

弘前市の深度 1000 m の試錐から採集された スライム中の有機物

氏 家 良 博

弘前大学教養部地学研究室

(1985年 9 月30日受理)

I. ま え が き

筆者は、津軽堆積盆地内に積成する第三系中の有機物の続成変化を立体的・総合的に解明することを目的として、調査・分析を進めてきた。その一部成果については、これまでも報告してきた (Ujiié, 1984; 氏家・細谷, 1985)。今回、津軽盆地内に掘削された試錐のスライムを入手し、それらに含まれている有機物を分析したので、その結果をここに報告する。

分析試料は、青森県弘前市小比内^{さんびない}の運動公園 (北緯 40°35′, 東経 140°30′) 内で、1982 年に深さ 1000m まで掘削された試錐のスライムである。スライム試料から分離した、常温・常圧下で有機溶媒に不溶の有機物、ケロジェンに、元素分析・核磁気共鳴・赤外吸収の各分析を施し、それらの分析結果と試料の深度との関連性を検討した。

II. 地質層序概説

スライムから推定された地質層序は Fig. 1 に示す (昭和鑿泉株式会社, 未公表)。地質層序は、津軽盆地南西部に露出する地層と対比されている。しかし、この“対比”は、スライムの岩相肉眼観察にのみ基づいてなされたものであり、有孔虫・花粉・珪藻など通常対比に有効とされる微化石については全く調べられていない。

表層より深度 97 m までは、未固結の砂礫

からなり第四系と推定されている。深度 97~223 m は、粗粒砂から主に構成され、鮮新統の東目屋層^{ひがしめや}に対比されている。深度 223~462 m は、主に砂質シルト岩から構成され、中新統の松木平層^{まつきたい}に対比されている。深度 462~674 m は主にシルト岩から、674~746 m は灰色砂質凝灰岩から、746~880 m は頁岩から、880~1000 m は砂質凝灰岩からそれぞれ構成されている。しかし、462 m 以深は一括されて、すべて中新統の大和沢層^{おおさわ}に対比されている。

地表では、東目屋層と松木平層との間に、中新統最上部層として大秋層^{たいあき} (舞戸層^{まいと}) が一般に認められているが、本試錐地域では欠如していると解釈されている。

スライム中に肉眼で観察できる化石としては、海綿類の *Sagarites* sp. が、深度 620~700 m で多産する。

III. 分 析 方 法

A. ケロジェンの分離

スライムは、深度 55~995 m までほぼ 5 m 間隔で回収された。そのうち、深度 250~995 m 間の 9 試料をとりだし、実験室内で十分水洗いし、掘削泥水中の異物などを肉眼でできる限り除去した。その後、70°C の恒温槽で乾燥した試料を、200 メッシュ以下に粉碎し、化学的処理を施した。すなわち、塩酸で炭酸塩鉱物を、塩酸と弗酸の混合液で珪酸塩鉱物を、ジオキサンで抽出性有機物 (ビチュ

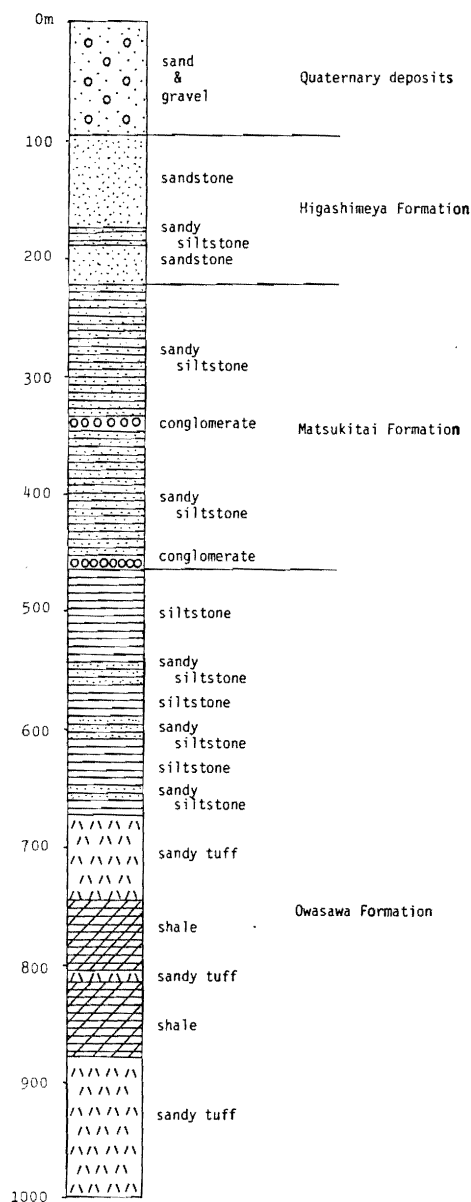


Fig. 1 Geological columnar section of the borehole (after Showa Sakusei Company)

