

## 尾瀬ヶ原及び宮床泥炭地地下水の有機地球化学的研究

—とくに、堆積環境と炭化水素の生成に関連して—

米谷 宏\* 大場信雄\*\* 永田松三\* 粕 武\*

YONETANI, H., OBA, N., NAGATA, S. and KOMA, T. (1980) Organic geochemistry of the pore-water in peat from Ozegawara, Gumma Prefecture, and Miyatoko, Fukushima Prefecture—With special reference to the organic source material and derived gaseous hydrocarbons. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 31 (9), p. 411-436.

**Abstract:** Gaseous hydrocarbons, particularly methane and C<sub>2</sub> through C<sub>4</sub> hydrocarbons, in pore-water of peat samples from Ozegawara moor, Gumma Prefecture, and Miyatoko moor, Fukushima Prefecture, were analyzed by gas-chromatography to reveal the relationship between the organic source material and derived gaseous hydrocarbons in peat of terrestrial origin.

Generation of methane and C<sub>2</sub> through C<sub>4</sub> hydrocarbons in peat were recognized as well as in marine and lake sediments which have been already reported. However, the relationship between the carbon number of gaseous hydrocarbons and their concentrations in sediments from various sedimentary environments is different each other; (1) relative abundance pattern of methane and C<sub>2</sub> through C<sub>4</sub> hydrocarbons in peat (this study) show the odd number preference pattern such as C<sub>1</sub>>C<sub>3</sub>>C<sub>2</sub>, and (2) these hydrocarbons in both lake and marine sediments show the ordinary pattern, C<sub>1</sub>>C<sub>2</sub>>C<sub>3</sub>.

The abundance ratios of ethane/ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), i-butane/n-butane, and of 1-butene/i-butylene in both peat and marine sediments were also compared; the ethane/ethylene ratios in marine sediments ranging from 0.23 to 10, is much higher than those in peat ranging from 0.01 to 0.36, while the abundance ratios of i-butane/n-butane in marine sediments ranging from 0.01 to 10, is lower than those in peat ranging from 0.2 to 60. The similar tendency is observed in the 1-butene/i-butylene ratios, i-butylene in peat is more abundant than one in marine sediments.

The abundance ratios of methane/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) hydrocarbons in peat ranging from 10,000 to 500,000, are generally higher than those in marine sediments ranging from 33 to 100,000. This tendency has been observed in between coal-field gas (Miocene, Oligocene, and Eocene) and oil-field gas (Pliocene and Miocene) in Japan; the methane/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) hydrocarbons ratio in coal-field gas is much higher than that in oil-field gas.

These facts suggest that the terrestrial organic source material may dominantly produce methane during early stages of diagenesis whereas the organic matter in marine environment may produces C<sub>2</sub> through C<sub>4</sub> hydrocarbons in comparing with methane.

## 要 旨

堆積物・堆積岩中の有機性根拠物質と炭化水素の関係を明らかにする研究の一環として、尾瀬ヶ原(群馬県利根郡片品村)及び宮床泥炭地(福島県南会津郡南郷村)の地下水に溶存するガス状炭化水素の地球化学的考察を行った。

海洋・湖沼の海水・湖水及び堆積物に検出される(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素は、主に陸上の植物を根拠物質とした泥炭地地下水中でも認められた。

炭化水素の炭素数と含有量の関係は、湖沼及び海洋でC<sub>1</sub>>C<sub>2</sub>>C<sub>3</sub>のパターンを示すものが多いが、泥炭地では、C<sub>1</sub>>C<sub>3</sub>>C<sub>2</sub>の奇数優勢のパターンを示すものが多い。

エタン/エチレン比は、海洋の0.23-10に対して、泥炭地では相対的にエチレンがエタンより多く、0.01-0.36の

\* 技術部

\*\* 元技術部

値を示す。炭素数  $C_4$  の異性体の含有量比は、海洋でイソブタン/ノルマルブタン比が0.01-10の値をとるのに対して、泥炭地では、これより高い0.2-60の値を示す特徴がある。同様の傾向は、オレフィンの1-ブテン/イソブチレン比についても得られた。

有機性根源物質と炭化水素生成の関係をみる手段の一つとして、メタン/ $(C_2-C_4)$ 炭化水素比を検討した。海洋におけるメタン/ $(C_2-C_4)$ 炭化水素比が33-100,000であるのに対して、泥炭地では10,000-500,000と高い値を示す。同様の傾向は、わが国の油田ガス(鮮新世・中新世)と炭田ガス(中新世・漸新世・始新世)の間についてもみとめられ、メタン/ $(C_2-C_5)$ 炭化水素比は、炭田ガスが油田ガスより高い傾向がある。

### 1. 緒言

油田ガスには、極めて多量の炭化水素が含まれている。このようなガス状炭化水素が、どのような地質学的条件のもとで生成されるかを明らかにするための基本的課題の1つとして、現世堆積物に胚胎するガス状炭化水素の研究がある。

現世の海成堆積物中のガス状炭化水素については、EMERY and HOGAN (1958), SWINNERTON and LINNENBOM (1969)及びWEBER and MAXIMOV(1976)らの研究があり、堆積初期段階で、石油類似性のガス状炭化水素( $C_1-C_4$ )の存在することを指摘している。また米谷(1967a)は、わが国の代表的湖沼(淡水・汽水)の湖水及び湖底堆積物中に胚胎する天然ガスのなかに、ガス状炭化水素( $C_1-C_4$ )が存在することを明らかにした。しかし、現世堆積物に胚胎するガス状炭化水素は、油田ガスと比較し

て、著しくオレフィンに富み、かつ、メタン以外の炭化水素はきわめて微量という特徴をもつ。

一方、泥炭地に胚胎するガス状炭化水素については、本島(1959)の天然ガス鉱床の成因的研究があるが、メタン以外のガス状炭化水素については明らかにされていない。

筆者らは1970年8月下旬、尾瀬ヶ原泥炭地(群馬県利根郡片品村)を、1971年9月上旬には宮床泥炭地(福島県南会津郡南郷村)を対象として、泥炭地地下水の地球化学的研究を行い、水質についての基礎資料を得ると共に、地下水中に含まれる天然ガス組成のなかでも特に微量と予想された  $C_2$  以上のガス状炭化水素の検出に重点をおいた研究を行った。

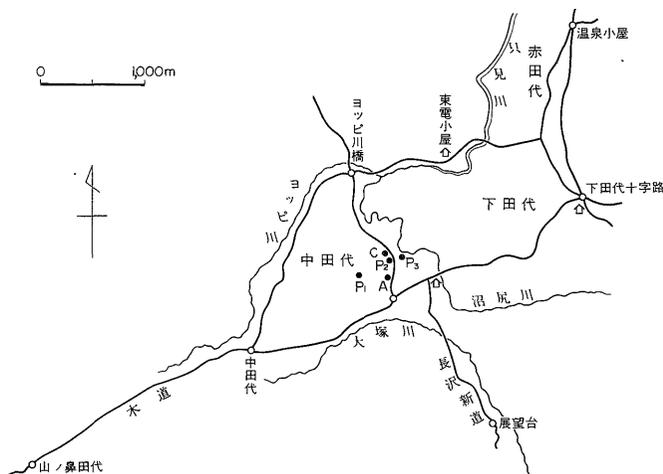
今回の研究にあたり、尾瀬ヶ原泥炭地については、厚生省管理課星野氏・文化庁片品田氏、また宮床泥炭地については、福島県南会津郡田島町駒上湿原保護協議会の室井氏に、それぞれ特別の便宜を蒙っていただいたことに対して、紙上を通じて深謝の意を表す次第である。

### 2. 尾瀬ヶ原及び宮床泥炭地の概要

#### 2.1 尾瀬ヶ原泥炭地

本地域は、福島・群馬及び新潟の3県境に位置し、標高は約1420m、東西約6km、南北約2kmの広がりを持ち、東を燧岳、西に至佛山、南をあやめ平、北を景鶴山に囲まれた、高層湿原から低層湿原に発達した泥炭地である。

大後・丸山(1954)によると、7・8月の最高気温はそれぞれ25°C、24.8°C、最低気温は13.5°C及び13.8°Cである。



第1図 尾瀬ヶ原泥炭地における観測孔(C孔)位置図

松井ほか (1954) によると泥炭層の厚さは、ボーリング結果から湿原の中心部で平均 5 m, 周辺で浅くなっている。泥炭層の基底は、火山灰、粘土、砂礫など所により異なる。

植物組成の組合せによる一般層序は、

高位泥炭…ヌマガヤ・スゲ泥炭又はヤマドリゼンマイ泥炭, ミズゴケ・ヌマガヤ泥炭

中間泥炭…スゲ, 灌木を主とする

低位泥炭…ヨシを主とする

中心部では最下部のヨシ低位泥炭と、最上部のミズゴケ・ヌマガヤ高位泥炭が薄く、中間泥炭ないし高位-中間泥炭を主体とする。C<sup>14</sup> 法による 3-4 m の深度での泥炭の年代は、5,000±40年と報告されている (SHIMA and MINAMI, 1958)。

第 1 図に尾瀬ヶ原泥炭地における観測孔 (C 孔) の位置図、また第 2 図に今回筆者らが観測した尾瀬ヶ原 C 孔の泥炭柱状図及び地下水試料採取位置を示した。コアの肉眼的観察では、基底部を除きはっきりした砂及び礫層部分が認められず、一般に泥質泥炭で占められている。

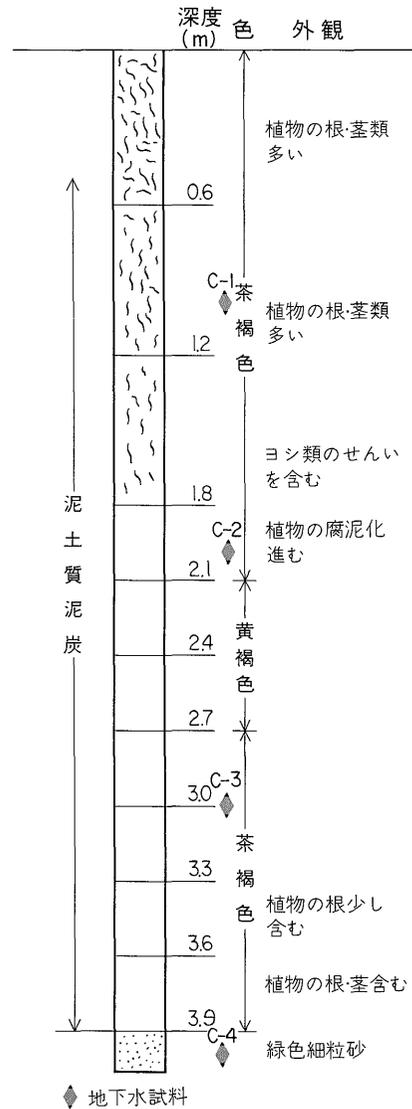
### 2.2 宮床泥炭地

宮床湿原は、福島県南会津郡南郷村にあり 標高約 826 m, 東西約 160 m, 南北約 400 m のやや楕円形に近い広がりを持ち、地形的条件から、湖沼型湿原と考えられている。本湿原の概要は、東京理科大学生物研究部 (1969) によれば、湿原は北側が中央部より一般に高くなっている。北側の乾燥部にはヌマガヤ・ヤマドリ及びゼンマイ、南側には池塘が多く、ヨシ・ミカズキグサなどの生育がみられる。湿原全体にミズゴケ層・モウセンゴケ及びワタスゲが広がっている。泥炭は北側よりも南西側の方が約 1 m ほど厚く、最高 6 m 以上ある。泥炭層の基底は一般に粘土層で区切られ、泥炭層の最深部の推定年代は約 10,000 年とされている。地表より深度 1 m 付近には、木片が分布する。

第 3 図に宮床泥炭地の観測孔位置図を、第 4 図に今回筆者らが観測した A, B, 及び C 孔の泥炭柱状図及び地下水試料採取位置を示した。柱状図にみられるように、地表下 1 m 付近に埋れ木の存在が確認された。泥炭層は全体として泥質泥炭からなり、泥炭化は深度 2 m 付近から強まっている。

### 3. 試料採取及び分析法

両地域における観測孔の位置は、第 1 図及び第 3 図に示した。尾瀬ヶ原は特別保護区であるため、ハンドボーリングは中田代の 1 孔 (C 孔) のみを実施、宮床では、田島町湿原保護協会の特別のはからいで、A, B, C の 3



