

ガス状炭化水素及びn-パラフィンの地球化学的研究

米 谷 宏*

YONETANI, H. (1989) Geochemistry of gaseous hydrocarbons and n-paraffin. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 40(4), p. 163-205.

Abstract : In order to study the genetic relation of hydrocarbons to source materials and their diagenetic changes, gaseous hydrocarbons and n-paraffin in recent sediments, Mesozoic to Quaternary sedimentary rocks, Paleozoic to Pliocene peat and coal and Silurian to Quaternary coral and carbonate rocks were determined. Analytical results show following evidences.

1) The saturated and unsaturated C₁-C₄ hydrocarbons were commonly detected in recent sediments such as lake sediments, marine sediments, peat and coal.

2) The abundance pattern of gaseous components in most lake and marine sediments is likely to be C₁>C₂>C₃>C₄ type, while in peat C₁>C₃>C₂>C₄ type is dominant. The abundance pattern of gas components in sediments tends to be converged diagenetically to C₁>C₂>C₃>C₄ type.

3) The i-butane/n-butane ratio of peat and lake sediments ranges from 2×10^{-1} to 60, which is much higher than that of marine sediments ranging from 10^{-3} to 35. The diagenetic evolution of the ratio shows a tendency of decrease.

4) The C₁/C₂-C₅ ratio of peat and lake sediments ranging from 10^4 to 5×10^5 is much higher than that of marine sediments ranging from 2 to 10^5 . It is supposed that the difference in the ratio may be due to the difference of original organic matter. The difference of original organic matter might also reflect on diagenetic evolution of C₁/C₂-C₅ ratio in sediments. For example, the ratio of Miocene mudstone is less than 1,000, while Paleogene coal ranges from 25 to 33,600.

5) The presence of unsaturated gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks suggests that the diagenesis of organic matter in sedimentary rocks might be proceeded under pyrolytic conditions.

6) The values of CPI, C₂₁-C₃₃/C₁₀-C₂₀ and C₁₀-C₃₃/org.C ratios are, in general, higher in peat and lake sediments than in marine sediments. The concentration patterns of n-paraffin are divided into six types (Fig. 8), in which A and B types are recognized in peat and lake sediments. On the other hand, n-paraffin in the most marine sediments shows to be of B, C and D types. The total amount of n-paraffin of C₁₀ to C₃₃ in mudstone ranges from 10^{-1} to 25 μg/g which is higher than that in carbonate rocks ranging from 7×10^{-2} to 4.0 μg/g.

7) Both CPI and C₂₁-C₃₃/C₁₀-C₂₀ ratio show a tendency of decrease with diagenetic evolution and the concentration pattern of n-paraffin converges into either E or F type.

8) It is considered that the diagenetic evolution of C₁/C₂-C₅ ratio has started from Pliocene, while the diagenetic changes of CPI, C₂₁-C₃₃/C₁₀-C₂₀ ratio, C₁₀-C₃₃/org. C ratio and the concentration pattern of n-paraffin have started from Miocene.

9) Recent sediments deposited under oxidizing environments and terrigenous material show higher values of pristane/phytane, n-C₁₇/pristane and n-C₁₈/phytane ratios than those of other origin.

10) In general, the CPI value of mudstone is higher than that of sandstone owing to different original organic matters supplied to each sediment.

11) It is concluded that the potentiality of hydrocarbon production from Paleozoic to Paleogene formations of Japan would be lower than that of Neogene sedimentary rocks.

* 地殻化学部

1. 緒言

湖沼や海底堆積物の有機物が、統成作用(変成作用も含む)の過程で起こす変化を解明することは、現在の有機地球化学の1つの大きな課題である。しかし、これまでに、上記命題のうち、脂肪族炭化水素に関する総合的な研究は皆無であると言える。この研究は、上記命題を解明する試みの1つとして、地質時代の異なる各種堆積物、堆積岩のC₁-C₅炭化水素及びC₁₀-C₃₃n-パラフィンを分析して、これら成分と根源有機物の関係及びその統成的变化について考察したものである。

2. 試料

2.1 植物・泥炭・湖沼及び海底堆積物

各種試料の性状及び堆積環境を付表A-1に、また採取位置を付図A-1に示した。

柱状試料の深さは、湖底堆積物(現世)で1m以内、紀伊水道・日本海溝・千島海溝及び中東部中央太平洋海盆の海底堆積物(現世-第三紀)で6m以内、泥炭(現世)では10mまでのものである。なお、サンゴは2試料である。

2.2 第四紀試料

付表A-2に天然ガスの産状及び堆積岩試料の地質を、付図A-2に試料採取位置を示した。

天然ガスの試料は、大部分が坑井の口元で遊離したものである。新潟の産出ガス層の第四紀と第三紀の境界を、G₅産ガス層とした(金原ほか, 1958)。また、堆積岩試料は、魚沼群を第四紀とした。房総半島の堆積岩試料の第四紀と第三紀の境界を、梅が瀬層とした(三梨, 1980)。なお、炭酸塩岩は2試料である。

2.3 第三紀試料

付表A-3に天然ガスの産状及び堆積岩試料の地質を、付図A-3には、試料採取位置を示した。

天然ガスの試料は、坑井の口元で遊離したものと露頭のものである。堆積岩試料は、房総半島では黒滝層を鮮新世と中新世の境界とした(三梨, 1980)。また新潟地域では、西山層の基底を鮮新世と中新世の境界とした(金原ほか, 1957)。なお、炭酸塩岩は2試料である。

2.4 古第三紀及び中生代

付表A-4に天然ガスの産状及び堆積岩試料の地質を、また付図A-4には試料採取位置を示した。これらは主として山梨県の早川、静岡、中国、四国及び宮崎地域(以下本文では山梨、静岡、中国、四国、宮崎として表示)に分布する、古第三紀・白亜紀のいわゆる四万十層群の天然ガスと堆積岩試料である。天然ガスの試料は、坑井

の口元で遊離したものと露頭のものである。炭田ガスは、古第三紀のものであるが、石炭試料は、古第三紀と三畳紀のものである。また、炭酸塩岩の試料は、ジュラ紀のものである。

2.5 古生代

天然ガスの試料は、峯の沢(静岡県)、下原ダム(岐阜県)、仁淀川流域(高知県)の露頭及び佐々連鉱山(愛媛県)の坑井の口元で遊離したものである。北上及び木曾地域の堆積岩試料は、いずれも二畳紀のものである。また、炭酸塩岩の試料は、二畳紀-シルル紀のものである。

3. 分析法

ガス試料の採取と分析法を付表A-5にまとめた。

堆積物、堆積岩中のn-パラフィンの抽出と分析は、ベンゼン溶剤を用いた超音波洗浄器による抽出法と、ガスクロマトグラフィーで行なった(米谷, 1982, 1983, 1987)。また有機炭素の分析は、伯ら(1981)、寺島ら(1981)の方法で行なった。

4. 堆積物、堆積岩中の(C₁-C₅)ガス状炭化水素及びC₁₀-C₃₃n-パラフィンの分布

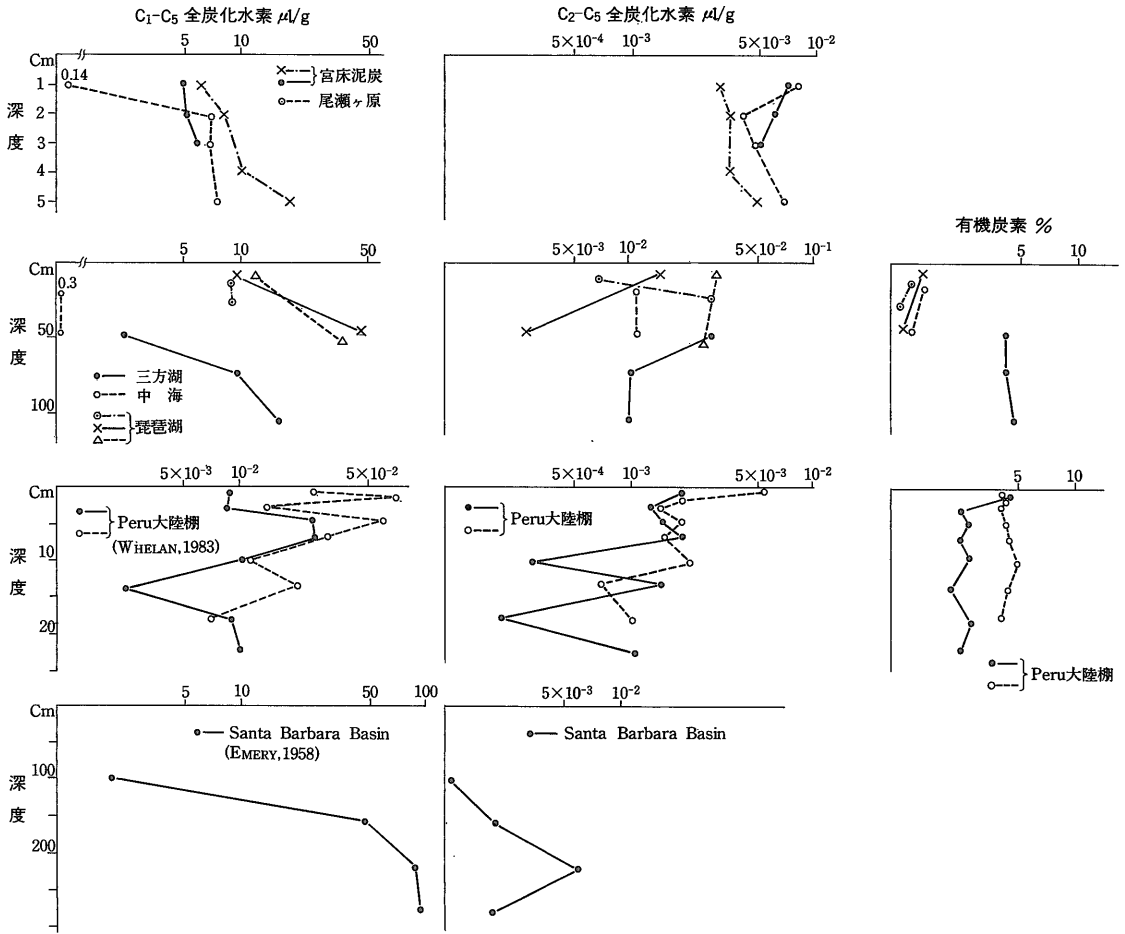
4.1 植物・泥炭・湖沼及び海底堆積物

4.1.1 ガス状炭化水素

泥炭、湖沼、海底堆積物(EMERY and HOGAN, 1958; SWINNERTON and LINNENBOM, 1969; BAGIROV *et al.*, 1973; WEBER and MAXIMOV, 1976; WHELAN *et al.*, 1980; WHELAN and HUNT, 1983)及びサンゴの現世堆積物に胚胎するガス状炭化水素は、油田ガスに含まれているメタン、エタン、プロパン、ブタンのほか、エチレン、プロピレン、ブテンなどの不飽和炭化水素も存在する。これら各種の堆積物のガス状炭化水素では、メタンが最も多い。

堆積物中の全ガス状炭化水素量は、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、1-ブテン、イソペンタン及びノルマルペンタンの含量(以下本文ではC₁-C₅全炭化水素として表示)である。

C₁-C₅全炭化水素は、堆積物の埋没深度やガス抽出法によって多少異なるが、泥炭では5μl/g以上、湖沼では1μl/g以上のものが多い。これに対して、海底堆積物では、地域によってかなり異なっており、Santa Barbara Basin(EMERY and HOGAN, 1958)では10μl/g以上の高い値に対して、Peru大陸棚隆起帯(WHELAN and HUNT, 1983)やWalvis Bay大陸棚(WHELAN *et al.*, 1980)では1μl/g以下の低い値のものが多い。なお、サ



第1図 各種堆積物のガス状炭化水素及び有機炭素の垂直変化

ングの2試料は、ほぼ 3.0×10^{-2} と $4.0 \times 10^{-2} \mu\text{l/g}$ である。

C_2-C_5 全炭化水素 (エタン以上の飽和・不飽和のガス状炭化水素含量) は、一般に $10^{-2} \mu\text{l/g}$ 以下であり、同図が示すように、泥炭の $10^{-3} \mu\text{l/g}$ 以下に対して、湖沼や海底堆積物ではこれ以上の高い値を示すものが多い。サンゴでは、 4.4×10^{-3} , $4.6 \times 10^{-3} \mu\text{l/g}$ である。

泥炭及び湖沼堆積物の C_1-C_5 全炭化水素量は、大部分のものが $4-50 \mu\text{l/g}$ であり、その垂直変化は、一般に深部で増加の傾向を示す (第1図) が、メタンの深部への規則的増加に対して、 C_2-C_5 全炭化水素は必ずしもこれと似たような変化をしていない。一方海底堆積物の C_1-C_5 全炭化水素は、Santa Barbara Basin の $7 \times 10^{-1}-100 \mu\text{l/g}$ に対して、Peru 大陸棚では一般に $6 \times 10^{-2} \mu\text{l/g}$ 以下の低い値である。また、 C_2-C_5 全炭化水素でも同様に Santa Barbara Basin の $10^{-3}-10^{-2} \mu\text{l/g}$ に対して、Peru

大陸棚のものは $2 \times 10^{-4}-6 \times 10^{-3} \mu\text{l/g}$ の低い値である。これらの垂直変化は、Santa Barbara Basin では、泥炭や湖沼堆積物と同様に、深部で増加する傾向を示すが、Peru 大陸棚のものは逆に、深部にむかって減少する傾向があると報告されている。

C_1-C_5 全炭化水素の生成量と有機炭素量との間には明瞭な正の相関関係は認められない (第1表)。

湖沼や海底堆積物のガス成分の含有量パターンが、 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ (C_1 =メタン, C_2 =エタン, C_3 =プロパン, C_4 =ブタン) であるのに対して、泥炭では、 $C_1 > C_3 > C_2 \cdot C_4$ で、奇数炭素のプロパンの多いのが特徴的である。サンゴの2試料は、 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ である。

4.1.2 n-パラフィン

陸成植物及び諏訪湖の水草、珪藻の $C_{10}-C_{33}$ n-パラフィン含有量値 (以下本文では TP 値として表示) は、試料によってかなりの違いがある。陸成植物では、枝の

第1表 植物・泥炭・湖沼及び海底堆積物の C₁-C₈ 全炭化水素と n-パラフィンの含有量
有機炭素と C₁-C₈ 全炭化水素の関係

	C ₁ -C ₈ 全炭化水素 μl/g	有機炭素 %
泥炭	5-20	20-60
湖沼堆積物	1-50	1-5
Peru 隆起帯 (WHELAN, 1980)	10 ⁻³ -10 ⁻¹	2-5

植物及び各種堆積物試料の n-パラフィン含有量	
	C ₁₀ -C ₃₃ n-パラフィン μg/g
陸成植物水草・珪藻	6.2-1905
泥炭	12.6-430
湖沼堆積物	0.9-64.0
海藻	0.4-16
海底堆積物	0.2-3.2

部分が 6.0-268 μg/g に対して葉の部分では 8.0-2,000 μg/g と高く、全体としては 6.0-2,000 μg/g である。一般にこれら成分の中では、C₂₉ あるいは C₃₁ のものが最も高い含有量である。

一方、海藻のこんぶ、うご、わかめを含めたほかの3種の TP 値は、4×10⁻¹-16 μg/g で、陸成植物よりも低く、一般に、C₁₅, C₁₇, C₂₇ 及び C₂₉ に含有量の高い値が認められる。

森林土壌の TP 値は、一般に陸成植物よりも低く、6×10⁻¹-7.0 μg/g であるが、C₂₉ あるいは C₃₁ に最高含有量を示す。

泥炭の TP 値は、森林土壌よりも高く、13-430 μg/g であり、陸成植物や森林土壌と同様に、C₂₉ あるいは C₃₁ のものが最も高い含有量である。湖沼堆積物の TP 値は、富栄養湖の琵琶湖でおおよそ 1.0-6.0 μg/g であるのに対して、富栄養湖の諏訪湖では 2.0-20 μg/g と高い。また、比較的水深が深く、春、夏季にかけて湖水が正列成層になり、強い環状環境を形成している汽水成の水月及び日向湖の TP 値は、湖沼堆積物の試料中で最も高い 13-64 μg/g である。

海底堆積物の TP 値は、紀伊水道、日本海溝・千島海溝で 4×10⁻¹-2.6 μg/g に対して、比較的陸地に近い大陸棚斜面のものでは 1-3.2 μg/g とやや高い値である。一方、中東部中央太平洋海盆では、2×10⁻¹-1.2 μg/g の最も低い値となっている。一般に海底堆積物の最高含有量成分は、低分子量領域では C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇ のいずれかに、また、高分子量領域では C₂₇, C₂₉, C₃₁ のいずれかに認められる。なお、サンゴ2試料の TP 値は、1.3×10⁻¹, 2.0×10⁻¹ μg/g の低い値である。

陸成植物、水草及び珪藻の C₂₁-C₃₃/C₁₀-C₂₀ 値(以下本文では、HP/LP 値として表示)は、3.8-1,000 で、50以上の値を示すものが、50%以上を占めており、一般に高分子量領域のものが高い含有量を示す。

この値は、上記 TP 値と同様に、枝より葉の部分に高い値を示すものが多い。一方、海藻では、10⁻¹-2.0 の低い値である。

森林土壌や泥炭の HP/LP 値は、一般に陸成植物よりも低く、それぞれ 1.0-12.6 及び 2.5-191 であるが、泥炭では 20-50 のものが多い。

湖沼堆積物の HP/LP 値は、0.9-75 であるが、大部分は 3.0 以上のものである。これに対して、海底堆積物では、中東部中央太平洋海盆が 10⁻¹-4×10⁻¹ であるのに対して、紀伊水道、日本海溝・千島海溝では 3×10⁻¹-8.1 であり大部分が 5×10⁻¹ 以上の高い値である。海底堆積物は全体として 10⁻¹-8.1 であり、湖沼堆積物よりも低い値である。なお、サンゴの2試料は、いずれも 2.2 である。

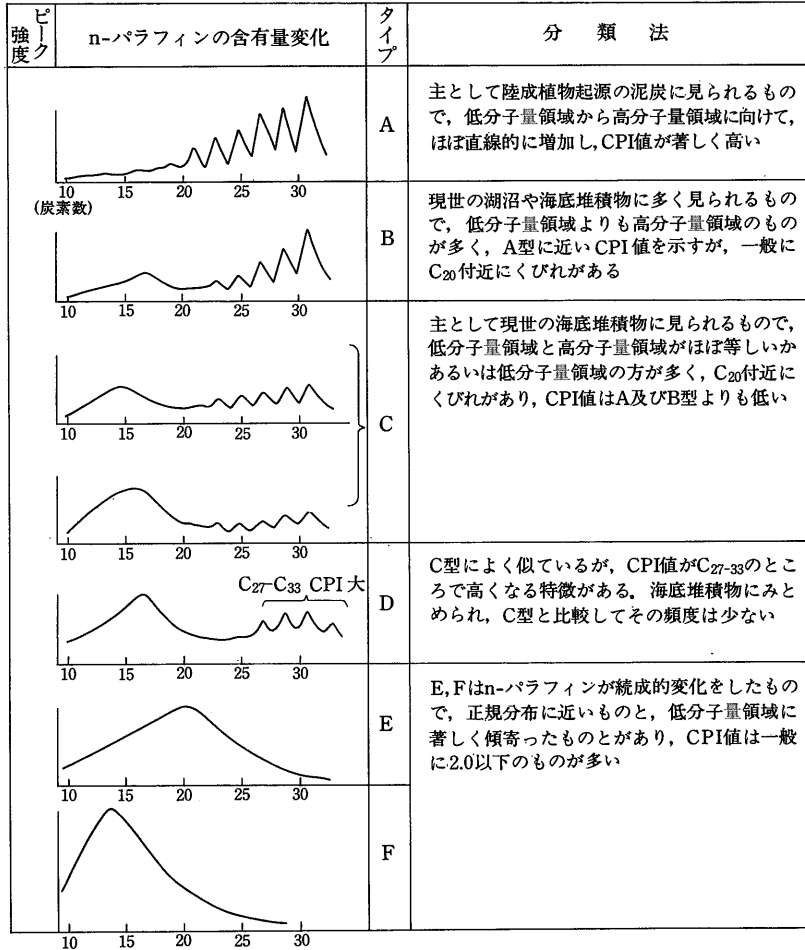
陸成植物、水草、珪藻の CPI 値は [CPI=1/2 (Σ_{2n+1}¹⁴/₁₅ Σ_{2n}¹⁵+Σ_{2n+1}¹⁶/₁₆ Σ_{2n}¹¹)]、1.5-32 であるが、4.0 以上のものが、全体の 90% 近くを占めている。この値は、TP, HP/LP 値と同様に、一般に枝よりも葉の部分に高い値を示す。一方、海藻では、わかめの 7.5 を除くと、一般に陸成植物よりも低い、2.5 以下の値である。ちなみに、KOONS *et al.* (1965) による海生生物の CPI 値は 1.0-1.4 である。

森林土壌と泥炭の CPI 値は、両者がほぼ似た値の 2.6-10.4 であり、大部分が 4.0 以上である。

淡水湖の琵琶湖及び諏訪湖の堆積物の CPI 値は、2.0-3.9 で余りとびはなれた値はない。一方、汽水湖では、一般に 1.7-5.2 であるが、2.0 以下の低いものは浜名湖の 26 試料中、わずか 2 試料である。これに対して、海底堆積物では、全体として 7×10⁻¹-4.8 であるが、2.0 以下のものは 60% を占めており、大陸斜面のものが比較的高い値を示す。サンゴは、1.1 と 1.2 の低い値である。

プラタナスの葉、杉の木の葉及び樺の葉の3試料のプリスタン/ファイタン値(以下本文では、Pr/Ph として表示)は、それぞれ 9×10⁻¹, 1.0 及び 2.0 であり、泥炭の 1.0-1.5 と余り違いのない値である。

湖沼堆積物の Pr/Ph 値は、8×10⁻¹-5.5 であり 1.5 以上の値を示すものが多い。海底堆積物では、紀伊水道のものが 9×10⁻¹-3.0 であるが、1.5 以上のものが多い。これに対して、日本海溝・千島海溝では 1.0-2.5 であり、1-1.5 の値を示すものが多い。また、中東部中央太平洋海盆のものは、8×10⁻¹-1.3 であるが、5×10⁻¹-1.0 のものが多く、海底堆積物全体としては、8×10⁻¹-3.0 の値である。



第2図 n-パラフィンの含有量パターンの分類

n-C₁₇/プリスタン値 (以下本文では、C₁₇/Prとして表示) は、プラタナス、杉の木及び樺の葉の部分でそれぞれ1.4、1.4及び1.0であり、泥炭では大部分が1.5以下の値である。

湖沼堆積物のC₁₇/Pr値は、諏訪湖及び宍道湖・中海のものが大部分1.0以下であるのに対して、琵琶湖及び三方湖群では、大部分のものが1.0-2.9の高い値である。海底堆積物では、大部分のものが6×10⁻¹-1.7の値である。

n-C₁₈/ファイトン値 (以下本文では、C₁₈/Phとして表示) は、プラタナス、杉の木及び樺の葉の部分でそれぞれ1.2、1.4及び1.0であり、泥炭では1.0以上のものが多い。

