

## 我が国炭酸塩岩中の脂肪族炭化水素

米谷 宏\* 藤貫 正\* 大場信雄\*\*

YONETANI, Hiroshi, FUJINUKI, Tadashi and OBA, Nobuo (1982) Aliphatic hydrocarbons in the carbonate rocks from various locations in Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 33 (6), p. 267-284.

**Abstract:** Thirty-five carbonate rock samples from various locations in Japan were analysed for the aliphatic hydrocarbons ranging from C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> (gaseous) and from C<sub>10</sub> to C<sub>31</sub> (normal-paraffin).

The gaseous hydrocarbons in carbonate rocks are characterized by the high content of unsaturated hydrocarbons. The same kinds of saturated hydrocarbons found in argillaceous rocks are also detected.

The ratio of CH<sub>4</sub>/paraffin hydrocarbons from C<sub>2</sub> to C<sub>6</sub> ranges between 0.5 for Quaternary carbonate rocks from Kikai-jima and 1253 for Permian-Carboniferous carbonate rock from Taishaku. High valuation the C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ratio are obtained mostly from the samples of Permian-Jurassic age. These ratio are lower than those of argillaceous rocks.

The contents of the normal paraffins from C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> in the carbonate rocks are mostly less than 50μg/100g, which are lower than those argillaceous rocks.

It has been shown that the CPI values of normal paraffin in most argillaceous rocks is more than 2, however, the CPI values of the carbonate rock sample from Soma-Koike. No relationship between the CPI values and geological age is recognized.

The gas produced by the reaction of diluted hydrochloric acid (1+30) to the carbonate rocks contains considerable amounts of hydrogen and carbon monoxide, ranging from 0.62 to 2,035μg/100g and 2.5 to 2,125μg/100g, respectively. The origin of these two components in the generated gases is not clear, and further investigation will be required.

## 要 旨

我が国炭酸塩岩35試料(現世~シルル紀)中の脂肪族炭化水素〔(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素及び(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィン〕を分析して、その結果について、若干の有機地球化学的考察を行った。

(1) 炭酸塩岩を塩酸(1+30)で分解して得られたガスを分析した結果、無機成分ガスについては、水素0.62-2,035 μg/100 g, 一酸化炭素2.5-2,124 μg/100 gで、かなり高濃度の値を得た。しかし、これら両成分の起原については、今後更に検討する必要がある。

(2) 炭酸塩岩を塩酸(1+30)で分解して得られたガス状炭化水素成分には、泥質堆積岩に胚胎するガス成分のほか、不飽和炭化水素の含有量が著しく多い特徴がある。

(3) 炭酸塩岩のCH<sub>4</sub>/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)パラフィン族炭化水素比は、0.5(喜界島, 第四紀)-1,253(帝釈, 二疊紀~石

炭紀)の値で、泥質堆積岩の値と比較して低い。

(4) 炭酸塩岩中の(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの含有量は、大部分が50 μg/100 g以下の値であり、泥質岩と比較して低い値を示す。

(5) 炭酸塩岩のCPI<sup>1)</sup>は、1試料(相馬小池-14, ジュラ紀)を除くほかは2.0以下の値であり、泥質堆積岩(現世~第三紀)のCPIと比較して低い値(2.0以上の値を示すものが泥質堆積岩に多い)である。また、CPIと地質時代との間には、明瞭な関係は認められない。

## 1. 緒 言

炭酸塩岩の有機物については、すでにHUNT(1961)及びGEHMANら(1962)によって、頁岩及び炭酸塩岩中の炭化水素と可溶性有機物についての研究がなされている。また、炭酸塩岩中の石油については、OWEN(1964)の研究があり、我が国でも寺島・五十嵐(1971)、范(1971)、藤貫ら(1971)及び寺島(1976)による、炭酸塩

\* 技術部 \*\* 元技術部

1) CPI (Carbon Preference Index)

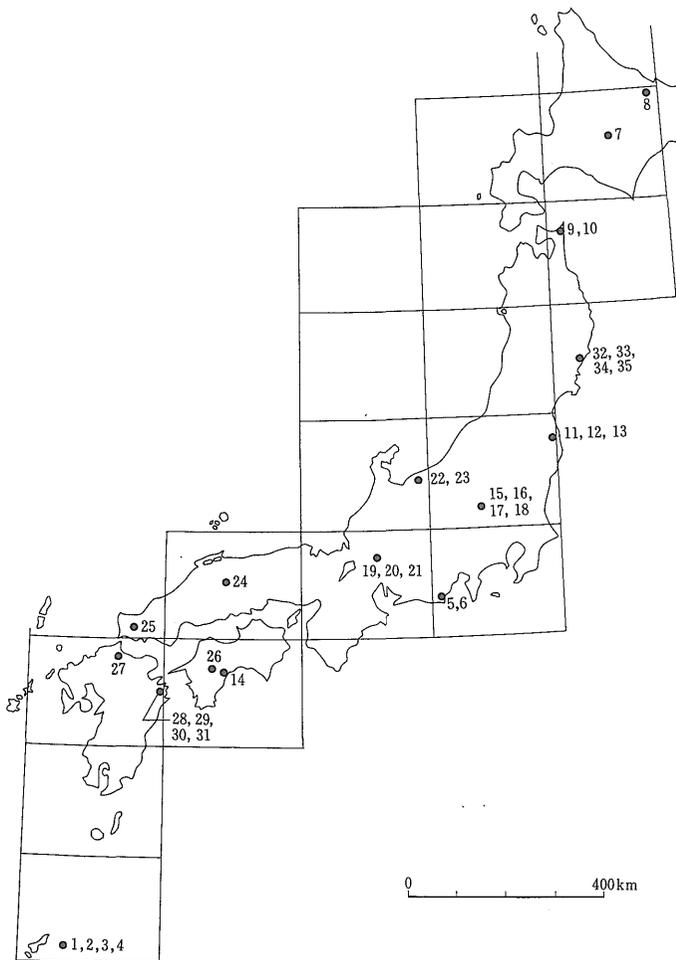
岩中の有機物の研究がある。

一方、炭酸塩岩に含まれている(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)ガス状炭化水素については、DUNTON and HUNT(1962), THOMPSON and CREATH (1966) 及び藤貫ら(1971)の研究報告がある。しかし、現在における炭酸塩岩の有機地球化学的資料は、泥質堆積岩と比較して非常に少ない。

今回、著者らは、産状及び地質時代を異にする我が国の炭酸塩岩について、生成初期に供給された有機物質が、その後の続成作用や地質時代の経過とともに、どのように変化するかを明らかにし、すでに米谷(1980)によって報告されている泥質堆積岩との比較を行う目的で、(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素及び(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンを分析し、若干の有機地球化学的考察を行った。

## 2. 地質及び試料

我が国炭酸塩岩は、広く全国にわたり分布している。炭酸塩岩を生成した地質時代は、現世のさんご礁から古生代のシルル紀にわたっている。また、地質学的位置及び堆積環境についても、今回対象とした試料は、西南日本内側に分布し、台地状を呈し、比較的広い分布面積をもち、下盤に玄武岩質岩を伴うものと、西南日本外側及び東北日本に見られるように、走向方向に伸長し、レンズ状の産状を呈し、上下盤に堆積層をもつもの及び鳥の巣石灰岩のように特種な産状を示すものの中から、石灰岩31試料、ドロマイト4試料を選んで分析を行った。これらの試料は、比較的変質の程度の低いものから、熱変質や動力変成作用を受けたものまで種々である。第1図に、試料の採取位置を、また、各試料の採取場所、地質



第1図 炭酸塩岩試料の採取位置図

時代及び地質環境などまとめて第1表に示した。

### 3. 分析方法

**3.1 水素、一酸化炭素及び(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素**  
炭酸塩岩試料のガス採取法は、塩酸(1+30)分解による方法で行った(藤貫ら, 1971)。採取したガスの分析は、島津ガスクロマトグラフGC-5Aで行った。今回対象とした分析成分は、水素(H<sub>2</sub>)、一酸化炭素(CO)、メタン(CH<sub>4</sub>)、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、プロピレン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、イソブタン(i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)、ノルマルブタン(n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)、イソブチレン(i-butylene)、1-ブテン(1-butene)、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、2, 2-ジメチルプロパン(2, 2-dimethylpropane)、ノルマルペンタン(n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)、イソペンタン(i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)、1, 3-ブタジエン(1, 3-butadiene)、ノルマルヘキサン(n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)及びイソヘキサン(i-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)である。

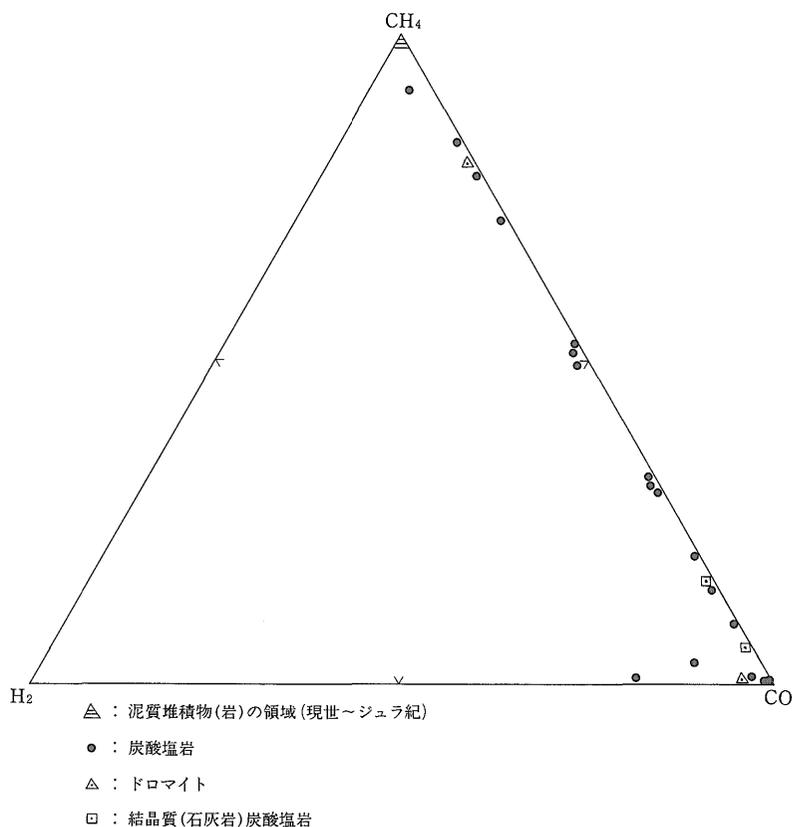
#### 3.2 (C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィン

炭酸塩岩の粉末試料にベンゼンを加え、60°Cで2時間、超音波洗浄器を使用して炭化水素を抽出(途中、2

回デカンテーション)する。ベンゼン抽出液を濃縮した後、ヘキサンを加え、活性アルミナを充填したカラムに通す。つぎに、カラムから流出したヘキサン溶液を濃縮して、これにイソオクタンを加え、シリカゲル(硝酸銀溶液をしみ込ませたもの)を充填したカラムに通す。カラムから流出したイソオクタン溶液は、これを濃縮してから、その一部をガスクロマトグラフに挿入して、ノルマルパラフィンを分析する。

上述の方法で、ノルマルパラフィンの分析が困難な場合は、引き続きつぎの処理を行う。イソオクタン濃縮液(すでに、ガスクロマトグラフに一部使用した残液)に、モレキュラシーブ5A(250°C, 8時間, 減圧下で処理したもの)を加え、約8時間、40°Cで浸透して、ノルマルパラフィンを吸着させる。つぎに、モレキュラシーブ5Aにペンタンを加え、さらに約6時間、40°Cで浸透して、ノルマルパラフィンをペンタン溶液に溶出させる。このペンタン溶液をガスクロマトグラフに挿入して、ノルマルパラフィンを分析する。

なお、ガスクロマトグラフによるノルマルパラフィン



第2図 炭酸塩岩を塩酸で処理して得られたガスのCH<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>及びCOの三角ダイアグラム

第1表 炭酸塩岩の地質学的記載(地質構造区分は、

番号	試料名	採取地	地質構造区分	地質時代
1	さんご(KiC-6)	鹿児島県大島郡喜界町(喜界島)		第四紀 完新世
2	さんご(KiC-8)	" " "		" "
3	Ki-43	" " "		" 更新世
4	Ki-49	" " "		" "
5	相良-16	静岡県榛原郡相良町		新第三紀 中新世
6	相良-15	" " "		" "
7	東鹿越-5	北海道空知郡南富良野町字東鹿越	北海道中央部 日高帯	ジュラ紀
8	訓子府-5	" 常呂郡訓子府町字大谷	" 常呂帯	"
9	尻屋-SA-1	青森県下北郡東通村字尻屋	東北日本 岩泉帯	"
10	尻屋-SB-19	" " " "	" "	"
11	相馬小池-21	福島県相馬郡鹿島町小池	東北日本 阿武隈帯	ジュラ紀
12	相馬小山田-5	" " " 小山田	" "	"
13	相馬小池-14	" " " 小池	" "	"
14	佐川島の巢	高知県高岡郡佐川町字鳥の巢	西南日本内側 秩父帯	"
15	葛生613-03	栃木県安蘇郡葛生町	" 足尾帯	二疊紀
16	葛生611-2	" " "	" "	"
17	葛生612-3	" " "	" "	"
18	葛生611-5	" " "	" "	"
19	赤坂18-8	岐阜県大垣市赤坂町	" 美濃帯	"
20	赤坂18-5	" " "	" "	"
21	赤坂18-13	岐阜県大垣市赤坂町	西南日本内側 美濃帯	二疊紀
22	青海-46	新潟県西頸城郡青海町	" "	二疊紀・石炭紀
23	青海-112	" " "	" "	"
24	帝釈-56	広島県比婆郡東城町	" 三郡帯	"
25	於福-150	山口県美禰市於福町	" "	"
26	鳥形山-18	高知県高岡郡仁淀村	西南日本内側 秩父帯	二疊紀
27	平尾台11-13	福岡県北九州市小倉南区	" 三郡帯	"
28	津久見19-15	大分県津久見市	" 秩父帯	"
29	津久見19-20	"	" "	"
30	津久見21-13	"	" "	"
31	津久見19-22	大分県津久見市	西南日本内側 秩父帯	二疊紀
32	大船渡-6	岩手県大船渡市日頃市町長岩	東北日本 南部北上帯	石炭紀
33	大船渡-10	" 気仙郡住田町上有住	" "	"
34	大船渡-8	" 大船渡市日頃市町樋口沢	" "	シルル紀
35	大船渡-1	" " " 長安寺	" "	"

の分析は、分離カラム:SE-30, 3 m. キャリアーガス:窒素, 2 kg/cm<sup>2</sup>. 水素: 0.5 kg/cm<sup>2</sup>. 空気: 0.5 kg/cm<sup>2</sup>. カラムオープン温度: 初期温度 100°C, 昇温速度 4°C/min., 最終温度 290°C の条件で行った.

#### 4. 測定結果と考察

(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) ガス状炭化水素及び (C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>) ノルマルパラフィンの分析結果を、第2表にまとめて示した.

#### 4.1 水素及び一酸化炭素

著者らの一人米谷は、泥質堆積岩に胚胎する、メタンを主成分とした可燃性天然ガス中の水素の存在について、その二次的生成の可能性を指摘(米谷, 1963)した。また、一酸化炭素についても、これまで米谷(1963, 1967b)が測定した我が国の可燃性天然ガスのなかには、検出されていない。しかし、炭酸塩岩を塩酸(1+30)で分解して得られたガス中には、第2表に示したよう

100万分の1日本地質図 (1978) による

岩 質	主 な 化 石	主 な 上 盤 岩 石	主 な 下 盤 岩 石
淡黄褐色, やや多孔質 " " " 淡黄白色, やや多孔質 " " " 黒灰色, 緻密質 灰 色, " " " " " " "	さんご, 石灰藻, 有孔虫 " " " 石灰藻, 二枚貝 " " " ————— ————— —————	————— 泥 岩 " " 輝緑凝灰岩 " 粘板岩, チャート, 輝緑凝灰岩 " " "	砂岩, 泥岩 " " " 頁岩 " " 輝緑凝灰岩 " " 砂岩, 粘板岩 " " "
暗灰色, 緻密質 " " " " " " " " " 灰白色 " 白色, 緻密質, ドロマイト 暗灰色, " " 灰白色, 緻密質 灰色, 緻密質, ドロマイト 灰白色, 緻密質	石灰藻, さんご, オーライト " " " " " " " " " ————— フズリナ, 海百合 " " " ————— フズリナ, 海百合, 石灰藻 " " "	砂 岩 " " 砂岩, 頁岩 チャート " " " ————— —————	砂 岩 " " 砂岩, 頁岩 輝緑凝灰岩 " " " 砂岩, 粘板岩 " "
灰黒色, 緻密質 灰白色 " " " " 白色, 結晶質 ————— 灰白色, 緻密質 白色, 結晶質 灰~黒灰色, 緻密質 " " " " ドロマイト	フズリナ, 海百合, 石灰藻 " さんご " " ————— フズリナ ————— ————— ————— ————— ————— —————	————— ————— ————— ————— ————— 輝緑凝灰岩 ————— ————— ————— ————— —————	砂岩, 粘板岩 " " 輝緑凝灰岩 " " " チャート, 粘板岩 輝緑凝灰岩 チャート 緑色片岩, 黒色片岩 粘板岩, 砂岩, チャート " " " " " "
灰~黒灰色, 緻密質, ドロマイト 黒色, 緻密質 " " 黒灰色 " " "	————— フズリナ, 海百合, 石灰藻 さんご 層孔虫, さんご, 腕足類 石灰藻	————— ————— 石灰岩 珪質粘板岩 "	粘板岩, 砂岩, チャート 砂岩, 粘板岩 輝緑凝灰岩 粘板岩 "

に、水素が0.62-2,035  $\mu\text{g}/100\text{g}$ 、また、一酸化炭素は2.5-2,124  $\mu\text{g}/100\text{g}$ と、いずれも可燃性天然ガスの値と比較して著しく多い。第2図は、泥質堆積岩中に胚胎する可燃性天然ガスと、炭酸塩岩を塩酸で処理して得られたガスの特徴を、メタン、一酸化炭素、水素の三成分で三角ダイヤグラムに示した。第2図で炭酸塩岩の成分は、 $\text{CH}_4$  91%から  $\text{CO}$  99%までの領域を占め、 $\text{H}_2$  は琉球石灰岩 (No. 4) 及び赤坂石灰岩 (No. 21) を除きほ

とんどが5%以下となっている。 $\text{CH}_4$  と  $\text{CO}$  との量比と地質時代との間に関連は認められないが、青海 (No. 22, 23) 及び大船渡 (No. 32, 34, 35) など地域による集中がみられる。泥質堆積岩のほとんどが  $\text{CH}_4$  97%以上の領域を占めているのに対し、炭酸塩岩の示す領域は特徴的である。