第 2 図 尾瀬ヶ原泥炭柱状図 (C 孔) 及び地下水試料採取位置図

孔について行った。

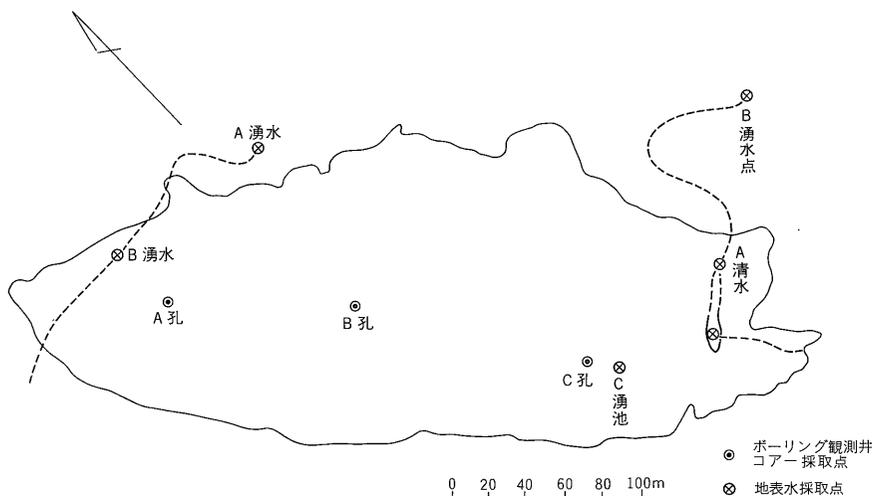
#### 3.1 泥炭層中の地下水の採取

泥炭層中の地下水の採取は、本島 (1959) の方法によった。第 5 図は、観測孔の略図である。スパイラルボーリングで 1.0-5 m のさく孔を行い、この孔に、下部に集水孔をもった塩化ビニール管を挿入し、24 時間放置後、管内に集水した地下水を採取し、試料に供した。

#### 3.2 分析法

##### 3.2.1 泥炭地地下水の水質分析法

地下水の水位、水温、水量、pH、塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>),



第3図 宮床泥炭地における観測孔位置図

重炭酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )及び遊離の二酸化炭素は現地で測定・分析が行われ、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉛(III)及びマンガン(II)イオンは実験室に持ち帰った試料水について、原子吸光法により分析を行った。その他の<sup>1)</sup>無機成分も常法に従って分析した(地質調査所, 1978, 地球科学的試料の化学分析法 no. 2, p. 467-522 による)。

### 3.2.2 泥炭地地下水に溶存するガスの採取及び分析

地下水に溶存するガスの採取は、菅原(1937)の方法により、溶存ガス量及び溶存酸素量は採取後直ちに現地で測定した。その他のガス成分は、採取ガスを実験室にもち帰りガスクロマトグラフィーにより分析された。

採取ガスの分析成分は、水素、窒素、酸素、アルゴン、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、イソブチレン及び1-ブテンである。

以下のガス成分は、いずれも検出限界値以下であった。すなわち、エチレン、2,2-ジメチルプロパン、シスブテン-2、トランスブテン-2,3-メチルブテン-1,1,3-ブタジエン及び2-メチルブテン-1。

## 4. 測定結果

第1表に宮床及び尾瀬ヶ原観測孔の地下水の水質分析表を示した。本研究では、泥炭地地下水に溶存するガス成分の測定を主な目的としたので、いくつかの分析試料によっては、観測孔に湧出した地下水全量をガス採取に

用いた。したがって、水質分析は全試料について行えず、水質と溶存ガス成分とを対応させた考察が不十分に終わった部分がある。

第1表には、水量、水温、pH、遊離の二酸化炭素、重炭酸イオン、塩化物イオン、アンモニウムイオン、りん、過マンガン酸カリ消費量、鉄(III)イオン、マンガン(II)イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンの測定値及び分析値が含まれている。

### 4.1 観測孔地下水の水量と水温

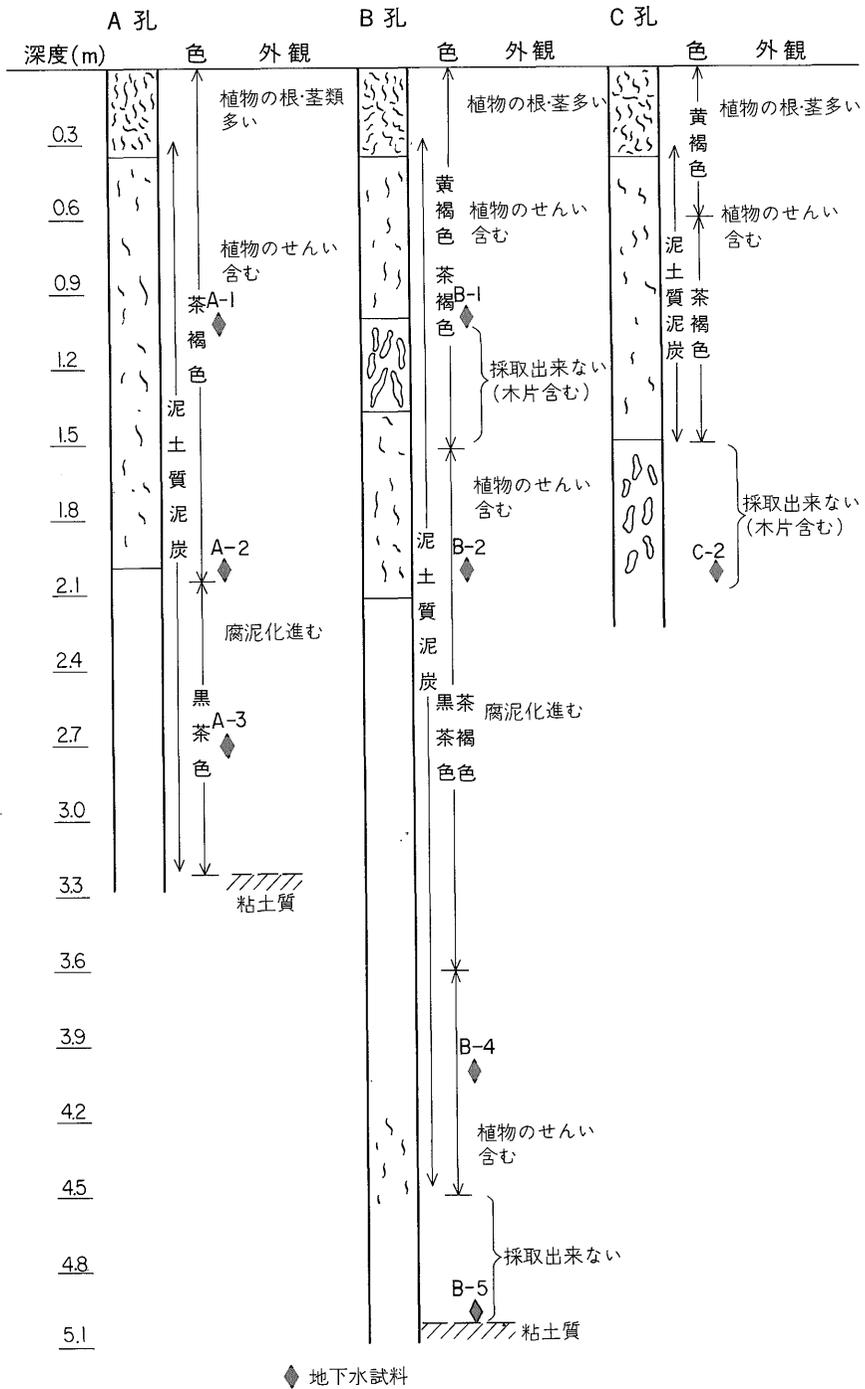
第1表にみられるように、8月下旬-9月上旬に行った観測孔地下水の水温は、11.0-18.2°Cで、一般に浅層部で高い値を示す。宮床観測孔地下水の5日間にわたる水温の経日変動は1-3°Cで、深部でやや変動の大きい値が観測された。観測孔に湧出する地下水の水量は、観測孔の位置によってかなり異なり、宮床のA孔で8-27 ml/h、B孔で11-72 ml/hが観測され、泥炭地の東南側の池塘が集中しているC孔では71-200 ml/hの湧出量があった。宮床観測孔の5日間にわたる湧出地下水量の経日変動は、A孔で6-18 ml/h、B孔で20-33 ml/hであるが、東南側のC孔では、変動幅が最高の129 ml/hを示した。なお、尾瀬ヶ原C孔の2日間にわたる経日変動は、3-28 ml/hである。観測孔の深度と湧出地下水量の変動幅値との間、及び観測孔に湧出する地下水の水量と水温との間に明らかな規則性は認められない。

### 4.2 観測孔地下水の水質

#### 4.2.1 pH

宮床観測孔でのpHは第1表にみられるように4.6-

1) 既存資料との比較のため、過マンガン酸消費量の測定は、地質調査所技術部化学課, 1961, 工業用水分析法による。



第4図 宮床泥炭柱状図及び地下水試料採取位置図

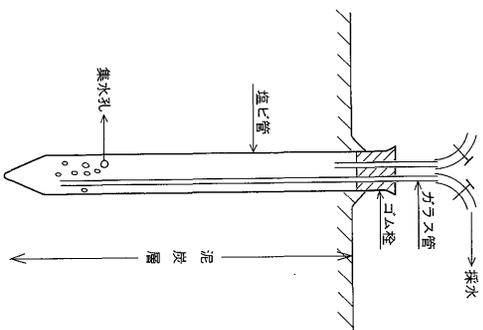
第1表 宮床及び尾瀬ヶ原観測孔地下水の水質分析表

孔名	成分		水量 (ml/h)	水温 (°C)	pH	free CO <sub>2</sub> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	P (ppm)	KMnO <sub>4</sub> cons. (ppm)	Fe <sup>3+</sup> (ppm)	Mn <sup>2+</sup> (ppm)	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)
	1971年	日															
A-1 (宮床)	1971年	9月7日	16	17.2	4.9	52	12.2	—	2.0	<0.01	255	0.38	0.02	1.55	0.53	1.9	0.17
		8日	27	17.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		9日	20	16.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		10日	10	18.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		11日	9	15.6	—	—	13.4	—	2.6	<0.01	214	0.27	0.02	1.34	0.52	1.7	0.14
		12日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-2		9月7日	8	13.2	—	—	—	—	—	—	426	—	—	—	—	—	—
		8日	10	15.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		9日	11	14.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		10日	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		11日	14	—	4.9	41	15.9	—	2.6	<0.01	228	0.83	0.02	0.40	0.10	2.5	0.94
		12日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A-3		9月7日	14	11.9	5.3	47	28.1	1.3	1.8	tr.	214	0.21	0.04	2.40	0.60	3.0	0.82
		8日	25	12.9	5.3	57	36.6	1.5	2.7	0.03	214	1.66	0.07	2.30	0.56	—	—
		9日	18	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		10日	23	12.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		11日	23	11.2	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		12日	—	—	5.1	46	29.3	—	4.5	0.01	214	0.36	0.05	1.08	0.59	2.5	0.80
B-1 (宮床)	1971年	9月7日	42	17.0	4.9	59	20.7	1.0	3.0	<0.01	467	0.27	0.02	3.07	0.59	2.2	0.28
		8日	48	18.2	4.8	58	12.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		9日	44	18.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		10日	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		11日	40	17.0	—	—	—	0.7	3.4	<0.01	484	0.40	0.02	1.08	0.56	2.3	0.26
		12日	—	—	4.6	53	12.2	0.5	2.7	<0.01	484	0.32	0.02	1.04	0.52	—	—

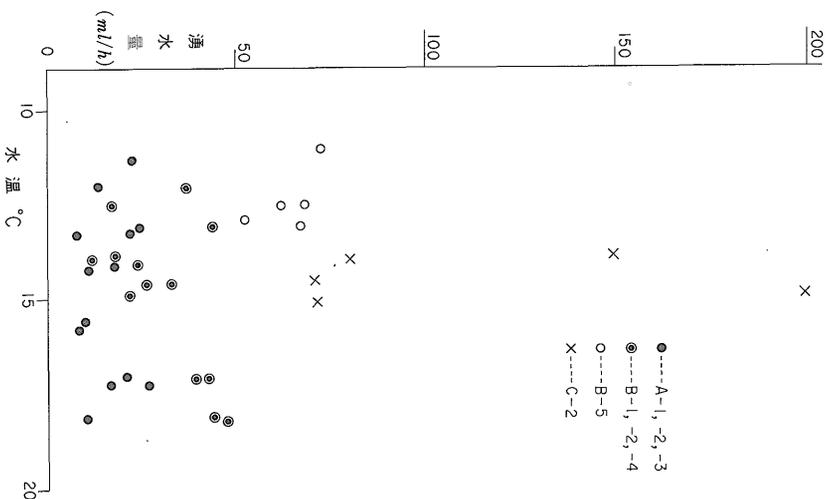
成分		水量 (ml/h)	水温 (°C)	pH	free CO <sub>2</sub> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	P (ppm)	KMnO <sub>4</sub> cons. (ppm)	Fe <sup>3+</sup> (ppm)	Mn <sup>2+</sup> (ppm)	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)
B-2  (宮床)	1971年 9月7日	44	13.0	5.1	63	35.4	0.8	5.7	<0.01	—	0.24	0.03	2.40	0.45	2.9	0.70
	8日	25	14.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	9日	33	14.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	10日	11	13.8	—	—	—	0.7	—	<0.01	—	—	0.02	—	—	—	—
	11日	22	14.8	5.2	66	25.7	—	6.4	—	426	0.52	—	0.90	0.43	3.0	0.40
	12日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	9月7日	36	12.0	5.8	54	47.6	0.6	5.4	tr.	199	0.69	0.09	3.55	0.73	3.6	1.46
8日	23	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9日	18	13.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10日	17	12.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11日	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12日	—	—	5.6	56	55.4	1.1	7.2	0.02	240	2.28	0.13	1.87	0.87	3.6	1.27	
B-5	9月7日	72	11.0	—	—	56.1	0.9	6.6	tr.	284	3.34	0.28	3.90	0.90	5.4	2.96
	8日	67	12.5	5.8	68	67.1	1.1	5.9	0.01	170	3.32	0.37	—	2.22	5.4	2.72
	9日	66	13.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	10日	51	12.8	5.8	72	68.3	1.0	5.2	0.02	171	12.80	0.45	4.75	2.19	4.6	2.40
	11日	61	12.5	5.7	77	69.5	0.5	5.0	0.04	214	14.30	0.46	4.80	2.24	4.6	2.34
	12日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	9月7日	80	13.9	—	60	41.5	1.0	5.3	<0.01	484	0.12	0.18	6.25	0.52	3.8	0.73
8日	72	15.2	—	90	34.2	1.0	5.3	tr.	398	0.22	0.03	1.65	0.34	2.8	0.25	
9日	71	14.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10日	152	13.9	—	92	35.4	1.1	5.7	tr.	355	1.61	0.04	2.05	0.33	2.8	0.28	
11日	200	15.0	—	—	36.6	0.6	5.2	tr.	327	0.59	0.04	2.59	0.37	3.0	0.24	
12日	—	—	—	—	—	—	—	—	327	—	—	—	—	—	—	