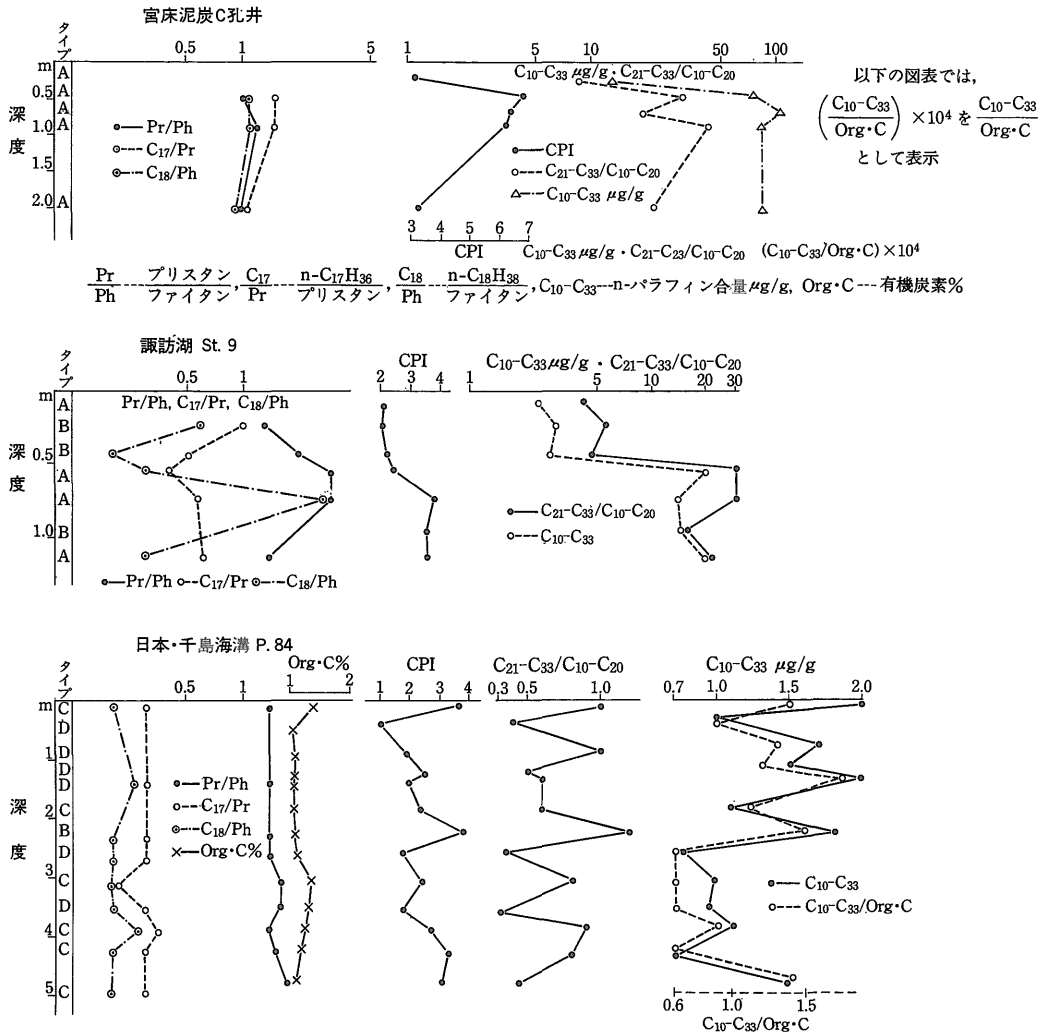
湖沼堆積物のC₁₈/Phは、琵琶湖の1.1-4.0に対して、諏訪湖、宍道湖・中海及び三方湖群のものは2×10⁻¹-

1.2と低い。これに対して、海底堆積物では全体としては1.0以下のものが多い。

有機炭素は、泥炭の15-52%が最も高い。湖沼堆積物では、一般に1-6.2%である。これに対して、紀伊水道、日本海溝・千島海溝及び中東部中央太平洋海盆では、10⁻¹-2.0の低い値であるが、Peru及びWalvis Bay大陸棚 (WHELAN and HUNT, 1983; WHELAN *et al.*, 1980) では、一般に高く、最高32%のものがある。

(TP/有機炭素)×10⁴値 (以下本文では、TP/Org・Cとして表示) は、一般に泥炭及び湖沼堆積物の1.0-11に対して、海底堆積物では2.0以下の値を示すものが多い。

n-パラフィンの含有量パターン (以下本文では、含有量パターンとして表示) は、第2図の型に対応させてある。



第3図 宮床泥炭、諏訪湖及び日本海溝・千島海溝堆積物の n-パラフィンの諸指標値の垂直分布

陸成植物、水草、珪藻及び泥炭の含有量パターンは、ほぼ95%がCPI値の高いA型であり、これに対して、海藻では、比較的CPI値の低いCとD型である。

上記の陸成植物及び泥炭と比較して、淡水成の琵琶湖、諏訪湖の含有量パターンは、A型のほかB型のものが30%近く占めている。また、汽水成の浜名湖、宍道湖・中海、及び三方湖群では、A、B型のほか、C型のものが5%程度存在する。

一方、海底堆積物では、A、B、C及びD型であるが、全体のほぼ65%がCとD型である。サンゴはD型である。

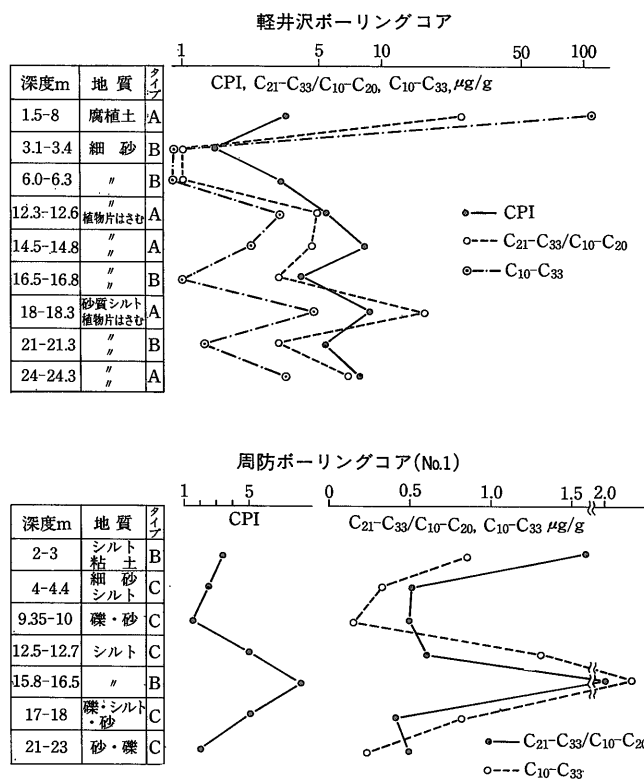
泥炭、湖沼及び海底堆積物のn-パラフィンの垂直分布の例を第3図に示した。同図ではHP/LP、CPI及びTP/

Org·C値が不規則に変化しているが、これらの3指標値はほぼ似たように変化する傾向を示している。また、Pr/Ph、C₁₇/Pr、及びC₁₈/Ph値の垂直変化も不規則であり、一般にC₁₇/PhとC₁₈/Phが似たような変化をしている。他の試料についても、似たような変化を示すものが多い。

4.2 第四紀

4.2.1 ガス状炭化水素

第四紀堆積層に胚胎する天然ガスの主成分は、窒素、二酸化炭素及びメタンである。メタンの含有量は、ヘリウム、酸素、窒素及び二酸化炭素が著しく多いものを除くと、一般に60-90 Vol. %のものが51%を占めている。C₂-C₆飽和炭化水素(エタン、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、イソペン



第4図 軽井沢, 周防ボーリングコア (第四紀) のn-パラフィンの諸指標値の垂直分布

タン及びノルマルペンタンの含量, Vol. %) は大部分のものが 10^{-4} - 10^{-2} Vol. % である。これに対して C_2 - C_6 不飽和炭化水素(エチレン, プロピレン, 1-ブテンの含量, Vol. %) は, 10^{-5} Vol. % 以下である。

ガス成分の含有量パターンは, 全試料の 53% が $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ である。なお, 2試料の炭酸塩岩では, メタンが $0.2, 0.4 \mu\text{l/g}$, C_2 - C_6 飽和炭化水素が $1.6 \times 10^{-1}, 3.3 \times 10^{-1} \mu\text{l/g}$, C_2 - C_6 不飽和炭化水素が $2 \times 10^{-2}, 3 \times 10^{-2} \mu\text{l/g}$ である。

4.2.2 n-パラフィン

軽井沢 (坑井深度 24.3 m 陸成), 琵琶湖湖南ボーリングコア (坑井深度 13 m, 20 m, 陸成) の TP 値が 1.3 - $10 \mu\text{g/g}$ であるのに対して, 小川湖 (坑井深度 95 m 海成), 大谷町 (坑井深度 306 m, 海成) 及び周防灘ボーリングコア (坑井深度 16.5, 23, 45, 50, 85 m, 海成) では, ほぼ 1.2×10^{-1} - $23 \mu\text{g/g}$ である。一般に, 砂岩の TP 値は, 泥質岩よりも低い。地表試料 (地表で採取した露頭の堆積岩) の TP 値は, 房総半島 (以下本文では房総として表示) のものが 2.8×10^{-1} - $1.7 \mu\text{g/g}$ であるのに対して, 新潟地域 (以下本文では新潟として表示) のものは, $4.7 \times$

10^{-1} - $3.2 \mu\text{g/g}$ と高い。房総の 2 試料の砂岩は $5 \times 10^{-1} \mu\text{g/g}$ 以下であり, 一般に泥質岩よりも低い値を示すものが多い。炭酸塩岩の 2 試料は, いずれも $5 \times 10^{-1} \mu\text{g/g}$ 以下の値である。

軽井沢, 琵琶湖湖南ボーリングコアの HP/LP 値は, 5×10^{-1} -16 であるが, 小川湖, 大谷町, 周防灘ボーリングコアでは 5×10^{-2} -14.5 の低いものである。砂岩と泥質岩の HP/LP 値では, 両者の間に明瞭な違いは認められない。地表試料の HP/LP 値は, 房総の 10^{-1} -3.2 に対して, 新潟では 10^{-1} -12 と高い値を示すものが多い。炭酸塩岩の 2 試料は, 2×10^{-1} と 1.1 である。

軽井沢, 琵琶湖湖南ボーリングコアの CPI 値は, 3.0-10 であり, 泥質岩と砂岩とは余り違っていない。これに対して海成の小川湖, 大谷町, 周防灘ボーリングコアでは, 1.1-8.2 とやや低く, 一般に泥質岩に比較して砂岩のものが低い値を示す。炭酸塩岩では, 1.3 と 1.9 の値である。

含有量パターンは, 陸成の軽井沢, 琵琶湖湖南ボーリングコアが主に A と B 型であるのに対して, 海成の小川湖, 大谷町, 周防灘ボーリングコアでは B, C および D

型である。なお炭酸塩岩の2試料では、いずれもC型である。

地表試料の Pr/Ph は、房総半島の 1.0-1.7 に対して、新潟ではこれより高い 2.0-4.0 の値である。

地表試料の C_{17}/Pr 値は、房総のものが 1.7-4.1 であるのに対して、新潟では 3×10^{-1} -4.1 であり、 5×10^{-1} 以下のものが多い。

房総及び新潟の C_{18}/Ph 値は、 7×10^{-1} -3.5 であり、1.0 以上のものが多い。

房総及び新潟の地表試料の有機炭素値は、一般に 1.0% 以下のものであり、両地域では明瞭な違いはない。また、TP/Org・C 値も、両地域では明瞭な違いはなく、 4×10^{-1} -9.7 であり、1.0 以上のものが多い。炭酸塩岩の2試料の Pr/Ph、 C_{17}/Pr 及び C_{18}/Pr 値は、いずれも 5×10^{-1} 以下のものである。

ボーリングコアの n-パラフィンの垂直変化の例を第4図に示した。

同図にみられるように、陸成の軽井沢の試料では、腐植土や木片を含む層準のところでは、TP、HP/LP 及び CPI 値は、高くなっている。一方、海成の周防試料では、上記の陸成堆積岩ほど明瞭ではないが、TP、HP/LP 及び CPI 値は、ほぼ似たような変化の傾向を示す。また、TP、HP/LP 及び CPI 値が、浅層から深層にむけての一方的増加あるいは減少といった規則的な変化の傾向は認められない。他の試料についても似たような変化をするものが多い。

4.3 第三紀鮮新世

4.3.1 ガス状炭化水素

わが国で、従来水溶性ガスと呼ばれているものである。

ヘリウム、酸素、窒素及び二酸化炭素が著しく多く含まれている試料を除いたほかの天然ガス組成の三角ダイヤグラムを第5図に示した。同図が示すように第三紀鮮新世(以下本文では鮮新世として表示)の天然ガスのメタンは、大部分が 90-99 Vol. % であり、第四紀のものより高い値である。また C_2-C_5 飽和炭化水素は 10^{-8} Vol. % 以上の含有量であるが、 C_2-C_5 不飽和炭化水素は、 10^{-4} Vol. % 以下である。

4.3.2 n-パラフィン

各種ボーリングコアの n-パラフィンの垂直変化を第6図に示した。

川崎ボーリングコアの TP 値(坑井深度 608 m, 以下本文では川崎コアとして表示)は、 3.7×10^{-1} -4.0 $\mu\text{g/g}$ であるが、大部分は 1-3 $\mu\text{g/g}$ であり不規則な変化をしている。一般に砂岩のものが低い値を示す。房総の市原ボーリングコア(坑井深度 1,957 m, 以下本文では市原コアと

して表示)の TP 値は、 1.9×10^{-1} -8.0 $\times 10^{-1}$ $\mu\text{g/g}$ であるが、 5×10^{-1} $\mu\text{g/g}$ 以下のものが多い。また、上太田ボーリングコア(坑井深度 1,990 m, 以下本文では上太田コアとして表示)では、 3.0×10^{-1} -2.0 $\mu\text{g/g}$ であるが、1 $\mu\text{g/g}$ のものも多く、試料は少ないが一般に砂岩に低い値を示す。新潟の角田(坑井深度 1,134 m)、梅田(坑井深度 1,805 m)、見附(坑井深度 2,029 m)の各ボーリングコア(以下本文では角田コア、梅田コア、見附コアとして表示)の TP 値は、市原及び上太田コアよりも高い 1.5-5.2 $\mu\text{g/g}$ であり、2.0 $\mu\text{g/g}$ 以上のものが全試料の 70% を占めている。

房総及び新潟の地表試料の TP 値は、 2.1×10^{-1} -3.4 $\mu\text{g/g}$ であり、両者の間には余り明瞭な違いはない。また北陸のものは、2.5-3.7 $\mu\text{g/g}$ の高い値である。なお、亜炭の3試料では 6.5-172 $\mu\text{g/g}$ の著しく高い値である。

川崎コアの HP/LP 値は、 2×10^{-1} -6.1 であり、ほぼ 70% のものが 1.0 以上で、一般に砂岩に低い値をとり、不規則な垂直変化をしている。また市原及び上太田コアでは、 4×10^{-1} -3.8 の値である。新潟の角田、梅田、見附コアの HP/LP 値は、市原、上太田コアよりも低い 2×10^{-1} -2.4 であり、大部分のものが 5×10^{-1} 以下のものが多い。

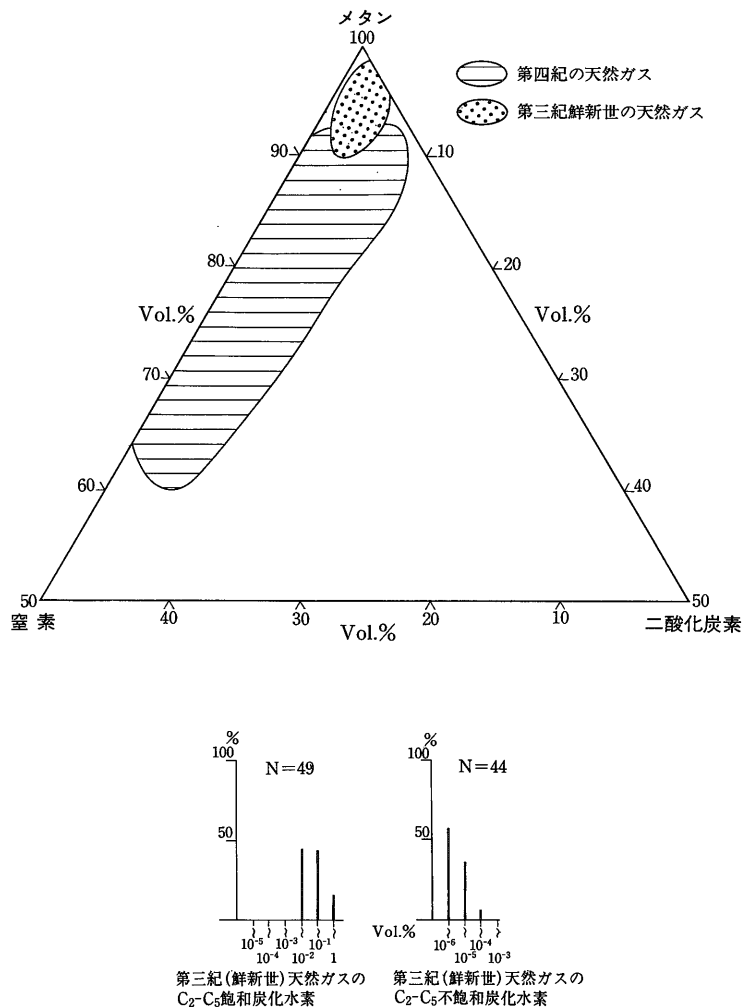
地表試料の HP/LP 値は、房総のものが 3×10^{-1} -2.8 であり、2.0 以下のものが多い。これに対して新潟のものは、 2×10^{-1} -12 であり、大部分のものが 2.0 以上である。また北陸のものは 1.8-2.3 である。なお、亜炭では 1.2-39 の高い値である。

川崎コアの CPI 値は、2.7-9.0 であり、4.0 以上のものも多く、一般に砂岩に低く、全体としては不規則な垂直変化である。市原及び上太田コアの CPI 値は 1.8-6.5 であり、また、新潟の角田、梅田、見附コアでは、1.9-4.0 のいずれも 2.0-3.0 の値を示すものが多い。一般に砂岩に低い値をとるような垂直変化の傾向を示す。

地表試料の CPI 値は、房総のものが 1.5-4.8 であり、大部分のものが 2.0-4.0 である。これに対して、新潟では、1.0-8.0 であり、4.0 以上のものが、30% を占めており房総のものよりもやや高い値である。また北陸のものは、3.4-4.1 の値である。亜炭の3試料の CPI 値は、1.6-6.2 である。

市原及び上太田コアの Pr/Ph 値は、 8×10^{-1} -2.1 であるが、1.0-1.5 のものが最も多く、一般に不規則な垂直変化である。一方、新潟の角田、梅田、見附コアでは、市原及び上太田コアと余り変わらない 8×10^{-1} -2.0 であるが、1.5 以下のものが最も多い。

地表試料の Pr/Ph 値は、房総のものが 1.2-2.0 である



第5図 メタン-窒素-二酸化炭素三角ダイアグラムによる第四紀と鮮新世の天然ガスの比較及びC₂-C₅飽和、不飽和炭化水素の分布

が、新潟のものは 6×10^{-1} -7.0であり、 5×10^{-1} -1.0のものが最も多い。

市原コアのC₁₇/Pr値は、 7×10^{-1} であるが、大部分のものが 5×10^{-1} -1.5である。これに対して、上太田コアのものは、1.6-4.1で、1.5以上の高い値を示すものが多い。また、角田、梅田、見附コアでは、全体として1.0-2.4であり、 5×10^{-1} -1.5の値を示すものが多い。

地表試料のC₁₇/Pr値は、房総のものが1.1-4.0であるのに対して、新潟では、 10^{-1} -5.5であるが、房総のものよりも低い1.0以下の値を示すものが最も多い。

C₁₈/Pr値は、市原コアの 7×10^{-1} -1.6に対して、上太田コアでは1.0-2.6とやや高くなっている。C₁₈/Prの垂直変化は、C₁₇/Prとほぼ似た垂直変化をしている。角田、

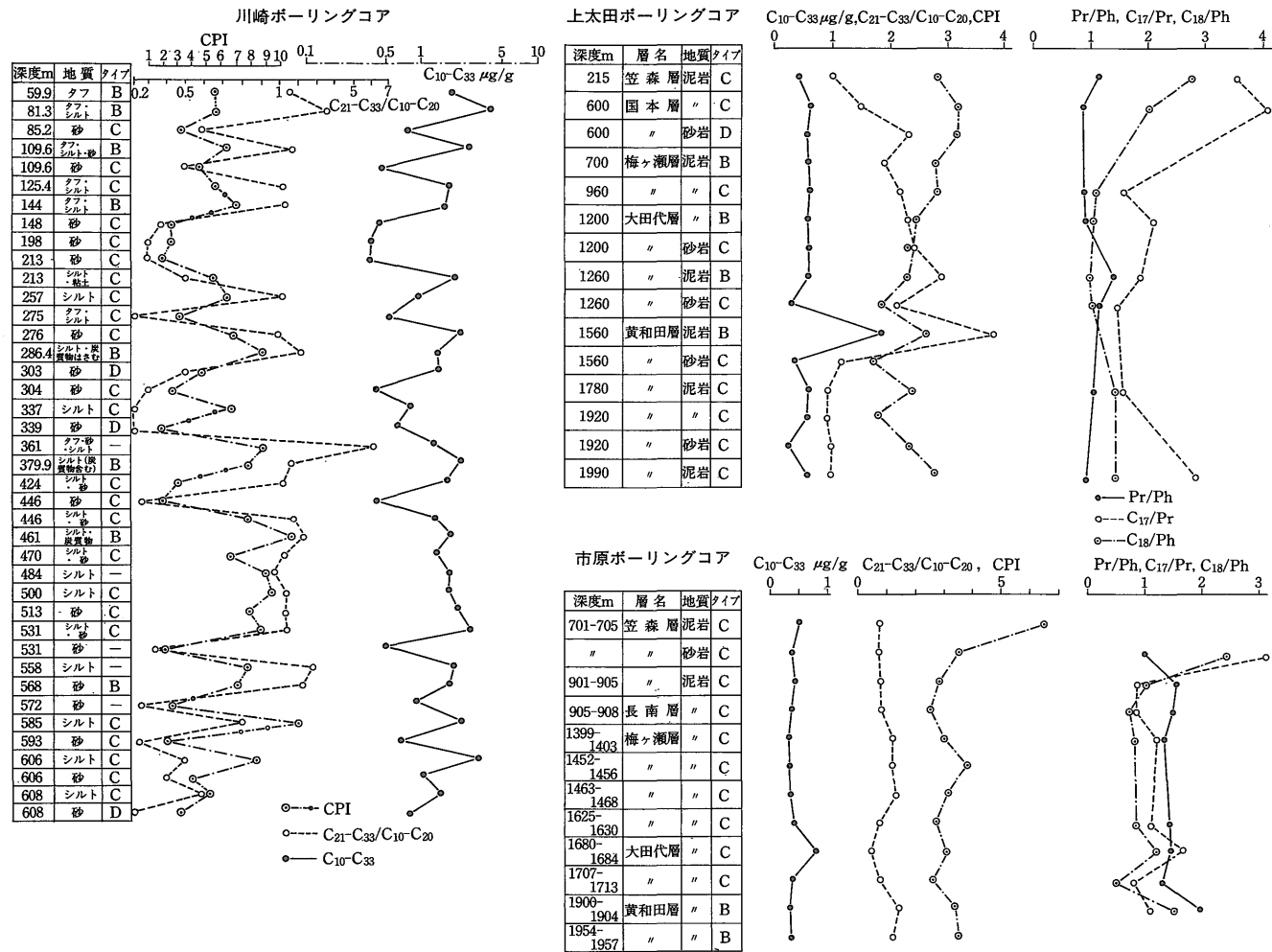
梅田、見附コアのC₁₈/Pr値は、全体として 8×10^{-1} -2.4であり、市原及び上太田コアと同様に、C₁₇/Prとほぼ似たような垂直変化をしている。