泥質堆積岩に胚胎する可燃性天然ガスで、検出されなにか、検出されても極めて微量な水素と一酸化炭素が、

第2表 炭酸塩岩中の脂肪族炭化水素の分析表 単位:  $\mu\text{g}/100\text{g}$

番号	成分 試料名	地質時代	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	I-butene	i-butylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
No. 1	さんご (No. 6)	現世	0.89	432.0	1.64	0.133	0.050	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.749	0.000
2	さんご (No. 8)	"	0.80	769.2	2.57	0.099	0.124	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.749	0.000
3	Ki-43	第四紀	19.28	734.0	14.28	13.39	0.587	6.541	0.000	2.149	2.460	0.000	6.250	0.000
4	Ki-44	"	80.35	458.0	28.57	26.78	2.937	15.71	0.281	6.650	5.748	0.000	1.725	0.270
5	相良-16	第三紀	946.4	—	142.8	1.902	0.012	0.786	0.021	0.287	0.368	0.002	0.110	0.176
6	相良-15	"	2035	—	142.8	3.428	0.001	7.700	0.562	1.916	2.563	0.070	0.682	0.116
7	東鹿越 No. 5	ジュラ紀	0.44	113.0	21.42	0.120	0.212	0.020	0.000	0.155	0.052	0.275	5.350	0.000
8	訓子府 No. 5	"	0.89	131.0	148.5	0.308	0.012	0.196	0.000	0.026	0.129	0.000	0.775	0.000
9	尻屋 SA-1	"	5.35	139.0	754.2	7.285	0.025	1.787	0.112	0.233	0.336	0.225	1.275	0.000
10	尻屋 SB-19	"	20.53	—	657.1	2.558	0.387	0.550	0.000	0.000	0.000	0.000	3.175	0.000
11	相馬小池-21	"	26.78	—	7500	41.12	0.001	4.911	0.039	1.217	1.191	0.000	0.238	0.000
12	相馬小山田-5	"	35.71	—	5642	54.81	0.001	15.51	0.002	1.139	1.398	0.002	0.212	0.001
13	相馬小池-14	"	857.1	—	6857	38.59	0.001	4.989	0.169	0.974	1.460	0.002	0.188	0.000
14	佐川鳥の巣	"	12.49	547.0	1428	76.52	0.062	40.91	0.037	11.677	13.567	0.000	0.950	0.000
15	葛生613-03	二疊紀	8.92	—	71.42	0.295	0.001	0.002	tr	tr	tr	tr	tr	0.000
16	葛生611-2	"	598.2	—	528.5	11.03	0.000	0.255	tr	0.168	1.564	0.000	2.350	0.000
17	葛生612-3	"	6.25	—	8000	17.03	0.001	1.125	0.002	0.002	0.590	0.000	1.382	0.000
18	葛生611-5	"	3.57	—	3571	22.31	0.001	1.198	0.002	0.093	0.189	0.000	0.358	0.000
19	赤坂18-8	"	5.35	2124	103.56	0.147	0.012	0.020	0.000	0.009	0.009	0.000	0.125	0.000
20	赤坂18-5	"	0.80	55.00	14.28	0.013	0.012	0.020	0.000	0.000	0.000	2.375	0.850	0.000
21	赤坂18-13	"	6.25	61.20	2.85	0.201	0.187	0.157	0.000	0.026	0.026	0.000	0.150	0.000
22	青海46	二疊紀~石炭紀	6.25	222.0	228.5	4.553	0.025	1.689	0.000	0.725	0.388	0.025	1.175	0.000
23	青海112	"	4.46	192.0	214.2	6.267	0.025	7.640	0.000	2.149	2.486	0.000	2.120	0.000
24	帝釈56	"	1.78	699.0	142.8	0.112	0.140	0.002	0.000	tr	tr	1.602	0.000	0.000
25	於福150	"	4.01	—	114.2	2.049	0.287	1.100	0.000	0.233	0.181	0.012	0.350	0.162
26	鳥形山-18	二疊紀	19.64	1374	157.1	0.857	0.600	0.137	0.000	0.129	0.129	0.000	2.401	0.000
27	平尾台-11-13	"	1.25	199.0	14.28	0.040	0.025	0.039	0.000	0.000	0.000	0.000	0.225	0.000
28	津久見19-15	"	15.26	947.0	3664	36.93	0.037	6.855	0.000	0.026	0.673	0.000	1.775	0.000
29	津久見19-20	"	11.24	—	2399	3.870	0.012	0.432	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000
30	津久見21-13	"	8.04	—	7713	23.31	0.837	2.652	0.000	0.026	0.026	0.000	8.149	0.012
31	津久見19-22	"	14.28	787.0	3214	3.321	0.012	0.452	0.000	0.026	0.026	0.000	1.225	0.000
32	大船渡-6	二疊紀~石炭紀	2.89	249.9	108.5	2.340	0.510	1.389	0.139	0.303	0.192	0.185	0.000	0.030
33	大船渡-10	"	1.69	2.50	44.99	0.480	0.920	0.120	0.068	0.078	0.111	0.152	0.000	0.069
34	大船渡-8	シルル紀	0.62	43.74	19.99	0.075	0.070	0.031	0.000	0.036	0.041	0.077	0.000	0.000
35	大船渡-1	"	2.42	198.6	97.28	1.634	0.337	0.267	0.101	0.140	0.000	0.680	0.000	0.000

地質調査所月報(第33巻 第6号)

第2表 つづき

番号	成分 試料名	地質時代	2,2-dimet	1,3-but	$i\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$n\text{-C}_3\text{H}_{12}$	$i\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	$n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	$n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$
			hylpropane	adiene									
No. 1	さんご (No. 6)	現世	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.18	0.18	0.16	0.18	0.33
2	さんご (No. 8)	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.35	0.36	0.32	0.36	0.50
3	Ki-43	第四紀	0.000	0.000	4.275	0.064	0.000	0.000	0.05	0.74	0.65	0.69	0.66
4	Ki-44	"	0.000	0.000	2.523	0.804	0.000	0.000	0.46	1.06	0.93	0.99	1.55
5	相良-16	第三紀	0.022	0.082	0.212	0.110	0.004	0.004	3.32	4.56	3.32	2.83	2.58
6	相良-15	"	0.250	0.509	1.810	0.948	0.004	0.004	3.42	3.96	2.80	2.23	1.41
7	東鹿越 No. 5	ジュラ紀	0.000	0.000	0.032	0.289	0.000	0.000	0.39	0.55	0.32	0.52	0.65
8	訓子府 No. 5	"	0.000	0.000	0.032	0.032	0.000	0.000	0.79	0.81	0.65	0.69	0.66
9	尻屋 SA-1	"	0.000	0.000	0.225	0.321	0.000	0.000	0.39	0.37	0.46	0.49	0.51
10	尻屋 SB-19	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.59	0.55	0.65	0.69	0.98
11	相馬小池-21	"	0.003	0.000	0.444	0.308	0.000	0.000	3.28	17.20	18.62	16.69	11.54
12	相馬小山田-5	"	0.003	0.000	0.514	0.418	0.000	0.000	2.25	4.62	5.22	7.30	7.09
13	相馬小池-14	"	0.116	0.000	0.514	0.302	0.000	0.000	0.79	1.85	2.45	4.70	4.28
14	佐川鳥の巣	"	2.125	0.530	7.682	5.560	2.418	0.729	4.64	14.52	20.68	35.10	53.08
15	葛生613-03	二疊紀	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.79	0.74	0.35	0.38	0.49
16	葛生611-2	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.89	0.83	0.65	0.69	0.66
17	葛生612-3	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.39	3.59	3.14	2.99	2.89
18	葛生611-5	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.72	3.20	1.74	2.23	1.34
19	赤坂18-8	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.39	1.06	0.93	0.99	1.05
20	赤坂18-5	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.79	1.48	0.98	0.86	0.66
21	赤坂18-13	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.89	0.74	0.60	0.69	0.66
22	青海46	二疊紀~石炭紀	0.000	0.000	0.032	0.032	0.000	0.000	0.79	0.92	0.65	0.69	0.66
23	青海112	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.86	2.13	1.39	1.98	1.55
24	帝釈56	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.99	0.74	0.65	0.38	0.36
25	於福150	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.79	0.74	0.81	0.69	1.15
26	鳥形山-18	二疊紀	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.23	0.45	0.39	0.42	0.43
27	平尾台-11-13	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.79	0.74	0.65	0.48	0.46
28	津久見19-15	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.89	0.83	0.74	0.69	0.49
29	津久見19-20	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.59	0.74	0.65	0.69	0.82
30	津久見21-13	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.24	0.22	0.19	0.21	0.31
31	津久見19-22	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.46	0.53	0.46	0.49	0.59
32	大船渡-6	二疊紀~石炭紀	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.23	0.53	0.93	3.47	6.98
33	大船渡-10	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.19	0.56	1.47	6.26	14.67
34	大船渡-8	シルル紀	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.20	0.53	0.46	0.49	0.52
35	大船渡-1	"	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.19	0.74	0.65	0.69	0.66

我が国炭酸塩岩中の脂肪族炭化水素 (米谷 宏・藤貫 正・大場信雄)