ーメン)を、それぞれ除去し、ケロジェンを分離した。分離法の詳細については、氏家・秋山 (1978), Ujiié (1984) を参照された

B. ケロジェンの分析

1. 元素分析

分離したケロジェンは、柳本製作所製 MT-3 型 CHN コーダーで、炭素・水素・窒素の含有量を測定した。酸素の含有量については、全体から炭素・水素・窒素および灰分の含有量を差し引いた残量として求めた。

2. 核磁気共鳴

ケロジェンのプロトン・核磁気共鳴の測定には、北海道大学工学部核磁気共鳴装置研究室所有の Bruker 社製 Sxp 4-100 パルス FT NMR を使用した。測定条件等については、秋山・氏家 (1983), Ujiié (1984) を参照されたい。

3. 赤外吸収

KBr に数%量のケロジェンをまぜ錠剤として、弘前大学自然科学共通研究室、赤外・レーザーラマン分光光度計研究室所有の日立製作所製赤外分光光度計 260-50 型で、赤外吸収スペクトルを測定した。

IV. 分析結果と考察

ケロジェンの元素分析の結果は、Table 1 に示す。同一根源物質に由来するケロジェンが続成作用を連続的に受けると、その炭素含有率は徐々に増加し、H/C, N/C, O/C の各原子比は減少傾向を示す (Forsman & Hunt, 1958; McIver, 1967; 氏家・秋山, 1978; 氏家, 1981)。しかし、本試錐のケロジェンでは、深度 850m 以深で O/C 原子比が、深度の増加にともない連続的に減少する以外には、深度と元素組成との間の相関は認められない。

ケロジェンの根源物質の推定のために、元素分析の値を Van Krevelen ダイアグラム (H/C 原子比対 O/C 原子比のグラフ) にプロットすると、Fig. 2 のようになる。Van Krevelen ダイアグラムを考案した Tissot らによれば、同ダイアグラム上で、藻類起源のケロジェンは path I に、孢子・花粉・プランクトン・バクテリア起源のケロジェンは path II に、陸生高等植物起源のケロジェンは path III に、その組成値がのる。そして、

Table 1 Elemental composition and $^1\text{H-NMR}$ T_1 of kerogens

Sample No.	Depth (m)	Formation	Elemental composition					Atomic ratio			$^1\text{H-NMR}$ T_1 (ms)
			C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	ash(%)	H/C	N/C	O/C	
1	250	Ma	27.90	2.96	0.91	31.65	36.58	1.27	0.028	0.85	10.0
2	350	Ma	20.70	1.87	0.95	39.46	37.02	1.08	0.039	1.43	3.7
3	450	Ma	25.82	2.42	0.94	40.03	30.79	1.12	0.031	1.16	3.4
4	650	Oa	23.04	2.27	1.02	33.30	40.37	1.18	0.038	1.08	4.0
5	850	Oa	14.36	1.30	0.74	36.07	47.53	1.09	0.044	1.88	3.6
6	875	Oa	18.18	1.87	0.90	39.36	39.69	1.23	0.042	1.62	2.0
7	905	Oa	19.82	2.10	0.93	36.09	41.06	1.27	0.040	1.37	3.7
8	945	Oa	21.05	2.25	1.05	36.69	38.96	1.28	0.043	1.31	3.3
9	995	Oa	32.13	3.07	1.40	35.59	27.81	1.15	0.037	0.83	9.4

Ma : Matsukitai Formation, Oa : Owasawa F. Oxygen content is determined by subtracting C, H, N and ash content from the total weight.