地表試料のC₁₈/Pr値は、房総の 5×10^{-1} -5.0に対して、新潟では 10^{-1} -7.5であるが、1.0以下の低いものが多い。

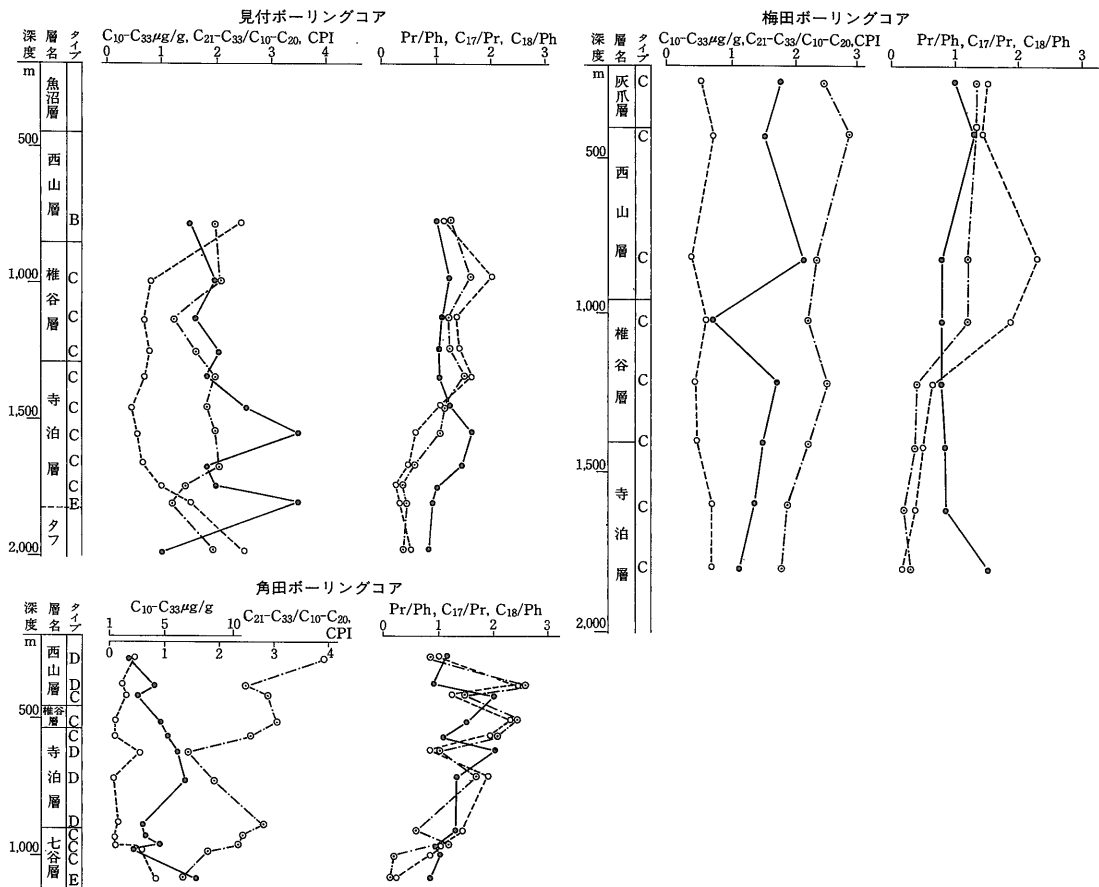
地表試料の有機炭素は、房総の 10^{-1} -2.4%に対して、新潟地域では 1.1×10^{-1} -1.2%であるが、いずれも1.0%以下のものが多く、両地域の間には明瞭な違いは認められない。

地表試料のTP/Org・C値は、房総では 2×10^{-1} -6.0であるが、新潟では 10^{-1} -9.8の高いものがある。

各種ボーリングコアの含有量パターンは、いずれもB、



第6図 第三紀(鮮新世)のボーリングコアのn-パラフィンの諸指標値の垂直分布



第6図 つづき

C及びD型であり、C型のものが全試料の72%を占めている。

地表試料の含有量パターンは、房総ではC型のものが82%を占めているのに対して、新潟ではA・B型が多く、C型のものは14%を占めているにすぎない。また北陸では、3試料ともB型である。

4.4 第三紀中新世

4.4.1 ガス状炭化水素

鮮新世の水溶性天然ガスと第三紀中新世(以下本文では中新世として表示)の油田ガスとの組成の比較を第7図の三角ダイアグラムで示した。同図では、中新世の天然ガスは、 C_2-C_5 全炭化水素が著しく多く、最高50Vol.%以上のものもある。

ガス成分の含有量パターンは、鮮新世とほぼ同じ、 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のものが全試料の76%を占めている。

一般に、 C_2-C_5 不飽和炭化水素は 10^{-5} Vol.%以下で

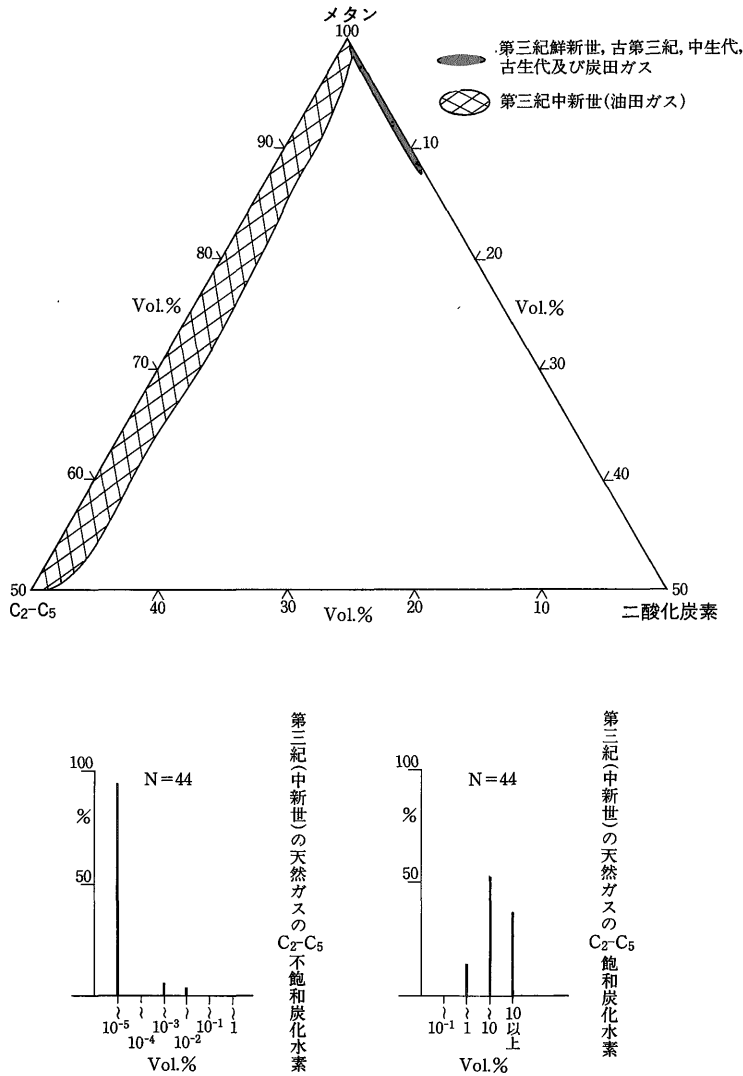
ある。また、炭酸塩岩の2試料は、それぞれ、メタンがほぼ $2.0 \mu\text{l/g}$ 、 C_2-C_5 飽和炭化水素は 2×10^{-2} と $9 \times 10^{-2} \mu\text{l/g}$ 、 C_2-C_5 不飽和炭化水素は 6×10^{-4} と $6 \times 10^{-3} \mu\text{l/g}$ であり、ガス成分の含有量パターンは、 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ である。

4.4.2 n-パラフィン

ボーリングコアのn-パラフィンの垂直変化を第8図に示した。

角田、梅田、見付、尼瀬コア(坑井深度1,600 m)及びSKカッティングス(坑井深度4,600 m、以下本文ではこれら全体を一括して新潟ボーリングコアとして表示することがある)のTP値は、一般に鮮新世よりも多い 5.4×10^{-1} - $113 \mu\text{g/g}$ であり、尼瀬コアとSKカッティングスに比較的高いものがある。

地表試料のTP値は、島根の3.0-19 $\mu\text{g/g}$ が最も高く、3.0 $\mu\text{g/g}$ 以上のものが多い。宮崎のものはほぼ 10.0×10^{-1} -5.0 $\mu\text{g/g}$ であるが、2.0-5.0 $\mu\text{g/g}$ を示すものが多



第7図 メタン-C₂-C₅-二酸化炭素三角ダイアグラムによる鮮新世と中新世の天然ガスの比較及び C₂-C₅ 飽和, 不飽和炭化水素の分布

い。ついで北陸では大部分のものが $5 \times 10^{-1} - 2.0 \mu\text{g/g}$ であるのに対して, 新潟ではこれよりやや低い $5 \times 10^{-1} - 1.0$ のものが多い。房総のものは最も低い $8.5 \times 10^{-2} - 0.9 \mu\text{g/g}$ であり, $5 \times 10^{-1} \mu\text{g/g}$ 以下のものが多い。炭酸塩岩の2試料は, いずれも $5 \times 10^{-1} \mu\text{g/g}$ 以下である。

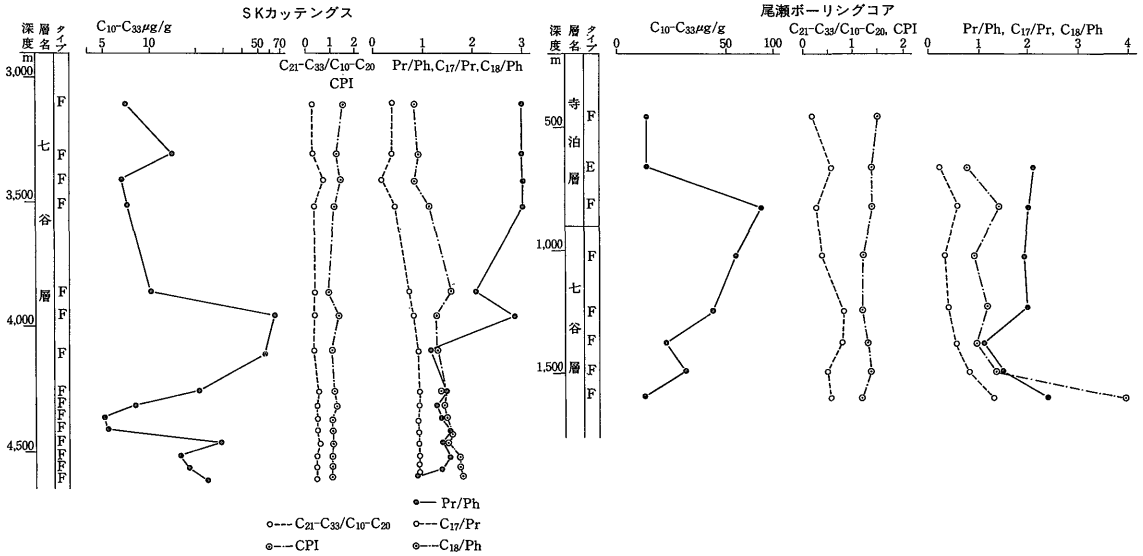
新潟ボーリングコアの HP/LP 値は, $10^{-1} - 4.1$ であるが, 大部分のものは 1.0 以下の鮮新世のものよりも低いものであり, 中新世の SK カッチングスでは 5×10^{-1} 以下の最も低い値のものが多い。

地表試料の HP/LP 値は, 新潟で $3 \times 10^{-1} - 5.3$, 房総で $4 \times 10^{-1} - 3.9$, 北陸 $9 \times 10^{-1} - 3.4$, 宮崎 $1.2 \times 10^{-1} - 0.7$, 島根

の $3 \times 10^{-2} - 1.2$ の順に低くなっている。鮮新世の地表試料が $2 \times 10^{-2} - 13$ であるのに対して, 中新世では $3 \times 10^{-2} - 5.3$ の低い値となっている。炭酸塩岩では, 3×10^{-1} と 2×10^{-1} である。

新潟ボーリングコアの CPI 値は, 一般に 2.0 以下であり, 鮮新世のものよりも低い。垂直変化は, 一般に深層にむけて減少する傾向がある。

地表試料の CPI 値は, 房総及び新潟で 1.0-5.0 であるが, 北陸, 宮崎及び島根では 1.1-2.6 のやや低い値である。鮮新世の地表試料の CPI 値が 1.0-8.8 であり, 60% が 3.0 以上であったのに対して, 中新世では 1.0-5.0 の



第8図 第三紀(中新世)のボーリングコアのn-パラフィンの諸指標値の垂直分布

低い値であり、大部分が3.0以下のものである。また炭酸塩岩では、いずれも1.4である。

SK カッティングスを除くほかの新潟ボーリングコアの Pr/Ph 値は、 7×10^{-1} -2.4であるが、大部分 5×10^{-1} -1.5であり、一般に深度1,000-1,500 m までにやや減少する傾向が認められる。一方 SK カッティングスでは、深度4,000 m から明瞭な減少が認められる。

地表試料の Pr/Ph 値は、宮崎及び島根で 8×10^{-1} -2.9であり、 5×10^{-1} -1.5のものが多い。これに対して、新潟及び房総では、 3×10^{-1} -6.0であり、50%以上が1.0-2.0のやや高い値を示す。炭酸塩岩では、いずれも1.0以下である。

新潟ボーリングコアの C_{17}/Pr 値は、 2×10^{-1} -2.3であり、大部分が1.0以下である。SK カッティングスと尾瀬コアでの C_{17}/Pr 値は、深部に向かって増加の傾向があるが、角田、梅田、見附コアでは逆に深部に向かって減少する傾向がある。

地表試料の C_{17}/Pr 値は、新潟が 10^{-1} -3.2であり大部分 5×10^{-1} 以下であるが、宮崎及び房総では 4×10^{-1} -2.9であり、 5×10^{-1} -2.0のやや高いものが多い。地表試料では、島根の 6×10^{-1} -3.4 が最も高く、大部分2.0以上の値である。炭酸塩岩では、 4×10^{-1} と 5×10^{-1} である。

新潟ボーリングコアの C_{18}/Ph 値は、 2×10^{-1} -4.0であるが、大部分2.0以下である。

上述した諸試料のボーリングコアでは、一般に C_{18}/Ph と C_{17}/Pr とはほぼ似たような垂直的变化をしており、

SK カッティングスと尾瀬コアでは深部に向かって増加するが、角田、梅田、見附コアでは逆に減少する傾向が認められる。

地表試料の C_{18}/Ph 値は、新潟のものが 10^{-1} -2.5であり、0.5以下のものが多いが、房総及び宮崎のものはこれよりやや高い 5×10^{-1} -3.0であり、 5×10^{-1} -1.5の値をとるものが多い。一方、島根のものは、最も高い 7×10^{-1} -5.6のものである。なお、炭酸塩岩は 4×10^{-1} と 5×10^{-1} である。

地表試料の有機炭素は、 7×10^{-2} -1.5%であり、全体としては 5×10^{-1} -1.0%のものが多く、鮮新世と比較してあまり違いのない値である。房総及び宮崎の有機炭素が 1.9×10^{-1} -1.0%であるのに対して、新潟と島根では、これよりやや高い 7×10^{-2} -1.5%である。

地表試料の TP/Org・C 値は、島根のものが 2×10^{-1} -98で最も高く、ついで、宮崎及び新潟の 3×10^{-1} -17、房総の 2×10^{-1} -1.7の順に低くなっている。全体としては 2×10^{-1} -98であり、これは鮮新世のものよりも高い値である。

新潟ボーリングコアの含有量パターンは、角田、梅田、見附コアが大部分CとD型であるが、尾瀬コアとSKカッティングスはいずれもEとF型である。

地表試料の含有量パターンは、A、B、C、D、E及びF型であるが、DとE型が全体の60%を占めている。EとF型の分布頻度を地域別にみると、島根の92%を最高に、ついで、新潟及び宮崎の24-64%、房総及び北陸の

12-15%の順に低くなっている。炭酸塩岩は、いずれもF型である。

4.5 古第三紀-中生代

4.5.1 ガス状炭化水素

主として四万十層群(古第三紀・白亜紀)、炭田ガス(古第三紀)及び炭酸塩岩(ジュラ紀)に胚胎するメタン系の天然ガスである。

古第三紀・白亜紀の天然ガスの C_2-C_5 全炭化水素は、ほぼ $10^{-5}-3 \times 10^{-1}$ Vol.%, 炭田ガスではほぼ $5 \times 10^{-4}-4$ Vol.%であり、これは中新世(油田ガス)のものと比較して著しく少ない値である。メタン- C_2-C_5 全炭化水素- CO_2 組成の三角ダイアグラム(第7図)では、鮮新世(水溶性天然ガス)天然ガスとほぼ似たような領域にプロットされる。

古第三紀・白亜紀の C_2-C_5 飽和炭化水素は、大部分が $10^{-3}-1.0$ Vol.%であるが、炭田ガスでは $10^{-3}-10$ Vol.%の高い値である。一方、 C_2-C_5 不飽和炭化水素は、古第三紀・白亜紀が 10^{-6} Vol.%以下であり、炭田ガスでは 10^{-5} Vol.%以下である。古第三紀・白亜紀及び炭田ガスのガス成分の含有量パターンは、75%が $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のものである。

炭酸塩岩(ジュラ紀)では、東鹿越、訓子府、尻屋、相馬小池及び佐川の鳥の巣のガス含有量が他の地質時代のものと比較して最も多く、メタンがほぼ $0.3-100 \mu\text{l/g}$ 、 C_2-C_5 飽和炭化水素 $2.6 \times 10^{-3}-0.5 \mu\text{l/g}$ 、 C_2-C_5 不飽和炭化水素 $8 \times 10^{-4}-2.3 \times 10^{-2} \mu\text{l/g}$ である。また、ガス成分の含有量パターンは、8試料のうち7試料が $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のものである。

4.5.2 n-パラフィン

古第三紀・白亜紀の泥質岩のTP値は、房総、山梨及び宮崎のもので $1.3 \times 10^{-1}-24.7 \mu\text{g/g}$ であるが、 $2.0 \mu\text{g/g}$ 以下のものが多い。これに対して、静岡、四国、中国のものは、 $1.3-14 \mu\text{g/g}$ であり、大部分が $2.0 \mu\text{g/g}$ 以上の高い値である。

石炭のTP値は、釧路、石狩及び北・北西九州炭田のものが $2.6-510 \mu\text{g/g}$ であり、 $10 \mu\text{g/g}$ 以上のものが多い。これに対して、常磐炭田のものは、 $1.5-14 \mu\text{g/g}$ の低い値である。

なお、炭酸塩岩では、 $18 \times 10^{-2}-8.4 \mu\text{g/g}$ であり、 $5 \times 10^{-1} \mu\text{g/g}$ 以下のものが多い。

泥質岩のHP/LP値は、静岡、山梨、宮崎及び四国・中国のものは $2 \times 10^{-2}-2.8$ であり、一般に中新世よりも低い 5×10^{-1} 以下のものが多い。一方房総のものは、 $3 \times 10^{-1}-7.4$ の高い値のものが多い。

石炭のHP/LP値は、一般に泥質岩よりも高い $6 \times$

$10^{-1}-13$ であり、最も低いのは石狩炭田のもので、 $6 \times 10^{-2}-3.0$ の値である。

炭酸塩岩のHP/LP値は、 $6 \times 10^{-2}-2.2$ であるが、 5×10^{-1} 以下のものが多い。

泥質岩のCPI値は、房総のものでやや高いものもあるが、一般に中新世よりもやや低い $1.0-4.1$ であり、 2.0 以下のものが多い。

石炭のCPI値は、釧路、石狩及び北・北西九州炭田では泥質岩とほぼ似た $1.0-3.0$ であり、大部分のものが 2.0 以下である。これに対して、常磐炭田では、 $1.9-4.2$ であり、 2.0 以上の比較的高い値を示すものが多い。

炭酸塩岩のCPI値は、大部分が $1.0-2.0$ のものである。

泥質岩のPr/Ph値は、地域によってかなりバラツキがあるが、全体としては中新世と余り変わらない $4 \times 10^{-1}-5.6$ であり、ほぼ60%のものが $1.0-2.0$ に集中している。

石炭のPr/Ph値は、一般に $1.8-16$ であるが、 2.0 以上のものが多く、泥質岩よりも高い。炭酸塩岩の3試料では、 $5 \times 10^{-1}-7 \times 10^{-1}$ の低い値である。

泥質岩の C_{17}/Pr 値も、Pr/Phと同様に、地域によってかなりのバラツキがあり、全体としては $10^{-1}-5.8$ の中新世よりもやや高いものが多い。石炭の C_{17}/Pr 値は、全体として $2 \times 10^{-2}-1.9$ であり、 5×10^{-1} 以下のものが多い。炭酸塩岩では、 $1.8-2.2$ である。

泥質岩の C_{18}/Pr 値は、全体として $2 \times 10^{-1}-4.2$ であるが、中新世よりもやや高い $5 \times 10^{-1}-1.5$ のものが多い。

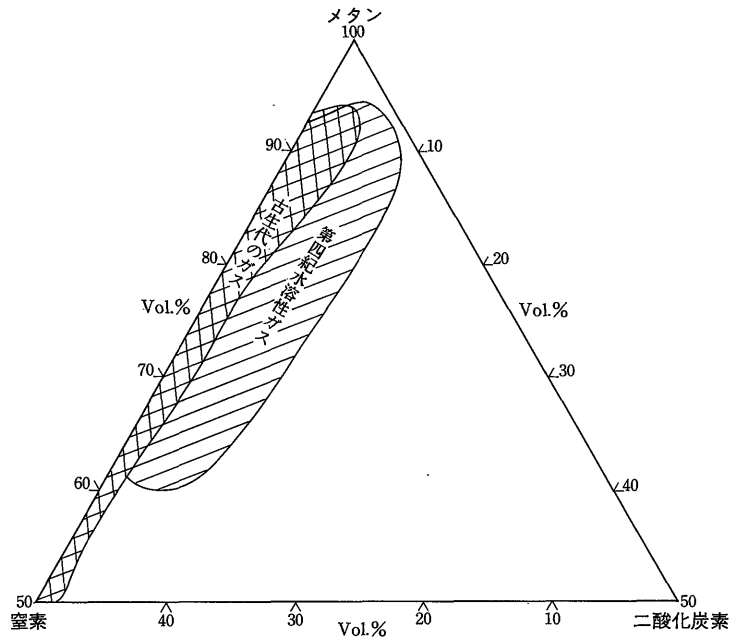
石炭の C_{18}/Ph 値は、泥質岩よりも高い $5 \times 10^{-1}-11$ であり、全体の70%以上が 1.5 以上のものである。炭酸塩岩では $7 \times 10^{-1}-1.2$ である。

泥質岩の有機炭素量は、 $10^{-1}-1.2\%$ であり、ほぼ60%のものが中新世よりもやや低い $5 \times 10^{-1}\%$ 以下である。これに対して、石炭ではほぼ55-79%の著しく高い値である。

泥質岩のTP/Org・C値は、全体として $4 \times 10^{-1}-42$ であるが、静岡と四国・中国のものは 3.0 以上である。これに対して、房総のものでは、 1.0 以下の最も低い値である。

石炭のTP/Org・C値は、石狩炭田では 1.0 以上のものが多いが、常磐と北・北西九州炭田では、 5×10^{-1} 以下のものが多い。全体としては、泥質岩よりも低い $3 \times 10^{-2}-6$ の値である。

泥質岩の含有量パターンがEとF型である割合は、房総のものが26%であるのに対して、静岡、山梨、宮崎及



第9図 古生代のガス組成

び四国・中国では80%と多くなっている。

石炭の含有量パターンは、石狩と北・北西九州のものがEとF型であるが、釧路と常磐炭田では30-50%のものがAとB型である。なお炭酸塩岩はEとF型である。

4.6 古生代

4.6.1 ガス状炭化水素

一般に、わが国の古生代の天然ガスは、メタン以外の C_2-C_5 全炭化水素の含有量が中生代のものよりも少なく、組成的には、第四紀の天然ガスに似たようなものが多い(第9図)。

