Composition of kerogen-clue to its role in the origin of petroleum. *7th World Petroleum Cong. Proc.*, Mexico, vol. 2, p. 25-36.
- 三木 孝 (1977) 九州第三紀炭のグラファイト化について. 地質雑, vol. 83, p. 575-581.
- 森島 宏・松林英樹・工藤修治 (1977) ESRによる石油根源岩評価法. 石油開発技術センター研究報告, no. 5, p. 19-63.
- 永田松三・牧 真一・西村富子 (1978) 堆積岩の有機物に関する研究—加熱温度別によるC・H・N 元素分析法. 分析化学会, 北海道支部講演要旨, p. 22.
- NATORI, H. (1976) Planktonic foraminiferal biostratigraphy and datum planes in the Late Cenozoic sedimentary sequence in Okinawa-jima, Japan, in TAKAYANAGI, Y. and SARRO, T. eds., *Progress in micropaleontology*, Micropaleontology Press, New York, p. 214-243.
- RANDIS, C. A. (1971) Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Mineral. Petrol.*, vol. 30, p. 34-45.
- 佐藤俊二 (1977) 五城目油田新第三系のケロジンの化学組成と ESR. 石油開発技術センター研究報告, no. 4, p. 1-15.
- SMITH, P. V. Jr. (1954) Studies on origin of petroleum, occurrence of hydrocarbon in sediments. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol. 38, p. 377-404.
- 首藤次男 (1952) 宮崎層群の地史学的研究. 九州大学理学部研究報告, 地質之部, vol. 4, p. 1-40.
- TISSOT, B., DURAND, B., ESPITALTE, T. and COMBAZ, A. (1974) Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol. 58, p. 499-506.
- and WELTE, D. H. (1978) *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 149p.
- 氏家良博・秋山雅彦 (1978) 基礎試錐「浜勇知」コアサンプル中のケロジェン. 石油技協誌, vol. 43, p. 60-67.
- 柳下秀晴・荒木春視 (1954) クロマトグラフによる石油系有機物の分離法の検討, その1, 原油について. 資源研彙, no. 36, p. 69-103.
- (1962) 新潟含油新第三系堆積岩中の炭化水素. 石油技協誌, vol. 27, p. 265-296.

(受付: 1979年5月9日; 受理: 1979年6月11日)