第1表つづき

孔名	成分		pH	free CO <sub>2</sub> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	P (ppm)	KMnO <sub>4</sub> cons. (ppm)	Fe <sup>3+</sup> (ppm)	Mn <sup>2+</sup> (ppm)	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)
	水量 (ml/h)	水温 (°C)													
C-1 (尾ヶ瀬原)	1970年 8月29日	20	16.1	—	9.8	1.2	0.5	tr.	—	0.20	<0.02	3.00	0.38	1.34	0.14
	30日	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C-2	8月29日	52	12.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	30日	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C-3	8月29日	24	11.0	—	16.1	1.5	1.0	—	240	0.26	0.03	1.90	0.40	1.15	0.15
	30日	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C-4	8月29日	12	13.0	—	11.1	2.3	1.3	0.01	214	0.36	0.02	2.50	0.47	1.56	0.32
	30日	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



第5図 観測孔略図



第6図 宮床観測孔の湧水量と水温

5.8の値であり、本島(1959)による幌向・米里泥炭地(札幌市)観測孔で測定した値とほぼ一致している(以下、幌向、米里泥炭地のデータは、本島によっている)。pH値は、一般に深度と共に高くなる傾向がある。同様の関係は、幌向・米里泥炭地観測孔についても報告されている。なお、5日間にわたるpHの経日変動幅は、0.1-0.3である。

#### 4.2.2 遊離の二酸化炭素(free CO<sub>2</sub>)

宮床観測孔地下水の遊離の二酸化炭素は、41-92 ppmで、C孔で比較的高い値を示す。一方、幌向・米里観測孔では、60-310 ppmで、宮床の観測孔と比較して高い値をとるのが特徴的である。なお、遊離の二酸化炭素の3日間にわたる経日変動幅は、2-32 ppmである。

#### 4.2.3 重炭酸イオン(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

宮床観測孔の重炭酸イオン含量は、12.2-69.5 ppmとかなり含有量が幅があるが、一般に深度と共に増加する傾向を示す。一方、尾瀬ヶ原及び幌向・米里の観測孔地下水の重炭酸イオン含有量は、一般に深部で増加する傾向があるものの、尾瀬ヶ原では9.8-16.1 ppm、幌向・米里で8-34 ppmと、宮床と比較して低い値となっている。なお、宮床における重炭酸イオンの4日間の経日変動は、1.2-13.4 ppmである。

#### 4.2.4 塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)

人為的汚染及び周囲での温泉活動のない宮床泥炭地地下水の塩化物イオンは、主として、雨水により供給されたと考えられ、0.5-1.5 ppmの値である。また、尾瀬ヶ原のC孔では、1.2-2.3 ppmで、深部にやや高い値を示す傾向がある。この傾向は、同泥炭地の北東に湧出する鉱泉水の混入の反映と考えられる。一方、幌向・米里観測孔地下水の塩化物イオン含量は一般に高く、3.1-173 ppmの値で、これは、内湾ないし汽水成の下部沖積層からの圧密による間隙水の上方移動の結果と説明されている。

#### 4.2.5 アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

アンモニウムイオンの分析は直接法で行った。宮床では、1.8-7.2 ppm、尾瀬ヶ原ではこれより低い0.5-1.3 ppmの値を示すが、いずれも深部で高くなる傾向がある。アンモニウムイオンの測定を空気追出法で行った幌向・米里では、0.1-7.7 ppmで、宮床及び尾瀬ヶ原と同様深部で増加する傾向が観察されている。なお、宮床におけるアンモニウムイオンの経日変動幅は、0.6-2.7 ppmである。

#### 4.2.6 リン(P)

宮床及び尾瀬ヶ原観測孔の地下水では、0.04 ppm以下の値が観測され、深部でやや高い値を示す。

#### 4.2.7 過マンガン酸カリ消費量(KMnO<sub>4</sub> cons.)

過マンガン酸カリ消費量の値は、分析時における試水の状態(植物片の混入など)によって分散する。筆者らは、5A汚紙で汚した試水について分析した結果、両泥炭地については170-484 ppmの値を得た。この値は、幌向・米里で観測された値とほぼ同じである。深度と過マンガン酸カリ消費量との関係では、深部で比較的低い値を示す一般的傾向があるようである。なお、宮床での経日変動の最大値は、A-2孔の198 ppmである。

#### 4.2.8 鉄(III)及びマンガン(II)イオン(Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)

分析時、容器の底に沈殿物が認められ、測定値に正確さを欠くが、宮床及び尾瀬ヶ原の鉄(III)イオンは、それぞれ0.12-14.30 ppm、0.20-0.36 ppmの値である。またマンガン(II)イオンは、宮床で0.02-0.46 ppm、尾瀬ヶ原ではやや低く、0.03以下の値となっている。鉄(III)及びマンガン(II)イオンの垂直的变化は、いずれも深部でやや高い値を示す傾向がある。

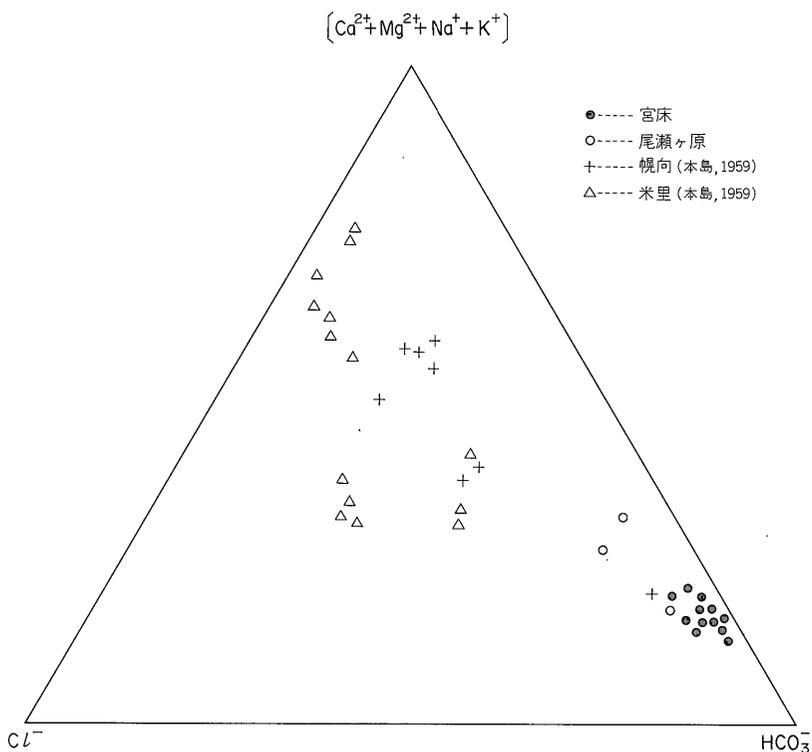
#### 4.2.9 カルシウム及びマグネシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)

宮床及び尾瀬ヶ原観測孔のカルシウムイオンは、0.4-6.25 ppmである。これに対して、本島(1959)の幌向・米里では、2.40-11.08 ppmのやや高い値となっている。また、マグネシウムイオンは、宮床及び尾瀬ヶ原で0.10-2.24 ppmであり、幌向・米里の2.60-15.74 ppmに比較して低い値である。宮床におけるカルシウム及びマグネシウムイオンの垂直変化は、おおよそ深度5m前後で高まっているが、同様の傾向はまた幌向・米里でも認められるようである。宮床におけるカルシウム及びマグネシウムイオンの経日変動はそれぞれ0.21-4.6, 0.01-1.34 ppmである。

Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>比は、宮床及び尾瀬ヶ原と幌向・米里とはかなり異なっている。すなわち、宮床及び尾瀬ヶ原では、1.8-12の値であるが、幌向・米里では0.5-1.6の低い値を示す。

#### 4.2.10 ナトリウム及びカリウムイオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)

宮床及び尾瀬ヶ原におけるナトリウムとカリウムイオンは、それぞれ1.15-5.4 ppm, 0.14-2.96 ppmである。これに対して幌向・米里のナトリウム及びカリウムイオンは一般に高く、4.9-151.6 ppm, 0.0-10.4 ppmの値が観測されている。宮床・尾瀬ヶ原及び幌向・米里におけるナトリウムとカリウムイオンの垂直変化は、いずれも深部で増加の傾向を示す。宮床観測孔地下水のナトリウムとカリウムイオンの経日変動は、それぞれ0.1-1.0 ppm, 0.02-0.62 ppmである。なお、Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>比の値は、宮床及び尾瀬ヶ原の1.8-12に対して、幌向・米里で



第7図 宮床・尾瀬ヶ原及び幌向・米里観測孔地下水の〔カルシウム+マグネシウム+ナトリウム+カリウム〕-塩化物イオン-重炭酸イオン三角ダイアグラム

はやや高い4.9-15となっている。

以上、泥炭地地下水の無機成分の概要について述べた。炭化水素鉱床生成の初期条件の一面を反映していると考えられるこれら無機成分は、一般に深層に増加する傾向を示す。また、内湾ないし汽水成の下部沖積層からの影響をうけていると考えられる、幌向・米里泥炭地地下水では、第7図に示すように、宮床及び尾瀬ヶ原と比較して明らかに水質組成上での差異が目立つ。

### 4.3 観測孔地下水の溶存ガス

第2表に宮床及び尾瀬ヶ原観測孔地下水の溶存ガス組成を示す。

#### 4.3.1 溶存ガス量

宮床及び尾瀬ヶ原観測孔における溶存ガス量は、15.51-35.31 ml/l で、かなり分散した値である。組成的には水素、酸素、アルゴン、窒素、メタンが大部分を占めており、一般に深部へ増加する傾向がある。また第8図に示したように、溶存ガス量は、主として溶存酸素の減少とメタンの生成に依存するとみてよい。なお、溶存ガス量の経日変動は、0.68-10.33 ml/l とかなり大きい。

#### 4.3.2 溶存ガス

水素(H<sub>2</sub>)……0.001-0.350 ml/l.

溶存酸素(O<sub>2</sub>)……0.19-3.98 ml/l (宮床)及び1.68-7.46 ml/l (尾瀬ヶ原).

溶存酸素の経日変動は、0.50-3.16 ml/l.

窒素(N<sub>2</sub>)及びアルゴン(Ar) ……宮床における窒素は3.20-10.87 ml/l, アルゴンは、0.08-0.32 ml/l. 尾瀬ヶ原のそれは10.93-14.96 ml/l 窒素, 10.29-0.36 ml/l アルゴン.

メタン(CH<sub>4</sub>)……0.20-11.00 ml/l (尾瀬ヶ原) 及び6.83-28.59 ml/l (宮床). 垂直分布をみると、深層で高い値を示す傾向がある。経日変動は、3.18-16.51 ml/l であり、B-5孔の変動値が最高を示す。

エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)……0.01-0.039 μl/l. 垂直分布は、不規則である。経日変動は0.04-0.36 μl/l.

エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)……0.002-0.893 μl/l. エチレンの垂直変化に規則性は認められない。

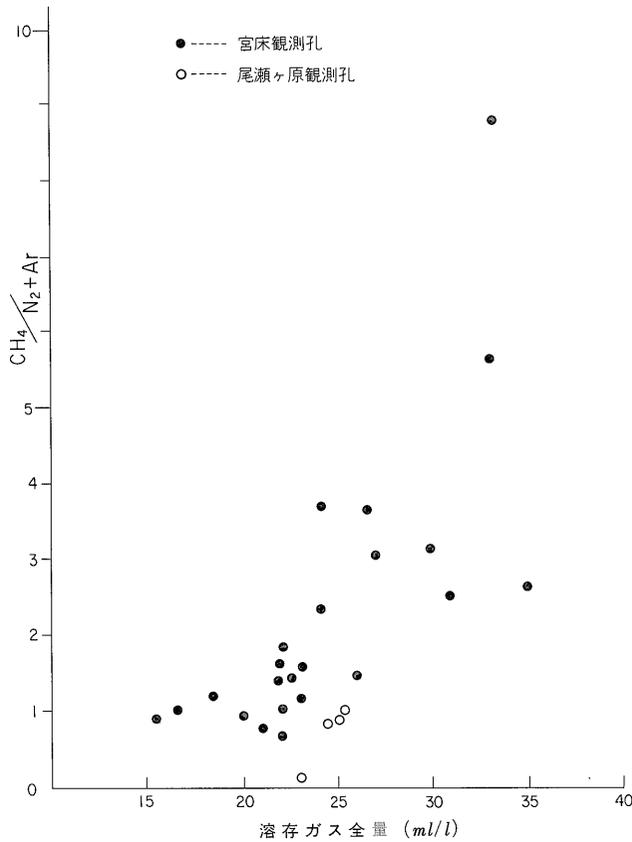
プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) ……宮床C-2孔(9月11日観測) 地下水の2.44 μl/l を除けば、0.006-1.051 μl/l. 垂直変化

第2表 宮床及び尾瀬ヶ原観測孔地下水の溶存ガス組成

成分		ガス全量 ml/l	H <sub>2</sub> ml/l	O <sub>2</sub> ml/l	Ar ml/l	N <sub>2</sub> ml/l	CH <sub>4</sub> ml/l	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> μl/l	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> μl/l	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> μl/l	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> μl/l	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> μl/l	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> μl/l	1-butene μl/l	i-butylene μl/l	
宮床 A-1 A-2 A-3 B-1 B-2 B-4 B-5 C-2 尾瀬ヶ原 C-1 C-2 C-3 C-4	1971年 9月7日	15.51	0.001	0.65	0.25	7.61	7.00	0.010	0.570	0.295	0.081	0.112	0.023	0.001	0.010	
	9月7日	16.34	tr.	2.16	0.18	6.85	7.15	0.009	0.212	0.383	0.060	0.091	0.017	0.000	0.070	
	9月7日	22.29	0.001	1.90	0.22	8.33	11.84	0.040	0.343	0.100	0.020	0.040	0.013	0.008	0.129	
		22.00	0.001	2.46	0.25	7.93	11.36	0.016	0.351	0.040	0.030	0.080	0.015	0.040	0.137	
	10日	21.61	0.001	4.21	0.32	9.89	7.19	0.002	0.141	0.050	0.009	0.031	0.002	0.021	0.215	
	9月7日	18.13	0.005	0.56	0.24	7.78	9.55	0.018	0.050	0.285	0.010	0.010	0.010	0.005	0.013	0.090
		20.45	0.002	0.19	0.26	10.54	9.46	0.009	0.130	0.259	0.039	0.040	0.002	0.001	0.020	
		22.03	tr.	0.72	0.22	8.45	12.64	0.001	0.008	0.419	0.023	0.005	0.023	0.020	0.218	
		22.44	0.032	0.69	0.19	10.84	10.69	0.032	0.222	0.408	0.024	0.030	0.015	0.016	0.316	
	9月7日	26.11	tr.	0.71	0.15	5.29	19.96	0.003	0.131	0.619	0.063	0.030	0.003	0.001	0.030	
		23.54	tr.	0.76	0.21	6.75	15.82	0.039	0.207	0.179	0.017	0.030	0.002	0.002	0.010	
		21.16	0.001	2.22	0.19	7.14	11.61	0.010	0.101	0.368	0.020	0.060	0.001	0.016	0.162	
	9月7日	25.96	0.001	0.82	0.28	10.05	14.81	0.006	0.140	0.171	0.038	0.018	0.002	0.023	0.080	
		21.99	0.001	3.98	0.31	10.87	6.83	0.010	0.410	0.115	0.060	0.070	0.005	0.001	0.030	
	9月7日	33.13	0.009	0.39	0.19	4.73	27.82	0.001	0.004	0.610	0.012	0.117	0.020	0.011	0.114	
		22.80	0.004	1.40	0.23	8.30	12.87	0.001	0.059	0.030	0.025	0.056	0.010	0.012	0.100	
23.31		0.014	2.18	0.27	9.54	11.31	0.023	0.388	0.019	0.018	0.110	0.020	0.025	0.133		
24.40		0.016	1.11	0.16	4.79	18.33	0.001	0.010	0.025	0.015	0.011	0.010	0.021	0.164		
27.16		0.001	2.40	0.18	6.12	18.46	0.021	0.193	0.017	0.008	0.008	0.001	0.061	0.127		
9月7日	31.02	0.019	0.73	0.26	8.44	21.58	0.001	0.002	0.321	0.025	0.029	0.025	0.026	0.050		
	32.53	0.008	0.66	0.08	3.20	28.59	0.006	0.040	0.557	0.151	0.025	0.005	0.001	0.111		
	30.44	0.137	0.58	0.21	6.98	22.54	0.005	0.050	1.051	0.030	0.002	0.001	0.001	0.145		
	35.31	0.001	1.54	0.28	9.05	24.44	0.030	0.688	2.440	0.070	0.021	0.010	0.041	0.165		
尾瀬ヶ原 C-1 C-2 C-3 C-4	22.94	tr.	7.46	0.32	14.96	0.20	0.005	0.893	0.006	0.018	0.001	0.001	0.000	0.211		
	25.20	0.350	1.68	0.31	11.90	10.96	0.001	0.021	0.007	0.053	0.037	0.012	0.001	0.446		
	25.02	0.210	3.89	0.29	11.05	9.58	0.001	0.061	0.051	0.051	0.017	tr.	0.000	0.596		
	25.05	0.310	2.45	0.36	10.93	11.00	0.001	0.046	0.058	0.053	0.013	tr.	0.001	0.826		

(注) 溶存ガス量=(H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+Ar+N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>)

尾瀬ヶ原及び宮床泥炭地地下水の有機地球化学的研究 (米谷 宏・大塚信雄・永田松三・岩 武)



第8図 宮床及び尾瀬ヶ原観測孔地下水の溶存ガス量とメタン/窒素+アルゴン比との関係

は、尾瀬ヶ原のC孔で、深部に向って増加の傾向がみられる。経日変動は、 $0.06\text{--}2.119 \mu\text{l/l}$ 。

プロピレン( $\text{C}_3\text{H}_6$ )…… $0.008\text{--}0.15 \mu\text{l/l}$  で、プロパンと比較して1桁低い。プロピレンの垂直分布は、宮床A孔(9月7日観測)では深部に向ってやや減少する傾向があるが、一般的にいて、深部との相関はみられない。経日変動は、 $0.02\text{--}0.13 \mu\text{l/l}$ 。

イソブタン( $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ )…… $0.001\text{--}0.117 \mu\text{l/l}$ 。その垂直分布は、B-5孔で深部で比較的高い値を示す。

経日変動は、 $0.03\text{--}0.109 \mu\text{l/l}$ 。

ノルマルブタン( $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ )……tr.  $-0.025 \mu\text{l/l}$  でイソブタンと比較して値がやや低い。垂直分布にはっきりした傾向は認められない。

経日変動は、 $0.002\text{--}0.024 \mu\text{l/l}$ 。

イソブチレン( $\text{i-butylene}$ )……宮床の $0.010\text{--}0.316 \mu\text{l/l}$ に対して、尾瀬ヶ原ではこれより高い $0.211\text{--}0.826 \mu\text{l/l}$ を示す。

垂直分布をみると、尾瀬ヶ原のC孔及び宮床のA及

びB孔(9月7日観測)では、深部に増大する傾向がある。しかし、経日観測を4回行ったB孔の結果では、イソブチレン量と深度との関係は、明らかでない。

1-ブテン( $1\text{-butene}$ )…… $0.000\text{--}0.061 \mu\text{l/l}$  でイソブチレンと比較して1桁低い値で、不規則な変化をしている。経日変動は、 $0.015\text{--}0.05 \mu\text{l/l}$ 。

### 5. 堆積環境と溶存ガス

ここでは、上記4.3に示した溶存ガスを湖水・海水及び堆積物中における含有量と比較し、差異の原因、起源などを考察する。

#### 5.1 水素( $\text{H}_2$ )

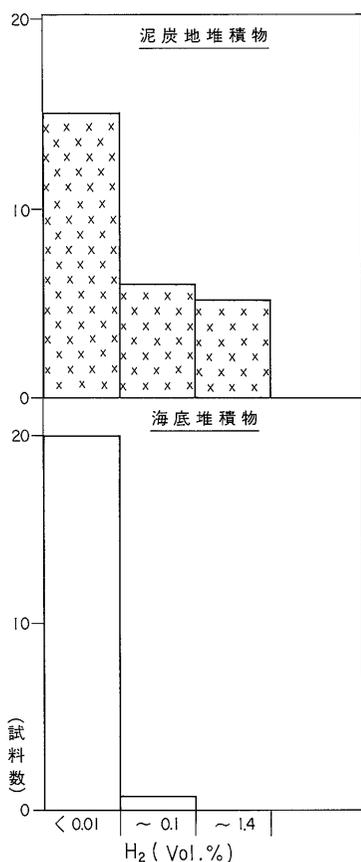
天然ガス中に少量の水素が存在することはすでにZOBELL(1947)が報告している。また筆者らの1人米谷(1963)は、本邦水溶性天然ガス(第四紀・第三紀)の水素含有量が、 $0.1\text{--}0.001 \text{ vol. \%}$ 程度であることを明らかにし、同時に、測定されたこれら水素の値について

は、坑井の金属ケーシングと還元性の付随水との接触で生成した二次的水素も考慮する必要があることを指摘した。

カリフォルニア沖の海底堆積物に胚胎する天然ガス中には、水素が検出されていない(EMERY and HOGAN, 1958). 大西洋, 黒海, カスピ海の底質ガス中の水素は, 存在してもきわめて微量である(WEBER and MAXIMOV, 1976).

米谷(1967 a)は, 三方五湖(福井県)及び諏訪湖(長野県)の湖水と底質中の水素を測定して, 0.001-0.09 ml/l の値を得た. 筆者らによる泥炭地の水素は, 湖沼のそれと比較してやや高い値を示す。

第9図に泥炭及び海底堆積物中の水素の分布を示した. この図から, 水素の濃度は陸源植物を供給源とする泥炭地で高く, 海底堆積物中では低い値をとっていることがわかり根源物質の相異が水素の生成に関係することを暗示する。



第9図 泥炭地及び海底堆積物中の水素含量の頻度分布図

## 5.2 酸素(O<sub>2</sub>)

停滞層が存在する湖水中の溶存酸素は, 一般に深度に対応して, ほぼ直線的に濃度が減少する傾向がある. 宮床・尾瀬ケ原観測孔地下水の溶存酸素は, 0.19-7.46ml/lで, 幌向・米里(0.00-2.74 ml/l)のそれと比較して高く, また, 宮床・尾瀬ケ原の溶存酸素の垂直変化には, しばしば, 中間深度で高くなる. この現象につき筆者らは, 幌向・米里と比較して本泥炭地域の地下水が, 天水の影響を受け易いためと考えているが, さらに検討の余地がある。

## 5.3 窒素(N<sub>2</sub>)及びアルゴン(Ar)

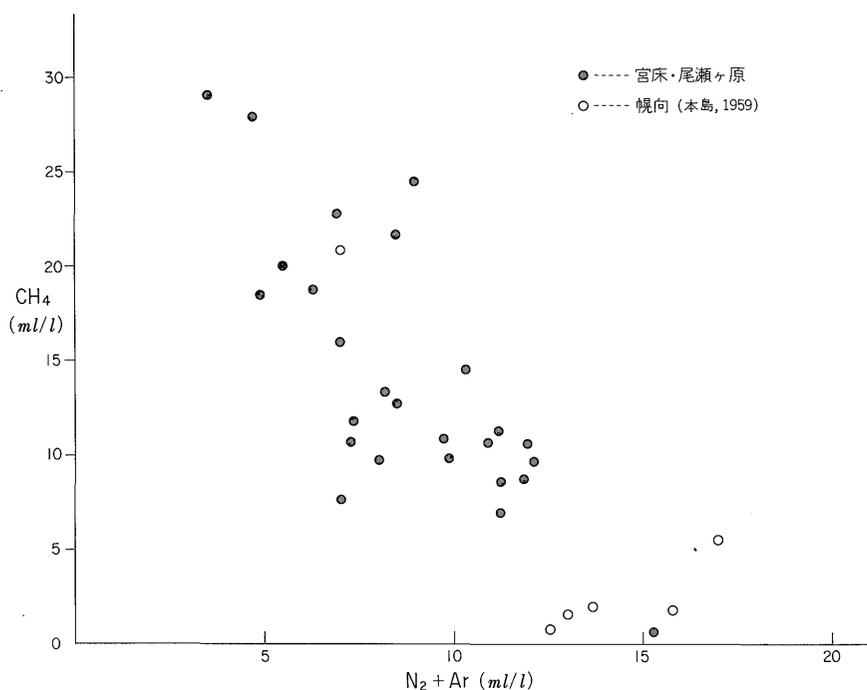
大気と平衡にある純水中の窒素及びアルゴンは, 10-15°Cでそれぞれ14.60-13.18 ml/N<sub>2</sub>/l, 0.373-0.333 ml/Ar/lである. 宮床における窒素は3.20-10.87 ml/N<sub>2</sub>/l, アルゴンは, 0.08-0.32 ml/Ar/lで, いずれも理論溶解度より低い値を示す. このような泥炭地地下水中の窒素及びアルゴンの減少は, 本島(1959)が指摘しているように, おもに逸散に起因するものであろう. 宮床の泥炭柱状図(第5図)に示したように, ガスの逸散を防ぐ粘土層がまったく欠けているため, その逸散が著しいと考えられる. 第10図に, メタン量と窒素とアルゴン含量との関係を示した. この図は, メタンが窒素とアルゴン含量と, ほぼ負の相関関係にあることを示しており, 本島(1959)が指摘したように, 窒素及びアルゴンの逸散は, メタンが生成する堆積初期段階で起っていることを示唆している。