第2表 つづき

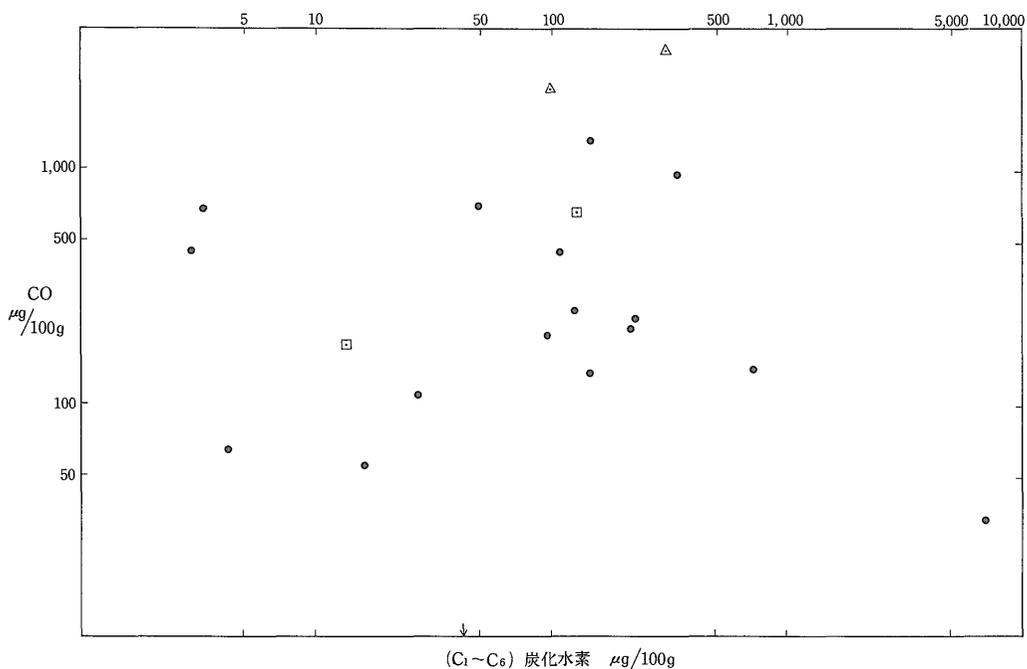
番号	成分		$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$	$n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$	$n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$	$n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$	$n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$	$n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	$n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$
	地質時代	試料名											
No. 1	さんご (No. 6)	現世	0.33	0.40	0.60	0.60	0.92	0.32	0.46	1.26	0.78	0.71	0.81
2	さんご (No. 8)	"	0.50	0.56	0.90	0.91	1.07	0.63	0.77	1.73	1.25	1.14	1.21
3	Ki-43	第四紀	0.67	1.21	0.95	0.72	0.87	0.51	1.19	0.99	0.88	0.92	1.27
4	Ki-44	"	1.43	1.86	2.46	2.04	2.02	0.26	0.71	0.27	0.26	0.30	0.37
5	相良-16	第三紀	2.04	1.66	3.87	5.10	5.42	1.12	1.22	1.36	1.40	1.58	1.60
6	相良-15	"	1.44	0.92	1.59	2.06	1.49	0.50	0.85	0.55	0.25	0.30	0.36
7	東鹿越 No. 5	ジュラ紀	0.67	0.64	0.95	0.48	0.52	0.17	0.23	0.19	0.53	0.41	0.56
8	訓子府 No. 5	"	1.01	0.96	0.95	0.99	1.39	0.35	0.99	0.38	0.65	0.61	0.93
9	尻屋 SA-1	"	0.48	0.46	0.74	0.76	1.01	0.40	0.50	0.27	0.56	0.55	0.94
10	尻屋 SB-19	"	1.68	1.61	2.15	2.73	3.31	0.25	0.50	0.58	0.53	0.92	1.12
11	相馬小池-21	"	9.09	9.36	10.35	5.78	3.83	1.75	2.49	1.94	1.23	0.62	1.11
12	相馬小山田-5	"	7.07	6.94	7.00	5.14	2.44	0.52	0.99	0.77	0.65	0.41	0.37
13	相馬小池-14	"	3.86	4.19	4.45	2.57	2.09	0.87	1.39	0.34	0.35	0.37	0.46
14	佐川鳥の巢	"	66.21	92.06	103.07	92.74	74.55	44.37	42.69	34.70	35.10	31.82	24.33
15	葛生613-03	二疊紀	0.50	0.59	0.47	0.35	0.52	0.30	0.39	0.58	0.65	0.61	1.60
16	葛生611-2	"	0.67	0.96	0.71	0.83	1.39	0.78	1.19	0.97	1.77	0.92	1.12
17	葛生612-3	"	2.14	2.79	2.96	3.57	2.66	1.31	2.00	0.82	1.12	1.11	1.41
18	葛生611-5	"	1.43	1.04	1.48	1.91	1.52	1.60	1.43	1.91	1.68	2.70	3.30
19	赤坂18-8	"	0.95	1.39	1.48	1.53	1.52	0.78	1.14	1.09	1.11	1.03	0.87
20	赤坂18-5	"	0.67	0.64	0.47	0.48	0.69	0.70	1.19	1.36	1.33	1.64	2.09
21	赤坂18-13	"	0.67	0.64	0.71	0.96	1.74	0.35	0.99	0.38	0.65	0.51	0.74
22	青海46	二疊紀~石炭紀	0.67	0.84	0.95	0.48	1.04	0.70	0.79	0.58	0.53	0.51	0.65
23	青海112	"	1.90	1.39	2.46	2.72	2.73	1.10	1.91	0.72	0.93	1.85	1.88
24	帝釈56	"	0.50	0.45	0.63	0.48	0.52	0.26	0.39	0.58	0.44	0.61	1.84
25	於福150	"	2.02	2.26	2.86	2.24	1.91	0.35	0.39	0.33	0.53	0.82	0.56
26	鳥形山-18	二疊紀	0.71	0.69	1.18	1.02	1.26	0.52	0.57	0.54	0.84	0.55	0.58
27	平尾台-11-13	"	0.44	0.45	0.63	0.48	0.63	0.17	0.59	0.25	0.26	0.41	0.56
28	津久見19-15	"	0.67	0.64	0.47	0.64	0.69	0.26	0.58	0.29	0.26	0.22	0.93
29	津久見19-20	"	1.01	0.96	0.82	0.96	1.22	0.52	0.99	0.48	0.49	0.56	0.93
30	津久見21-13	"	0.32	0.32	0.47	0.48	0.69	0.30	0.39	0.29	0.53	0.41	0.56
31	津久見19-22	"	0.71	0.69	0.98	0.76	0.76	0.26	0.28	0.27	0.56	0.55	0.47
32	大船渡-6	二疊紀~石炭紀	17.87	49.77	84.40	46.72	17.74	4.73	5.92	1.91	2.24	1.95	3.76
33	大船渡-10	"	55.35	75.90	76.11	39.19	21.43	7.00	5.77	2.52	3.55	4.53	9.33
34	大船渡-8	シルル紀	0.71	1.16	1.23	1.28	1.27	0.79	1.15	3.28	4.24	3.90	4.94
35	大船渡-1	"	0.84	0.77	2.87	2.89	3.14	4.55	6.38	5.24	5.69	4.74	6.91

地質調査所月報(第33巻 第6号)

第2表 つづき

番号	成分 試料名	地質時代	$n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$	$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$	$n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$	$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$	$n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	$\Sigma\text{C}_1\text{-C}_6$	$\Sigma\text{C}_{10}\text{-C}_{31}$	$\Sigma\text{C}_1\text{-C}_{31}$	$\text{C}_1/\Sigma\text{C}_2\sim\text{C}_6$	$(\Sigma\text{C}_2\sim\text{C}_6)$ sat/ $(\Sigma\text{C}_2\sim\text{C}_6)$ unsat
			No.										
1	さんご (No. 6)	現世	0.71	0.92	0.57	1.56	0.42	1.05	2.591	13.45	16.04	11	0.19
2	さんご (No. 8)	"	0.95	1.50	0.92	2.60	0.52	1.44	3.561	20.49	24.05	21	0.14
3	Ki-43	第四紀	1.09	1.15	1.00	0.00	0.00	0.00	49.99	16.21	66.20	0.5	4.2
4	Ki-44	"	0.32	0.28	0.27	0.00	0.00	0.00	92.00	17.84	109.84	0.6	11.1
5	相良-16	第三紀	1.35	1.27	0.83	0.80	0.00	0.00	146.9	47.56	194.4	38	8.6
6	相良-15	"	0.60	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	163.4	25.33	188.7	7	8.6
7	東鹿越 No. 5	ジュラ紀	0.64	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	27.92	8.91	36.83	32	0.11
8	訓子府 No. 5	"	0.97	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	150.0	14.52	164.5	206	0.9
9	尻屋 SA-1	"	1.41	1.56	2.33	2.52	1.59	1.50	766.0	19.80	785.8	74	6.2
10	尻屋 SB-19	"	0.97	0.99	0.81	0.00	0.00	0.00	663.7	21.61	685.3	212	0.8
11	相馬小池-21	"	0.64	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	7549	116.5	7665	152	175.0
12	相馬小山田-5	"	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5716	58.78	577.4	76	338.5
13	相馬小池-14	"	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6904	35.30	6939	146	98.4
14	佐川島の巢	"	20.18	16.57	14.42	12.73	5.43	2.47	1591	841.4	2432	9	102.0
15	葛生613-03	二疊紀	1.29	0.86	0.81	0.00	0.00	0.00	71.71	12.27	83.98	246	297.0
16	葛生611-2	"	1.29	1.15	1.30	0.00	0.00	0.00	5301	18.77	5319	406	5.5
17	葛生612-3	"	1.11	0.89	1.10	0.00	0.00	0.00	8020	38.99	8058	427	13.5
18	葛生611-5	"	3.19	3.02	2.10	1.80	0.00	0.00	3595	42.34	3637	150	65.9
19	赤坂18-8	"	1.06	0.99	0.86	0.00	0.00	0.00	103.8	21.22	125.0	545	1.3
20	赤坂18-5	"	2.10	3.31	1.26	2.37	0.00	0.00	17.55	26.07	43.62	432	0.01
21	赤坂18-13	"	0.80	0.87	0.54	0.00	0.00	0.00	3.597	14.13	17.72	7	1.2
22	青海46	二疊紀~石炭紀	1.21	1.35	0.00	0.00	0.00	0.00	231.1	14.01	245.1	30	1.1
23	青海112	"	2.52	2.07	0.93	0.00	0.00	0.00	234.9	34.02	268.9	12	8.6
24	帝釈56	"	1.11	1.85	0.81	0.00	0.00	0.00	144.7	12.59	157.2	1253	0.06
25	於福150	"	0.48	0.49	0.27	0.00	0.00	0.00	118.6	19.69	138.2	32	4.3
26	鳥形山-18	二疊紀	0.70	0.44	0.35	0.56	0.00	0.00	161.3	12.43	173.7	125	0.4
27	平尾台-11-13	"	0.39	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	14.60	8.57	23.17	178	0.3
28	津久見19-15	"	0.59	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	3710	10.29	3720	82	24.5
29	津久見19-20	"	0.64	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	2405	13.40	2418	558	4.2
30	津久見21-13	"	0.70	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	7748	7.43	7756	296	2.8
31	津久見19-22	"	0.70	0.67	0.70	0.00	0.00	0.00	3219	10.89	3230	845	3.0
32	大船渡-6	二疊紀~石炭紀	3.78	2.67	2.57	2.81	0.60	0.00	113.6	261.5	375.2	26	4.8
33	大船渡-10	"	7.10	6.95	4.15	3.45	1.21	0.00	46.98	346.6	393.6	56	0.6
34	大船渡-8	シルル紀	4.73	6.01	3.97	5.89	0.79	0.00	20.32	47.54	67.86	105	1.2
35	大船渡-1	"	3.39	4.47	2.71	3.45	1.45	0.00	100.4	62.42	162.8	46	1.8