C_2-C_5 全炭化水素は、佐々連鉱山の 1.5×10^{-1} Vol.%の高いものを除くほかは 10^{-2} Vol.%以下である。一方、炭酸塩岩のメタンは、ほぼ 4×10^{-2} - $100 \mu l/g$ であるが、 $1-50 \mu l/g$ のものが最も多い。また、炭酸塩岩の C_2-C_5 飽和炭化水素は、 2×10^{-4} - $3 \times 10^{-1} \mu l/g$ であり、 10^{-3} - $1 \mu l/g$ のものが約80%を占めている。これに対して C_2-C_5 不飽和炭化水素は、 2×10^{-5} - $4 \times 10^{-2} \mu l/g$ の低い値である。

4.6.2 n-パラフィン

古生代の各種試料のn-パラフィンの分布を第19図に示した。北上、木曾及び中国地域の泥質岩のTP値は、一般に 4×10^{-1} - $9 \mu g/g$ であり、 5×10^{-1} - $1.0 \mu g/g$ と $3.0-10 \mu g/g$ にそれぞれ分布のピークが認められ、古第三紀・白亜紀のものと比較して、余り違いがない。

石炭のTP値は、ほぼ $2-136 \mu g/g$ であり、 $10 \mu g/g$

以上のものがほぼ50%を占めており、泥質岩より高い含有量である。

炭酸塩岩のTP値は、 7×10^{-2} - $4.0 \mu g/g$ であり、大部分が $5 \times 10^{-1} \mu g/g$ 以下の低いものである。

泥質岩のHP/LP値は、 2×10^{-2} - 1.0 であり、古第三紀・白亜紀のものよりも低い。石炭のHP/LP値は、 10^{-1} - 3.5 と高いが、 $5 \times 10^{-1} \mu g/g$ 以下と $2-3 \mu g/g$ のところにそれぞれ頻度分布のピークがある。

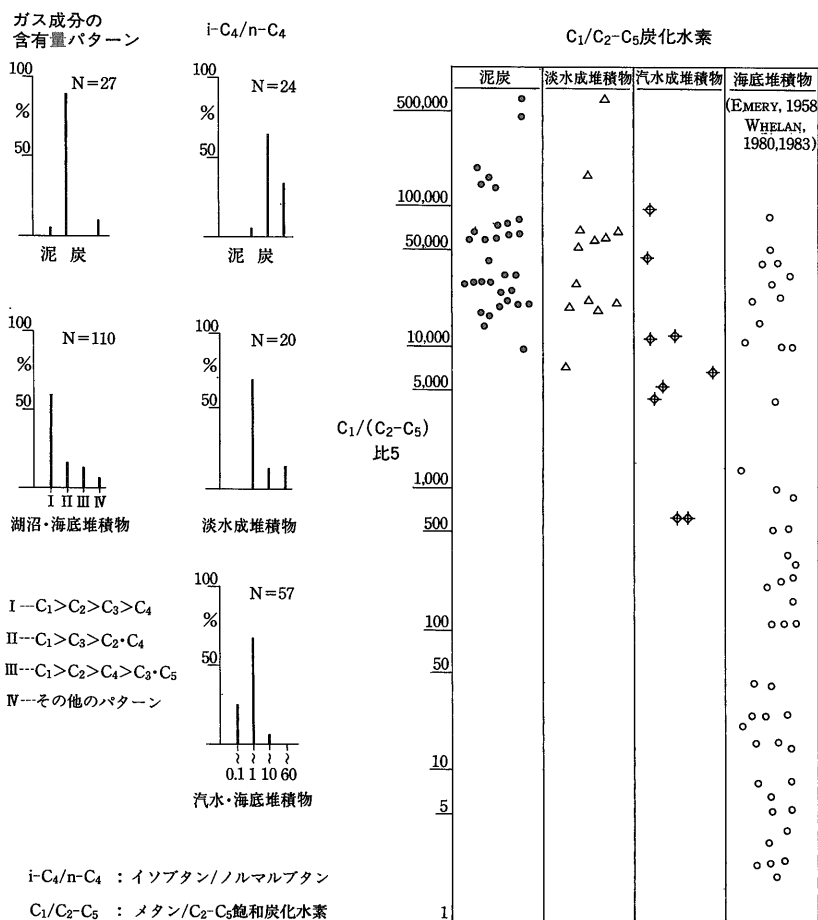
炭酸塩岩のHP/LP値は、 10^{-1} - 4.5 であるが、 1.0 以下のものが多い。

泥質岩のCPI値は、 8×10^{-1} - 2.9 であり、 2.0 以下のものが多い。石炭では、 $1-1.3$ 、また炭酸塩岩では $1.0-1.9$ のいずれも泥質岩とほぼ似た 2.0 以下のものである。

泥質岩のPr/Ph値は、 8×10^{-1} - 2.9 であり、 1.0 以上のものが多い。また石炭では 5×10^{-1} - 9.0 とやや高い値のものがある。一方、炭酸塩岩では 5×10^{-1} - 1.0 であり、泥質岩や石炭と比較して、低い値である。

泥質岩の C_{17}/Pr 値は、 3×10^{-1} - 2.7 であり、 1.0 以下のものが多い。これに対して、石炭では、 $1-1.5$ を示すものが多い。また炭酸塩岩では、一般にやや高い 6×10^{-1} - 4.8 である。

泥質岩の C_{18}/Ph 値は、 3×10^{-1} - 1.6 であり、 1.5 以下のものが多いが、石炭及び炭酸塩岩ではそれぞれ、 $1.0-4.0$ 及び 8×10^{-1} - 4.8 の高いものが多い。



第10図 現世堆積物のガス状炭化水素の特徴

有機炭素は、泥質岩の 5×10^{-2} -1.2% に対して、石炭では、ほぼ 4.0-60% の著しく高い値である。

泥質岩の TP/Org・C 値は 6×10^{-1} -13 であり、大部分が 3.0 以上の値を示す古第三紀・白亜紀とほぼ似た分布をしているが、石炭では、 5×10^{-2} -2.2 の低いものである。

含有量パターンは、一般に E と F 型である。

5. 考察

5.1 堆積環境とガス状炭化水素

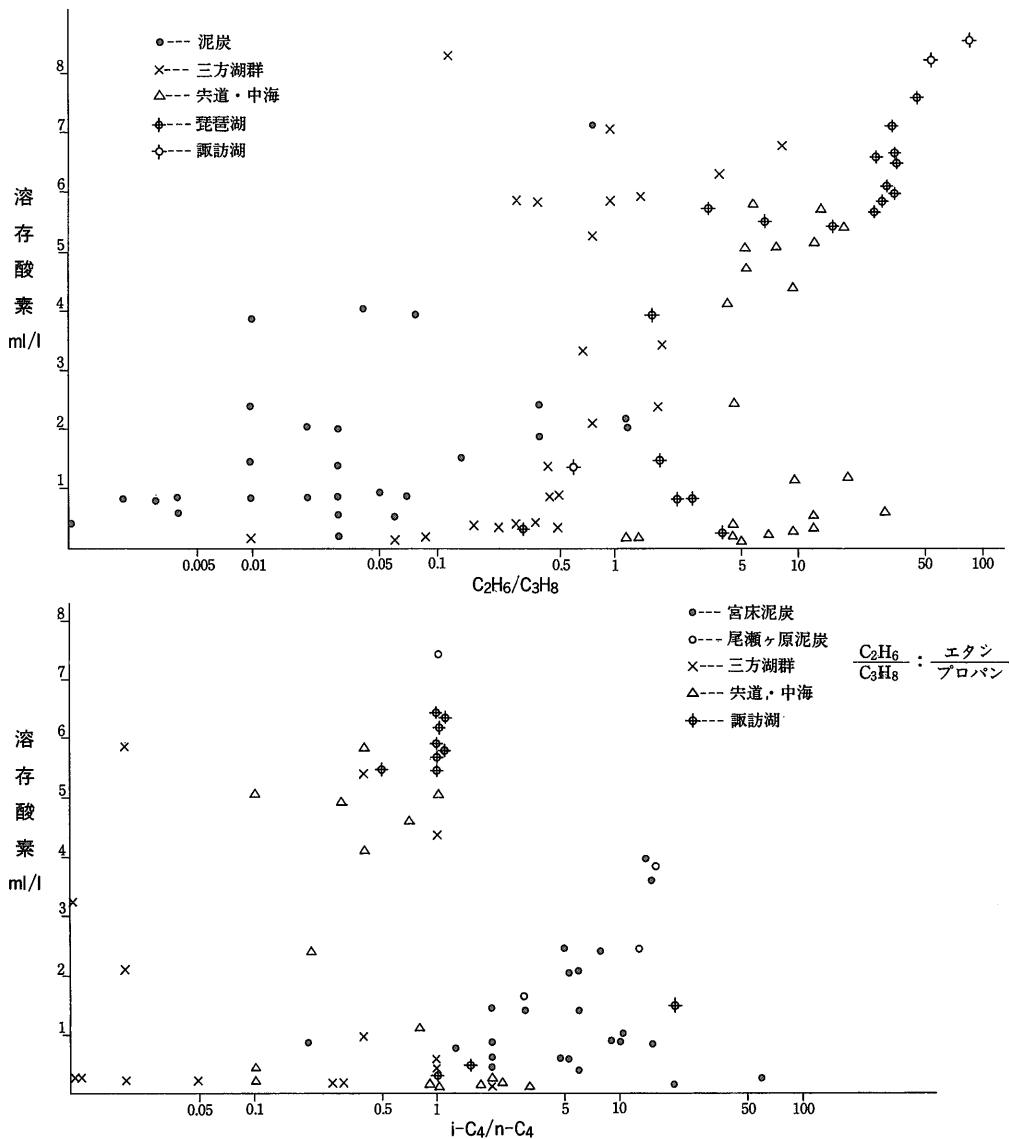
堆積環境(ここでは、堆積時に供給された根源有機物及びその時の酸化・環状状態のことを言う)の異なる泥炭、湖沼(淡水、汽水)及び海底堆積物には、メタンを始め、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、イソブチレン、及び1-ブテン

のガス状炭化水素が存在している。

一方、アセチレン、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、検出限界 ($10^{-3} \mu\text{l/l}$) 以下である。

これらの炭化水素は、常温でガス体であること、また生体にある炭化水素のうち、最も分子量の小さいものがヘプタン (ERDMAN, 1961) であると考えられていることから、生体が堆積物になったあとで生成されたものと言える。

現世堆積物中で生成したガス状炭化水素の中では、メタンの含有量が最も多い。一方ガス成分の含有量パターンは、泥炭と湖沼及び海底堆積物とでは、エタンとプロパンの含有量に明らかな違いが認められる(第10図)。泥炭では、宮床の3観測孔、尾瀬ヶ原の1観測孔から採



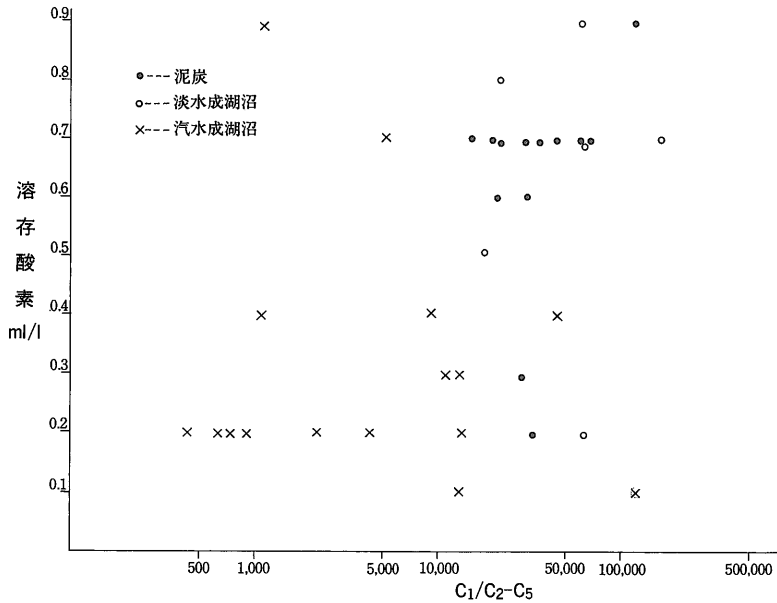
第 11 図 溶存酸素とガス状炭化水素の関係

取した 27 試料のうち、24 試料のガス成分の含有量パターンは $C_1 > C_3 > C_2 \cdot C_4$ であるが、湖沼、海底堆積物でこのパターンを示すものは 110 試料のうち 20 試料にすぎず、残りの 60% が $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のパターンである。

上述した両者でのガス成分の含有量パターンの違いには、根源有機物と堆積環境（ここでは、酸化・還元環境のことを指す）の両要因が考えられるので、このことについて以下に検討をした。まず、堆積環境とガス成分の

含有量パターンの関係を検討するために、溶存酸素（酸化・還元の指標として）とエタン/プロパンの関係を第 11 図に示した。同図が示すように、琵琶湖と諏訪湖では溶存酸素の減少と共にエタン/プロパン値も減少する傾向がみられるが、泥炭、三方湖群及び宍道湖・中海では上記の両因子間に明瞭な相関は認められない。また、同図が示すように、ほぼ同じ溶存酸素量では、エタン/プロパン値は泥炭の方が湖沼堆積物よりも一般に低い。

このようなことから、泥炭と湖沼及び海底堆積物との



第11図 つづき

ガス成分の含有量パターンの違いは、両者の場に供給された、根源有機物の違いによる可能性が強いと考えられる。

現世堆積物のイソブタン/ノルマルブタン値(第10図)は、泥炭の $2 \times 10^{-1}-60$ が最も高く、ついで淡水成湖沼の $2 \times 10^{-1}-35$ 、汽水湖、海底堆積物の $10^{-3}-10$ の順に低くなっている。この値は泥炭では大部分が1.0以上であるが、汽水湖、海底堆積物では、1.0以下で、両者間に明瞭な違いが認められる。このことについても、堆積環境の指標としての溶存酸素とイソブタン/ノルマルブタンの関係(第11図)を検討したが、これら両因子の間には明瞭な相関は認められない。このことはまた現世堆積物のイソブタン/ノルマルブタンの値も、根源有機物に依存している可能性が強いと考えられる。

泥炭及び湖沼堆積物(淡水)のメタン/ C_2-C_5 飽和炭化水素(以下本文では C_1/C_2-C_5 として表示)値(第10図)は、一般に $10^4-5 \times 10^5$ であり、両者間には明瞭な差が認められない。これに対して、海底堆積物(サンゴ2試料を含む)は一般に $2-10^5$ の低い値であり、汽水成堆積物のものはこのほぼ中間の $500-10^5$ である。 C_1/C_2-C_5 値が変化する要因の検討を C_1/C_2-C_5 と溶存酸素の関係で行った(第11図)。同図が示すように、溶存酸素と C_1/C_2-C_5 との間には、明瞭な関係は認められない。また同一溶存酸素量では、一般に汽水よりも淡水成湖沼や泥炭の方の C_1/C_2-C_5 値が高いとも言える。このことはまた、

現世堆積物の C_1/C_2-C_5 値も、根源有機物に強く依存している可能性を示唆しているものと考えられる。

5.2 堆積環境とn-パラフィン

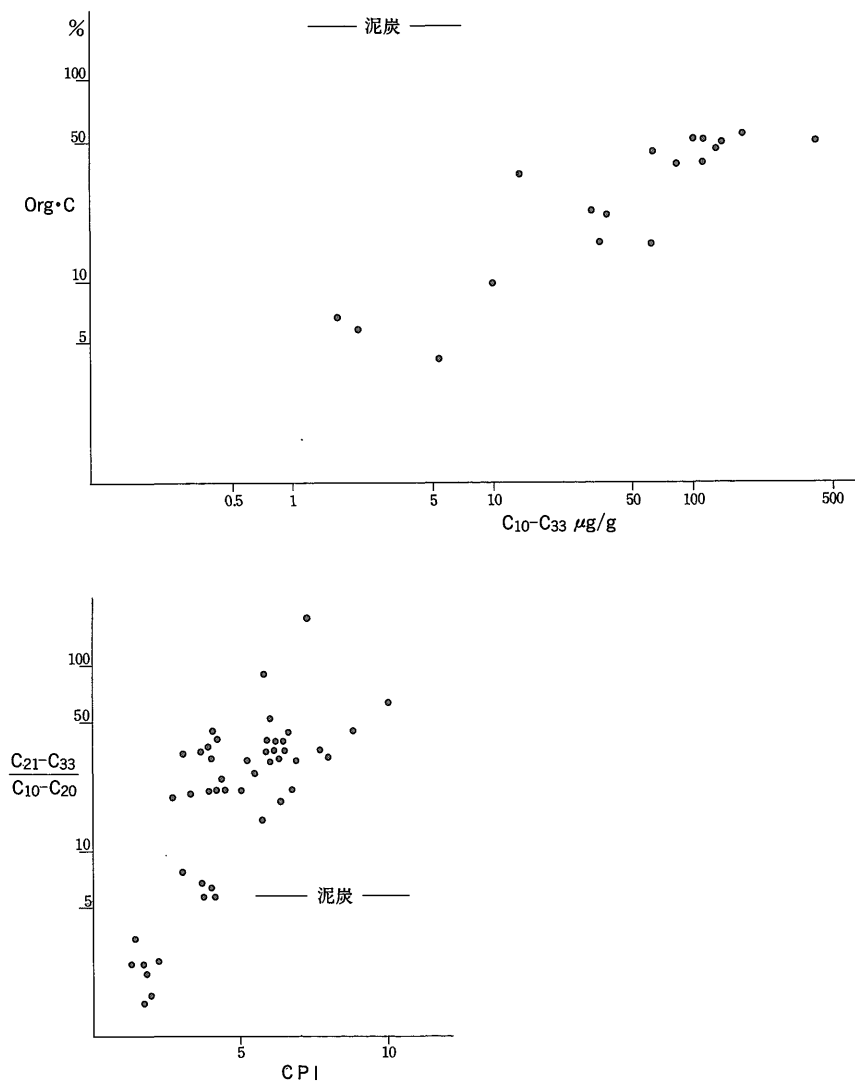
現世堆積物のガス状炭化水素は、生物が堆積してからあとで生成されたものであるが、 $C_{10}-C_{33}$ n-パラフィンは、生体を構成している成分の一部である。

泥炭のTP値とOrg・C値及びCPI値とHP/LP値の関係を第12図に示した。同図が示す上述の指標値間の関係は、ほぼ正の相関関係にある。ほぼ同様の関係は、湖沼や海底堆積物についても認められる。

ここで、海底堆積物の試料は、現世-第三紀のものであるが、前述の第3図の垂直変化及び後述した続成的変化の考察から、これらの諸指標値及び含有量パターンがいずれも堆積初期における根源有機物固有のものと考えられ、これに基づいて以下の考察を行なった。

泥炭のTP値は $13-430 \mu\text{g/g}$ であるが、海底堆積物(サンゴ2試料を含む)ではほぼ $2 \times 10^{-1}-3.0 \mu\text{g/g}$ の著しく低い値である。また、湖沼堆積物は上記の両堆積物のほぼ中間の $9 \times 10^{-1}-64 \mu\text{g/g}$ である。泥炭のTP値が著しく高いのは、その根源物質となっている陸成植物が $6-2,000 \mu\text{g/g}$ の高いことによる。

海生生物では、若干の海藻についてしか測定していないので、結論的ではないが、海藻のTP値の $3 \times 10^{-1}-16 \mu\text{g/g}$ は、陸成植物、水草、及び珪藻の $6-2,000 \mu\text{g/g}$ と比較して低く、一般的にTP値は、海成有機物よりも陸



第12図 泥炭の C₁₀-C₃₃ と Org·C 及び CPI と $\frac{C_{21}-C_{33}}{C_{10}-C_{20}}$ 値の関係

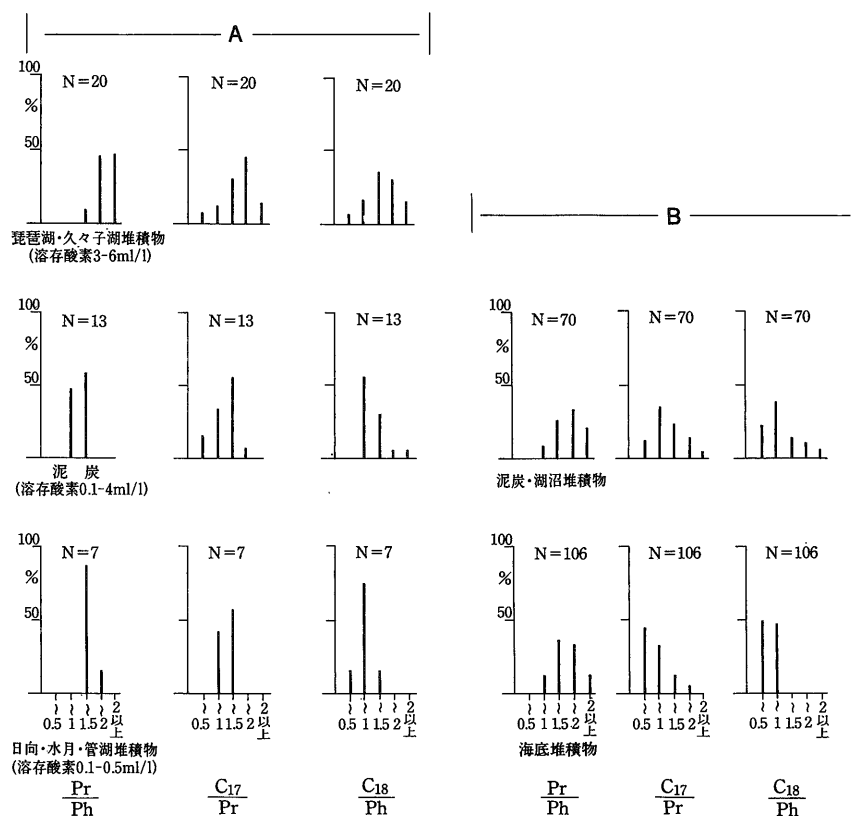
成有機物のものが高い。

泥炭の HP/LP 値が 3-191 であるのは、根源物質である陸成植物の 3-1,000 の高い値を反映したものである。

一方、湖沼堆積物の HP/LP 値は、泥炭よりも低い 9×10^{-1} -75 である。これは、湖沼堆積物の有機物が主として HP/LP 値が、陸成植物よりも低い湖沼の原地性のものに依存していることを反映したものと考えられる。また、一般に海底堆積物の HP/LP 値は、湖沼堆積物より低い 10^{-1} -8 であるが、これは、堆積物への有機物の供給が、主として HP/LP 値の低い海洋の原地性生物に依存していることを示唆していると考えられる。

海藻の CPI 値は、6 試料のうち 5 試料が 2.5 以下であり、また、海生生物では、1.0-1.4 (Koon's *et al.*, 1965) である。これに対して、陸成植物、水草及び珪藻では、大部分のものが 4.0-32 の高い値である。

泥炭の CPI 値が大部分 4.0 以上であるのは、上記の陸成植物の高い CPI 値の反映であると考えられる。一方、湖沼堆積物の CPI 値は、一般に泥炭よりも低い 2.0-5.2 であるが、これは、堆積物の有機物が主として陸成植物よりも CPI 値の低い湖沼の原地性生物によるものであろう。また、汽水成の浜名湖の堆積物では、CPI 値が 2.0 以下の低いものがあるが、これは、同堆積物の有機物が



第13図 各種堆積物の $\frac{Pr}{Ph}$, $\frac{C_{17}}{Pr}$, $\frac{C_{18}}{Ph}$ 値

主として CPI 値の低い海成有機物の供給によるものと考えられる。

陸成有機物の影響のより少ないと考えられる中東部中央太平洋海盆の CPI 値は、泥炭や湖沼堆積物よりも著しく低い 2.5 以下である。また、海底堆積物の CPI 値は 7×10^{-1} - 4.8 であるが、2.0 以下のものが最も多い。これらのことから、海底堆積物への有機物の供給は、主として原地性のものであると考えられるが、泥炭や湖沼堆積物でみられるような高い CPI や HP/LP 値のものもあることから、陸成有機物の影響もあると考えられる。