海水及び湖水の窒素の起源については, はやくから窒素同位体を用いた研究がある. BENSON and PARKER(1961)は, 好気性環境下の海水の中の窒素同位体を測定し, また RICHARDS and BENSON(1961)は, 湖水の窒素/アルゴン比及び窒素同位体を測定した結果から, いずれも大気源とは別に, 有機物起源の窒素が存在することを認めている. 宮床及び尾瀬ケ原における窒素/アルゴン比は, 30-40で, 第11図に示すようにほぼ理論基線の近くに分布していることから, 大部分の窒素とアルゴンは, 大気源であると考えられる. 一方幌向では, 窒素の著しい増加が目立っている. このような, 著しい窒素の増加について本島(1959)は, 有機物起源の可能性を指摘しており, 今後窒素同位体による研究が期待される。

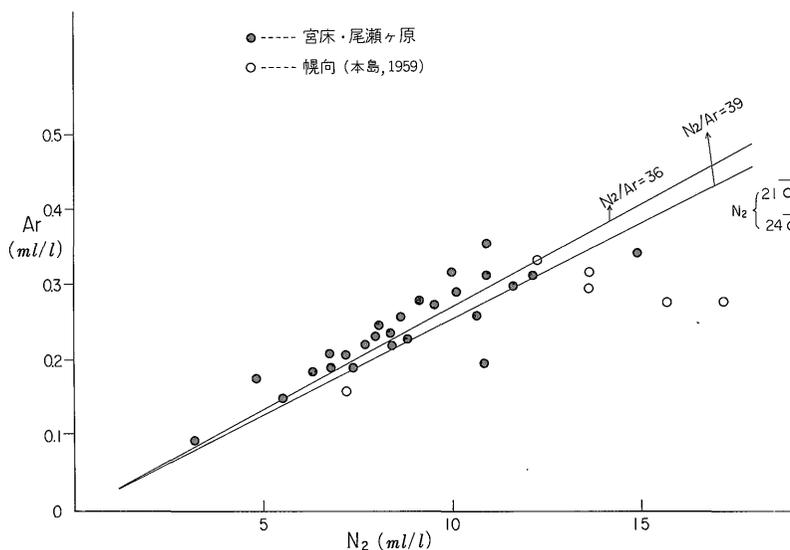
## 5.4 メタン(CH<sub>4</sub>)

幌向・米里及び今回測定した尾瀬ケ原観測孔地下水のメタンは, それぞれ0.40-20.45 ml/l と0.20-11.00 ml/l であるのに対して, 宮床では6.83-28.59 ml/l の高い値を示す。

第12図に, 宮床及び尾瀬ケ原観測孔地下水の湧出量とメタンの関係を示した. この図から, 湧出量とメタンが



第10図 宮床・尾瀬ヶ原及び幌向観測孔地下水のメタン含量と窒素・アルゴン含量との相関図



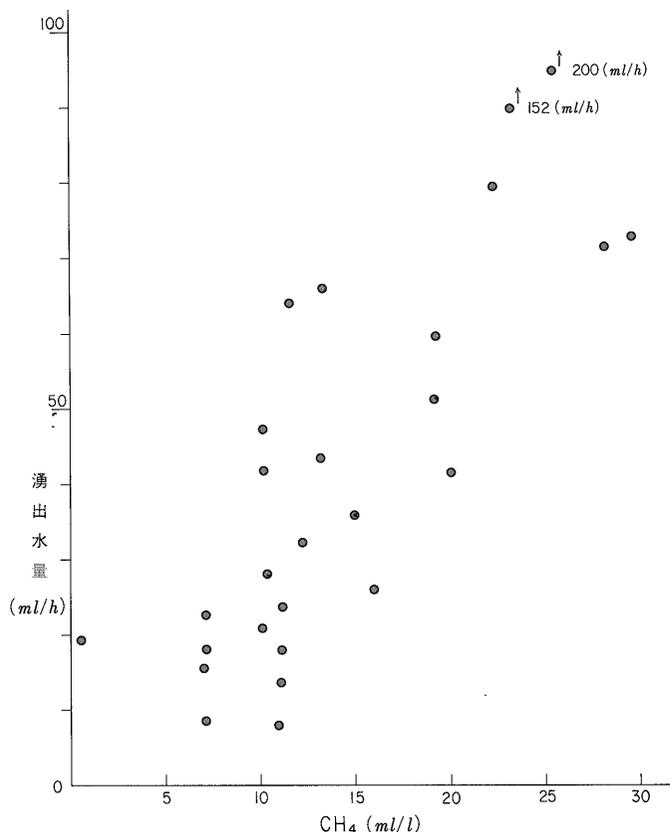
第11図 宮床・尾瀬ヶ原及び幌向観測孔地下水の窒素とアルゴン含量との関係

ほぼ正相関の関係にあることが伺える。これは、地下水が比較的動きやすい(観測孔地下水の湧出量の多い)泥炭地のところでは、周囲からのメタンの蓄積が起りやすいということに起因するものであろう。宮床におけるメタンの飽和度は、13.08-64.10%で、ほとんどが50%以

下である。

### 5.5 エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

宮床及び尾瀬ヶ原のエタンは、0.001-0.032 μl/lであり、一方、湖水・湖底質(米谷, 1967 a)及び海底堆積物(EMERY and HOGAN, 1958; SWINNERTON and



第12図 宮床及び尾瀬ヶ原観測孔地下水の湧出量とメタン含量との関係

LINNENBOM, 1959)では0.01-7.5  $\mu\text{l/l}$ で、とくに海底堆積物にやや高い値がみられる。

#### 5.6 エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )

陸源植物を根源とする泥炭地のエチレンは0.002-0.893  $\mu\text{l/l}$ であり、海洋堆積物では、一般に0.003  $\mu\text{l/l}$ 以下のものが多い。

#### 5.7 プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )

泥炭地のプロパンは、宮床C-2孔(9月11日観測)の2.44  $\mu\text{l/l}$ を除くと、0.017-1.051  $\mu\text{l/l}$ である。これに対して海底堆積物(EMERY and HOGAN, 1958)では、0.40-1.00  $\mu\text{l/l}$ の値が観測されており、泥炭の方がやや低い値をとるものが多い。

#### 5.8 プロピレン( $\text{C}_3\text{H}_6$ )

油田及び炭田ガスのプロピレン濃度はきわめて低く、一般的分析法では検出されない成分の一つである。宮床及び尾瀬ヶ原のプロピレンは、0.008-0.15  $\mu\text{l/l}$ であった。これに対して、湖沼(米谷, 1967 a)では、0.01-0.04  $\mu\text{l/l}$ 、紅海・黒海の海水では(SWINNERTON and

LINNENBOM, 1969) 0.003  $\mu\text{l/l}$ 以下といずれも低い値を示す。

#### 5.9 イソブタン(*i*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )

泥炭地のイソブタンは、0.002-0.112  $\mu\text{l/l}$ で、海底堆積物(EMERY and HOGAN, 1958)の0.08-0.500  $\mu\text{l/l}$ と比較して低い値である。

#### 5.10 ノルマルブタン(*n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )

湖沼堆積物及び海底堆積物のノルマルブタンは、0.001-0.500  $\mu\text{l/l}$ で、泥炭地の tr. -0.023  $\mu\text{l/l}$ と比較して、やや高い。

#### 5.11 イソブチレン(*i*-butylene)

現世堆積物中のイソブチレンについては、すでに米谷(1967 a)が湖水及び海底堆積物に tr. -0.16  $\mu\text{l/l}$ の存在を認めている。これに対して、海洋堆積物中のデータは見当たらない。今回筆者らが観測した泥炭地のイソブチレンは、0.010-0.826  $\mu\text{l/l}$ である。

#### 5.12 1-ブテン(1-butene)

米谷(1967 a)によれば、本邦の湖水及び海底堆積物

中の1-ブテンは検出限界以下である。これに対して、本泥炭地のそれは、tr.  $-0.016 \mu\text{l/l}$  である。

## 6. 泥炭地地下水に含まれるガス炭化水素の地球化学的考察

### 6.1 炭化水素の分布

これまでに研究された現世堆積物に含まれるガス状炭化水素のデータとしては、次のものが知られている。

1. 紅海・黒海・カリブ海のカリアコ海溝、ニチナト湖の海水及び湖水(SWINNERTON and LINNENBOM, 1969) —メタン, エタン, エチレン, プロパン, プロピレン, ノルマルブタン及びイソブタン。
2. カリフォルニア沖の海底堆積物(EMERY and HOGAN, 1958) —プロピレンを除き, 1. と同じ。
3. 本邦湖沼〔琵琶湖(滋賀県)・諏訪湖(長野県)・三方五湖(福井県)・安道湖・中海(島根県)の湖水及び湖底堆積物(米谷, 1967 a)—1. の炭化水素のほかに, 1-ブテン及びイソブチレン。
4. 黒海・カスピ海, 熱帯大西洋, ペルー沖太平洋の堆積物(WEBER and MAXIMOV, 1976) —3. に同じ。

これに対して陸源植物を根源物質とする本地域泥炭地の地下水からも, 湖沼及び海洋に存在するものと同じガス状炭化水素( $C_1-C_4$ )が初めて確認された。すなわち, 堆積環境あるいは, 根源物質にかかわりなく, 現世堆積物中には, メタンをはじめ, エタン, エチレン, プロパン, プロピレン, ノルマルブタン, イソブタン, イソブチレン及び1-ブテンが生成されているといえよう。

一方, エチレン, 2,2-ジメチルプロパン, シスブテン-2, トランスブテン-2, 3-メチルブテン-1, 1,3-ブタジエン及び2-メチルブテン-1のガス状炭化水素は, 現世堆積物中では検出限界 ( $0.001 \mu\text{l/l}$ ) 以下でその存在は極めて微量である。

なお, 熟成した油田ガスや炭田ガスには, オレフィンが存在してもきわめて微量であるのに対し, 現世堆積物中のガスには目立って多いことも特徴の一つとして上げられる。

### 6.2 ( $C_1-C_4$ )炭化水素の垂直的变化

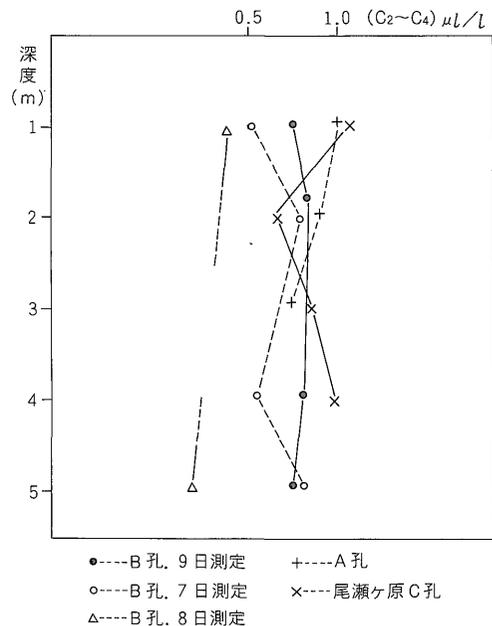
ERDMAN(1961)によれば, 生体のなかにある炭化水素で, 最も分子量の小さいものはヘプタン( $C_7H_{16}$ )であり, 常温でガス体である( $C_1-C_4$ )炭化水素などが, 生体の構成成分に成り得ないことは明らかである。したがって, 現世堆積物に胚胎するガス状炭化水素は, 根源物質である生物が水圏に運ばれる後に生成したものである。

宮床・尾瀬ヶ原の泥炭層及び, これと比較するために引用した湖沼堆積物の試料(米谷, 1967 a)は, いずれも過

去10,000年以内に堆積したものであると推定されており, この間におけるガス状炭化水素の垂直分布は石油及びガス鉱床の成因を解明する上での1つの資料となる。

本地域及び幌向・米里(本島, 1959)の泥炭層中のメタンの垂直変化は, 深層へ増加する傾向がある。また, ある深度での著しいメタンの増加は, 粘土層の直下付近に生じている(本島, 前出)。湖水及び海水におけるメタンの垂直分布は, 一般に停滞層による嫌気性条件の強さに支配され, 例えば, 富栄養湖(汽水, 底層水の  $Cl^- = 9.140 \text{ ppm}$ )でこの条件を持つ水月湖(福井県)(米谷, 1967 a)では, 表層から深層に向いメタンがほぼ直線的に増加している。同様の傾向は, 紅海, 黒海, カリブ海のカリアコ海溝の海水中でも認められている(SWINNERTON and LINNENBOM, 1969)。一方, 貧栄養湖で淡水の琵琶湖(米谷, 前出)では, 嫌気性条件が成立しにくく, 表層から底層まで, メタンの顕著な変化は認められない。