我が国炭酸塩岩中の脂肪族炭化水素 (米谷 宏・藤貫 正・大塚信雄)



第3図 炭酸塩岩中の(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)炭化水素と一酸化炭素(CO)の関係  
記号は第2図に順ずる

炭酸塩岩中に比較的多量に検出されたことは、これら両成分が炭酸塩岩の塩酸処理によって二次的に生成したか、あるいは炭酸塩岩に固有の成分とみるかという問題が生じてきた。

水素と一酸化炭素は、炭酸塩岩の塩酸処理(1+30)による二次的生成物であると考えするには、水素については、炭酸塩岩中に単体の金属元素(水素よりイオン化傾向の大きい金属)の存在が必要である。しかし、今のところ著者らは、炭酸塩岩中の単体金属元素の存在についての資料を得ていない。また、一酸化炭素については、実験室的にギ酸(HCOOH)またはシュウ酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)をそのまま加熱するか、あるいは両酸に濃硫酸を加えて加熱することによって得られる。しかし、炭酸塩岩中にギ酸やシュウ酸が存在するとしても、今回の化学的処理〔炭酸塩岩に塩酸(1+30)を常温で30-40分程度作用させる〕によって、分析結果のような一酸化炭素の発生することは考えられないことである。

水素と一酸化炭素が、炭酸塩岩中の有機物から、ガス状炭化水素が生成された際発生した、いわゆる炭酸塩岩の固有の成分と仮定すると、ガス状炭化水素と水素及び一酸化炭素との間に、それぞれ正の相関関係が認められるのではないかと考えられる。そこで、第3図に(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素と一酸化炭素との関係、第4図に、

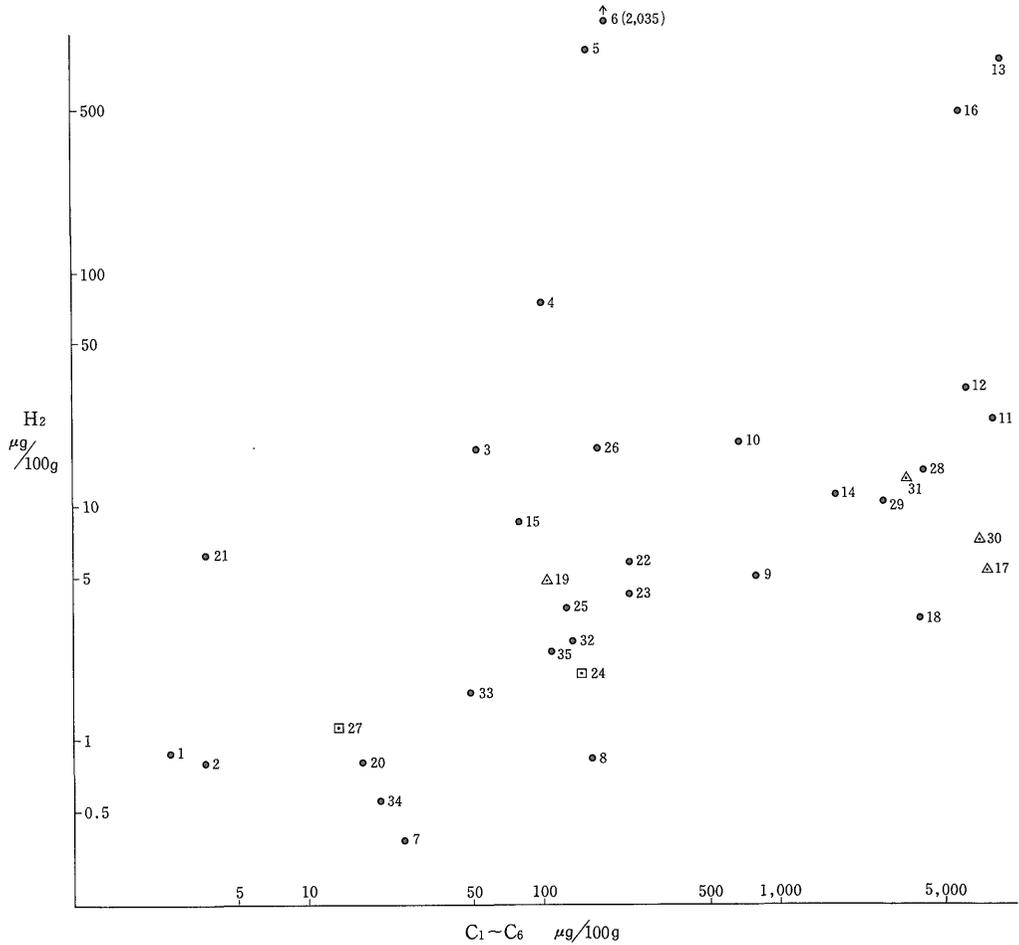
(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素と水素との関係を示した。第3図及び第4図では、全体としてガス状炭化水素と水素及び一酸化炭素との間に、明瞭な正の相関関係は認められない。

#### 4.2 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素及び(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの含有量

炭酸塩岩を塩酸で分解して得られたガス中に、試料によってはかなりの量のエチレン、プロピレン、アセチレン、1-ブテン、イソブチレン及び1,3-ブタジエンの不飽和炭化水素が存在することは、極めて興味ある事実である。

分析した炭酸塩岩の(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素と(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの含有量(以下、炭化水素含有量とする)は、16.04-8,058 µg/100gである。第5図に示したように、炭化水素含有量の地質時代による分布パターンは、一般的にジュラ紀から二畳紀の炭酸塩岩に比較的高いものが分布しているが、地域性が強く現れている。

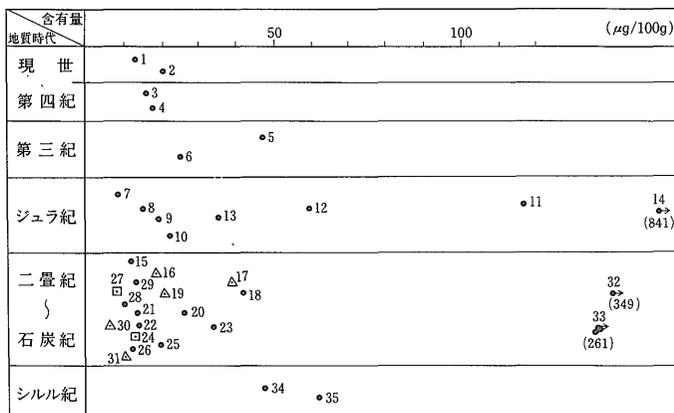
(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素の炭素数による相対量パターンは、C<sub>1</sub>>C<sub>2</sub>>C<sub>3</sub>>C<sub>4</sub>>C<sub>5</sub>が全試料の77%を占めており、泥質堆積岩のパターンと比較して差異は認められない。また、今回分析した炭化水素の含有量のなかで、メタンが最も多い。



第4図 炭酸塩岩中の  $H_2$  と  $(C_1 \sim C_6)$  ガス状炭化水素との関係  
記号は第2図に順ずる

含有量 地質時代	5	10	50	100	500	1,000	5,000	10,000	( $\mu g/100g$ )
現世		●1 ●2							
第四紀				●3 ●4					
第三紀					●6 ●5				
ジュラ紀			●7	●8	●10 ●9		●14	●12 ●11 ●13	
二疊紀 石炭紀		□27 ●21 ●20	●15	△19 □24 ●25 ●26 ●22 ●23 ●32 ●35 ●33			●29 ●18 ●31 ●28	△16 △17 ●30	
シルル紀			●34	●35					