泥炭及び諏訪湖、琵琶湖堆積物の TP/Org・C 値は、一般に 1.0-8.7 であるが、両者の平均値はいずれも 2.9 であり、またその頻度分布もよく似ている。これに対して、三方五湖の堆積物では、大部分が 3.0 以上であり、平均値も 7.1 で上記の堆積物のもよりも高い値である。この高い値は、ガス状炭化水素の生成などともなつて湖底堆積物から有機炭素が消失した結果、TP/Org・C が高くなったという可能性が強いと考えられる。いずれ

にしても、TP/Org・C 値は、陸成有機物のものが 2.0 以上であるのに対して、海成のものはこれより低い 2.0 以下である。

陸成植物及び水草の含有量パターンは、CPI 値が高くかつ、高分子量の領域に含有量の多い A 型である。陸成植物を根源物質とした泥炭でも、この A 型がよく保存されており、B 型はわずか 5% 程度である。この B 型は、一般に粘土質の多い部分か、泥炭の基底近くの粘土質層に近いところでみられる。湖沼堆積物では、A 型の 58% に対して、B 型は 36% である。このように、湖沼における B 型の増加は、主として珪藻 (B 型) などのものによるものと考えられる。海底堆積物 (サンゴ 2 試料を含む) では、一般に B, C, D 型である。海藻及び陸成物質の直接的影響の少ない中東部中央太平洋海盆のものが C 型であることから、海成有機物の固有の含有量パターンは、C と D 型であると推定される。

堆積環境と Pr/Ph, $\frac{C_{17}}{Pr}$ 及び $\frac{C_{18}}{Ph}$ の関係を第 13 図に示した。

Pr/Ph 値は、湖沼の底層水の溶存酸素が最も多い琵琶湖、久々子湖(3-6 ml/l)で大部分が1.5以上である。これに対して、泥炭(溶存酸素 10^{-1} -4.0 ml/l)、日向、水月、管湖(溶存酸素 10^{-1} - 5×10^{-1} ml/l)では、大部分が1.5以下である。このような傾向は、 C_{17}/Pr 、 C_{18}/Pr についても認められる(第13図)。つまり、湖沼堆積物のPr/Ph、 C_{17}/Pr 及び C_{18}/Ph の3指標値は、酸化的堆積環境で高く、還元的环境でより低いものが多い。一方同図のBは、上記3指標値を根源有機物との関係で示したものである。同図が示すように、Pr/Ph値は余り明瞭でないが、供給が陸成有機物である泥炭及び湖沼堆積物では1.5-2.0のものがやや多いが、主な供給が海成有機物である海底堆積物では1.0-1.5のものがやや多い。同様の傾向は C_{17}/Pr 、 C_{18}/Ph 値についても認められ、これらの3指標値では、一般に陸成有機物のものに対して、海成有機物では比較的低いものが多いという結果が得られた。

WAPLES *et al.* (1974), SPIRO *et al.* (1983), RASHID (1979), POWEL & MCKIRDY (1975), BROOKS *et al.* (1968), PAUL *et al.* (1978), CONNAN & CASSOU (1980)らは、陸成物質の寄与が大きいほど、また、酸化的環境であるほど、Pr/Ph値は高いと指摘している。これは、Pr/Phに関しては、上述した著者の結果と似ており、さらに今回の C_{17}/Pr 及び C_{18}/Ph 値についても同様に、酸化的環境で高く、かつ海底堆積物よりも陸成有機物の方がより高いことを示唆する結果が得られた。

PALACAS *et al.* (1972)は、海底堆積物の泥質と砂質とでは、n-パラフィンの組成が違っていることを指摘している。このことを第四紀、及び鮮新世のボーリングコアと地表試料を用いて、以下に検討した。

第四紀の軽井沢及び琵琶湖湖南コア(いずれも陸成堆積物)の泥質岩の垂直分布を比較すると一般にTP値は、砂岩で著しく少ないが、HP/LP、CPI値及び含有量パターンは似ており、根源有機物がほぼ似ていることを示唆している。TP値が砂岩に低いのは、泥質岩よりも有機物の供給が少なかったことの反映であると考えられる。これに対して、海成の小川湖、浦和大谷町及び周防灘コアでは、HP/LP値は余り明瞭でないが、TP及びCPI値は砂岩に低く、また、含有量パターンも、泥質岩がB型であるのに対して、砂岩ではCとD型である。似たような関係は、鮮新世のボーリングコアや地表試料についても認められる。以上の結果は、海成堆積物では、泥質部分よりも砂岩中の有機物の方が、より海成有機物の影響を受けているものであることを示唆していると考えられる。

5.3 炭化水素組成の続成的変化

堆積物、堆積岩の続成作用にもなって、これに含まれている有機物から炭化水素が連続的に生成する。ここでは、主に、地質時代による炭化水素(ガス状炭化水素及びn-パラフィン)の組成的分布から、その続成的変化を考察した。

5.3.1 ガス状炭化水素

第14図に、地質時代とガス状炭化水素組成との関係を示した。

ガス成分の含有量パターンは、泥炭を除くほかは一般に $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のものが多い。あまり明瞭ではないが、このパターンを示すものは、湖沼、海底堆積物で59%、第四紀で54%、鮮新世で70%、中新世で76%、炭田ガスで76%、古第三紀・白亜紀及び古生代ではやや低い64%である。ガス成分の熱的安定性から考えて、全体としては地質時代の経過と共に $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のパターンのものが多くなる傾向があると考えられる。

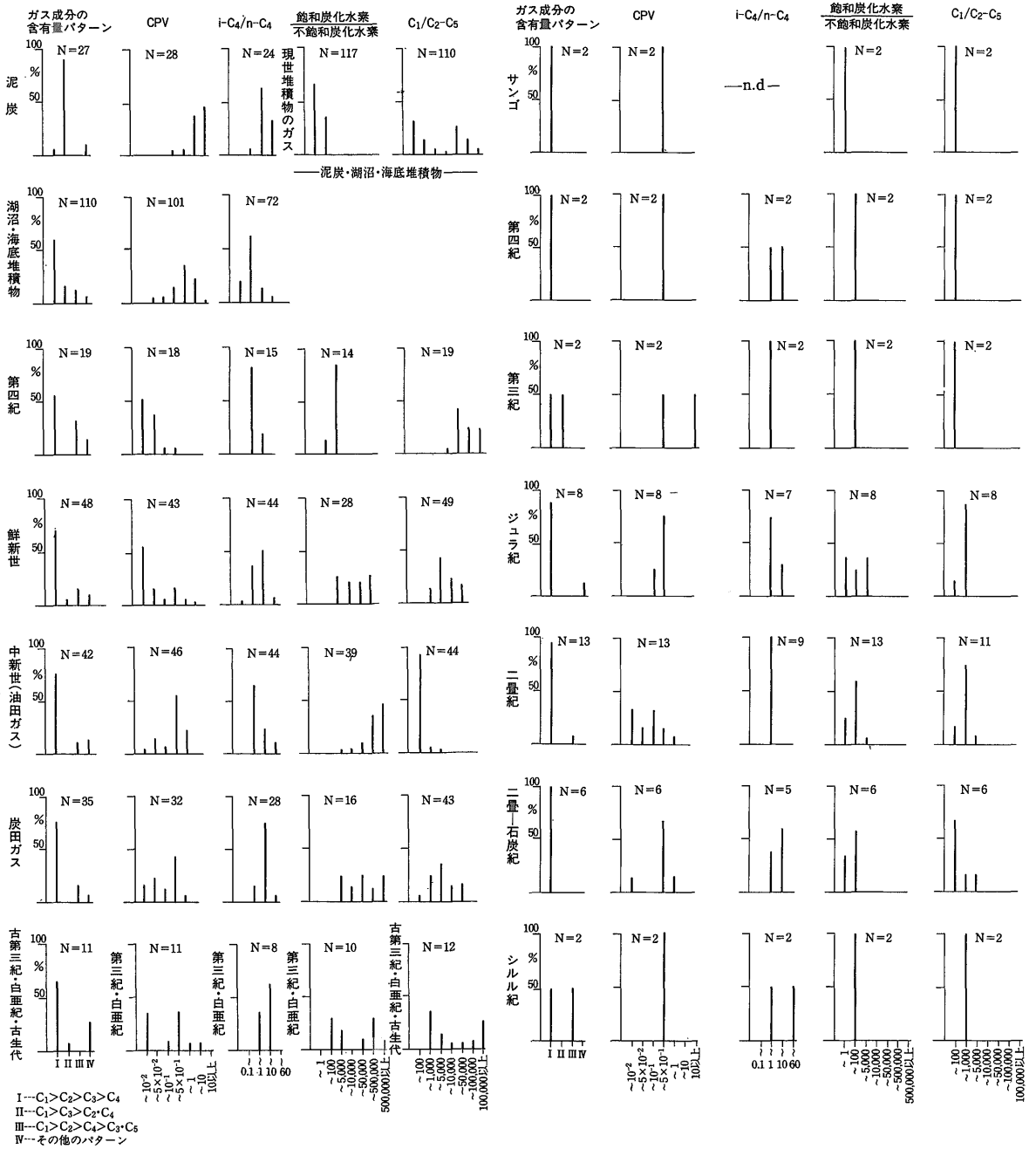
炭酸塩岩のガス成分の含有量パターンと地質時代との間には、余り明瞭な関係が認められないが、 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ のものが大部分を占めている。

ガス状炭化水素の奇数炭素と偶数炭素の存在関係をプロパン+ペンタン/エタン+ブタン($C_3 + C_5 / C_2 + C_4$ 、以下本文では、CPVとして表示)値で検討した。

CPV値は、湖沼、海底堆積物で 5×10^{-3} -8.0、第四紀で 2×10^{-3} - 2.7×10^{-1} 、鮮新世で 10^{-3} -1.1、中新世で 10^{-2} - 8.3×10^{-1} 、炭田ガスで 6×10^{-2} - 8.7×10^{-1} 、古第三紀-白亜紀で 10^{-3} -3.8であり、全体としては1.0以下のものが多い。このCPV値は、湖沼、海底堆積物では 10^{-1} 以上のものが多いが、第四紀、鮮新世になると大部分が 10^{-1} 以下になる。更に中新世、古第三紀・白亜紀では 10^{-1} - 5×10^{-1} に収斂する傾向がある。一方、泥炭のCPV値は、 4×10^{-1} -175と著しく高いが、続成作用の進んだ炭田ガスでは泥質岩に似た 10^{-1} - 5×10^{-1} と低いものが多くなっている。

炭酸塩岩のCPV値は、二疊紀を除くほかは全体として泥質岩に似た 10^{-1} - 5×10^{-1} のものが多いが、地質時代との関係は明瞭でない。上述の諸試料値の考察結果から、続成的変化によるCPV値は、 5×10^{-1} を中心としたところに収斂している。

イソブタン/ノルマルブタン値は、湖沼、海底堆積物で 10^{-3} -35、第四紀で 2×10^{-1} -2.0、鮮新世で 7×10^{-2} -140、中新世で 4×10^{-1} -19、古第三紀・白亜紀で 3×10^{-1} -3.2であり、全体としては地質時代との間には、明瞭な関係が認められない。しかし、一般にイソ化合物の方がノルマル化合物よりも熱的に不安定であると言われており



第14図 地質時代別のガス状炭化水素の諸指標値の分布

(EVANS & FELBECK, 1983; H'EROUX *et al.*, 1979; CONNAN & CASSOU, 1980), 同図で鮮新世よりも被熱効果のより大きいと考えられる中新世のイソブタン/ノルマルブタンの方に低い値を示すものが多くなっているのは、統成的変化によるイソブタンに対するノルマルブタンの相対的增加によるものと言える。一方、泥質岩の天然ガスと比較して、泥炭と炭田ガスのイソブタン/ノルマルブタン値が高いのは、主として、両者の根源有機物の違いを反映したものと考えられる。また、炭田ガスのイソブタン/ノルマルブタン値が、泥炭のものよりも低い値を示すものが多いのは、統成的変化によるイソブタンの減少と考えられる。炭酸塩岩についても、泥質岩と同様に 10^{-1} - 10^0 のものが多いが、地質時代との関係は明瞭でない。

現世堆積物のガス組成の特徴の一つは、不飽和の炭化水素が著しく多いことである。一般に、これら現世の堆積物及び湖水・海水の飽和炭化水素/不飽和炭化水素値は、埋没深度や水深が深くなるほど増加する傾向が認められる(第15図)。地質時代別の飽和炭化水素/不飽和炭化水素値は、現世堆積物の 10^{-2} - 24 が最も低く、ついで第四紀の $9-5,400$ 、鮮新世の $445-122 \times 10^3$ 、中新世、炭田ガス及び古第三紀・白亜紀の $20-350 \times 10^4$ の順に高くなる傾向がある。一方、炭酸塩岩では、泥質岩よりも低い $5,000$ 以下の値であり、ジュラ紀にやや高い値を示すが、全体としては地質時代との関係は明瞭でない。

C_1/C_2-C_5 値は、堆積岩中の有機物の統成的変化の度合を示す指標の一つと考える。現世堆積物の C_1/C_2-C_5 値は、陸成と海成堆積物とではかなり違っているが、おおよそ $2-5 \times 10^5$ のものであり、第四紀ではおおよそ $8,500-5 \times 10^5$ のものである。これに対して、鮮新世では $145-25 \times 10^3$ で第四紀の値よりも低くなり、更に中新世では最低の $1.3-1,300$ を示すが、古第三紀・白亜紀及び古生代では、 $314-71 \times 10^5$ と再び高くなる。ここで、中新世の泥質岩の C_1/C_2-C_5 値が $1.3-1,300$ であるのに対して、これよりも時代の古い古第三紀の炭田ガスのものが $25-34 \times 10^3$ と高いのは、両者の根源有機物の違いが主たる理由であると考えられる。

海底堆積物には、 C_1/C_2-C_5 値が 100 以下の低いものが多く認められているが、第四紀(海成)では大部分が 10^4 以上である。これは、第16図で示すように C_1/C_2-C_5 値は、堆積物の深度が 1m 以浅では余り明瞭でないが、これより深い部分では、一般に深度と共に増加しつつ、第四紀のガス組成の値に近づく傾向があると考えられる。しかし、このような現世の海底堆積物から第四紀にかけての C_1/C_2-C_5 値の増加は、 C_2-C_5 炭化水素の生成に較

べて、メタンの生成が著しく多いことを示唆しているが、これは石油系炭化水素の生成機構とは違った現象であるといえる。

C_1/C_2-C_5 値が鮮新世で低くなっていることから、石油系のガス状炭化水素の生成は、ほぼこの地質時代から始まっていると考えられ、これは中新世で最大の生成量になると考えられる。一方、炭酸塩岩の C_1/C_2-C_5 値は、現世のサンゴ及び第三紀で $1.2-100$ であり、これは泥質岩の中新世に相当した低い値である。またこの値は、ジュラ紀-シルル紀で $7 \times 10^{-1}-2,900$ と高くなる。現世-第三紀の炭酸塩岩の試料が少なく、また試料の保存中のメタンの逸散ということもあり、結論的ではないが、炭酸塩岩の C_1/C_2-C_5 の統成的変化は、泥質岩の場合と同様に、第三紀で最も低く、中生代、古生代で高くなると考えられる。

以上、地質時代とガス状炭化水素の諸指標値との関係から、その統成的変化を考察したが、泥質岩の現世-中新世の試料では、ガス含有量パターン、CPV、飽和炭化水素/不飽和炭化水素及び C_1/C_2-C_5 値に、統成的変化を示唆するような一定の傾向が認められたが、古第三紀・白亜紀及び古生代では、この傾向からかなり分散した値を示すものが少なくない。一般に、古期岩でみられるこのような諸指標値のバイモーダル(bimodal)の分布は、ガスを胚胎している地層への地表水の侵入によるガス組成の二次的変質や埋没深度、地温などの統成作用の違いを反映したものと考えられる。

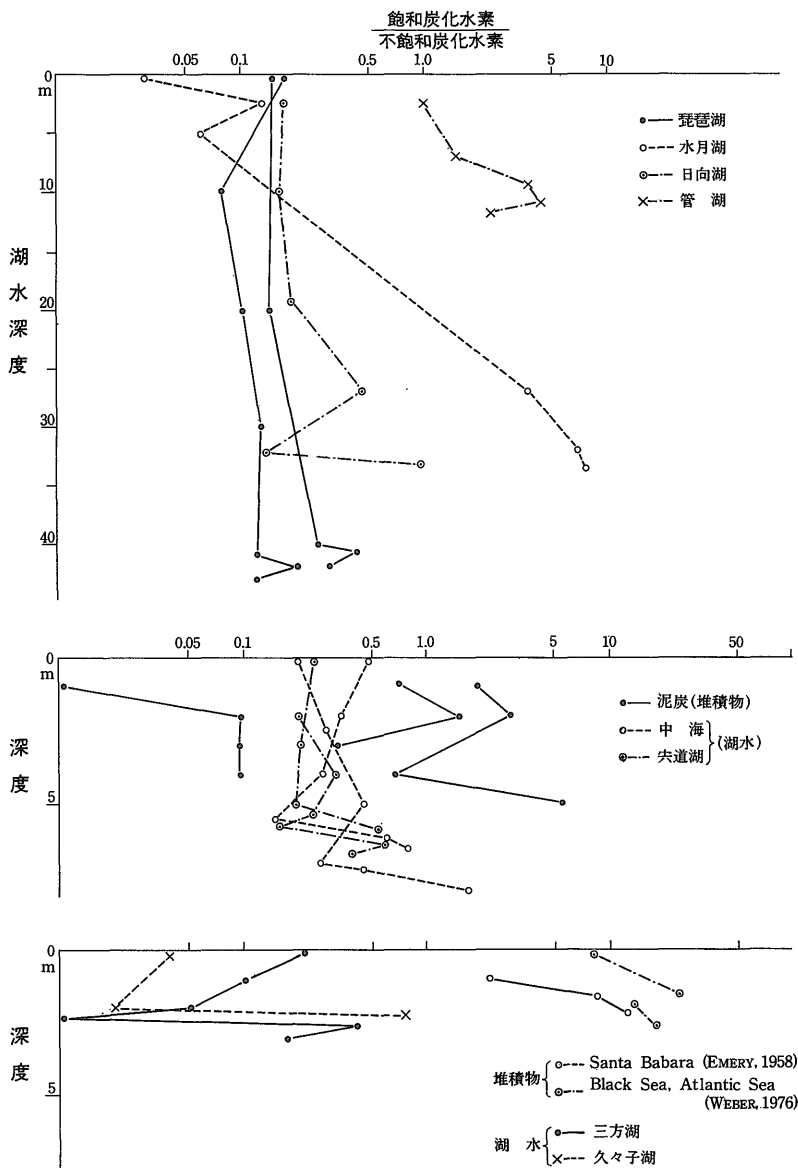
泥質岩に胚胎する天然ガス試料が、既存の坑井や露頭から採取したので、試料の二次的変質は、本研究ではほとんど問題がないと考えられる。一方、すでに述べたように、炭酸塩岩のガス試料は、長期間保存した炭酸塩岩を粉砕し、これを酸分解して発生したものをを用いているので、ガス組成の二次的変化も考えられ、とくに炭酸塩岩の保存中におけるメタンの優先的逸散をはじめ、粉砕による炭化水素の発生などについての検討の余地が残された。

5.3.2 n-パラフィン

地質時代とn-パラフィンのTP、HP/LP、CPI、TP/Org・C値及び含有量パターンとの関係から、その統成的変化を考察した。

堆積物、堆積岩中の有機物の統成的変化は、炭化水素の生成をとめない、一般に、HP/LP、CPI値が減少するのに対して、TP、TP/Org・C値は増加し、含有量パターンはEあるいはF型になる傾向が知られている(PHILIPPI, 1965; 浅川, 1975; 米谷, 1983)。

各種堆積物の同一埋没深度におけるn-パラフィンの



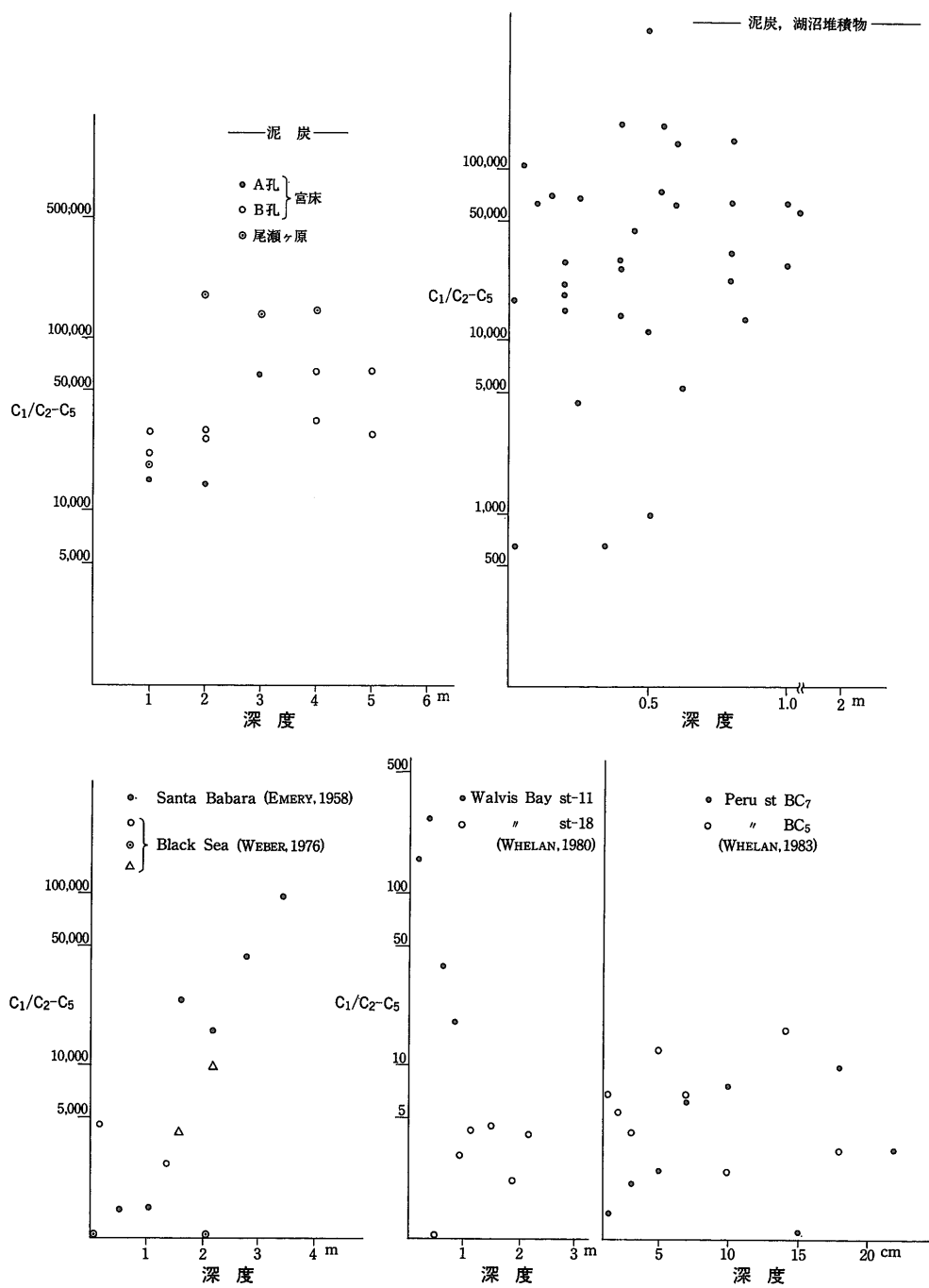
湖沼・海底堆積物の飽和炭化水素/不飽和炭化水素の垂直変化

第15図 深度による飽和炭化水素/不飽和炭化水素の変化

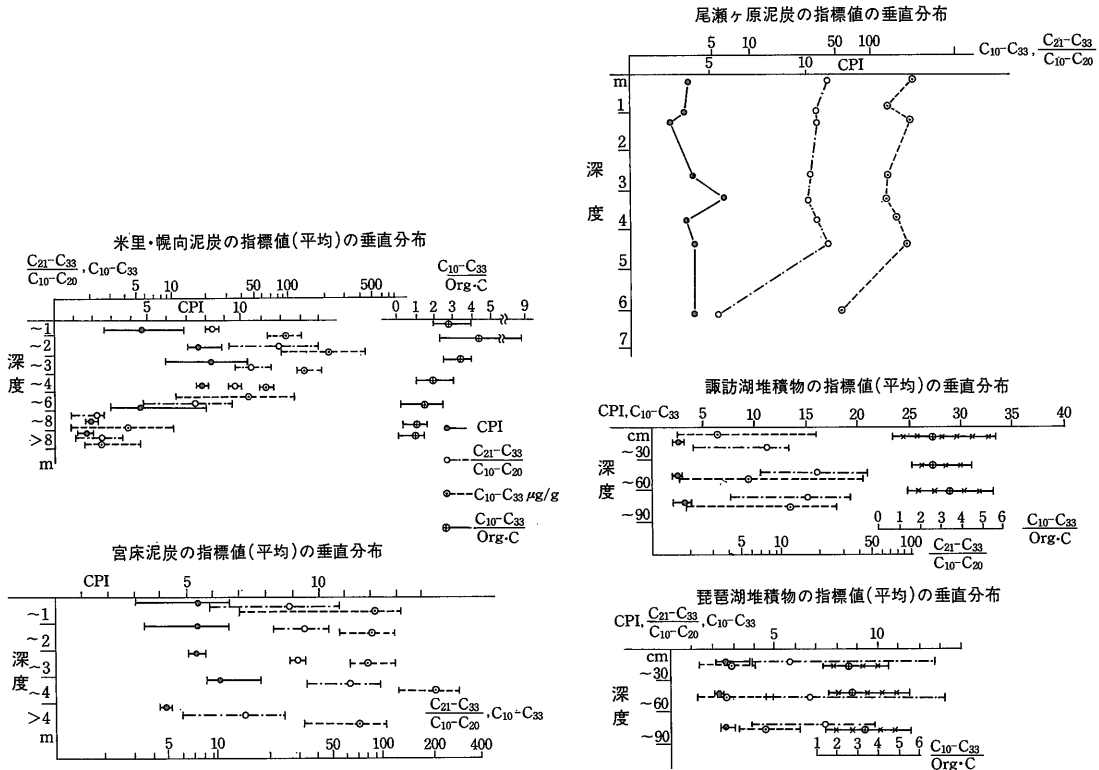
各指標値の平均値(以下本文では平均指標値として表示)の垂直変化を第17図に示した。泥炭の平均指標値は、一般に深部において減少しているが、これは各泥炭層の基底にある粘土質あるいは粘土・砂層にある根源有機物の違いによるものであり、統成的変化によるものではないと考えられる。湖沼堆積物の平均指標値の垂直変化では、統成的変化を示唆するようなCPIやHP/LP値などの減少傾向はみられず、むしろ一般に深部にむけて増加す