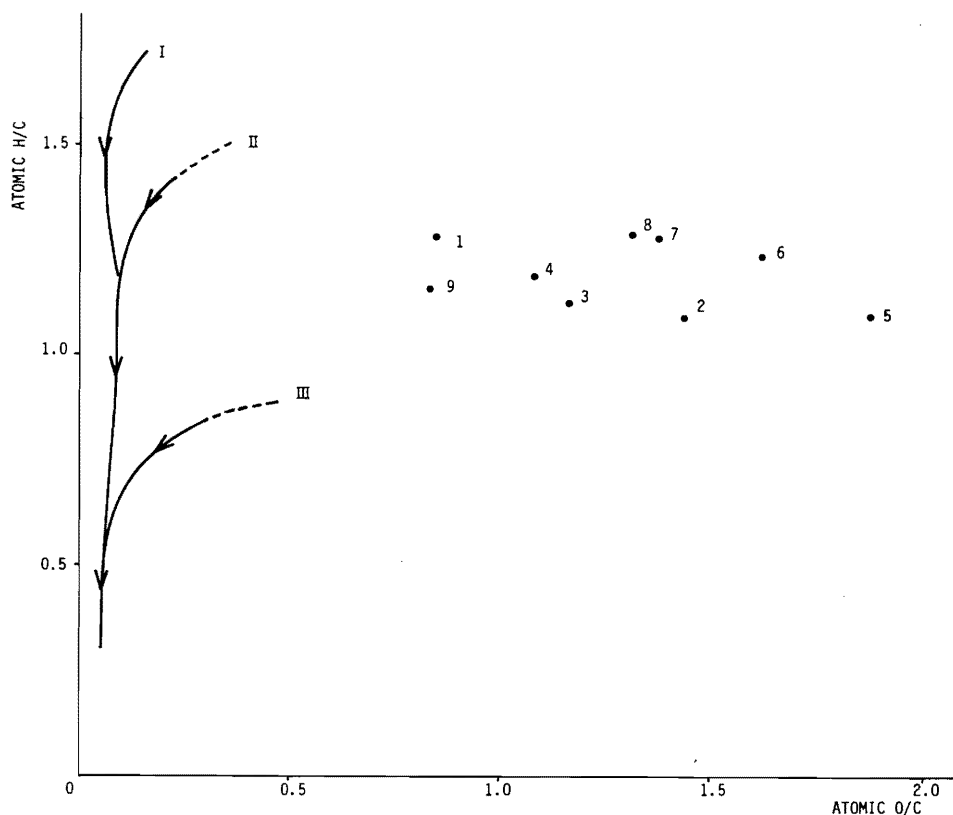


Fig. 2 Van Krevelen diagram (atomic H/C vs. O/C diagram of kerogens)
Sample numbers are the same as in Table 1. Refer to the text for evolution path I, II and III.

続成作用の進行にともない、各タイプのケロジェンは各 path の上を原点に向かい移動するといわれている (Tissot *et al.*, 1974; Tissot & Welte, 1984)。Van Krevelen ダ

イヤグラム上で、本試錐のケロジェンの値は、Fig. 2 の如くいずれも path II と III の延長線には含まれた領域に入る。よって、孢子・花粉・プランクトン・バクテリアや高

