

秋吉石灰岩層群に含まれる有機物

氏 家 良 博

弘前大学教養部地学研究室

(1987年 9月30日受理)

I. まえがき

堆積岩に含まれる有機物の研究は、大部分石油探査を目的とするものである。そのため、砂岩や炭酸塩岩などの石油貯留岩に集積している“異地性”石油炭化水素を除く“原地性”堆積有機物の研究の対象は、石油根源岩とひろく認められている粘土質岩が圧倒的に多い。近年になり、炭酸塩岩も石油根源岩になり得るとする主張(田口, 1982など)も現われているが、炭酸塩岩中の“原地性”有機物を対象とする研究はきわめて少ない。

「石油根源岩とは、現在または将来石油を生成することのできる岩石、および過去に石油を生成することのできた岩石である」と定義されている(TISSOT & WELTE, 1984)。したがって、粘土質岩に限らず、石油の起源有機物であるケロジェンを多少でも含む岩石には、すべて石油根源岩となる可能性がある」と筆者は考えている。そのような観点から、筆者は、粘土質岩以外の炭酸塩岩、珪質岩等に含まれる有機物の研究も、石油の成因の解明と関連し、重要であると考えてきた。炭酸塩岩と珪質岩に含まれる有機物一般については、氏家(1986)を参照されたい。

今回、本邦に分布する代表的炭酸塩岩である秋吉石灰岩層群に含まれる有機物を分析する機会に恵まれたので、ここに報告する。

II. 試料

山口県のほぼ中央に位置する秋吉台は、

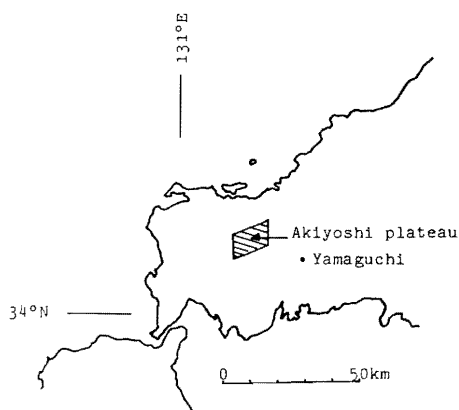


Fig. 1. Index map showing the Akiyoshi Limestone Plateau (Akiyoshi-dai)

NE-SW が約 17 km, NW-SE が約 7.5 km の平行四辺形に近い石灰岩台地である (Fig. 1)。この秋吉台を構成する秋吉石灰岩層群については、1923年小澤儀明が、含まれる紡錘虫等の化石の研究から、大規模な逆転構造を指摘した。それ以後、西南日本の地質構造発達史の解明に最も重要な研究対象地として秋吉台は多くの研究者により、地質学的、古生物学的調査がなされてきた。それらの結果、秋吉石灰岩層群は石炭紀から二疊紀後期にかけて堆積したもので、最下部付近で輝緑燧灰岩層ならびに玄武岩質溶岩と漸移しており、小さなレンズ状の珪岩層と黒色頁岩層をごくわずか夾む以外は、純度の高い塊状石灰岩層であることが判明した(太田, 1968)。しかし、秋吉石灰岩層群の地質構造について

Table 1. Biostratigraphic zonation of the Akiyoshi Limestone Group (after OTA, 1977) and sampling horizons