ような傾向がみられることから、この変化は堆積岩中の根源物質の違いによるものと解釈される。

紀伊水道の平均指標値の垂直変化は、ほぼ3m以深から増加する傾向がある。これは、この深度以深に供給された陸成有機物がより多かったことによるものと考えられる。日本海溝・千島海溝の堆積物でも、日本海溝側の陸地により近い大陸斜面の平均CPI値は3.8-4.1と相対的に高く、その他の平均指標値がいずれも深部にむけ



第16図 堆積物の深度と C_1/C_2-C_5 の変化



第17図 各種堆積物の指標値の垂直分布

てやや増加の傾向にあり、含有パターンはB型である。このような大陸斜面でみられn-パラフィンの平均指標値の垂直変化は、統成的変化によるものとは考えにくく、陸源有機物の影響が大きく関わっていることによるものと解釈できる。また、大陸斜面のものを除くほかの日本海溝・千島海溝における平均指標値の垂直変化は、全体として余り変わらず、統成的変化を示唆するようなパターンになっていないと考えられる。さらに、中東部中央太平洋海盆の平均指標値の垂直変化も、TP が深部で減少する傾向があるものの、他の平均指標値はほぼ一定か、不規則であり、全体としては統成的変化を示唆するパターンとなっていない。

以上、各種堆積物の平均指標値の垂直変化は、いずれも統成的変化を示唆するようなパターンを示しておらず、これらの変化は、それぞれの深度に供給された根源有機物の違いを反映したものであると解釈できる。

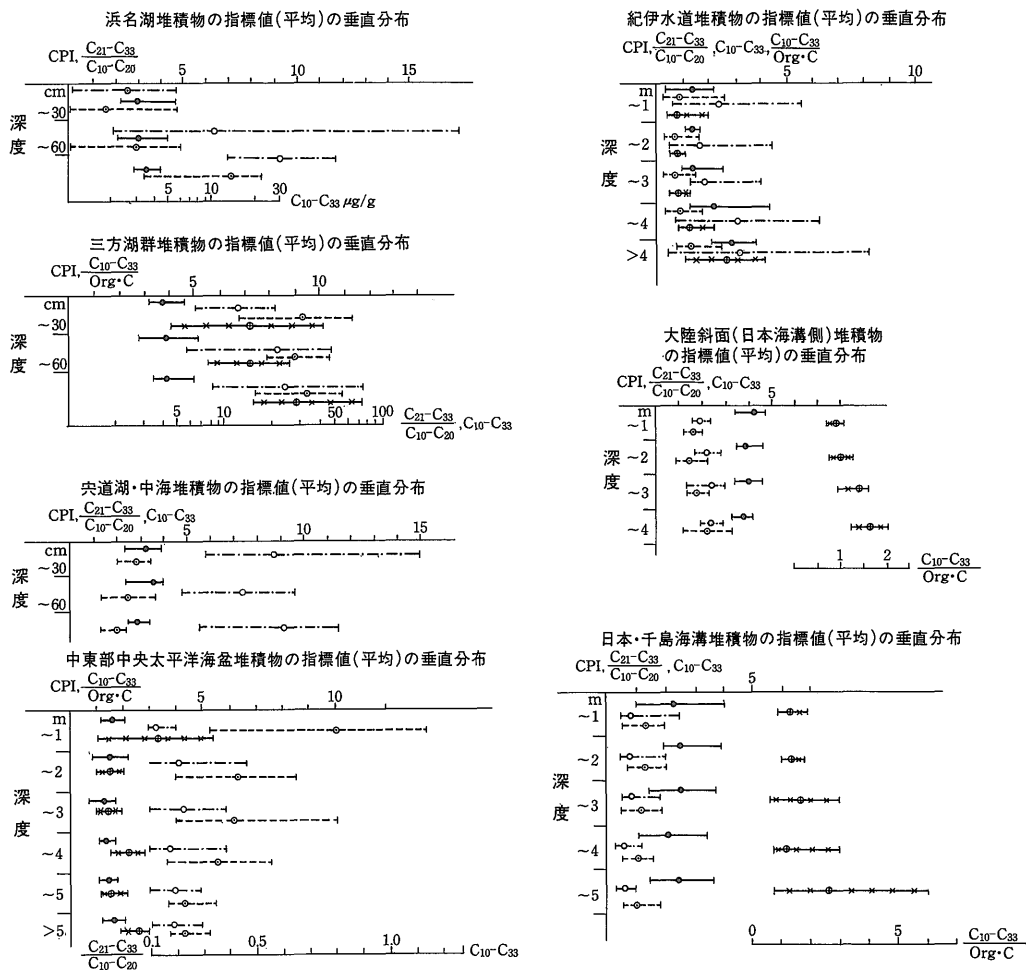
第四紀のボーリングコアのn-パラフィンの指標値の垂直変化は、一般に不規則である。含有量パターンがAとB型である琵琶湖湖南及び軽井沢ボーリングコアのn-

パラフィンの指標値の垂直変化(付図A-1)は、一般に砂岩に低く泥質岩や炭質物を含む層に高い。同様の垂直変化は、含有量パターンがB、C及びD型である小川湖、大谷町及び周防灘ボーリングコアについても認められる。

上記で考察した、坑井深度がほぼ300mまでの第四紀ボーリングコアのn-パラフィンの指標値の垂直変化についてみる限り、これらの変化は、堆積初期に供給された根源有機物の固有の指標値を示しているものと考えられ、明瞭な統成的変化は認められない。

鮮新世の川崎コア(第6図)のn-パラフィンの指標値の垂直変化は、根源有機物の違いによると考えられるような、一般に砂岩に低く、泥質岩や炭質物を含む層で高い傾向を示しており、明瞭な統成的変化を示唆するEあるいはF型の含有量パターンのものは認められない。房総の市原及び上太田コア(第6図)についても同様に、明瞭な統成的変化を示すようなn-パラフィンの指標値の垂直変化のパターンになっていない。

新潟の梅田コア(鮮新世-中新世、第6図)のn-パラ



第17図 つづき

フィンの指標値の垂直変化では、CPIが中新世で減少する傾向を示すが、他の指標については、明瞭な統成的変化を示唆するようなパターンになっていない。角田コア(鮮新世-中新世、第6図)では、深部の中新世で統成的変化を示す含有量パターンがE型のものがある。

尼瀬コア及びSK カッテングス(中新世、第8図)では、統成的変化によるTP値の増加と、HP/LP値の減少が認められ、含有量パターンは、EとF型になっている。

新潟及び房総の地表試料の各層別平均指標値の変化を第18図に示した。

新潟では、明瞭な統成的変化を示す含有量パターンのEとF型が寺泊・七谷・津川層で認められる。CPI平均値は、鮮新世の灰爪と西山層とは余り変わらない3.3

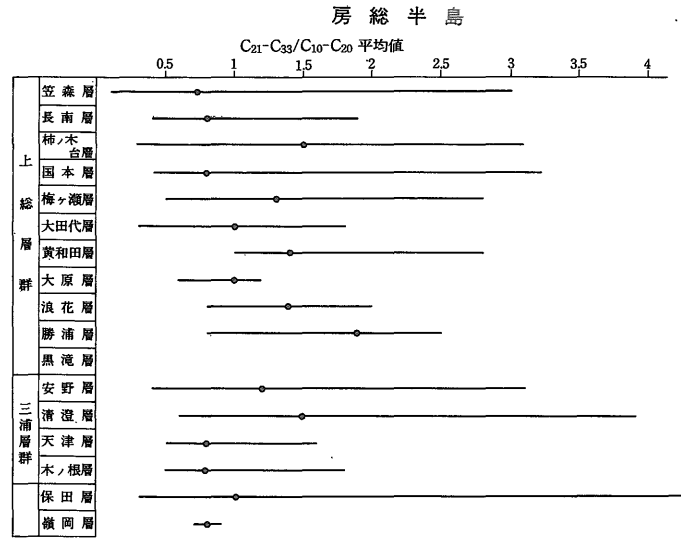
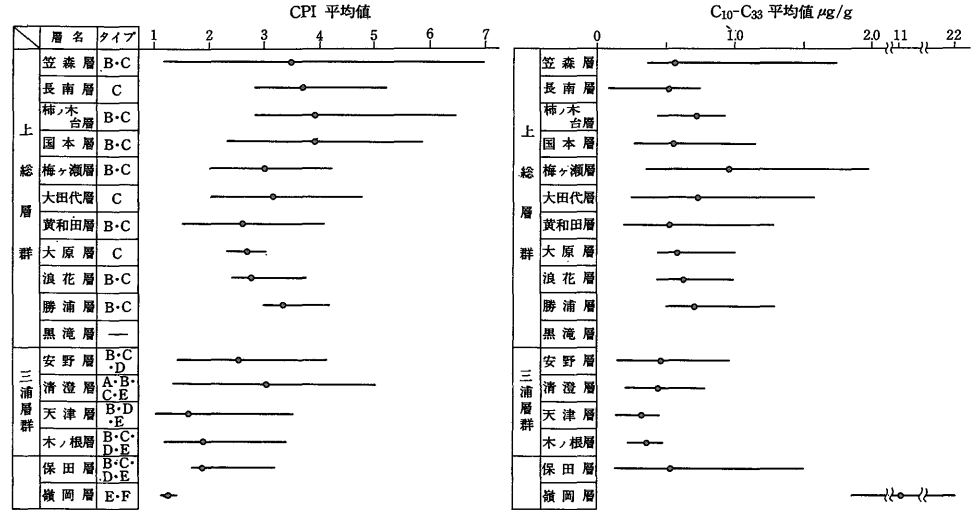
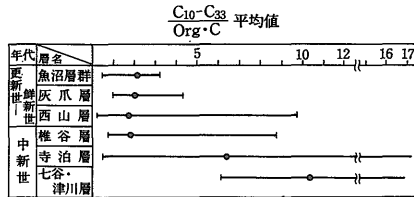
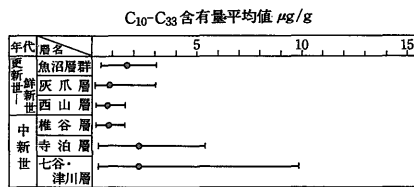
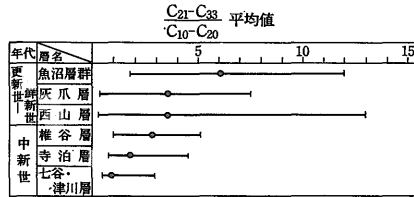
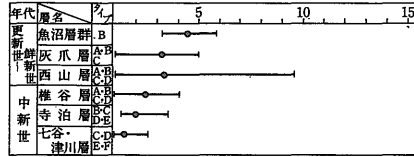
と3.4である。これに対して、中新世では、上部の椎谷層の2.5から、下部の七谷・津川層の1.5に減少している。これとほぼ同様の変化は、HP/LP平均値についても認められる。TP平均値は、魚沼層群-西山層で0.8 µg/g-1.6 µg/gであるのに対して、下部の寺泊層、七谷・津川層では、それぞれ2.3, 2.1 µg/gに増加している。

TP/Org·C平均値も、TP値とほぼ同様に、寺泊及び七谷・津川層で増加している。

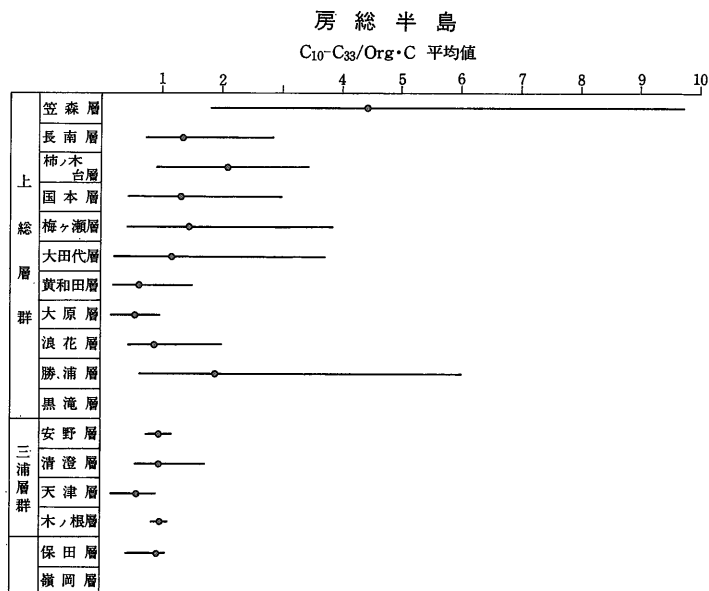
以上のように、n-パラフィンの明瞭な統成的変化は、平均指標値や含有量パターンが変化する節目に相当するところの、椎谷層あるいは寺泊層から認められる。

房総の地表試料の層別含有量パターンの分布は、鮮新世の勝浦層までBとC型のものである。中新世の三浦層群では、統成的変化を示唆するようなE型のものが認め

新潟地域
CPI 平均値



第 18 図 新潟及び房総半島の地表試料の層別平均指標値



第 18 図 つづき

られる。CPI 平均値は、笠森-国本層で 3.5-3.9、梅ヶ瀬-勝浦層で 2.6-3.3、安野-木ノ根層で 1.6-3.0 であり、一般に下位層に減少する傾向がある。以前、著者は梅ヶ瀬から勝浦層の CPI 値が低いのは、統成的変化によるものと指摘した(米谷ほか, 1983)。しかし、同層の含有量パターンには E 型のないことや、その後における他地域との比較検討の結果から、この梅ヶ瀬-勝浦層の CPI 値は、供給された根源有機物の固有値に近いものであり、これに対して下位中新世でみられる CPI 値の減少は統成的変化によるものと考えられる。

HP/LP 平均値は、笠森-国本層の 7×10^{-1} -1.5 に対して、梅ヶ瀬から勝浦層では 1.0-1.9 に増加しているが、これは、供給された根源有機物の違いによるものと考えられる。

TP 及び TP/Org·C 平均値は、全体としては鮮新世よりも中新世の三浦層群で低くなる傾向がある。これは、本地域に発達した断層帯などで n-パラフィンの移動、逸散がより大きかったことによるものと考えられる。本地域における n-パラフィンの含有量パターン、CPI、HP/LP 値の層別分布から考えて、新潟の場合ほど明瞭でないが、その統成的変化は、中新世の清澄あるいは天津層から始まっていると考えられる。

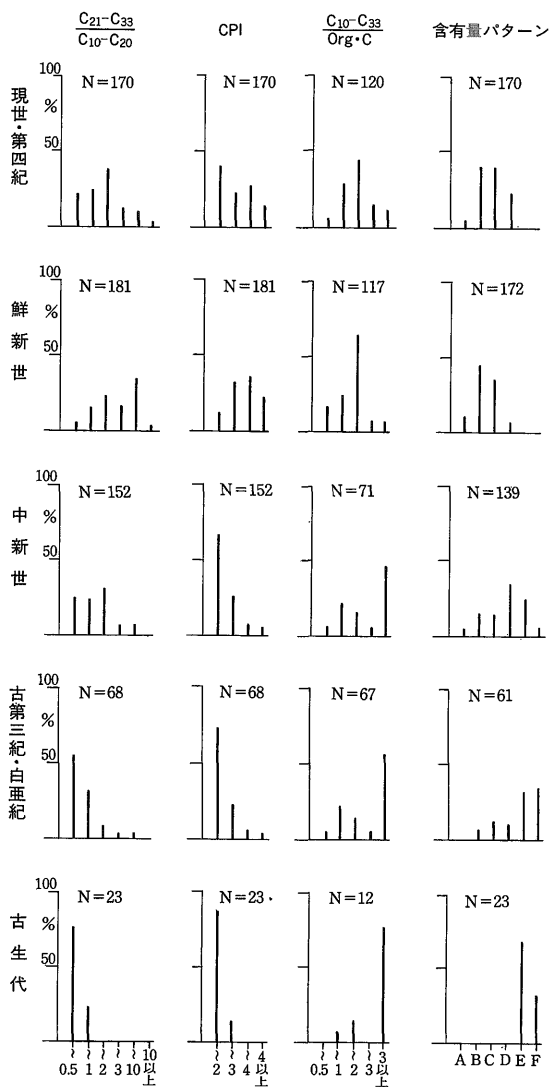
第 19 図に各種地表試料の n-パラフィンの指標値の分布と地質時代との関係をまとめて示した。統成的変化は、中新世から古生代にかけての HP/LP 及び CPI 値の減

少、あるいは含有量パターンが F 型へ収斂することによって示されると考える。

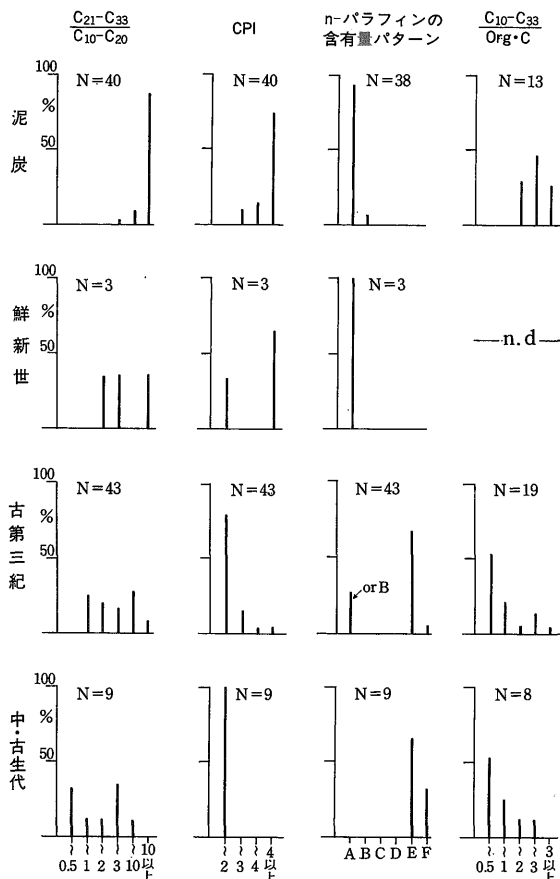
泥質岩とはその根源有機物を異にする石炭の n-パラフィンの統成的変化は、古第三紀で認められ、中・古生代にかけて HP/LP 及び CPI の減少と含有量パターンの E あるいは F 型への収斂が認められる。しかし TP/Org·C 値では、古第三紀と中・古生代では余り変わらず、泥質岩と根源有機物の違いを反映したものとなっている(第 20 図)。また、炭酸塩岩では、一般に n-パラフィンの含有量が少なく、地質時代との関係はあまり明瞭でないが、中新世-古生代の含有量パターンが E と F 型であることから、明瞭な統成的変化は泥質岩と同様に、中新世から起きていると考えられる。

すでに指摘したように、各種堆積物の Pr/Ph、C₁₇/Pr 及び C₁₈/Ph 値は、一般に酸化的環境で高く、また陸成堆積物の方が海成堆積物よりも高い。各種試料の Pr/Ph、C₁₇/Pr、C₁₈/Ph 値の分布を第 21 図にまとめて示した。

新潟の地表試料の層別 Pr/Ph、C₁₇/Pr、C₁₈/Ph 値の変化では、Pr/Ph は椎谷層まで減少するが、寺泊・七谷・津川層で増加に転じている。また、C₁₇/Pr と C₁₈/Ph 値についても同様に、この値は寺泊層まで減少するが、七谷・津川層ではわずかではあるが増加している。こうした地表試料で認められた Pr/Ph、C₁₇/Pr、C₁₈/Ph 値の椎谷あるいは七谷層までの減少傾向は、一般に見附、角田、梅田コアについても認められる。これらの指標値が、一