第13図は, 本地域の( $C_2-C_4$ )炭化水素の垂直分布を示したものである。図が示すように, ( $C_2-C_4$ )炭化水素は, 深層へ増加するような傾向は認められない。サンタバーバラ海盆(EMERY and HOGAN, 1958・コア長370 cm), 黒海(WEBER and MAXIMOV, 1976・コア長245 cm)の海底堆積物及び湖沼堆積物(米谷・前出)中の( $C_2-C_4$ )炭化水素も, 垂直分布は不規則であり, 現世堆積物中の



第13図 宮床及び尾瀬ヶ原における( $C_2-C_4$ )炭化水素の垂直分布

これら炭化水素は、メタンのように深層へ増加する傾向を一般に示さないようである。

本地域泥炭層中のメタンと(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素の生成比を検討するため、第14図にメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比の垂直変化を示した。この値は、深層へ増加している。同様に、サンタバーバラ海盆(EMERYら・前出)の海底堆積物では、浅層から深層へ向い、この比は1,388から96,400と変化している。湖底堆積物(米谷・前出)では、1,000から200,000と増加する。これに対して湖沼周辺から産出する第四紀天然ガスでは、140,000-500,000と増大する。

このメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比は、第三紀に入ると減少する傾向を示し、第三紀油田ガスで最少の値をとり(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素の著しい生成が認められている。

湖水及び海水中の(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素の分布(米谷, 1967; SWINNERTON and LINNENBOM, 1969)は、嫌気性環境のところでは明瞭な増加が認められる。また、これら湖水及び海水中のメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比は、堆積物中のそれと比較して低く、大部分が10,000以下であり、深いところでより高い値を示す一般の傾向がある。このように一般に、湖水及び海水のメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比が堆積物のものより低いのは、ガス状炭化水素に対して閉鎖系である堆積物と比較して、開放系の湖水・海水のメタンは、(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素より移動・逸散しやすい

いために、見掛け上この値が小さくなるという可能性が考えられる。

しかしこれに対して筆者らは、有機性根源物質が湖水や海水中の嫌気性環境に入ると、生化学作用のため(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素の生成が起る。しかし堆積物になった段階では、(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素を生成し易い物質部分が消費されてしまうため、この炭化水素の発生が少なくなり、結果として堆積物のメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比がより高い値を示すのではないかと考えているが、今後の検討を必要とする。

本邦湖沼(米谷・前出)のパラフィン/オレフィン比は、0.01-7.84であり、一般に湖水で低く、湖底堆積物で高い値を示す。しかし、これら湖底堆積物のパラフィン/オレフィン比の垂直変化は、測定深度が1m以浅で、かつ、測定数が少ないため明瞭でない。しかし、これら湖沼周辺から産出する第四紀天然ガスのパラフィン/オレフィン比が100-5,000の値を示すことから推論して、埋没深度が深くなると共に、オレフィンが減少するものと考えられる。

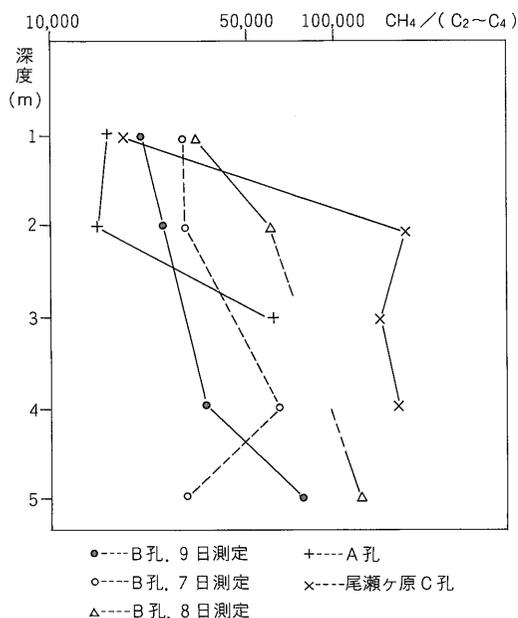
今回筆者らが測定した宮床及び尾瀬ヶ原泥炭層のパラフィン/オレフィン比の値は、湖沼のそれよりもやや低い0.01-3.0である。第15図に示すように、パラフィン/オレフィン比の垂直変化は、かなり不規則であり、深部での明りょうなオレフィンの減少傾向は認められない。この不規則性は、深度要因のほか、第16図に示すように、溶存酸素との関係が重視される。つまり同図にみるように、パラフィン/オレフィン比の値は、溶存酸素の多い所では低く、少ない所で高い値を示すことが指摘される。もし、泥炭層が湖沼のように、深部がより嫌気性環境であるならば、おそらくパラフィン/オレフィン比の垂直分布は、浅層に低く深層でより高い値を示し、その後の地質時代の経過と共にこの値は、油田ガスや炭田ガスをもつn × 10<sup>3</sup>以上の値に収斂すると考えられる。

### 6.3 根源物質とガス状炭化水素

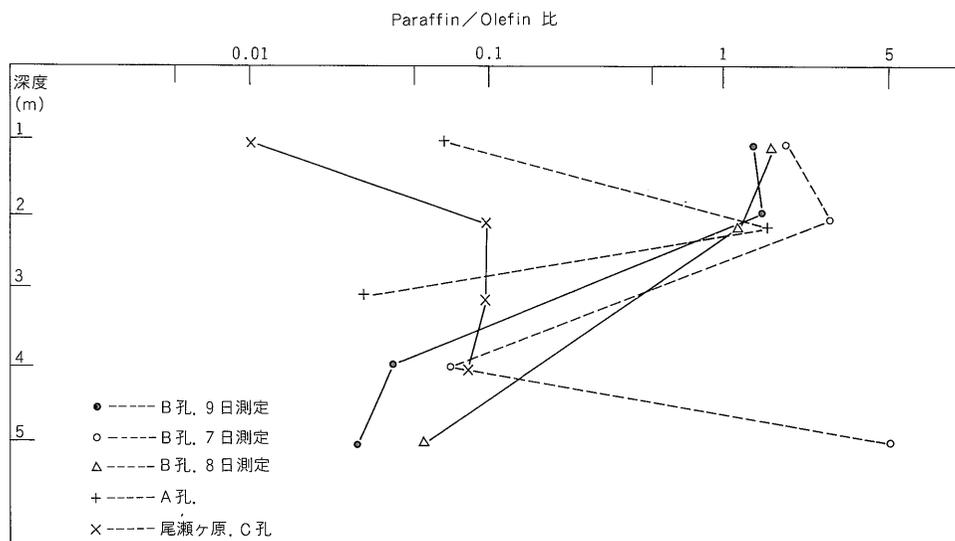
少なくとも現世堆積物について、有機性の根源物質とこれから生成されるガス状炭化水素の関係に着目した研究は見当たらない。筆者らは、堆積環境(現世)と、そこに胚胎するガス状炭化水素の特徴を比較検討した。用いた資料は、湖沼(淡水性・汽水性の湖水と堆積物)については米谷(1967 a)、海洋(海水・堆積物)についてはEMERY and HOGAN(1958)、SWINNERTON and LINNENBOM(1969)及びWEBER and MAXIMOV(1976)である。

#### 6.3.1 炭化水素の相対量パターン

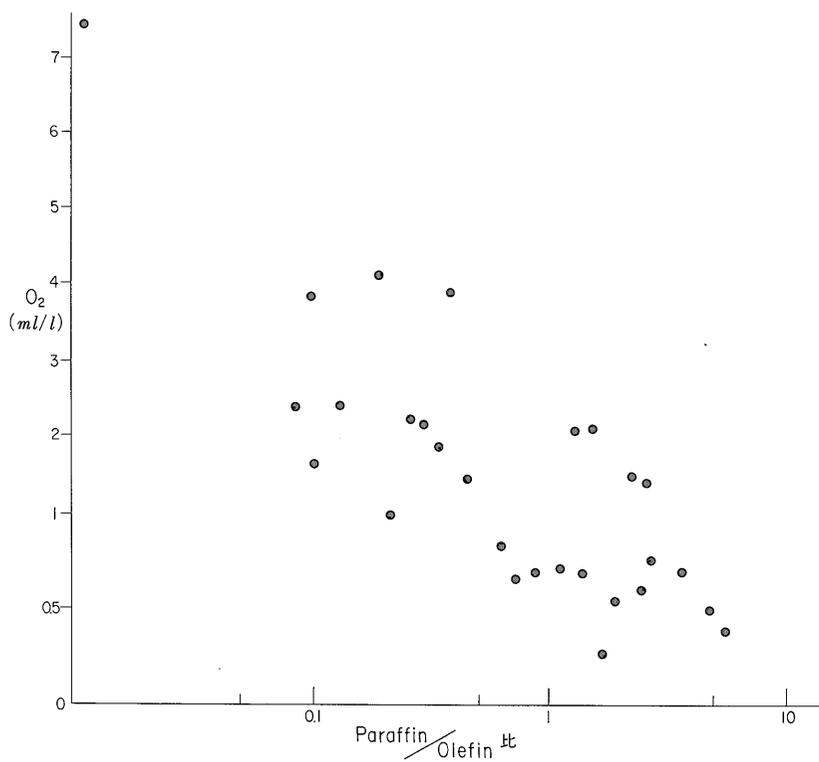
現世堆積物に胚胎する(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素のなかで、メタンはC<sub>2</sub>以上の炭化水素と比較して著しく多い。



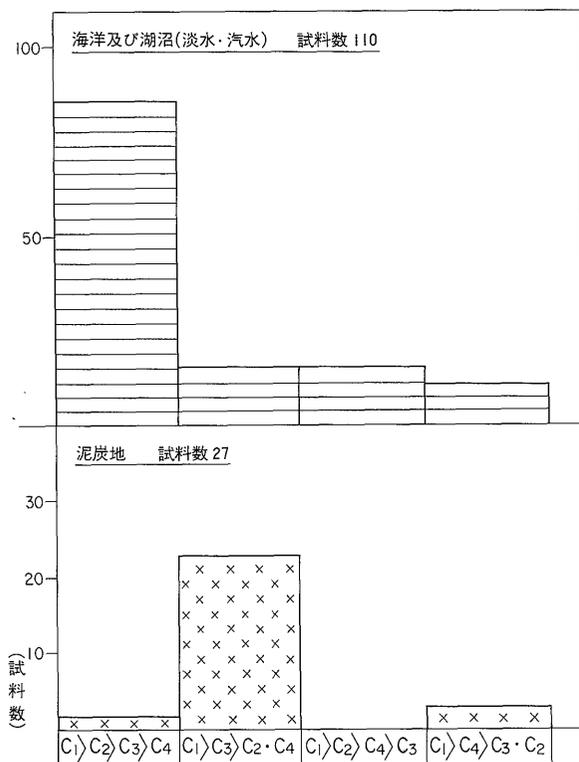
第14図 宮床及び尾瀬ヶ原におけるメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比の垂直分布



第15図 宮床及び尾瀬ヶ原におけるパラフィン／オレフィン比の垂直分布

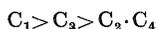


第16図 宮床及び尾瀬ヶ原における溶存酸素とパラフィン／オレフィン比との関係

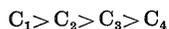


第17図 泥炭地下水・海水・湖水及び堆積物間隙水中の炭化水素の相対量パターン

第17図は、堆積環境と炭化水素の炭素数による相対量パターンの関係を示したものである。同図にみられるように、泥炭地では85% (27試料中23試料)が



のパターンを示し、奇数優勢の傾向がある。これに対して、湖沼及び海洋では、ほぼ58% (110試料中)



のパターンを示し、泥炭地と同じパターンを示すものは16%にすぎない。このように堆積環境(有機性の根源物質の相違)と炭化水素の相対量パターンとの間には、かなり特徴的な関係がある。しかし、この特徴も、地質時代の経過の過程で熟成された油田ガスや炭田ガスでは、第18図(米谷, 1967 b)に示すように消滅し、両者はほぼ同じ炭化水素の相対量パターンを示す。すなわち、同図にみられるように、陸上の植物を供給源とした炭田ガスでも、とくに奇数優勢の特徴はなく、油田ガスと差異のないほぼ60%が  $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$  のパターンで占められている。

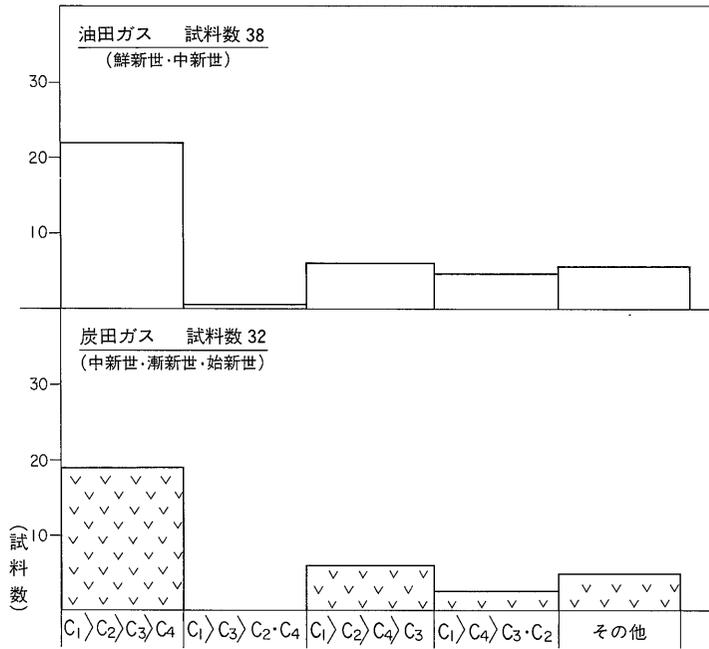
陸上植物から抽出した高分子量のノルマルパラフィンが奇数優勢を示すことについては、Koonsら(1965)は