Geologic age		Name of the fossil zone	Sampling horizon	
			The Kaerimizu area	The Irimi-Yowara area
Permian	Late	<i>Lepidolina multiseptata shiraiwensis</i> zone		11, 11(sh)-a,-b
	Medial	<i>Colania douvillei</i> zone <i>Verbeekina verbeeki</i> zone <i>Neoschwagerina craticulifera</i> zone <i>Afghanella schencki</i> zone <i>Parafusulina kaerimizensis</i> zone	05	
	Early	<i>Misellina claudiae</i> zone <i>Pseudofusulina ambigua</i> zone <i>Pseudofusulina vulgaris</i> zone <i>Pseudoschwagerina(P.)muongthensis</i> zone <i>Triticites simplex</i> zone	04 03	
Carboniferous	Late	<i>Triticites</i> (s.l.) <i>matsumotoi</i> zone		
	Medial	<i>Beedeina akiyoshiensis</i> zone <i>Fusulinella biconica</i> zone <i>Akiyoshiella ozawai</i> zone <i>Profusulinella beppensis</i> zone <i>Pseudostaffella antiqua</i> zone	01	
	Early	<i>Millerella yowarensis</i> zone <i>Nagatophyllum satoi</i> zone <i>Zaphrentoides</i> sp. zone <i>Marginatia toriyamai</i> zone		

は、逆転構造の存否、構造運動の方向、堆積場所等について多くの異説が提唱されてきた(太田ほか, 1973, 1985)。その中で、太田ほか(1973)は、秋吉台“帰り水”地域に深度250 mの坑井を掘削して、コア試料中の紡錘虫およびサンゴの化石群集の分帯に基づき、逆転構造を実証した。秋吉石灰岩層群の詳しい研究史については、太田ほか(1973, 1985)を参照されたい。

今回分析した試料は、日本地質学会第92回学術大会見学旅行の折に、帰り水地域と入見～江原地域(太田ほか, 1985)で採集したものである。小澤(1923)により逆転構造が指摘され、それが太田ほか(1973)により実証された帰り水地域では、7層準の石灰岩から入見～江原地域では、3層準の石灰岩と石灰岩に夾在する2層準の黒色頁岩から、不溶性の有機物、ケロジェンを分離した。しかし、石灰岩の有機物含有量はきわめて低く、分析

に足る量のケロジェンを分離・回収できたのは、帰り水地域で4層準の石灰岩4試料、入見～江原地域で石灰岩1試料と1層準の黒色頁岩2試料であった(Table 1)。

III. 分析方法

石灰岩試料からのケロジェンの分離には、泥質岩からの分離法(氏家, 秋山, 1978)と同じ方法を用いた。すなわち、70°Cの恒温槽で乾燥した試料を100メッシュ以下に粉碎し、化学的処理を施した。塩酸により炭酸塩鉱物を、塩酸と弗酸の混合液で珪酸塩鉱物を、水素化ホウ素ナトリウムで黄鉄鉱を、ジオキサンで抽出性有機物(ピチューメン)をそれぞれ除去し、ケロジェンを分離した。

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・窒素と灰分の含有量

Table 2. Elemental composition of kerogens

Sample No.	Rock name	Elemental composition					Atomic ratio	
		C(%)	H(%)	N(%)	O(%)*	ash(%)	H/C	O/C
01	Ls	42.16	3.83	0.35	22.41	31.25	1.09	0.40
03	Ls	6.40	0.58	0.08	5.87	87.10	1.09	0.68
04	Ls	32.05	2.28	1.10	19.98	44.59	0.85	0.47
05	Ls	29.16	3.71	0.97	15.18	50.98	1.53	0.39
11	Ls	36.25	2.65	1.18	7.67	52.25	0.88	0.16
11(sh)-a	Sh	47.59	1.16	0.63	20.45	30.17	0.29	0.32
11(sh)-b	Sh	39.93	0.94	0.33	15.76	43.04	0.28	0.30

Ls : limestone, Sh : black shale

* Oxygen content is determined by subtracting C, H, N and ash content from the total weight.