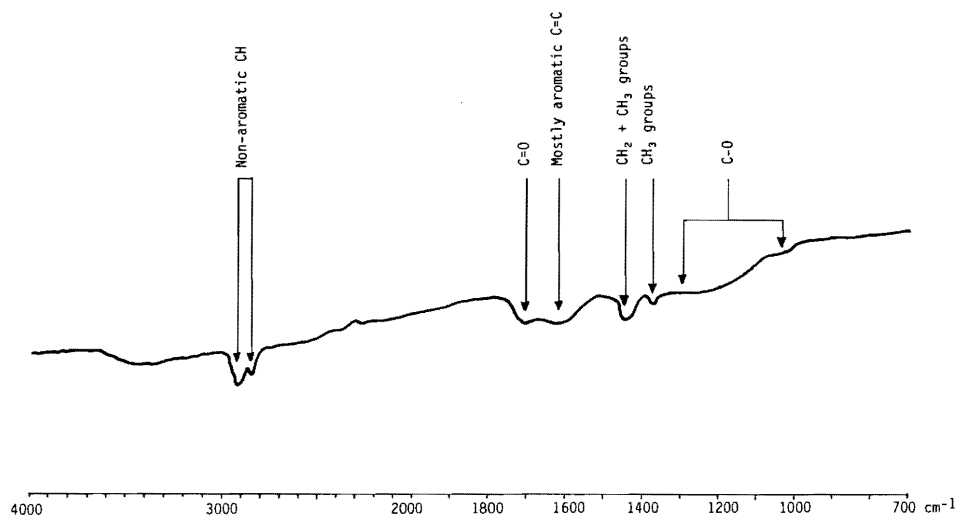


Fig. 3 Infrared spectrum of kerogen at 995 m in depth

等植物などの混合物に由来した、まだ続成作用をあまり受けていない未熟成のケロジェンであると推定される。

次に、ケロジェンのプロトン—核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) におけるスピナー—格子緩和時間 (T_1) の測定結果を、Table 1 の右端に示す。一般に、ケロジェンの T_1 値は、その化学構造、特に重合度を示す指標と考えられており、続成作用の進行にともない指数関数的に増大する (Hirata & Akiyama, 1982; 秋山・氏家, 1983, 1985; 氏家・細谷, 1985)。しかし、本試錐のケロジェンの T_1 値は、最浅と最深の試料で約 10 ms と高い値を示し、その間の深度では 3.5 ms 前後というほぼ一定の低い値を示す (Table 1)。本試錐では、深度とケロジェンの T_1 値との間に相関は全く認められない。

さらに、ケロジェンの赤外吸収スペクトルも測定したが、ケロジェンが縮合度の高い高分子化合物のために、吸収帯は幅広で貧弱なものしか得られない (Fig. 3)。そのようななかで、Tissot *et al.* (1971, 1974), Durand & Espitalié (1976), 氏家・秋山 (1978) を参考にして、非芳香族の CH , C=O , 多分芳香族の C=C , CH_2+CH_3 , C-O の各吸

収帯を同定した。根源物質の同じケロジェンでは、続成作用の進行につれて、赤外吸収スペクトル上では、多分芳香族の C=C の吸収帯が増大し、脂肪族や C=O の吸収帯が縮小することが認められている (Durand & Espitalié, 1976; 氏家・秋山, 1978; Tissot & Welte, 1984)。しかし、本試錐では、ケロジェンの赤外吸収スペクトルにそのような深度にともなう増減の傾向は認められない。

以上のように、本試錐のケロジェンは、元素組成、 $^1\text{H-NMR}$ T_1 、赤外吸収でみる限り、深度にともなう規則的な変化は認められない。この理由として、ケロジェンの根源物質が一定でなく、層準により変化したためと推定することができる。しかし、同じ津軽盆地内の五所川原市東部に分布する中新統においては、本試錐と同様に孢子・花粉・プランクトン・バクテリアや高等植物などの混合物に由来した未熟成のケロジェンであり、しかも層準により根源物質の組成に相違が認められる。にもかかわらず、 $^1\text{H-NMR}$ T_1 は埋没深度の増大につれて指数関数的に増加する (氏家・細谷, 1985)。因って、本試錐におけるケロジェンの諸性質の不規則な挙動を、根源物質の相違だけで説明することは困難である。

分析試料そのものに問題がある可能性もある。すなわち、コアでなくスライムを試料としたために、坑壁の崩壊による浅部の地層の落ち込み（ケービング）や、掘削泥水による汚染（コンタミネーション）が試料に混入した可能性がある。また、 $^1\text{H-NMR}$ T_1 値において、最浅の試料（深度 250m）のケロジェンが、10.0 ms と最大値を示すことは、下位層の再堆積を疑わせる。落ち込み、汚染、再堆積のどれか一つが起こったとしても、深度とケロジェンの諸性質との間に相関関係は当然認められないであろう。現在、有機物の分析で、これらを識別する方法はないが、本試錐の場合には、これらの現象が起きた可能性が大きいと思われる。