第19図 地質時代別 n-パラフィンの諸指標値の分布

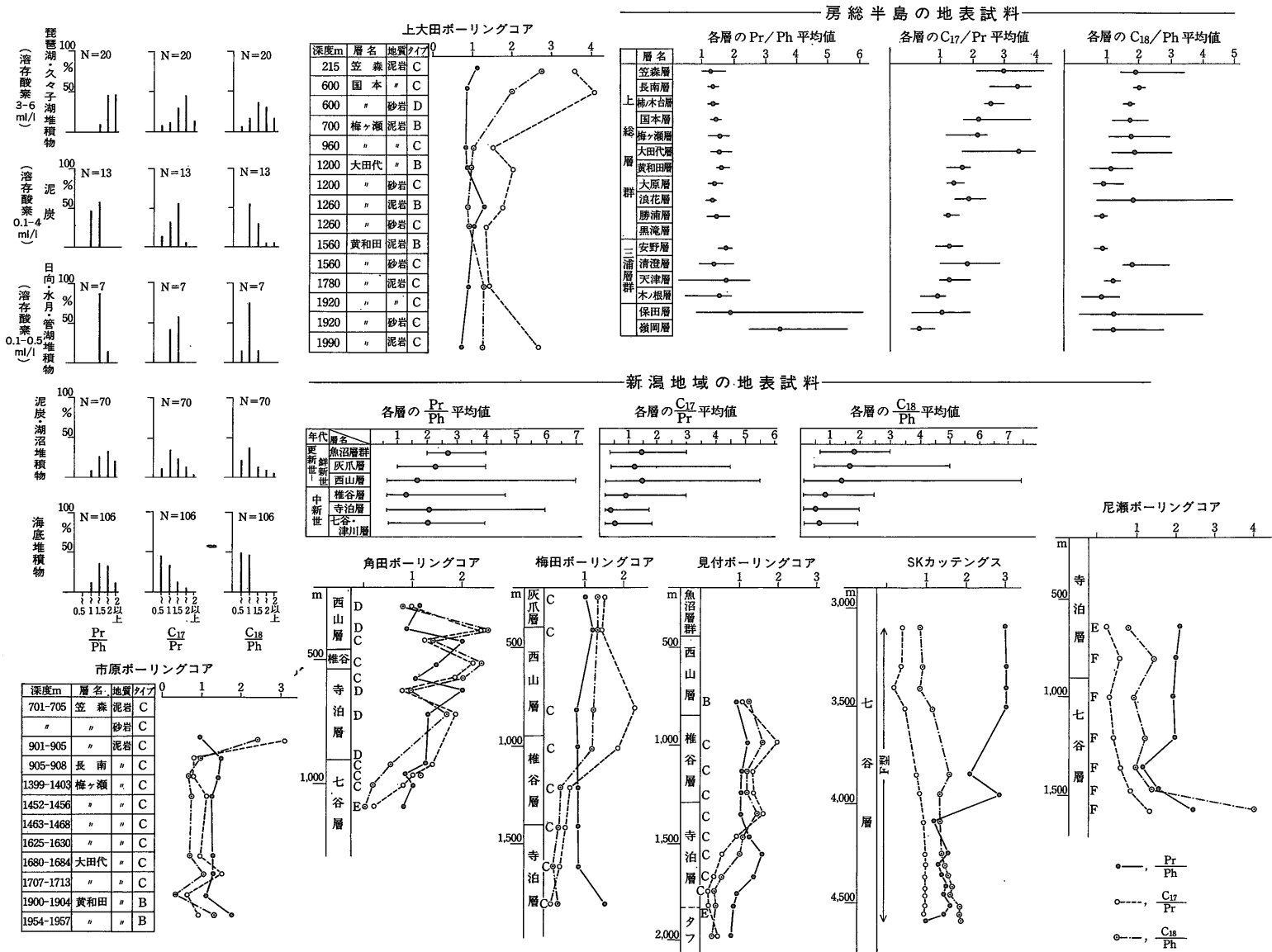


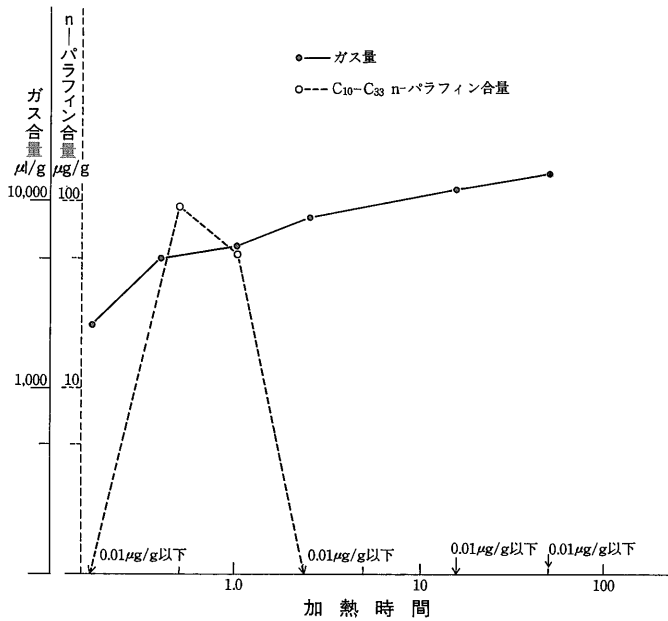
第20図 地質時代別石炭の n-パラフィンの諸指標値の分布

般に椎谷層あるいは寺泊層にかけて減少しているのは、下位層にむけてより還元的で、かつより陸成有機物の影響が少なかったか、あるいはどちらかが主要な因子になっていることを示唆していると考えられる。一方これら指標値が寺泊あるいは七谷・津川層で増加の傾向を示すのは、続成的変化によると解釈できる (MEI-IN *et al.*, 1985; ZOFIA *et al.*, 1986; RASHID, 1979; BARRY *et al.*, 1983)。また含有量パターンがF型である尼瀬コアとSK カッテングスでは、深部にむけて C_{17}/Pr 及び C_{18}/Ph 値が増加するが、SK カッテングスの Pr/Ph 値は、

深部にむけて減少の傾向を示す。これは、いわゆる炭化水素の過熱成によって減少したものとも考えられるが、なお、これについては今後検討の余地があると考えられる。

房総の市原及び上太田コアの Pr/Ph , C_{17}/Pr 及び C_{18}/Ph 値の垂直変化は明瞭でないが、一般に地表試料の層別変化は、上述の新潟と同様に、 C_{17}/Pr 及び C_{18}/Ph 値がほぼ中新世まで減少しているが、これはより還元的で、かつ陸成有機物の影響がより少なかったことによるのか、あるいはこれらのどちらかが主要な要因になって





第22図 北陸 No.1 ケロジェンの加熱時間と生成物量の変化

いた堆積環境であったことを示唆していると考えられる。なお、 C_{17}/Pr を除くほかの n -パラフィンの指標値が明瞭な統成的変化を示す古第三紀嶺岡層では、 C_{17}/Pr 値が統成的変化とは逆の低い値を示しており、これらについては今後更に試料を増やして検討する必要があると考える。

5.4 地温作用による炭化水素の生成

現世堆積物のガス状炭化水素の生成が、主として有機物への生化学的作用による (ZOBELL, 1974; KOYAMA, 1953; NAKAI, 1960; Кузнецов *et al.*, 1962; POPOFF, 1975) ものであるということについては今のところとくに反論のないところである。著者も、現世から第四紀にかけてのガス状炭化水素の生成が、ほとんどメタンであることから、第四紀におけるガス状炭化水素の生成の主な要因は、生化学的作用によるものとする。

第三系に胚胎する石油系炭化水素の生成が、地温作用によるという考えは、早くから指摘されている (ABELSON, 1963; TISSOT *et al.*, 1976)。

一般に有機物を加熱すると、水素や飽和、不飽和のガス状炭化水素などが生成する。実際、堆積岩を短時間、 $100^{\circ}C$ 前後に加熱すると、上述のガス成分が容易に生成する (YONETANI and OHBA, 1974; ROHRBACK and KAPLAN, 1978)。

炭化水素を主成分とした天然ガス中に、水素や不飽和

炭化水素が存在することは、堆積岩中の有機物の変化が、地温の作用による熱分解的機構で行われていることの可能性が考えられる。

実際わが国の第三紀炭化水素系天然ガスでは、水素 10^{-3} - 10^{-1} Vol. %, 飽和炭化水素/不飽和炭化水素 249-3,500,000 (米谷, 1985 a, 1985 b) である。熱分解機構による石油系炭化水素の生成について、以下の検討を行なった。

ケロジェン、溶剤抽出処理をした石炭 (以下、本文では処理石炭として表示)、堆積岩及び若干の有機標準物質を $350^{\circ}C$ に加熱した結果を検討した (米谷, 1989)。

上記諸試料の加熱では水素、一酸化炭素、二酸化炭素及び不飽和炭化水素を多量に生成するが、これらの不安定成分は、一般に時間の経過と共に減少する傾向が認められる。こうした堆積岩中の有機物の熱分解による不安定成分の生成と減少は、地温が低くとも、その地温の上昇と長い地質時間の過程で連続的に進行しているものと考えられる。このことはまた、前述した天然ガスの水素が一般に $n \times 10^{-2}$ Vol. % 以下、一酸化炭素が 10^{-2} Vol. % 以下であり、飽和炭化水素に比べて、不飽和炭化水素が著しく少ないことから裏づけされると考えられる。

石油とこれとともなって産出するガス状炭化水素の成因的關係をケロジェン (北陸 No.1 試料, 新第三紀) の加熱実験で検討した (第22図)。同図が示すように、

生成ガスは、ケロジェンの加熱時間と共に増加する。これに対して、生成した TP 値がほぼ 100 $\mu\text{g/g}$ であったものが、1時間以上の加熱では 10^{-2} $\mu\text{l/g}$ 以下になる。この結果は、ガス状炭化水素の生成は、液状の n-パラフィンの熱分解のみによるのではなくて、ケロジェンからの直接的生成の両方による可能性を示唆しているものと考えられる。同様の結果は、有機標準物質についても認められた(米谷, 1988)。つまり、石油系のガス状炭化水素は、石油の分解とケロジェンからの直接的生成の両方によるものと考えられる。

6. ま と め

堆積物、堆積岩中の有機物から炭化水素を生成するには、基本的には生化学的作用と地温作用の要因があると考えられる。

現世堆積物に普遍的に分布しているメタン、エタン、エチレンなどのガス状炭化水素は、生体有機物が堆積物となってからの生化学的作用によって生成したものであると考える。

泥炭や湖沼堆積物の C_1/C_2-C_6 値が、 $10^4-5 \times 10^5$ に対して、海底堆積物では $2-10^5$ の低い値のものが多く、これは、両者に供給された根源有機物の違いによるものであると考える。また、現世堆積物の n-パラフィンも、根源有機物の特徴を反映し保存していると考えられる。生化学的作用による現世堆積物のメタンの生成は、第四紀になっても行われると考えられ、 C_2-C_6 炭化水素に対するメタンの生成が依然として多いことを示している。また、現世堆積物で保存されている n-パラフィンは、第四紀でもほとんど変化しないと考えられる。

鮮新世では、現世、第四紀で主要な役割をした有機物への生化学的作用によって変わって、ここでは地温作用による続成的変化が考えられ、 C_1/C_2-C_6 値は、ガス状炭化水素の続成的変化を示唆するような第四紀よりも低い $145-25 \times 10^3$ となり、 C_2-C_6 炭化水素の生成が多くなっている。一方、n-パラフィンの諸指標値については、一般に明瞭な続成的変化を示すパターンは認められない。

中新世になると、著しい炭化水素の生成が認められ、 C_1/C_2-C_6 値では一般に 100 以下になり、また、TP, TP/Org \cdot C 値の増加に対して、CPI, HP/LP 値は減少し、含有量パターンも E と F 型に収斂など、n-パラフィンの明瞭な続成的変化が認められる。これらの変化は、主に地温作用による熱分解的機構で行われたと考える。

わが国における古第三紀-古生代の C_1/C_2-C_6 値は、中新世のものに比べて著しく高く、CPI 値は 1.0 へ収斂するのに対して、HP/LP 値は中新世のものよりも更に減

少し、含有量パターンも F 型に収斂する傾向を示す。この地質時代では、炭化水素の生成よりも、その分解の方が強く、いわゆる過熟成の段階にあるものと考えられる。

炭酸塩岩及び石炭の明瞭な続成的変化は、泥質岩と同様にほぼ中新世から起こっていると考えられる。しかし、泥質岩の根源有機物と比べて、陸成植物を根源物とした石炭では、 C_2 以上の炭化水素の生成ポテンシャルは低いと考えられる。

文 献

- ABELSON, P. H. (1963) Organic geochemistry and the formation of petroleum. *6th. World Petrol. Congr.*, 1, p. 397-407.
- ARITA, M. (1977) Bottom sediments. *Geological Survey of Japan Cruise Rept.*, no. 8, p. 94-117.
- 浅川 忠(1975) 日本の油田地帯におけるノルマルアルカンと石油熟成の関係。石油技協誌, vol. 40, p. 7-16.
- BAGIROV, V. I., ZOR'KIN, L. M. and CHERTKOVA, L. V. (1973) Hydrocarbon gases in bottom water of the Black Sea. *DOKLADY AKAD. NAUK SSSR*, vol. 212, p. 216-217.
- BARRY, J. K. and LOUIS, W. E. (1983) Organic geochemistry of DSDP Site 467, offshore California, Middle Miocene to Lower Pliocene strata. *Geochim Cosmochim. Acta.*, vol. 47, p. 389-396.
- BROOKS, J. D., GOULD, K. and SMITH, J. W. (1968) Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, vol. 222, no. 5190, p. 257-259.
- CONNAN, J. and CASSOU, A. M. (1980) Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 44, p. 1-23.
- 小林巖雄・立石雅昭・安井 賢・風岡 修・黒川勝己・油井 裕・渡辺其久男(1979) 新潟堆積盆地における西山・灰爪累層の古環境。地質雑, vol. 92, p. 375-390.
- DOUGLAS, A. G. and GRANTHAN, P. J. (1974) Finger-print gas chromatograph in some native bitumens, asphalts and related

- substances. In TISSOT, B. and BIENNER, F. (eds), *Advances in Organic Geochemistry* 1973 Editions, Technip, Paris, p. 261-276.
- 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.
- EVANS, R. J. and FELBECK, G. J. JR. (1983) High temperature simulation of petroleum formation-1. The pyrolysis of Green River Shale. *Organic Geochemistry*, vol. 4, p. 135-144.
- 藤井敬三・米谷 宏・曾我部正敏・佐々木実・東出則昭(1979) 釧路炭田地域における亜歴青炭の石炭岩石学的研究について—釧路沖における石油探査の基礎データとして. 石油技協誌, vol. 44, p. 20-29.
- ・東出則昭(1980) 石油化度のパラメータに関するいくつかの問題点. 石油技協誌, vol. 45, p. 31-38.
- 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.
- ・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. 619-625.
- HE'ROUX, Y., CHAGON, A. and BERTRAND, R. (1979) Compilation and correlation of major thermal maturation indicators. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 63, p. 2128-2144.
- INOUCHI, Y., YUASA, M. and ONODERA, K. (1977) Cored materials. Geological Survey of Japan Cruise Rept., no. 7, p. 78-79.
- ISHIWATARI, R., ISHIWATARI, M., KAPLON, I. R. and ROHRBACK, B. G. (1976) Thermal alteration of young kerogen in relation to petroleum genesis. *Nature.*, vol. 264, no. 25, p. 347-349.
- 金谷 弘・片田正人(1975) 南部北上山地登米相と薄衣相のカリウム・トリウム・ウランおよび帯磁率. 地調月報, vol. 26, p. 13-27.
- 金原均二・伊田一善・本島公司ほか5名(1957) 三方湖畔ガス徴候地. 日本鉱産誌, V-b, p. 383-384
- ・———・———(1957) 諏訪湖ガス田. 日本鉱産誌, V-b, p. 355-356.
- ・———・———(1957) 川平野産ガス地. 日本鉱産誌, V-b, p. 389-390.
- ・———・———(1957) 熊本平野ガス徴候地. 日本鉱産誌, V-b, p. 392.
- ・———・———(1957) 加久藤産ガス地. 日本鉱産誌, V-b, p. 394.
- ・———・———(1957) 本邦の天然ガス, 宮崎産ガス地. 日本鉱産誌, V-b, p. 392-393.
- ・———・———(1957) 本邦の天然ガス, 加久藤・敷根産ガス地. 日本鉱産誌, V-b, p. 394.
- ・———・———(1957) 本邦の天然ガス. 日本鉱産誌, V-b, p. 293-296.
- ・———・———(1957) 本邦の天然ガス, 関東地方. 日本鉱産誌, V-b, p. 316-330.
- ・吾妻 穰・竹田秀蔵ほか17名(1957) 日本の油田地質および構造一般. 日本鉱産誌, V-6, p. 42-43.
- ・———・———(1957) わが国の油田・試掘地. 日本鉱産誌, V-6, p. 70-73.
- ・———・———(1957) わが国の油田・試掘地, 新潟地区. 日本鉱産誌, V-6, p. 180-245.
- ・本島公司・石和田靖章(1958) 新潟平野. 天然ガスと資源, 朝倉書店, p. 296-303.
- ・———・———(1958) 射水ガス田. 天然ガスと資源, 朝倉書店, p. 306-307.
- ・———・———(1958) 清水ガス田. 天然ガスと資源, 朝倉書店, p. 309-310.
- ・———・———(1958) 琵琶湖ガス田. 天然ガスと資源, 朝倉書店, p. 313-314.
- ・———・———(1958) 本邦のガス田, 富山県・石川県. 天然ガスと資源, 朝倉書店, p. 306-308.
- ・———・———(1958) 本邦のガス田, 静岡県. 天然ガスと資源, 朝倉書店, p. 309-311.

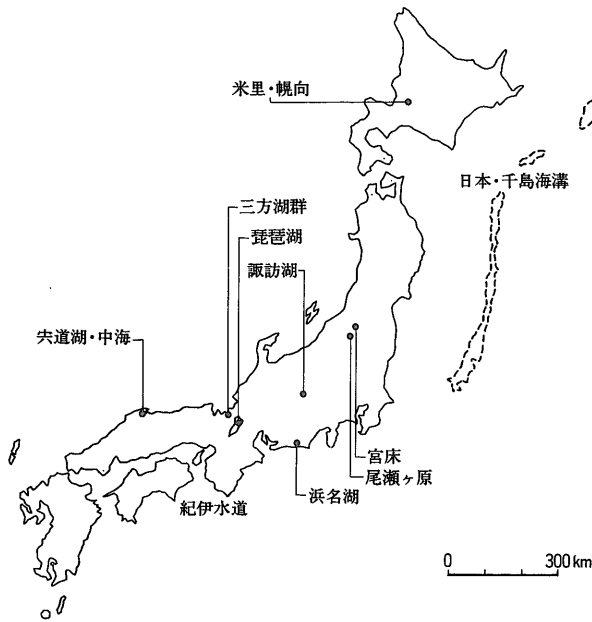
- 粕 武・鈴木尉元・小玉喜三郎(1973) 房総半島における上総層群泥質岩中の硫黄, 炭素, 塩素, 鉄の形態・組成と堆積環境. 地調月報, vol. 34, p. 191-206.
- KOONS, C. B., JAMIESON, G. W. and CIERESZKO, L. S. (1965) Normal alkane distribution in marine organisms: Possible significance to petroleum origin. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 49, p. 301-304.
- KOYAMA, T. (1953) Measurement and analysis of gases in sediment. *Jour. Earth. Sci., Nagoya Univ.*, vol. 1, p. 107-118.
- 鯨岡 明(1962) 荒谷層の意味するもの(新潟盆地における油田および構造性ガス田の生成条件に対する一考察). 石油技協誌, vol. 27, p. 519-556.
- KVENVOLDEN, K. (1970) Evidence for transformation of normal fatty acids in sediment. In HOBSON, G. D. and SPEERS, G. C. (eds), *Advances in Organic Geochemistry*, 1966, Pergamon Press, Oxford, p. 355-366.
- 牧 真一(1959) 泥炭および泥炭地下水の有機物について—炭化水素鉱床における有機物の研究, その1—. 地調月報, vol. 10, p. 601-616.
- ・矢崎清貴・比留川貴・米谷 宏(1966) 山形県下のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 17, p. 695-715.
- ・米谷 宏・安藤直行(1969) 常磐炭田の天然ガスに関する地球化学的研究. 地調月報, vol. 20, p. 395-414.
- ・永田松三・粕 武・根本隆文(1971) 北海道石狩炭田夕張地区のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 22, p. 227-243.
- ・————(1978) 四万十層群堆積岩の可溶性および不溶性有機物について. *Res. Org. Geochem.* vol. 2, p. 24-29.
- ・————(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.
- ・————・福田 理・古川俊太郎(1980) 宮崎県下の宮崎層群及び四万十層群堆積岩の有機物について. 地調月報, vol. 31, p. 1-24.
- 松井 健・桑原幸夫・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.
- MEI-IN, M. C. and DONALD, R. D. (1985) Organic geochemical characterization of the New Albany Shale Group in the Illionis Basin. *Org. Geochem.*, vol. 8, p. 413-420.
- 三梨 昂・宮下美智夫(1974) 七谷・大谷川流域地区の層序および構造. 地調報告, no. 250-1, p. 25-50.
- ・奈須紀幸・楡井 久ほか(1979) 東京湾とその周辺地域の地質. 特殊地質図 (20), 10 万分の1 地質説明書, 地質調査所, 91 P.
- (1980) 関東堆積盆地の構造とその発達. アーバンクボタ, no. 18, 久保田鉄工株式会社, p. 6-7.
- 森 和雄・垣見俊弘・大山 桂ほか3名(1974) 埼玉県新座市・所沢市の試錐井とそれに関する地表および地下地質. 地調月報, vol. 25, p. 379-395.
- 本島公司(1957) 群馬県磯部町付近地化学調査報告. 地調月報, vol. 8, p. 23-40.
- (1959) 天然ガス鉱床の成因的研究. 地調報告, no. 183, 56p.
- ・柴田 賢・米谷 宏・中井信之(1962) 古期岩層のメタンガスについて. 地調月報, vol. 13, p. 733-741.
- ・————・宮村 学・阿部智彦(1969) 阪神地域および紀伊半島西部地域のヘリウム資源について. 地調月報, vol. 20, p. 329-342.
- ・永田松三(1971) コア・ガスの垂直分布と炭化水素鉱床の特性—沖繩本島南部ガス田の例. 地調月報, vol. 22, p. 61-69.
- 野田光雄(1952) 高知県横倉山付近の地質. 地質雑, vol. 58, no. 682.
- NAKAI, N. (1972) Carbon isotopic variation and the paleoclimate of sediments from Lake Biwa. *Proc. Japan Acad.*, vol. 48, p. 516-521.
- 尾原信彦・金井孝夫・坂本 亨(1971) 大規模工業基地水陸地盤調査研究. 第2むつ湾小川原湖地域報告書, 工業技術院地質調査所, p. 3-7, 47.
- PALACAS, J. G., LOVE, A. H. and GERRILD, P. M.

- (1972) Hydrocarbons in estuarine sediments of Choctawhatchee Bay, Florida, and their implications for genesis of petroleum. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 56, p. 1402-1418.
- PAUL, D. K., DALE, J. and GORDON, D. C. Jr. (1978) Hydrocarbons in surficial sediments from the Scotian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, p. 165-172.
- PHILIPPI, G. T. (1965) On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 1021-1049.
- POPOFF, L. (1875) Über die Sumpfgasgarung. *Arch. f. d. Ges. Physiol.*, vol. 10.
- POWELL, T. G. and MIKLRDY, D. M. (1975) Geologic factor controlling crude oil composition in Australia and Papua New Guinea. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 39, p. 1176-1197.
- RASHID, M. A. (1979) Pristane-phytane ratios in relation to source and diagenesis of ancient sediments from the Labrador Shelf. *Chem. Geol.*, vol. 25, p. 109-122.
- 東京天文台編集(1982) 理科年表. 丸善株式会社, p. 553-654.
- ROHRBACK, B. G. and KAPLAN, I. R. (1978) Symposium in geochemistry: Low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals (OLTZ, ed), p. 13-17, *SEPM Pacific Section*, Los Angels.
- 佐藤 茂・尾原信彦・渡辺和衛ほか7名(1971) 大規模工業基地水陸地盤調査研究, 第1, 周防灘地域(大分側)報告書. 工業技術院地質調査所, p. 1-27.
- SHIMA, M. and MINAMI, E. (1958) On the geochemical study of carbon 14. Age dating of volcanic product and the rate of peat sedimentation. *Bull. Earthq. Res. Inst.*, vol. 36, p. 135-138.
- 島津光夫(1983) いわゆるグリーンタフ貯留岩の地質学的・岩石学の問題. 石油技協誌, vol. 47, p. 277-287.
- 静岡県商工部(1953) 静岡県地下資源調査報告書. 120 p.
- SPIRO, B., WELTE, D. H., RULLKOTTER, J. and SCHAEFER, R. C. (1983) Asphalts, oil and bituminous rocks from the Dead Sea area-A geochemical correlation study. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 67, p. 1163-1175.
- 須貝貫二(1959) 石炭鉱床, 常磐炭田. 日本鉱産誌, A, p. 98.
- (1959) 石炭鉱床, 高崎炭田. 日本鉱産誌, A, p. 98-99.
- (1959) 石炭鉱床, 北九州炭田. 日本鉱産誌, A, p. 99-101.
- (1959) 石炭鉱床, 石狩炭田. 日本鉱産誌, A, p. 94-95.
- 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.
- 鈴木尉元・小玉喜三郎・三梨 昂(1983) 房総半島における上総層群の堆積と構造運動. 地調月報, vol. 34, p. 183-190.
- SWINNERTON, J. W. and LINNENBOM, V. J. (1969) Low molecular weight hydrocarbon analyses of Atlantis II water. *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 251-253.
- 田口一雄(1982) 炭酸塩石油根源岩に関する研究—(1)炭酸塩堆積物中の有機物の物質について. 石油技協誌, vol. 47, p. 62-72.
- 寺島 滋・稲積章生・石原舜三(1981) 中国・四国地方の泥質岩中の炭素と硫黄. 地調月報, vol. 32, p. 167-181.
- TISSOT, B., CALIFET-DEBYSER, V., DEROO, G. and DUDIN, J. L. (1971) Origin and evolution of hydrocarbons in early Joarian shales. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 55, p. 2177-2193.
- 徳永重元(1967) 主要炭田夾炭層の地質時代. 石炭のはなし, 地下の科学シリーズ 10, p. 106.
- 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, p. 120.
- 宇野沢昭・坂本 亨(1972) 長野県, 南軽井沢周辺の最近の地史. 地質雑, vol. 78, p. 489-494.
- 鵜飼光男(1973) 日本の油田・ガス田誌, 秋田県.