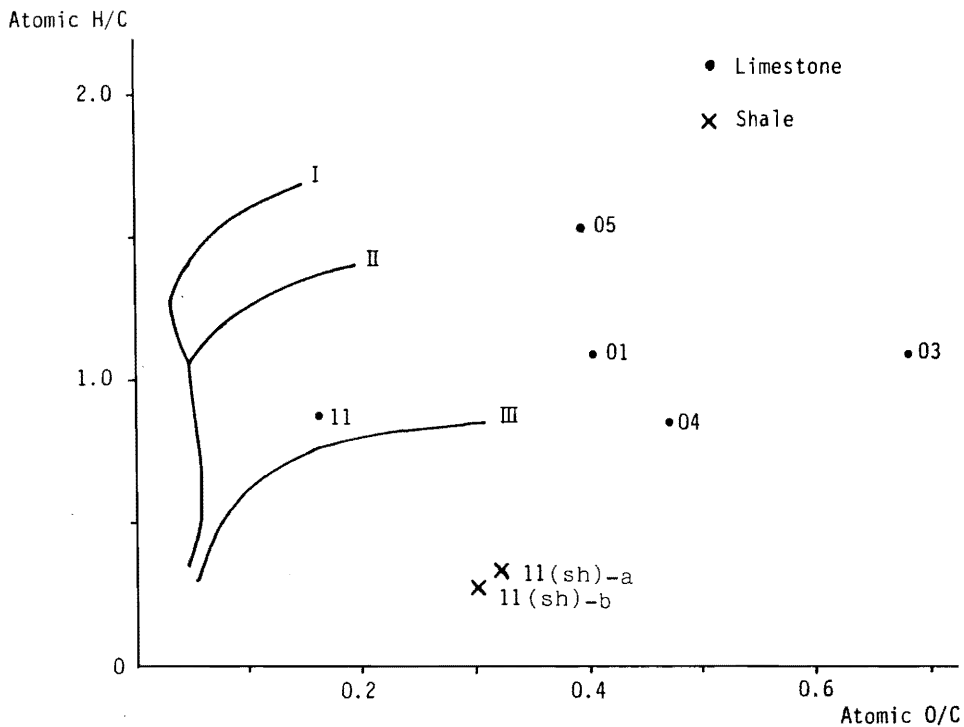


Fig. 2. VAN KREVELEN diagram (atomic H/C vs. O/C diagram of kerogens)
Sample numbers are the same as in Tables 1 and 2.

を差し引いた残量として求めた。

赤外吸収スペクトルは、KBr に数%量のケロジェンをまぜて錠剤とし、弘前大学自然科学共通研究室所有の日立製作所製赤外分光光度計260—50型で測定した。

IV. 分析結果と考察

秋吉石灰岩層群に含まれるケロジェンの元

素分析の結果は、Table 2 に示す。今回分析した石灰岩のケロジェン含有量は、いずれも0.1%以下であり、黄鉄鉱などの無機鉱物を十分に除去することは困難であった。そのため灰分量は高くなっている。一方、石灰岩中に夾在する黒色頁岩は、分離の際の塩酸処理で、石灰岩と同様に、激しく発泡した。黒色頁岩とした試料にもかなりの量の炭酸塩鉱