じめ多くの研究者により、確かめられており、また、米谷(1976)ほかも、宮床及び尾瀬ヶ原泥炭層から抽出したノルマルパラフィンについて確認した。つまり、根源物質が主として陸上植物である泥炭地のガス状炭化水素が、奇数優勢であることの理由は、上述した陸上植物のノルマルパラフィンのCPI(Carbon Preference Index)が高いことと、密接に関連しているものと解釈される。

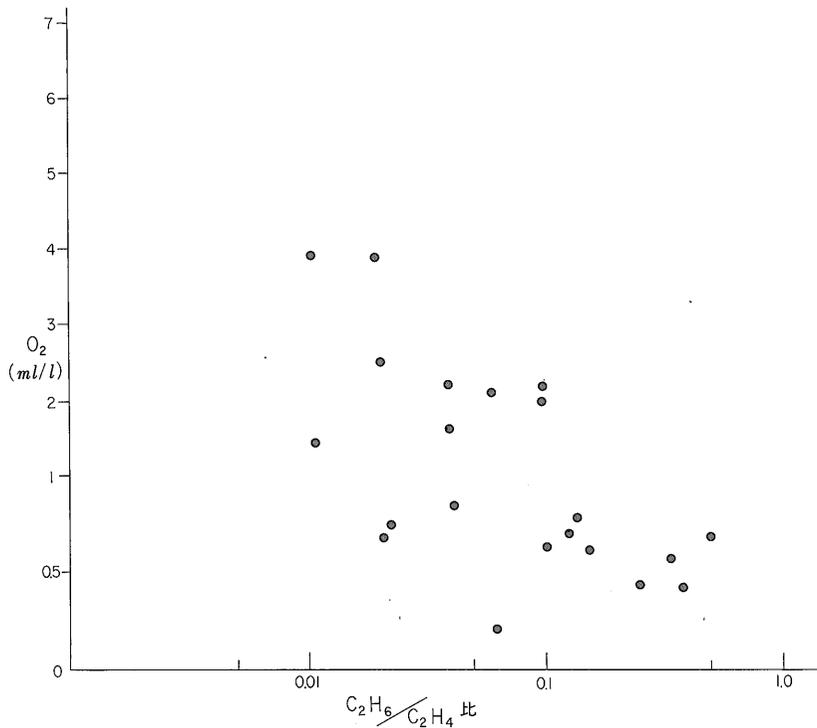
### 6.3.2 エタン/エチレン比( $C_2H_6/C_2H_4$ )

第19図に示すように、泥炭地の場合、溶存酸素とエタン/エチレン比の間にかかなり明瞭な相関関係がみとめられ、この比の値は、溶存酸素が多いと(好気性環境)オレフィンも多く、より低い値を示す傾向がある。一方、これに対して湖沼及び海洋では、第20図に示すように溶存酸素とエタン/エチレン比との間には、泥炭地のような明瞭な相関関係は認められない。つまりこのことから、一般に現世堆積物中のエタン/エチレン比の変化は、単に、溶存酸素の多少のみに依存するのではなくて、根源物質の差異がその要因の1つであると考えられる。

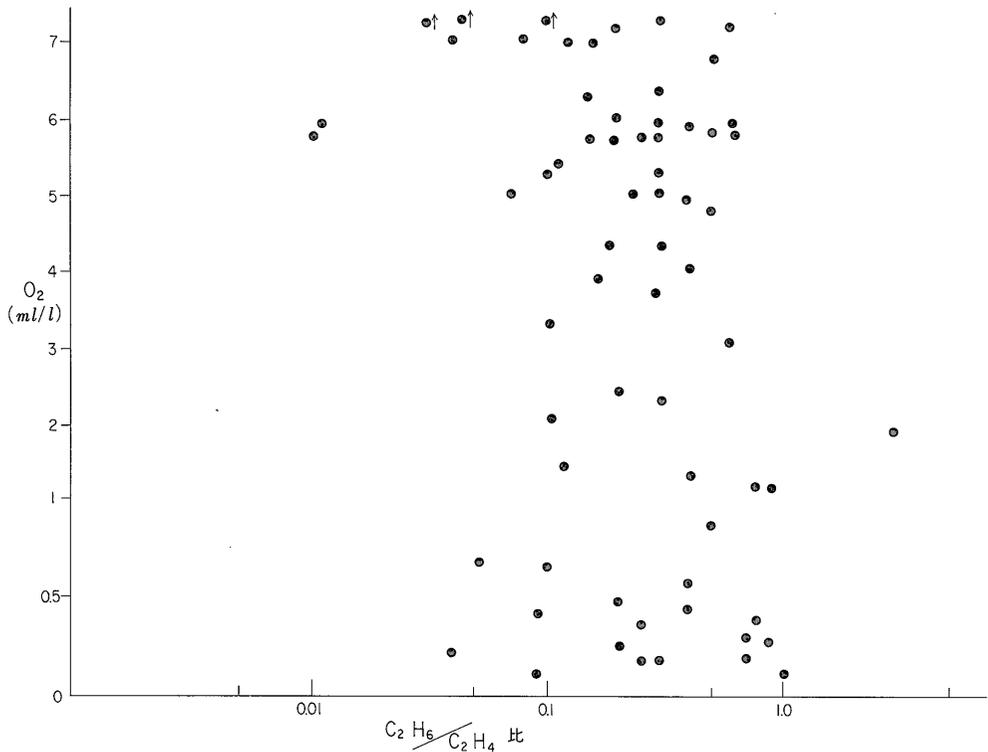
第21図には、各種堆積環境におけるエタン/エチレン比の頻度分布を示した。この分布は泥炭地と海洋とで



第18図 油田及び炭田ガスの炭化水素の相対量パターン



第19図 宮床及び尾瀬ヶ原観測孔地下水の溶存酸素量とエタン/エチレン比との関係



第20図 湖沼・海洋の湖水・海水及び堆積物間隙水中の溶存酸素とエタン/エチレン比との関係

は、対照的であり湖沼ではその中間的値をとっている。

泥炭地	0.01-0.36	内0.1以下が73%
海洋	0.23-10	内1-10が56%
淡水	0.01-0.8	内0.1-1が86%
汽水	0.01-1.0	内0.1-1が88%

すなわち、陸上植物を根源物質とした泥炭地のエタン/エチレン比は、根源物質を異にする海洋のそれと比較し、著しく低いことが特徴である。しかし、現世堆積物のこのような差も、地質時代を経ると共に消滅する。

### 6.3.3 イソブタン/ノルマルブタン比 (i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) 及び1-ブテン/イソブチレン比 (1-butene/i-butylene)

C<sub>4</sub>炭化水素の異性体であるイソブタン/ノルマルブタン比を堆積環境別に示したのが第22図である。この値をみると

泥炭地	0.2-60	(内1-60が96%)
海洋	0.01-10	(内1以下が94%)

となっていて、両者の間には明瞭な差がある。湖沼(淡水性)では、両者のほぼ中間的値を示す。現世における堆積環境とイソブタン/ノルマルブタン比の上記の関係は、第23図に示すように、熟成の段階が進んだ石油ガス

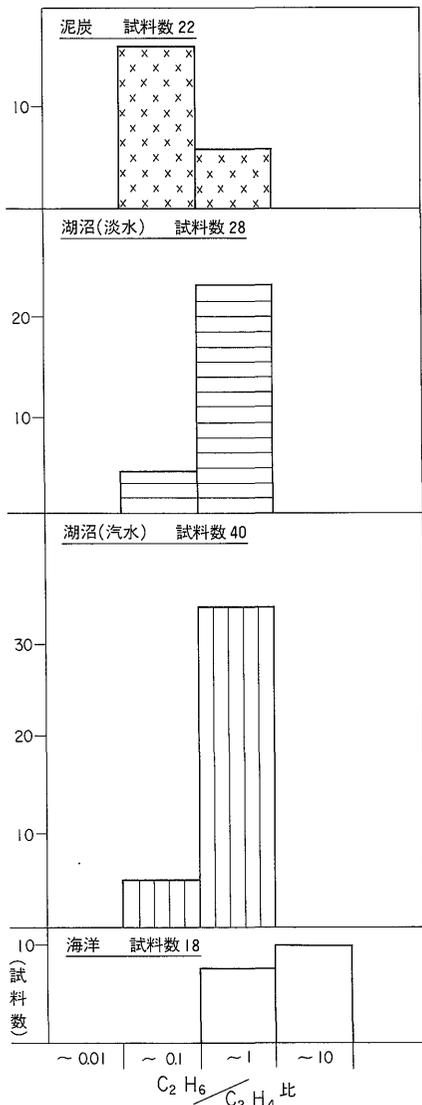
(鮮新世・中新世)及び炭田ガス(中新世・漸新世・始新世)でも、その特徴が保有されている傾向にある。

堆積環境と1-ブテン/イソブチレン比の関係を第24図に示した。海洋のデータを欠くため、その特徴はあまりはっきりしないが、泥炭地(0.01-0.29)に較べて汽水ではこれよりも高い(0.01-1780)。後者では、試料の64%が1以上の値を示し、直鎖状のものが、分枝状のものより多い。

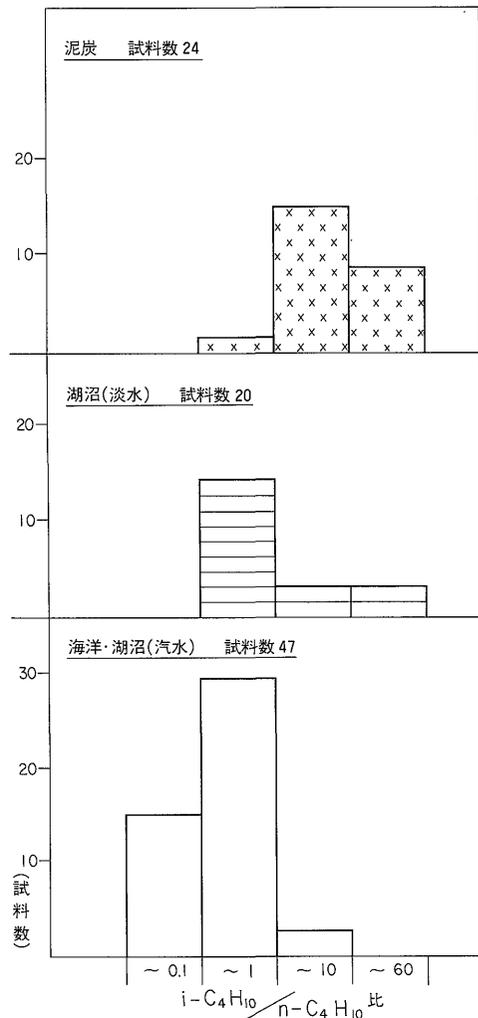
### 6.3.4 メタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)<sup>2)</sup>炭化水素比

第25図は、現世堆積物のメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)と堆積環境との関係を示したものである。泥炭地及び淡水性の湖沼(堆積物)のメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比が、大部分500,000-10,000の範囲に分布しているのに対して、汽水性の湖沼(堆積物)及び海洋(堆積物)では、これより低い100,000-33の値であり、特に海洋では低い値をとるものが多い。このように堆積環境によってメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比の分布に特徴がみられるのは、これらガス状炭化水素の生成が根源物質の違いに強く依存する結果であろうと考える。