第5図 地質時代と炭酸塩岩の  $(C_1 \sim C_6)$  炭化水素及び  $(C_{10} \sim C_{31})$  ノルマルパラフィンの含有量 ( $\mu g/100g$ )  
記号は第2図に順ずる



第6図 地質時代と炭酸塩岩中の(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの含有量分布  
記号は第2図に順ずる

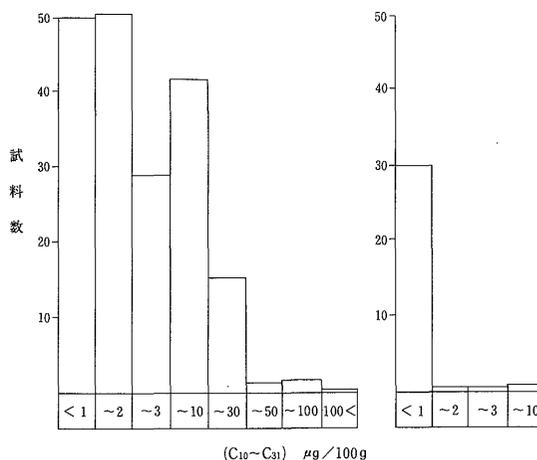
(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの含有量は、鳥の巣石灰岩の841.4  $\mu\text{g}/100\text{g}$  を除くと、ほかは 100  $\mu\text{g}/100\text{g}$  以下であり、第6図に示すように、地質時代については、ジュラ紀より古い時代の試料に多く含まれているようであるが、むしろ鳥の巣石灰岩(No. 14)を含めて、地質環境が比較的類似する相馬(No. 11, 12, 13)及び大船渡(No. 32, 33, 34, 35)に多いことは、極めて興味ある事実である。なお、従来から鳥の巣石灰岩には、油徴があるといわれていたが、今回の分析結果からもこの事実が確認された。

GEHMAN (1962) は、世界の頁岩と石灰岩の有機物を分析し、全有機物の含有量は頁岩>石灰岩であるが、全炭化水素量について、両者に差はないと報告している。第7図は、著者らの一人米谷(1981)が分析した泥質堆積岩と今回分析した炭酸塩岩中の(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの含有量分布を示したものである。今回著者らが分析した炭酸塩岩中の(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンについては、この図の示すように、泥質堆積岩と比較して少ない。

#### 4.3 (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素と(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの関係

泥質堆積岩中の有機物の熟成に伴い、生成する低分子量のガス状炭化水素は、その後さらに地質時代が経過すると共に、ガス状炭化水素のなかでもより安定なメタンの生成が主になるということが、今日多くの研究者の間でほぼ一致した見解となっている。

炭酸塩岩の炭化水素含有量のなかで占める(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素は、14.84~99.90%で、この値が50%以上示すものが、全試料の約80%を占めている。また、地質時代との関係では、第8図に示したように、炭化水素



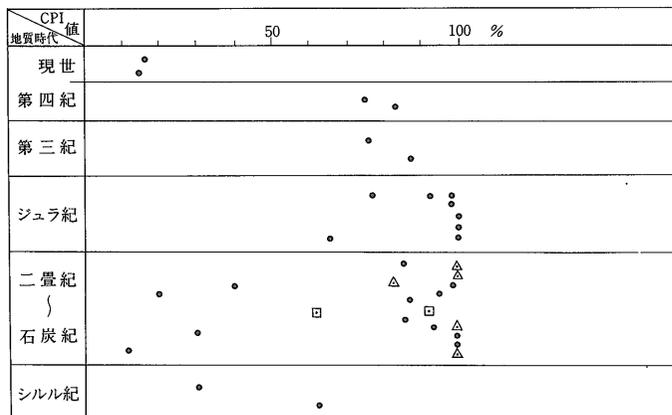
第7図 炭酸塩岩及び泥質堆積岩の(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィンの含有量分布  
左側：泥質堆積岩、右側：炭酸塩岩

含有量のなかで、(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素が90%以上占めるものが、ジュラ紀から二疊紀の炭酸塩岩に集中している。

分析した試料の(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素と(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィン比は、一般に1.0以上であるが、メタンを除いた(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)ガス状炭化水素と(C<sub>10</sub>~C<sub>31</sub>)ノルマルパラフィン比は、大部分が1.0以下の値を示している。

#### 4.4 飽和炭化水素/不飽和炭化水素比

泥質堆積岩(現世堆積物を除く)に胚胎するガス状炭化水素と比較して、炭酸塩岩を塩酸で処理して得られたガスに、不飽和炭化水素が著しく多いことについては、すでに述べた。



第8図 地質時代と炭酸塩岩の [(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)+(C<sub>10</sub>~C<sub>33</sub>)] 炭化水素中に占める (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>) ガス状炭化水素の含有量百分率の分布

泥質堆積岩に胚胎する天然ガスについては、主として、坑口遊離ガスを試料としているのに対して、炭酸塩岩では、これに塩酸を加えて得られたガスを試料としている点が異なるにしても、炭酸塩岩中の有機物が塩酸との作用で、二次的にガス状炭化水素を発生する機構は考え難い。

分析した炭酸塩岩の (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 飽和炭化水素 (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 不飽和炭化水素比は、0.01-338とかなり広範囲の値となっている。比較のため、炭酸塩岩と現世堆積物 (米谷, 1967a) 及び泥質堆積岩 (米谷, 1967b) の (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 飽和炭化水素 (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 不飽和炭化水素比の地質年代別の値を第9図に示した。まず、現世堆積物についてみると、さんご試料 (試料 No. 1, 2) の分析値は、湖沼及び海洋堆積物の値にほぼ近似しており、不飽和炭化水素が多いという特徴が認められる。詳細な比較検討を行うには、今回の炭酸塩の試料数では十分とはいえないが、第四紀及び第三紀の地質時代のものについてみると、炭酸塩岩中の不飽和炭化水素は泥質堆積岩に比較して多い。ジュラ紀石灰岩の値は、かなり分散しているが、炭化水素含有量の多い相馬 (試料 No. 11, 12, 13) 及び鳥の巣 (試料 No. 14) の石灰岩では、泥質堆積岩とほぼ同じ値の  $n \times 10^3$  以上である。さらに地質時代の古い二疊紀、石炭紀及びシルル紀の炭酸塩岩では、とくに熱変質や動力変質を受けたと思われる試料に、比較的の不飽和炭化水素の多い傾向が見受けられる。炭酸塩岩の (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 飽和炭化水素/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 不飽和炭化水素比と地質時との間には、あまり明瞭な関係は認められず、むしろ、熱変質、動力変成作用を受けた試料により小さな値を示す傾向があるようである。二疊紀~シルル紀の泥質堆積岩の (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 飽和炭化水素/不飽和炭化水素比のデータが欠

けているので、同じ地質時代の炭酸塩岩との比較はできない。しかし、第四紀~ジュラ紀の炭酸塩岩の (C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 飽和炭化水素/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) 不飽和炭化水素比は、泥質堆積岩に比較して低い値である。

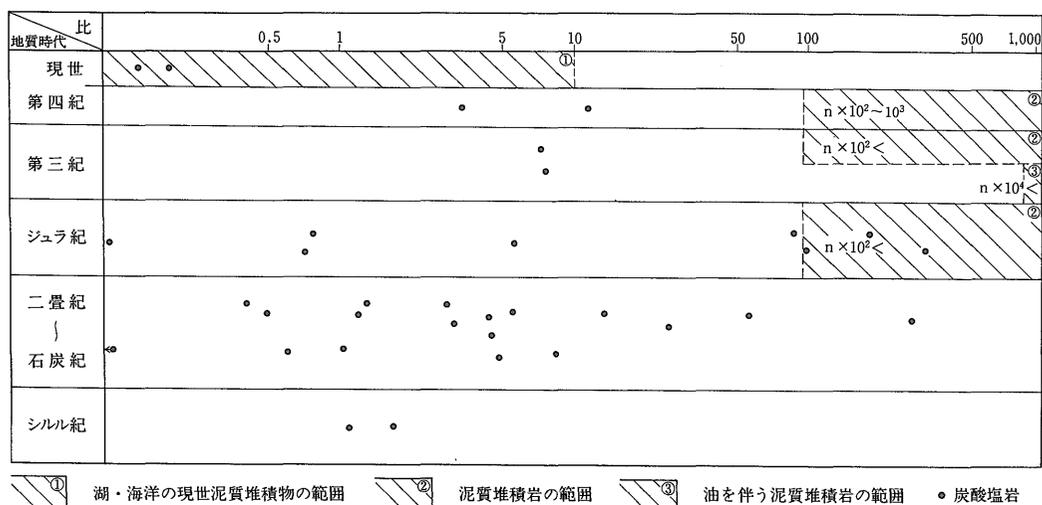
#### 4.5 メタン/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) パラフィン族炭化水素<sup>2)</sup>

泥質堆積岩のメタン/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) パラフィン族炭化水素比については、すでに著者らの一人米谷 (1967b) の報告があり、地質時代との関係を第10図に概念的に示した。これまでの試料で、堆積岩中における有機物の熟成の要因を、地質時代との関係のみで表現することは、十分とはいえないが<sup>3)</sup>、同概念図によるメタン/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) パラフィン族炭化水素の変化は、現世から第四紀にかけていったん増加するが、第三紀で減少の傾向がみられ、石油を伴う天然ガスで最低の値となり、中生代で再び増加するという一般的な傾向がある。