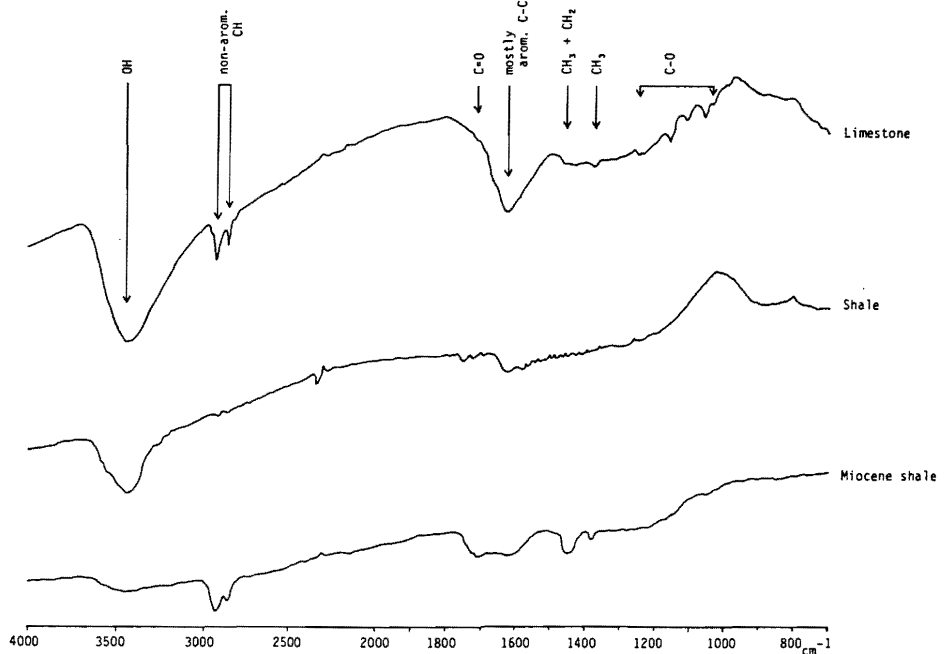


Fig. 3. Infrared spectra of kerogens from No. 04 limestone sample (top) and No. 11(sh)-a black shale sample (middle) in the Akiyoshi Limestone Group, and Miocene shale sample (bottom) in the Tsugaru sedimentary basin shown for reference.

物が含有されており、正確には泥灰岩の範ちゅうに入る可能性もある。黒色頁岩のケロジェン含有量は、石灰岩の含有量よりかなり高く、約0.6%である。

ケロジェンの元素分析の値を、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。分析したケロジェンのうち、石灰岩中のものは、No. 5 が path II の延長、その他が path III かその延長付近に位置する。VAN KREVELEN ダイアグラムからケロジェンの起源物質を推定すれば、II 型ケロジェン (path II 付近のケロジェン) は孢子・花粉・プランクトン・バクテリアなどに由来し、III 型ケロジェン (path III 付近のケロジェン) は陸生高等植物に由来する (TISSOT *et al.*, 1974; TISSOT & WELTE, 1984)。よって、秋吉石灰岩層群の石灰岩に含まれるケロジェンの主な起源物質としては、陸生高等植物が推定され

る。しかし、秋吉石灰岩層群は、海百合・蕨虫類・サンゴ・層孔虫などの生物礁複合体であり、礁性堆積物と礁湖性堆積物から構成されている (太田, 1968)。石灰岩中のケロジェンは主に陸生高等植物に由来したという推定と、生物礁複合体としての秋吉石灰岩層群とはうまく調和しない。VAN KREVELEN ダイアグラムによるケロジェンの起源物質の推定は、主に粘土質岩中のケロジェンの研究に基づいて確立されたものである。生物礁を構成する生物や礁湖に生息する生物に由来するケロジェンの研究は皆無に等しい。したがって、生物礁付近で形成されるケロジェンが III 型を示す可能性も否定できず、石灰岩中のケロジェンの起源物質を、元素組成から推定することは困難である。

Fig. 2 には、石灰岩中に夾在する層厚 40 cm の黒色頁岩層に含まれるケロジェンの値も 2 個プロットしてある。これらの黒色頁岩

試料は、露頭ではNo. 11の石灰岩試料の直上に位置するが、黒色頁岩とNo. 11の石灰岩との間には、ケロジェンの元素組成に大きな相違がある。両者は整合関係を示し、受けた続成作用も同程度と推定されるので、ケロジェンの元素組成の差は、その起源物質の差を反映していると思われる。黒色頁岩に含まれるケロジェンは、Fig. 2でⅢ型ケロジェンよりさらに低いH/C原子比をもつ位置にプロットされる。TISSOTほか(1979)によれば、VAN KREVELENダイアグラム上で、pathⅢよりさらに低いH/C原子比をもつケロジェンは、酸化され再堆積した“残存”有機物とされている。この解釈に基づけば、黒色頁岩中のケロジェンは、遠くから運ばれてきた異地性の再堆積“残存”有機物となる。