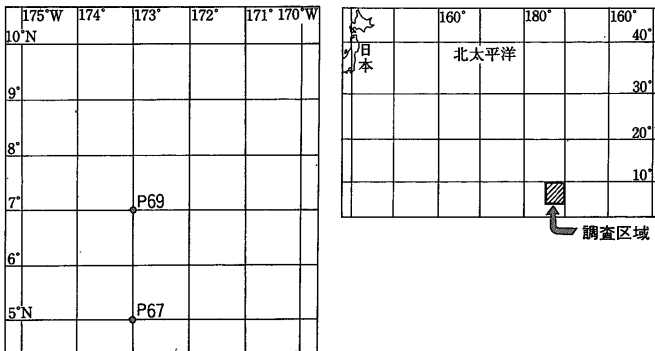
- 日本の石油鉱業と技術, 石油技術協会, p. 15-30.
- WAPLES, D. W., HANG, P. and WELTE, D. H. (1974) Occurrence of regular C₂₅ isoprenoid hydrocarbon in Tertiary sediments representing Algoal-type saline environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 38, p. 381-387.
- WEBER, V. V. and MAXIMOV, S. P. (1976) Early diagenetic generation of hydrocarbon gases and their variations dependent on initial organic composition. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 60, p. 287-293.
- WELTE, D. H. and WAPLES, D. (1973) Über die Bevorzugung geradzahlicher n-Alkane in Sedimentgesteine. *Naturwissenschaften*, vol. 60, p. 516-517.
- WHELAN, J. K., HUNT, J. M. and BERMAN, J. (1980) Volatile C₁-C₇ organic compounds in surface sediments from Walvis Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, p. 1767-1785.
- and ————— (1983) Volatile C₁-C₈ organic compounds in sediments from the Peru upwelling region. *Org. Geochem.*, vol. 5, p. 13-28.
- 矢崎清貫・影山邦夫・狛 武(1981) 四万十帯の天然ガス徴候地について. 地調月報, vol. 32, p. 259-274.
- 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. 851-866.
- (1967) 湖水および底質中のガス成分. 地調月報, vol. 18, p. 731-757.
- (1968) 地球化学におけるガス分析法(II) —天然ガス—. 分析化学, vol. 17, p. 406-413.
- ・宮下美智夫(1968) 群馬県磯部町付近の He 資源について. 地調月報, vol. 19, p. 717-724.
- YONETANI, H. and OHBA, N. (1974) Gaseous composition in thermal decomposition of organic matter in sediments and sedimentary rocks. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 25, p. 397-413.
- 米谷 宏・藤貫 正・大場信雄(1982) 我が国炭酸塩岩中の脂肪族炭化水素. 地調月報, vol. 33, p. 267-284.
- ・狛 武・鈴木尉元・小玉喜三郎(1983) 上総・三浦及び保田層群中の有機炭素及びノルマルパラフィンの分布. 地調月報, vol. 34, p. 153-174.
- (1985 a) わが国における天然ガスの地球化学的研究. 地調月報, vol. 36, p. 19-46.
- (1985 b) 天然ガス中の水素, 一酸化炭素及びオレフィン. 地調月報, vol. 36, p. 565-580.
- ・狛 武・鈴木尉元(1987) 新潟堆積盆堆積岩中のノルマルパラフィンの地球化学的研究. 地調月報, vol. 38, p. 485-513.
- (1989) 堆積岩の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン. 地調月報, vol. 40, p. 71-98.
- ZOBELL, C. E. (1947) Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments with particular reference to petroleum. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 31, p. 1709-1751.
- ZOFIA, C., CAROLYN, M. S., RODERICK, K. W. and ANTHONY, D. W. (1986) Organic geochemistry of sediments in New Zealand, Part I. A biomarker study of the petroleum seepage at the geothermal region of Waiotapu. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, p. 507-515.

(受付: 1988年9月1日; 受理: 1989年1月26日)

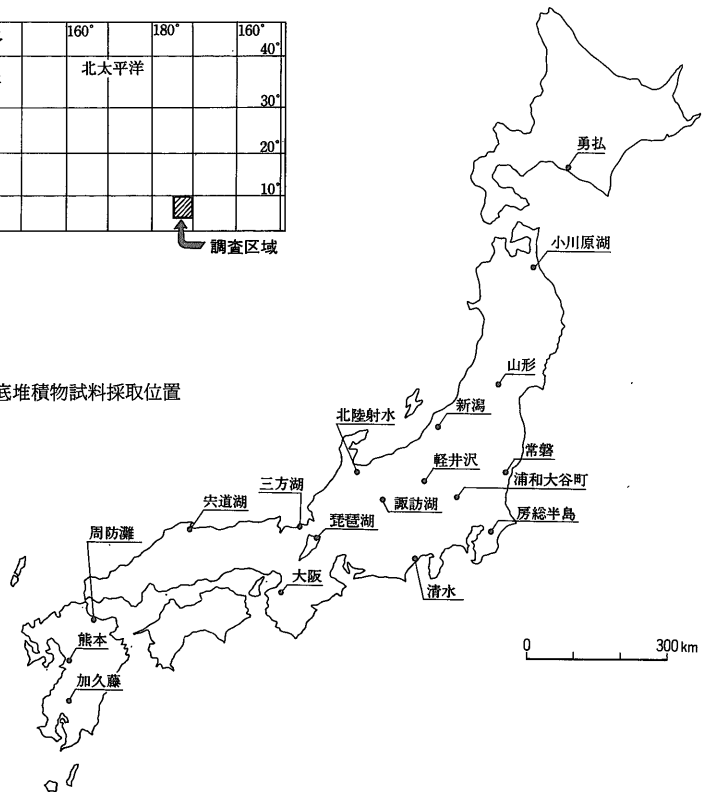
付 録



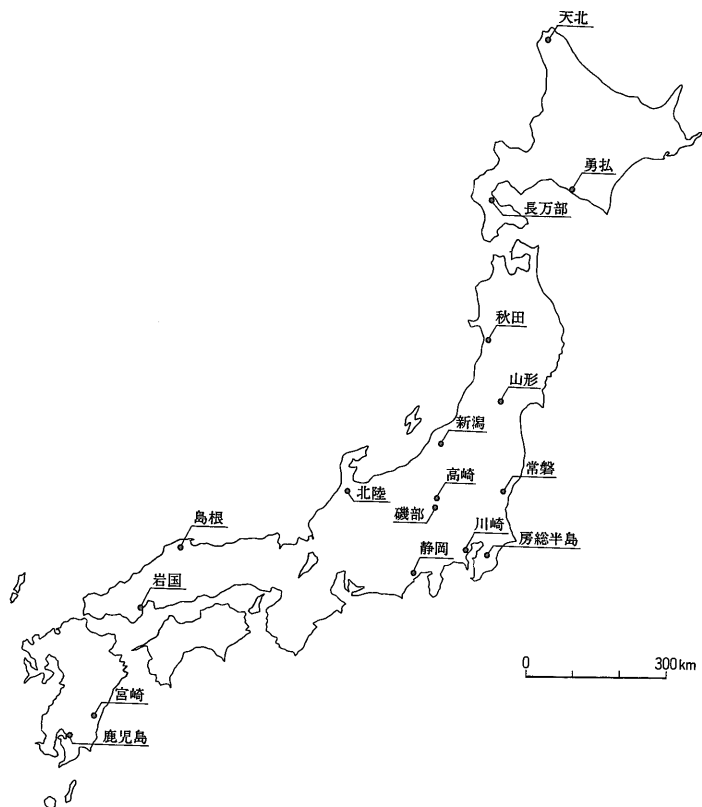
中東部中央太平洋海盆堆積物採取位置



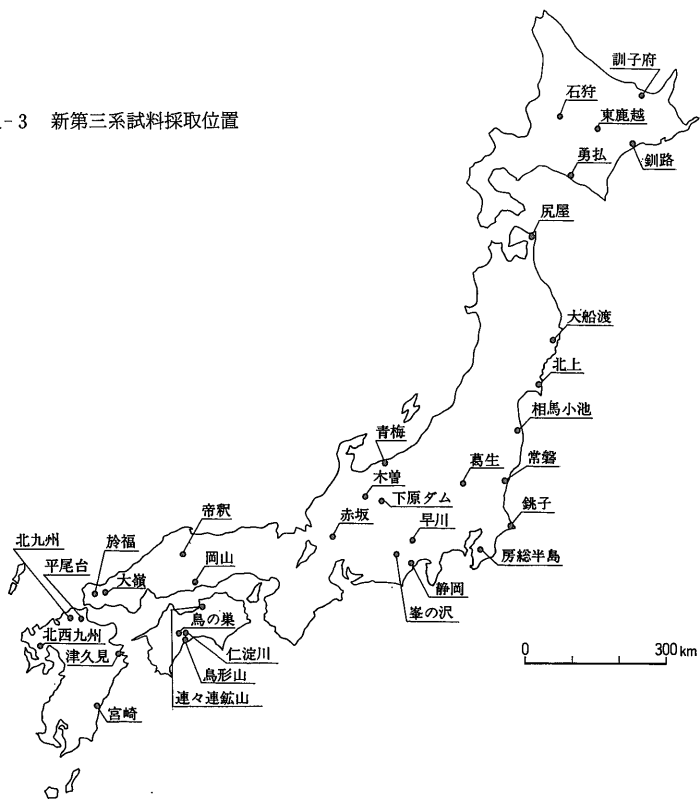
付図A-1 泥炭・湖沼及び海底堆積物試料採取位置



付図A-2 第四系試料採取位置



付図A-3 新第三系試料採取位置



付図A-4 古第三系・中生界・古生界試料採取位置

付表A-1 各種堆積物試料

試料	採取地	試料の性状および堆積環境	文献
植物土壌	諏訪湖周辺の山地	から松, ひの木, 赤松, くま笹, ふじ, 山つつじ, なら, あけび, 山ぶき, 野ばら. 土壌資料は, 地表から 5-20 cm の深さのもの.	—
幌向泥炭	北海道	層厚 6 m 前後, 最上部はうすい火山灰で, 以下 3 m まで泥炭, 4 m と 6 m 以深に粘土層あり.	本島 (1959) 牧 (1959)
米里泥炭	北海道	層厚 6 m 前後, 地表から 6-7 m まで泥炭層, 7 m 以深は砂質粘土. 幌向・米里泥炭は, 堆積当時海水の影響をうけていたと推定されている.	本島 (1959) 牧 (1959)
尾瀬ヶ原泥炭	福島・群馬・新潟県	平均層厚 5 m 前後, 泥炭層の基底は火山灰, 粘土, 砂礫. C ¹⁴ 法による 3-4 m 深度の年代は, 5,000±40 年.	松井ほか (1954) SHIMA and MINAMI (1958)
宮床泥炭	福島県	最大層厚 6 m, 最深部層の推定年代 10,000 年, 泥炭の基底部は粘土. 全体として泥炭からなっている.	東京理科大学生物研究部 (1969)
諏訪湖堆積物	長野県	富栄養型淡水湖. 柱状試料は, 湖底から 1 m 以内に堆積した粘土およびシルト質のもの.	—
琵琶湖堆積物	滋賀県	貧栄養型淡水湖. 柱状試料は, 湖底から 1 m 以内に堆積した粘土およびシルト質のもの.	—
浜名湖堆積物	静岡県	遠州灘に通じている汽水湖. 柱状試料は, 湖底から 1 m 以内に堆積したもので, 上部のかき殻の混った部分を除くと, 一般に黒灰色粘土質のものである.	—
三方湖群の堆積物	福井県	内陸側から若狭湾に向かって三方湖, 水月湖, 管湖, 日向湖, 久々子湖と配列し, いずれも富栄養型汽水湖. 水深 30 m をこす水月・日向湖では深部で停滞層形成. 試料は, 湖底から 1 m 以内に堆積した粘土およびシルト質.	理科年表 (1982)
宍道湖・中海の堆積物	島根県	富栄養型汽水湖. 柱状試料は, 海底から 1 m 以内に堆積したもので, 粘土およびシルト質からなっている.	—
紀伊水道海底堆積物	第 1 図参照	水深 1,000-2,000 m の大陸斜面から採取. 柱状試料の長さ 6 m 以下. 全体として粘土およびシルト質からなり, ところどころうすい砂, 火山灰を挟む.	—
日本海溝・千島海溝の堆積物	//	水深 1,000-1,700 m の大陸斜面と 5,000-7,400 m の海溝から採取. 柱状試料は 6 m 以下のもので, 全体として粘土およびシルト質で, ところどころ火山灰, 砂, 軽石を挟んでいる.	INOUCHI <i>et al.</i> (1977)
中東部中央太平洋海盆堆積物	//	柱状試料は 6 m 以下のもの. 上部の 20 cm 前後は第四紀の珪質粘土層で, これより下部は第三紀の深海粘土からなっている.	ARITA (1977)
サンゴ	鹿児島県大島郡喜界町	—	—

付表A-2 第四系試料

試料	採取地	地質及び産状	備考
勇払ガス	北海道	勇払地地域で産出する天然ガス	—
小川原湖コア	青森県	95 m のボーリングコア. 砂, 礫層からなる内湾性堆積物	尾原 (1971)
山形ガス田	山形県	山形盆地に産出する天然ガス. 淡水性湖成堆積物で, 粘土, 礫, 砂からなる.	牧 (1966), 鯨岡 (1962), 小林 (1986), 島津 (1983), 三梨 (1974)
新潟ガス田及び地表堆積岩	新潟県	水溶性天然ガス. 主として泥, 礫, 砂からなり, 亜炭が介在する. 汽水性堆積物.	金原 (1958)
常磐炭田地域のガス	福島県	第三系の多賀層群の上位層から産出する天然ガス	—
大谷町コア	埼玉県	深度 360 m のボーリングコア. 主として粘土, シルト, 砂からなる.	森 (1974)
南軽井沢コア	長野県	深度 25 m のボーリングコア. 5 m 以浅は泥炭質, 以深は砂, 砂質シルト.	宇野沢 (1972)
房総半島の地表堆積岩	千葉県	泥岩と砂岩の互層からなる浅海性堆積物	三梨 (1979) 鈴木 (1983)
射水ガス田	富山県	呉西平野に産出する天然ガス.	金原 (1958)
諏訪湖ガス田	長野県	砂, 砂礫と有機質粘土との互層の湖成堆積物に産出する天然ガス.	金原 (1957)

ガス状炭化水素及びn-パラフィンの地球化学的研究 (米谷 宏)

付表A-2 つづき

試料	採取地	地質及び産状	備考
清水ガス田	静岡県	礫岩、砂質泥岩からなる浅海性堆積層に胚胎する天然ガス。	金原 (1958)
琵琶湖ガス田及びコア	滋賀県	砂、礫、粘土からなる堆積層に胚胎するガス。泥炭、砂、シルトからなる 14.3 m のボーリングコア。	金原 (1958) 尾原 (1967)
大阪市古市南通のガス	大阪府	大阪層群から産出する天然ガス	本島 (1969)
三方湖のガス	福井県	三方湖群の周辺から産出する水溶性天然ガス。	金原 (1957)
穴道湖のガス	島根県	砂、礫、泥からなる堆積層に胚胎する水溶性天然ガス。	金原 (1958)
周防灘地域のコア	大分県	85 m のボーリングコア。主として砂、礫、シルトからなり、凝灰質を介在する。	佐藤 (1971)
熊本平野のガス	熊本県	泥炭を伴う砂礫層に胚胎する水溶性天然ガス	金原 (1957)
加久藤盆地のガス	宮崎県	砂、泥、凝灰質砂岩に胚胎する水溶性天然ガス	金原 (1957)
炭酸塩岩	鹿児島県	淡黄褐色、やや多孔質、さんご、石灰藻、有孔虫を含む。	藤貫 (1971)

付表A-3 新第三系試料

試料	採取地	地質及び産状	備考
天北油田ガス	北海道	ガスと油は中新統に胚胎している。	金原 (1957)
勇払地域のガス	〃	新第三系に胚胎するガス。	金原 (1957)
長万部のガス	〃	新第三系に胚胎するガス。	金原 (1957)
秋田油田のガス	秋田県	女川、船川及び天徳寺層から産出する油田ガス	米谷 (1985) 鵜飼 (1973)
山形ガス田のガス	山形県	新第三系に胚胎するガス。	牧 (1966)
新潟油田のガス・地表堆積岩	新潟県	新第三系に胚胎する油田ガス及び灰爪-七谷層地表試料とボーリングコア	金原(1957), 鯨岡(1962), 小林(1986), 島津(1983), 三梨(1974), 米谷(1987)
常磐炭田のガス・石炭	福島県	新第三系から産出するガス	牧 (1969) 須貝 (1959)
房総半島のガス・地表堆積岩	千葉県	新第三系から産出するガス及び新第三系の地表試料。	三梨(1979), 鈴木(1983), 米谷(1983), 金原(1957)
房総半島のボーリングコア	〃	新第三系	—
川崎ボーリングコア	神奈川県	〃 〃	—
磯部町付近のガス	群馬県	中新統の確水層群から産出するガス。	本島 (1957), 米谷 (1968)
高崎亜炭	〃	新第三系	須貝 (1959)
北陸地域のガス・地表堆積岩	富山県 石川県	新第三系に胚胎するガス及び主として中新統の地表試料。	金原 (1958)
清水及び焼津ガス田のガス	静岡県	新第三系に胚胎するガス。	金原 (1958), 米谷 (1963)
相良炭酸塩岩	〃	新第三系の中新世	藤貫 (1971), 米谷 (1982)
島根半島地域の地表堆積岩	島根県	新第三系の地表試料。	牧 (1978)
岩国亜炭	山口県	新第三系。	—
宮崎地域のガス・地表堆積岩	宮崎県	新第三系に胚胎するガス及び地表試料	金原 (1957), 牧 (1980)
鹿児島地域のガス	鹿児島県	新第三系に胚胎するガス。	米谷(1963, 1985), 金原(1957)

付表A-4 古第三系・中生界・古生界試料

試料	採取地	地質及び産状	備考
石狩地域のガス	北海道	白亜系のガス	須貝(1959), 牧(1971)
石狩炭田のガス, 石炭	〃	古第三系の石狩層群に介在する石炭及びガス	牧(1971), 藤井(1980)
釧路炭田の石炭	〃	古第三系の浦幌層群の石炭	藤井(1979)
勇払地域のガス	〃	白亜系のガス	—
北上地域の地表堆積岩	宮城県	二畳系	藤貫(1974), 金谷(1975)
銚子のガス, 房総半島の地表試料	千葉県	白亜系, 60 m ボーリング孔から産出. 保田及び嶺岡層群	—
早川町のガス, 地表堆積岩	山梨県	四万十層群のガス, 地表試料	矢崎(1981)
岐阜含炭地の石炭	岐阜県	二畳系の石炭	—
木曾地域の地表堆積岩	長野県	二畳系	片田(私信)
静岡地域の地表堆積岩	静岡県	四万十層群の地表試料, 古生界のガス	牧(1978), 本島(1962), 静岡県商工部(1953)
岡山地域の地表堆積岩	岡山県	中生界及び古生界の地表試料	寺島(1981)
四国地域のガス, 地表堆積岩	高知県 愛媛県	四万十層群, 古生界のガス, 四万十層群の地表試料	牧(1978), 本島(1962), 野田(1952)
大嶺炭	山口県	三畳系の石炭	徳永(1967)
北及び北西九州地域の炭田ガス, 石炭	福岡県 佐賀県	古第三系のガスと石炭	須貝(1959)
宮崎地域の地表堆積岩	宮崎県	四万十層群の地表試料	牧(1980)
東鹿越炭酸塩岩	北海道	ジュラ系, 黒灰色	藤貫(1971), 米谷(1982)
訓子府 〃	〃	〃, 灰色	〃 〃
尻屋 〃	青森県	〃, 〃	〃 〃
大船渡 〃	岩手県	石炭系, シルル系, 黒色, 黒灰色	〃 〃
相馬小池 〃	福島県	ジュラ系, 暗灰色	〃 〃
葛生 〃	栃木県	二畳系, 灰白色, 暗灰色	〃 〃
青海 〃	新潟県	石炭系, 二畳系, 灰白色	〃 〃
赤坂 〃	岐阜県	二畳系, 灰色	〃 〃
帝釈 〃	広島県	石炭系, 二畳系, 白色	〃 〃
於福 〃	山口県	石炭系, 二畳系	〃 〃
佐川島の巣 〃	高知県	ジュラ系, 暗灰色	〃 〃
鳥形山 〃	〃	二畳系, 灰白色	〃 〃
平尾台 〃	福岡県	二畳系, 白色	〃 〃
津久見 〃	大分県	〃, 灰-黒灰色	〃 〃

付表A-5 試料の採取と分析法

ガス試料	ガス採取法の概要	ガス分析法	文 献
湖水、湖底堆積物及び泥炭のガス	湖水の溶存ガスは、二酸化炭素追出し法による。塩ビ管を湖底につきたてるか小山式採泥器で湖底堆積物を採取。採取した堆積物は、これを空気にふれない状態でフラスコ内で泥水状にして二酸化炭素追出し法で採取。泥炭ガスは、ストレーナのある塩ビ管を挿入、この中に湧出する地下水を、二酸化炭素追出し法で採取。	ガスクロマトグラフによる分析 1) 水素、ヘリウム、酸素、窒素、メタン、一酸化炭素の分析 モレキュラシーブ 5A, 40°C, アルゴンキャリアーガス。 2) ピロガロール溶液で酸素を除いたガス試料中のアルゴンの分析は、モレキュラシーブ 5A, 40°C, ヘリウムキャリアーガス。 3) 二酸化炭素の分析。活性炭素, 40°C, アルゴンキャリアーガス。 4) 炭化水素の分析 D. M. S, 0°C, 窒素キャリアーガス。	菅原 (1937) KOYAMA (1953) 米谷 (1967, 1985) 本島 (1959)
遊離ガス	坑井元あるいは露頭現場で、水置換法で、瓶、ガラス製補集管に採取		米谷 (1968)
堆積岩中のガス	1) 適当な大きさに粗砕した試料を、ガラス容器につめ、これに二酸化炭素を通して水酸化ナトリウムを満たしたビュレットに集める。 2) 粗砕した試料と水と共にガラス容器にとり、ローラ・ミルで泥状化させ、これに二酸化炭素を通して採取する。 3) 2-5 メッシュの試料をガラス容器に入れ、減圧下で採取する。		米谷 (1985) 本島 (1973)
炭酸塩岩中のガス	菅原式溶存ガス採取法で、試料容器に蒸溜水と粗砕した炭酸塩岩を入れ、これに塩酸を加え、発生したしたガスを試料とする。		—
濃縮した炭化水素ガス	ガス試料中の炭化水素を、-100°Cの耐火レンガに吸着させてから、90-100°Cの温水槽中で、二酸化炭素追出し法で採取。		米谷 (1985)