V. ま と め

弘前市の運動公園内に掘削された深度1000mの試錐より、深度 250m から 995m までの9層準においてスライムを採集した。スライム試料から分離したケロジェンは、元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 、赤外吸収測定に供した。分析結果を続成作用の観点から調べたところ、今回分析した炭素・水素・窒素・酸素の元素組成、 $^1\text{H-NMR}$ T_1 値、赤外吸収スペクトルにおいては、いずれも深度と相関を示すものは見つからなかった。この理由としては、分析試料がスライムであったため、落ち込み、汚染、再堆積などの影響を受けた可能性が強い。

試錐における続成作用を、スライムやカッティングス試料の分析から調べる場合には、落ち込み、汚染、再堆積を受けた試料は除外しなければならない。そのためには、試料の顕微鏡下での微化石観察が、現在では最も有効であろう。

謝 辞

弘前大学教養部宮城一男教授、ならびに教育学部塩原鉄郎教授には、この研究を進めるにあたり、暖かい御助言を頂いた。北海道大学理学部秋山雅彦助教授には、核磁気共鳴測定に際して、親切な御助言

を頂いた。昭和鑿泉株式会社（菅原順治社長）からは、分析用のスライムを提供して頂いた。以上の方がたに心から御礼申し上げる。

文 献

- 秋山雅彦・氏家良博 (1983) $^1\text{H-NMR}$ T_1 による新庄盆地中新統の不溶性有機物の熟成度評価。田口一雄編、堆積岩の続成作用に関する研究（堆積学研究会誌、特別号）29-32。
- (1985) 有機熟成評価のための新しい指標— $^1\text{H-NMR}$ T_1 —。石技誌, **50**, 99-108。
- Durand, B. and Espitalié, J. (1976) Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon)-II. Evolution of kerogen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 801-808。
- Forsman, J. P. and Hunt, J. M. (1958) Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. In Weeks, L. G. ed., *Habitat of Oil*, 148-182. Am. Ass. Petrol. Geol., Tulsa.
- Hirata, S. and Akiyama, M. (1982) $^1\text{H-NMR}$ T_1 as a possible parameter to diagenesis. *Geochem. J.*, **16**, 97-98。
- McIver, R. D. (1976) Composition of kerogen-clue to its role in the origin of petroleum. *7th World Petrol. Cong. Proc.*, **2**, 25-36。
- Tissot, B., Califet-Debyser, Y., Deroo, G. and Oudin, J. L. (1971) Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian Shales, Paris Basin, France. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, **55**, 2177-2193。
- , Durand, B., Espitalié, J. and Combaz, A. (1974) Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *ibid.*, **58**, 499-506。
- and Welte, D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence* (2nd Ed). Springer-Verlag, Berlin。
- 氏家良博 (1981) 北海道天北地域の白亜系・第三系に含まれるケロジェンの続成変化。地質雑, **87**, 225-237。
- Ujiié, Y. (1984) Thermal alteration of kerogen as an indicator of contact metamorphism to sedimentary rocks; $^1\text{H-NMR}$ T_1 and elemental composition. *Geochem. J.*, **18**, 163-166。
- 氏家良博・秋山雅彦 (1978) 基礎試錐「浜勇知」コアサンプル中のケロジェン。石技誌, **43**, 60-67。
- ・細谷雄樹 (1985) 青森県五所川原市東部に分布する中新統に含まれるケロジェンと珪酸鉱物の続成変化。地球科学, **39**, 282-292。

KEROGENS IN SLIMES FROM THE BOREHOLE 1000 M DEEP IN HIROSAKI CITY, JAPAN

Yoshihiro UJIIÉ

*Department of Earth Science, College of Liberal Arts, Hirosaki University,
Hirosaki 036, Japan*

(Received September 30, 1985)

Abstract

The borehole was drilled 1000 m through sandstones, siltstones and tuff of Quaternary to Neogene Tertiary age at 40°35'N, 140°30'E in Hirosaki City. Kerogens separated from slimes were characterized by elemental analysis, ¹H-NMR and infrared spectroscopy. It is assumed from the elemental analyses that these kerogens may be derived from a mixture of pollen, spore, plankton, bacteria and terrestrial higher plant. But any parameter in elemental composition, spin-lattice relaxation time (T_1) of ¹H-NMR and infrared spectra shows no reasonable change due to burial diagenesis. It is considered that these phenomena came out because slimes whose kerogens were analyzed had been contaminated by younger sediments caved in from well walls and contained in mud filtrate, and/or by older sediments resedimented from lower horizon.