ケロジェンの赤外吸収スペクトルの例を、Fig. 3に示す。比較のために津軽盆地中新統大和沢層に含まれるⅢ型ケロジェン(H/C原子比1.15, O/C原子比0.83)のスペクトルも図示した。秋吉石灰岩層群の石灰岩に含まれるケロジェンは、他のピークに比べ相対的に芳香族のピークが大きくなっている。黒色頁岩中のケロジェンは、全体的に吸収帯のピークが小さく、特に脂肪族官能基のピークが微小であり、ケロジェンの熟成度がきわめて高いことを示唆する。この事実は、ケロジェンの元組組成から推定した、黒色頁岩中のケロジェンは再堆積の“残存”有機物という考えを支持するものである。また、秋吉石灰岩層群のケロジェンは、石灰岩も黒色頁岩もともに、中新統のケロジェンに比べてOHのピークがきわめて大きくなっている。これは風化(酸化)の激しさを示すものと思われる。

以上のような分析結果から、秋吉石灰岩層群の石灰岩に含まれるケロジェンはⅢ型が主で、一部にⅡ型が混入し、石灰岩に夾在する黒色頁岩には再堆積“残存”有機物が含まれていることが判明した。

謝 辞

日本地質学会第92年学術大会見学旅行第1班において、帰り水地域と入見〜江原地域を案内下さった太田正道、杉村昭弘、配川武彦の各氏に御礼申し上げます。

文 献

- 太田正道(1968)地角斜型生物礁複合体としての秋吉石灰岩層群。秋吉台科学博物館報告, no. 5, 1-44.
- OTA, M. (1977) Geological studies of Akiyoshi. Part I General geology of the Akiyoshi Limestone Group. *Bull. Akiyoshi-dai Mus. Nat. Hist.*, no. 12, 1-33.
- 太田正道・杉村昭弘・配川武彦(1985)秋吉石灰岩地域の地質構造と生・岩相。日本地質学会第92年学術大会見学旅行案内書, 1-16.
- ・鳥山隆二・杉村昭弘・配川武彦(1973)秋吉石灰岩層群における逆転構造の再検討。地学雑誌, 82, 115-135.
- 小澤儀明(1923)秋吉台石灰岩を含む所謂上部秩父古生層の層位学的研究。地質雑誌, 30, 227-243.
- 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特質について、(2)根源岩としての石油地化学的問題。石技誌, 47, 62-72; 85-92.
- TISSOT, B., DEROO, G. and HERBIN, J.P. (1979) Organic matter in Cretaceous sediments of the North Atlantic: contribution to sedimentology and paleogeography. In TALWANI, HAY, RYAN eds. *Deep drilling results in the Atlantic Ocean: Continental margins and paleoenvironments*, 362-374. American Geophysical Union, Maurice Ewing Series 3.
- , DURAND, B., ESPITALIÉ, J. and COMBAZ, A. (1974) Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 58, 499-506.
- and WELTE, D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence* (2nd Ed.). Springer-Verlag, Berlin.
- 氏家良博(1986)炭酸塩岩と珪質岩に含まれる有機物。田口一雄教授退官記念論文集「石油鉱床学の諸問題」, 215-222.
- ・秋山雅彦(1978)基礎試雑「浜勇知」コアサンプル中のケロジェン。石技誌, 43, 60-67.

KEROGENS IN THE AKIYOSHI LIMESTONE GROUP**Yoshihiro UJIÉ**

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

(Received September 30, 1987)

Abstract

The Akiyoshi Limestone Group of Carboniferous to late Permian age composes the Akiyoshi Limestone Plateau in Yamaguchi Prefecture, the west end of Honshu, Japan. Kerogens from limestones and interbedded black shales of the Akiyoshi Limestone Group were examined by elemental analysis and infrared spectroscopy. Limestones mainly include kerogens of type III accompanied by type II whose origins have not been clarified. Black shales interbedded by limestones contain kerogens with extremely low H/C ratio. The kerogens in black shales are inferred to be "residual" materials which comprise contemporaneously oxidized and older recycled matter.