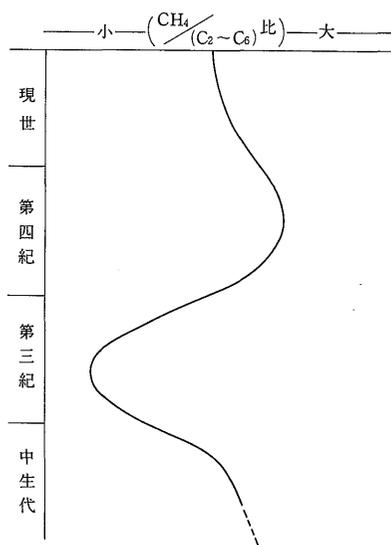
著者らが分析した炭酸塩岩及び泥質堆積岩のメタン/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) パラフィン族炭化水素比と、地質時代との関係を第11図及び第12図に示した。炭酸塩岩のメタン/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) パラフィン族炭化水素比は、喜界島の Ki-42 (試料 No. 3, 第四紀) の0.5から帝釈 (試料 No. 24, 二疊~石炭紀) の1,253で、泥質岩の値と比較して低い値を示し、かつ、その地質時代による分布パターンも、炭酸塩岩では、第四紀で最低の値をとり、ジュラ紀~二疊紀で最大の値を、石炭紀~シルル紀で再び低い値を示し、泥質堆積岩と比較して、かなり異なった結果になっている。また、今回測定した炭酸塩岩のメタン/(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>) パラフィン族炭化水素比は、地質時代の古いジュラ紀からシルル紀までのものでも、 $n \times 10^3$  以上を示す事例

2) C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> の一般式をもつ飽和炭化水素

3) 現在では、熱的要因を重視することが一般的になっている。



第9図 地質時代と炭酸塩岩及び泥質堆積岩の飽和炭化水素/不飽和炭化水素比



第10図 地質時代と泥質堆積岩の  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比の分布概念図

がなく、これは泥質堆積岩の  $n \times 10^5$  よりかなり低い値を示している。

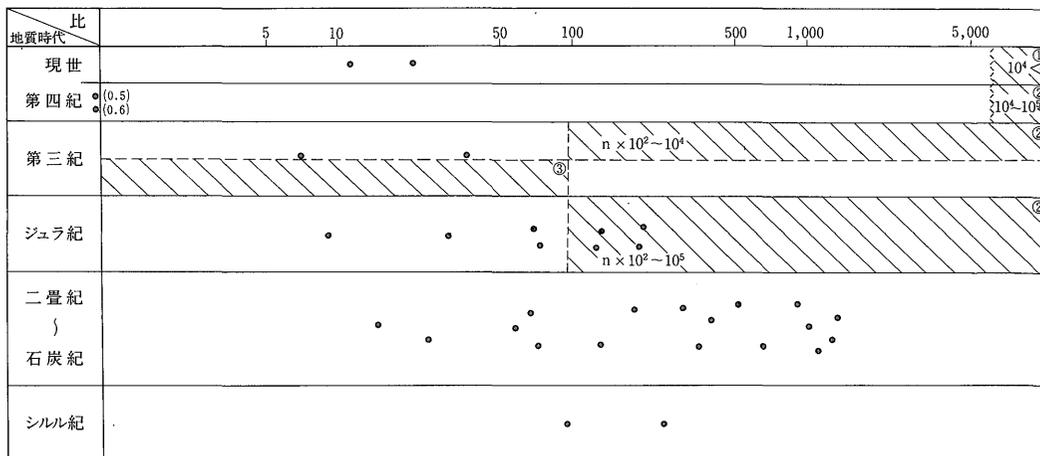
THOMPSON and CREATH (1966) は、現世からオルドビス紀までの貝殻中のメタン/ $(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比を求め、それが極めて低い値を示すと報告している。その比は0.2-3.0で、今回著者らの測定した炭酸塩岩の1.02-2.500より著しく低い値となっている。

メタン/ $(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比を求めるにあたって、泥質堆積岩は坑口あるいは露頭の遊離ガスを試料とし、炭酸塩岩は地表で採取してからある期間を経

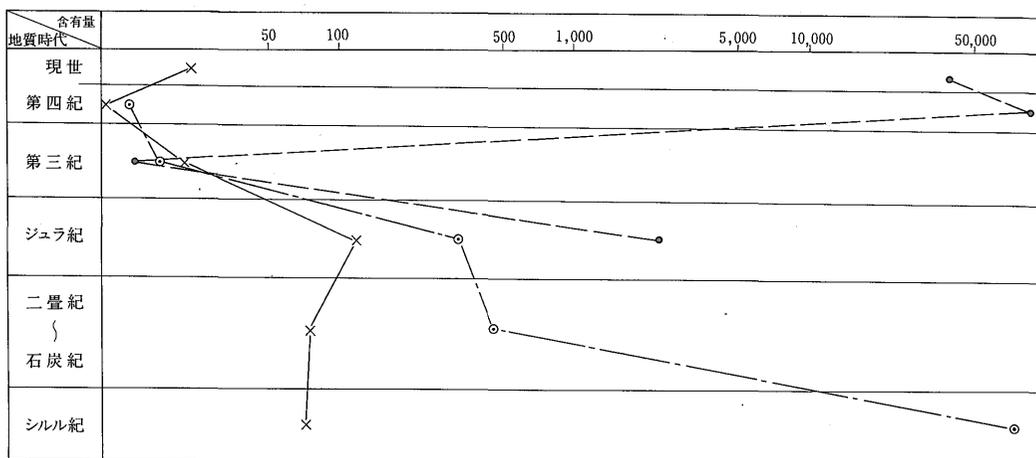
過した後に、塩酸処理によって発生したガスを試料として分析した結果から求めている。炭酸塩岩採取後におけるメタン( $\text{C}_1$ )と $\text{C}_2$ 以上のガス状炭化水素の逸散は、分子量の小さいメタンの方が、 $\text{C}_2$ 以上のガス状炭化水素よりも速いと考えられる。従って、炭酸塩岩のメタン/ $(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比が、固有の値より低く測定されるということが考えられる。しかし、今のところ著者らは、炭酸塩岩の保管中におけるメタンの逸散が、 $\text{C}_2$ 以上のガス状炭化水素より速いとしても、先に述べたことから、炭酸塩岩のメタン/ $(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比は、泥質堆積岩より低いと考えている。

炭酸塩岩類のメタン/ $(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比の地質時代による分布パターンについては、すでに藤貫ら(1971)が我が国の石灰岩について、THOMPSON and CREATH (1966) が貝殻化石について報告している。これらを第12図及び第13図に示した。両図から明らかに認められる特徴は、泥質堆積岩のメタン/ $(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比が、第四紀>現世の関係になっているのに対して、炭酸塩岩類ではこれと反対に、現世>第四紀になっていることである。一方、泥質堆積岩及び炭酸塩岩類に共通していることは、これら炭化水素比の分布パターンが、いずれも第三紀の低い値から、ジュラ紀、二疊紀にかけて増大する傾向が認められることである。しかし、第12図にみられるように、二疊紀より古い炭酸塩岩のメタン/ $(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素比については、著者らと藤貫ら(1971)との測定にかなりの開きがあり、この点、今後更に詳細に検討する必要がある。

#### 4.6 ノルマルパラフィンの含有量パターンとCPI値



第11図 地質時代と炭酸塩岩及び泥質堆積岩の  $CH_4/(C_2 \sim C_6)$  パラフィン族炭化水素比  
記号は第9図に順ずる



× : 炭酸塩岩 (著者ら)    • : 泥質堆積岩    ⊙ : 炭酸塩岩 (藤貫ら)

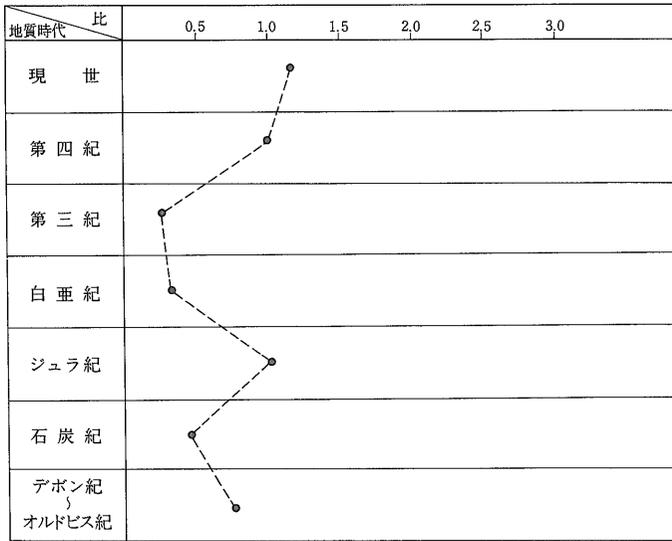
第12図 地質時代と炭酸塩岩及び泥質堆積岩の  $CH_4/(C_2 \sim C_6)$  パラフィン族炭化水素の分布

( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの含有量は、相馬(試料 No. 11, 13), 鳥の巣(試料 No. 14) 及び大船渡(試料 No. 32, 33, 35)を除くほかは、 $50 \mu\text{g}/100 \text{g}$  以下で、泥質堆積岩より少ないことについてはすでに述べた。第14図は地質時代別の ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの含有量のパターンである。地質時代が古くなるとともに、ノルマルパラフィンの含有量が、より低分子量域に増加する一般的傾向のあることが指摘できる。第14図に示すように、現世のさんご、湖底の泥質堆積物の ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの含有量は、いずれも高分子領域にかたよったパターンになっている。そして、この高分子領域にかたよった ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラ

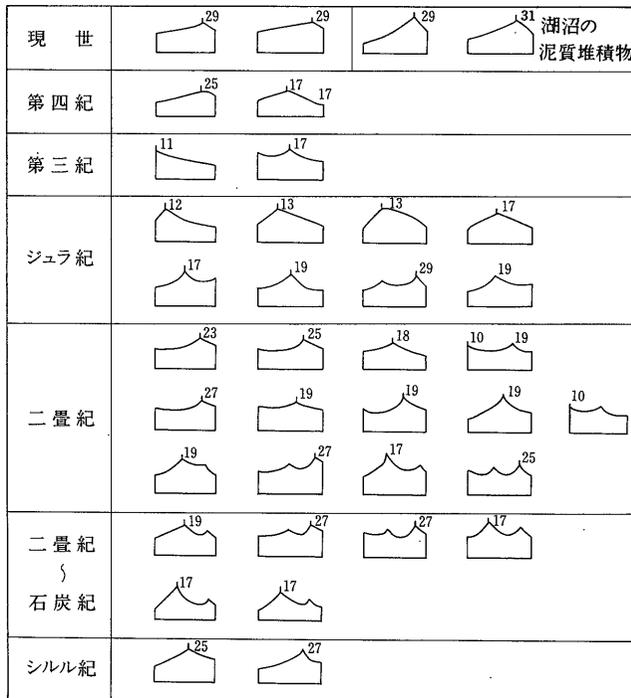
フィンの含有量は、地質時代が第四紀、第三紀、ジュラ紀と移行するに従い、一般的に低分子量領域に移行したパターンを示す。しかし、更に地質時代の古い二疊紀～シルル紀の ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの含有量パターンでは、少なくとも、先の第四紀からジュラ紀でみられた低分子量領域への移行のパターンが、強調されたと考えられるような傾向は認められず、今後の検討課題として残される。

炭酸塩岩の ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの CPI 値は、相馬小池-14 (試料 No. 13) の 2.3 を示すのを除き、1.0-2.0 の範囲にある。第15図は著者らの一人米谷が測定した中生代、古生代の泥質岩の CPI 値の分布を示した

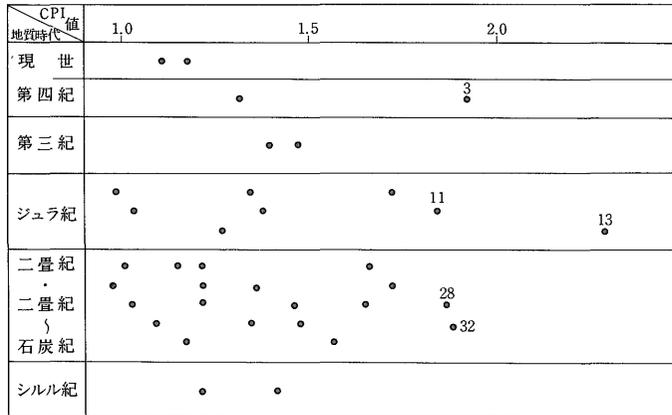
地質調査所月報(第33巻 第6号)



第13図 地質時代と化石貝殻の  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\sim\text{C}_6)$  パラフィン族炭化水素の分布 (THOMPSON and CREATH, 1966)



第14図 地質時代と炭酸塩岩のノルマルパラフィンの含有量パターン



第15図 地質時代と炭酸塩岩のノルマルパラフィンの CPI 値の分布

ものである。炭酸塩岩の CPI 値が1例を除き2.0以下であるのに対して、泥質堆積岩の CPI 値はかなり古い地質時代のものでも2.0以上を示すものが少なくないことが注目される。

泥質堆積岩の ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの CPI 値は、地質時代が古くなるとともに、また地熱の影響によっても、その値が小さくなるという傾向が、一般に認められている。また、Koonsら(1965)をはじめ、多くの研究者によって、現世堆積物の CPI 値が陸成>海洋の関係にあることが確かめられている。

地質時代と炭酸塩岩の CPI 値との間には、明瞭な関係は認められないが、相馬小池-14に見られる CPI 値2.3は堆積環境を反映したものと考えられる。

## 5. まとめ

炭酸塩岩の有機地球化学的研究の一環として、我が国炭酸塩岩(現世~シルル紀)の ( $C_1 \sim C_6$ ) ガス状炭化水素及び ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィン分析した。これらの分析結果を、地質時代及び地質環境などについて考察を行うとともに泥質堆積岩との比較考察も行った。

1) 泥質堆積岩に胚胎する天然ガスには、検出されないか、検出されても極めて微量の水素及び一酸化炭素が、炭酸塩岩を塩酸で処理して得られたガスには高い濃度で存在しており、メタンと並びガスの主成分となっている。

2) ( $C_1 \sim C_6$ ) ガス状炭化水素及び ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの含有量(炭化水素含有量)には地域性が認められるが、一般に、ジュラ紀~二疊紀炭酸塩岩に比較的高い値のものが多くみられる。このようにジュラ

紀~二疊紀炭酸塩岩に炭化水素含有量が高いのは、( $C_1 \sim C_6$ ) ガス状炭化水素の生成が多かったことによるものと考えられる。

3) 泥質堆積岩に胚胎する ( $C_1 \sim C_6$ ) パラフィン族炭化水素は、炭酸塩岩を塩酸で処理して得られたガス中にも検出された。しかし、炭酸塩岩を塩酸で処理して得られたガス中には、泥質堆積岩から産出する天然ガス中に検出されないか、検出されても極めて微量の不飽和炭化水素、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、アセチレン及び1, 3-ブタジエンが比較的高濃度で検出された。

4) 炭酸塩岩のメタン/( $C_2 \sim C_6$ ) パラフィン族炭化水素比は、泥質堆積岩と比較して低い値を示す。このように、炭酸塩岩の値が低くなる理由の1つとしては、地表で採取した試料であり、かつ試料採取からガス分析までの保管中におけるメタンの逸散が、他の  $C_2$  以上のガス状炭化水素と比較して多かった結果とも考えられる。しかし、今回分析した全ての試料で、泥質堆積岩と比較して低い値を示すこと、また、TOMPSON and CREATH (1966) による貝殻化石中の炭化水素比が極めて低く報告されていることなど考え合せ、メタン/( $C_2 \sim C_6$ ) パラフィン族炭化水素比は、泥質堆積岩>炭酸塩岩の関係にあると考える。

5) 炭酸塩岩の ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの含有量は、 $50 \mu\text{g}/100 \text{g}$  以下であり、泥質堆積岩と比較して低い。また、( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの含有量と地質時代との間には、明瞭な関係は認められない。

6) 泥質堆積岩の ( $C_{10} \sim C_{31}$ ) ノルマルパラフィンの CPI 値は、現世はもちろんかなり古い堆積岩でも2.0以上の値をとるものが少なくない。炭酸塩岩の ( $C_{10} \sim C_{31}$ )

ノルマルパラフィンの CPI 値は、現世~シルル紀でほとんどが 2.0 以下で、泥質堆積岩に比較して低い値を示す。

7) 炭酸塩岩では泥質堆積岩と異なり多量の水素及び一酸化炭素が検出されたが、このことが両堆積岩に含まれている有機物の相違によるものかは、今後の検討課題である。炭酸塩岩に不飽和炭化水素が多いこと、メタン/(C<sub>9</sub>~C<sub>6</sub>)パラフィン族炭化水素比及び CPI 値が泥質堆積岩より低いことなどは、炭酸塩岩と泥質堆積岩に供給された有機物の差や、続成作用などを考える一つの資料を提供したものと考える。

### 文 献

- DUNTON, M. L. and HUNT, J. M. (1962) Distribution of low molecular-weight hydrocarbons in recent and ancient sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 46, p. 2246-2248.
- 藤貫 正・米谷 宏・西村富子(1971) 本邦石灰岩中の炭化水素ガスおよび有機態, 元素態炭素含有量. 岩鉱, vol. 66, p. 197-211.
- GEHMAN, JR. H. M. (1962) Organic matter in limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 26, p. 885-897.
- 范 政吉(1971) 相馬および鳥巢地域におけるジュラ系石灰岩中の抽出有機物(要旨). 岩鉱, vol. 65, p. 195.
- HUNT, J. M. (1961) Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 22, p. 37-49.
- KOONS, G. B., JAMIESON, G. W. and CIEREOZKO, L. S. (1965) Normal alkane distribution in marine organism; Possible significance to petroleum origin. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 49, p. 301-316.
- OWEN, E. W. (1964) Petroleum in carbonate rocks. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 48, p. 1727-1730.
- 寺島美南子・五十嵐俊雄(1971) 福島県相馬地区に分布する石灰岩の有機物(1), 有機窒素, 炭化水素について. 地調月報, vol. 22, p. 261-272.
- (1976) 炭酸塩岩中の有機物について. 地球化学, vol. 10, p. 41-44.
- THOMPSON, R. R. and CREATH, W. B. (1966) Low molecular weight hydrocarbons in recent and fossil shells. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 30, p. 1137-1152.
- 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. 850-866.
- (1967a) 湖水および底質中のガス成分. 地調月報, vol. 18, p. 731-757.
- (1967b) 天然ガスの微量成分. 1967年地球化学討論会講演要旨集, p. 35.
- ・大場信雄・永田松三・狛 武(1980) 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—. 地調月報, vol. 31, p. 411-436.
- ・鈴木尉元(1981) 上総層群泥岩中の飽和炭化水素の分布. 石油技術協会第46回定時総会個人講演要旨, p. 269.

(受付: 1981年10月27日; 受理: 1982年2月10日)