2) 現世堆積物中のC<sub>5</sub>は、検出限界以下である。



第21図 泥炭地下水・湖水・海水及び堆積物間隙水中のエタン/エチレン比の頻度分布

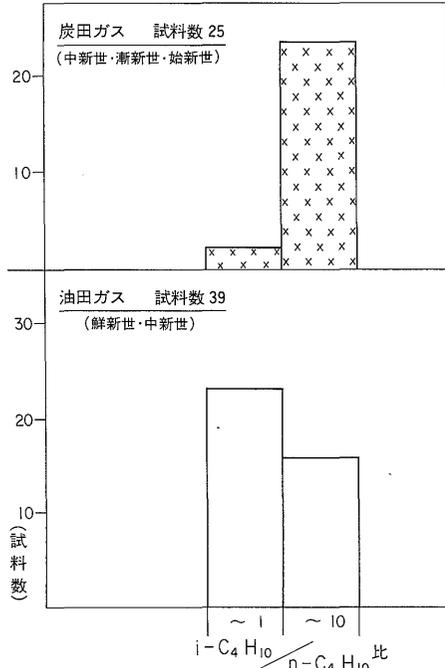


第22図 泥炭地下水・湖水・海水及び堆積物間隙水中のインブタン/ノルマルブタン比の頻度分布

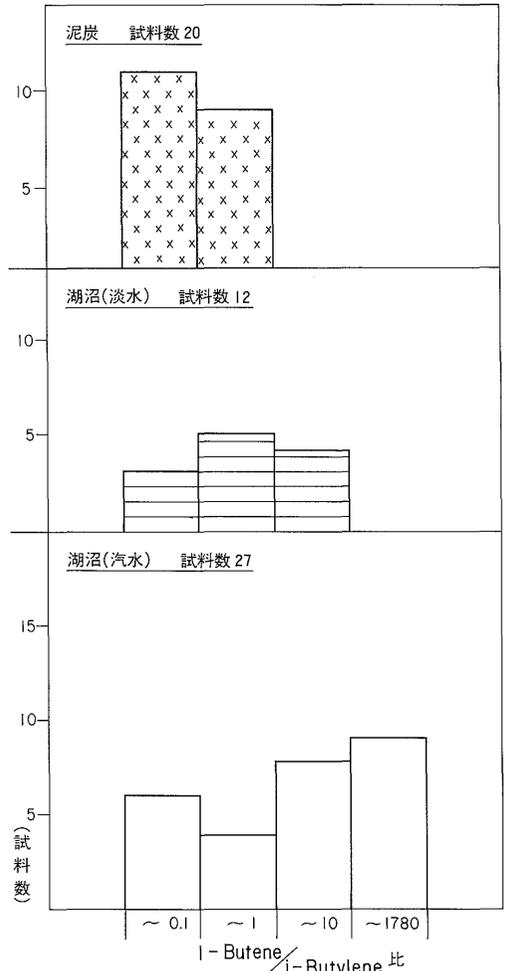
現世堆積物にみられるこのような傾向は、地質時代の油田ガスや炭田ガスにもみられる。第26図(米谷, 1967 b)が示すように、わが国の油田ガス及び炭田ガスのメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)炭化水素比は、現世のものに比較してメタンに対する(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)炭化水素の生成が目立って多いため、50,000以下である。しかし、その中で海成層中の油田ガスのメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)炭化水素比は大部分100以下であるのに対して、炭田ガスのそれは100以上と高くなっていて興味ある対照を示している。

### 7. まとめ

尾瀬ヶ原及び宮床泥炭地地下水の地球化学的研究を行い、さらに、堆積環境とそこに胚胎するガス状炭化水素との有機地球化学的関連を解明するため、今回観測した泥炭地の結果と、湖沼及び海洋に関する既存の資料とを対比して考察を行った。また、炭化水素鉱床の生成の初期も、現世の堆積物が示すような有機地球化学的条件にあったと仮定して、続成作用が進んだ油田ガス及び炭田ガスとの比較も合せて考察した。



第23図 油田及び炭田ガスのイソブタン/ノルマルブタン比の頻度分布



第24図 泥炭地下水・湖水及び堆積物間隙水の1-ブテン/イソブチレン比の頻度分布

(1) 現世堆積物中には、有機性の根源物質や堆積環境の差異にかかわらず、メタンをはじめ、エタン・エチレン・プロパン・プロピレン・ノルマルブタン・イソブタン・1-ブテン及びイソブチレンのガス状炭化水素が生成している。

(2) オレフィンの目立って多いのが、現世ガスの特徴の1つである。しかし、このような特徴は、すくなくとも、地質時間が経過した第四紀水溶性ガス田に胚胎するガスでは消滅している。

(3) 現世堆積物におけるガス状炭化水素の垂直分布を見ると、メタンは、深層に向って持続的に生成され増加する傾向がある。一方これに対して、(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素の生成と深度との間には、はっきりした相関関係は認められない。(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素の生成が最高になるのは、熟成された油田ガスの段階である。

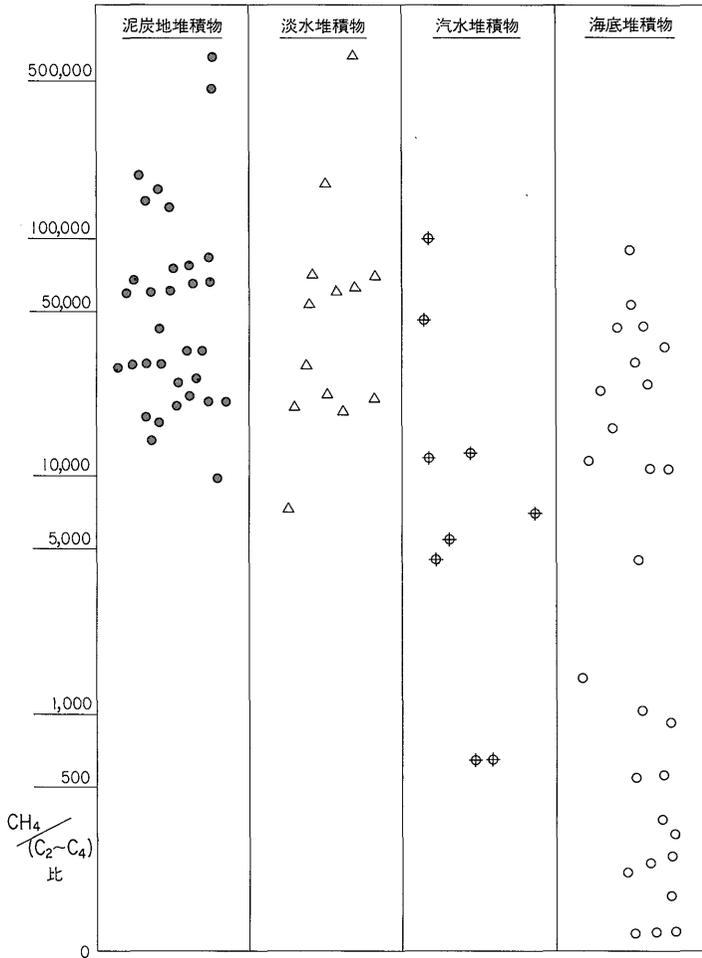
(4) 堆積環境の違いによるガス状炭化水素の特徴を、とくに根源物質が異なる泥炭地と海洋との対比で考察した。

a) 現世堆積物中の水素は、0.00 n - 0. n. ml/l の範囲であるが、一般に、海洋と比較して泥炭地に高い値を示すものが多い。しかし、この特徴も、熟成した油田ガスと炭田ガスとの間では不鮮明になっている。

b) ガス状炭化水素の相対量パターンを検討した結果、陸上の植物が示す高分子量ノルマルパラフィンの奇数優勢の特徴は、ガス状炭化水素についても認められる。すなわち、泥炭地では C<sub>1</sub>>C<sub>3</sub>>C<sub>2</sub>・C<sub>4</sub> の奇数優勢のパターンを示すのに対して、海洋では C<sub>1</sub>>C<sub>2</sub>>C<sub>3</sub>>C<sub>4</sub> のパターンを示すものが多い。しかし、このような現世ガスが示す炭化水素の相対量パターンの相違も、熟成した油田ガスと炭田ガスとの間では消滅している。

c) 現世堆積物のエタン/エチレン比の分布は、一般に泥炭地で低く、海洋で比較的高い傾向を示す。一方、熟成した油田ガス及び炭田ガスのエタン/エチレン比は、共に著しく大きく、また、両者の間には、現世ガスが示すような特徴は認められない。

d) 有機性の根源物質とイソブタン/ノルマルブタン

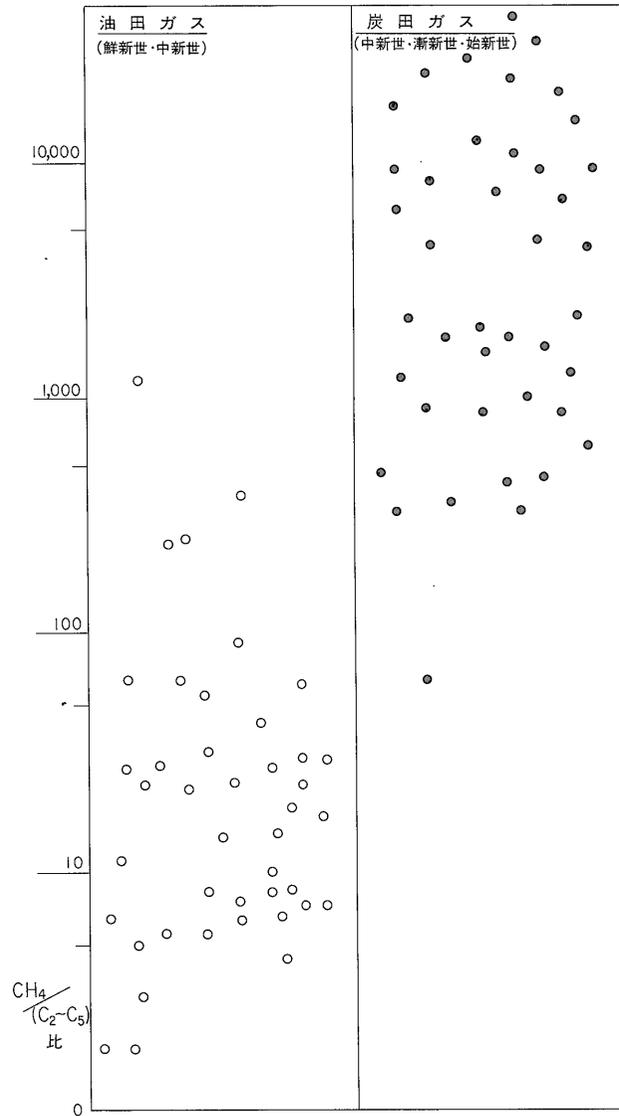


第25図 現世堆積物中のメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比

比及び1-ブテン/イソブチレン比との関係を考察した。検討の結果、陸上の植物を根源物質とした泥炭地では、分枝状構造のものが直鎖状構造のものより多く、一方これとは反対に、海洋では直鎖状のものが分枝状のものより多いことが認められた。この特徴は、熟成した油田及び炭田ガスでも認められ、炭田ガスで高く、油田ガスでより低い一般的傾向を示す。

(5) 有機性根源物質と炭化水素生成の関係をみる手段

の1つとしてメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比を検討した。メタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素比は陸上の植物を根源物質とした泥炭地で高く、海洋ではより低い一般的傾向が認められる。また、このような泥炭地と海洋との間でみられる差異の特徴は、油田ガスと炭田ガスとの間で、さらに強調されている。つまり、油田ガスの(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)炭化水素の濃度は、炭田ガスのそれよりも著しく高い。



第26図 油田及び炭田ガスのメタン/(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)炭化水素比

## 文 献

- BENSON, B. B. and PARKER, D. M. (1961) Nitrogen/Argon and nitrogen isotope ratios in aerobic sea water. *Deep-sea Research*, vol. 7, p. 237-253.
- 大後美保・丸山栄三(1954) 尾瀬ヶ原の気象に関する研究. 尾瀬ヶ原総合学術調査団報告, 日本学術振興会, p. 163-169.
- EMERY, K. O. and HOGAN, D. (1958) Gases in sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 42, p. 2174-2188.
- ERDMAN, J. D. (1961) Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 22, p. 16-36.
- KOONS, G. B., JAMESON, G. W. and CIEROZKO, L. S. (1965) Normal alkane distribution in marine organism; possible significance to petroleum origin. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 49, p. 301-316.
- 松井 健・桑野幸夫・桑野恵子ほか(1954) 尾瀬ヶ原の湿原堆積物. 尾瀬ヶ原, 尾瀬ヶ原総合学術調査団報告, 日本学術振興会, p. 78-107.
- 本島公司(1959) 天然ガス鉱床の成因的研究. 地調報告, no. 183, 56p.
- RICHARDS, F. A. and BENSON, B. B. (1961) Nitrogen/argon and nitrogen isotope ratios in two anaerobic environments, the Cariaco Trench in the Caribbean sea and Dramsfjord Norway. *Deep-sea Research*, vol. 7, p. 254-264.
- SHIMA, M. and MINAMI, E. (1958) On the geochemical study of carbon 14. (II). Age dating of volcanic product and the rate of peat sedimentation. *Bull. Earthq. Research. Inst.*, vol. 36, p. 135-138.
- 菅原 健・真谷整二・小山忠四郎(1937) 湖沼溶存瓦斯の分析並びに其の結果より得たる湖沼代謝に関する知見(其一). 日化, vol. 58, p. 890-903.
- SWINNERTON, J. W. and LINNENBOM, V. J. (1969) Low molecular weight hydrocarbon analyses of Atlantis II waters, in DEGENS, E. T. and ROSS, D. A., ed., *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 251-253.
- 東京理科大学生物研究部(1969) 南会津大谷地総合調査報告. 生研, vol. 8, 120 p.
- WEBER, V. V. and MAXIMOV, S. P. (1976) Early diagenetic generation of hydrocarbon gases and their variations dependent on initial organic composition. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 60, p. 287-293.
- 米谷 宏(1963) 本邦水溶性天然ガスの微量成分. 地調月報, vol. 14, p. 56-72.
- (1967 a) 湖水および底質中のガス成分. 地調月報, vol. 18, p. 13-39.
- (1967 b) 天然ガスの微量成分. 1967年地球化学討論会講演要旨集, B-35.
- ・大場信雄・井内美郎ほか(1976) 有機物の供給源指示成分としての n-パラフィンについて. 1976年度日本地球化学会年会講演要旨集, p. 15-16.
- ZOBELL, C. E. (1947) Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments with particular reference to petroleum. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 31, p. 1709-1751.

(受付: 1979年6月25日; 受理: 1980年6月6日)