石斑岩と共通な特長を持ち、むしろ東稲岩体の他の岩型とは明らかな差異を示している。また Q-Kf-Pl 図においても黒森型及び他の岩型中の暗色包有岩が、他の岩型から離れていることから、黒森型は東稲岩体よりやゝ早期の進入岩体とも考えられる。ただし相川型中の包有物 (No. 35) の斜長石は、相川型と同じ傾向を示している。

9. 要 約

小進入岩体の一例として白堊紀の東稲アダメロ岩体を選び、斜長石の光学的方位を自在廻転台で測定した。

精度を高めるために測定法を吟味し、albite 双晶を用いて、光学的弾性軸に対する (010) の方位を求めた。

漸移型を合理的に処理するため、高温、低温両型の斜長石の (010) の標準値にもとずき、9 個の帯を設けて、各温度型と An% とが矛盾なく読まれる図を作り (第 4 図) これに測定値を投影した。

温度型と An% との関係を直交座標で表した図に、上述の値を記入して、分布の傾向を調べた。まずその産状から典型的な高温型、低温型と見なされる試料を用いて測定の精度を確かめた。

東稲岩体の斜長石は、一般に高温型から低温型までの広い変化を示し、岩体内の各岩型は斜長石の成分—温度型図に、それぞれ特長を示した。

単一結晶内にさえ見られる種々の温度型の混在を、混成作生成作用や捕獲結晶、冷却歴の差異転移の中絶に関係づけず、進入時の不安定な晶出条件で説明しようとした。

黒森石英閃緑岩は、東稲岩体よりむしろ原沢普通輝石斑岩岩に関係が深いとみなした。

終りに、御指導を頂いた東北大学理学部大森啓一教授、秋田大学鈦山学部加納博助教授及び貴重な試料その他について御援助下さった地質調査所島津光夫技官、東京教育大学青木斌学士に厚くお礼申上げる。また本研究の一部には、文部省科学研究費を使用したことを明記して謝意を表する。

現世堆積物中の有機物の研究 (第 2 報)

八郎潟底層の有機物組成の層分的分布

Organic constituents of recent sediments (2nd report)
(Stratigraphic distribution of the composition of organic matter
in lagoon sediments from the Hachiro-gata, Akita Prefecture)

島 田 昱 郎 (Ikuro Shimada)*

Abstract : The lagoon sediments of Hachiro-gata, near Akita City, consist of a copropelic facies accumulation of peat, peaty silt, and dark grey or

* 東北大学理学部岩石鈦物鈦床学教室

green colored clay, in which carbonaceous matter, plant fragments, and shell remains etc. are widely distributed. Extractable organic matter, hydrocarbon content, and some other organic compounds of the 45 specimens collected from these sediments were determined. Hydrocarbon fractions were separated from extractable organic matter by liquid chromatography on alumina. It is ascertained that the contents of hydrocarbons increases and the amounts of extractable organic matter decreases with increasing depth of burial below the floor of the lagoon. In this paper, their stratigraphical distribution and some alteration of organic matters in sediments are described.

1. ま え が き

石油化作用の問題に関連して、堆積学的・地球化学的立場から現世海成堆積物や潟・湖沼性堆積物中の有機物の組成とその変質過程について研究をすすめているが、前報¹⁾で、八郎潟底層の一断面の試料から抽出有機物とその組成の量的関係及び石油母岩との比較について若干の考察を行った。八郎潟は引続き、1956年に干拓事業調査の一環として農林省農地事務局により、大規模な底層のボーリング調査が行われたが、その中の一部 F3, G3, H2 (第1図)の各井戸の底層試料を同局の御好意により提供していただいた。

本報では、これらの試料について前回同様に液体クロマトグラフ法を用いて試みた有機物組成の分析の結果を報告する。

第 1 図

2. 八郎潟底層の層序

三位秀夫²⁾は、八郎潟及びその周辺地域における多くのボーリング資料から底層について詳細に研究し潟の古地理的変遷を明らかにした。既にその一部は報告されているが、それによると八郎潟の東半部は、礫層から始まり粘土層で終る最大 50m の厚さに及ぶ沖積層が発達し含有動物遺跡から判断して、内湾から淡水湖の環境へと変化したものである。更に潟の南西部には内湾棲動物遺跡を含むシルトの上に約 30m の砂礫層が発達し、また北西部には、分級の良い砂が発達していて夫々東部の堆積層と横の変化にあるものとみられている。結局底層と周辺地域の地形とから、八郎潟は洪積世の潟西層堆積の頃から砂洲の形成が始まり内湾となり、次いで隆起によつて現在の様な淡水湖に至つた海跡湖であることが明らかにされている。

1) 加藤磐雄, 島田昱郎: 岩鉱, 41, 9~15, 1957.

2) 三位秀夫: 地質, 63, 433, 1957.

提供してしていた3地点のボーリングの試料は何れも潟の中央部附近のもので、潟底から深度 F3 では 50.5m, G3 では 53m, H2 では 43.6m のものである。これらの各井戸の層序及び岩質は第2図に示した。これによると、八郎潟の堆積基底面と思われる粗粒～礫質砂層面（潟西層）の上に2～4mの炭化度の低い泥炭層（泥炭質シルト・砂質シルトの薄層を夾有する）が発達し、この上に青灰色粘土・シルト質粘土・細砂まじりの粘土層等が深度10m近くまで厚く堆積している。この層の比較的上位には、内湾棲動物遺骸がかなり豊富に含まれている。この貝殻帯の上位には、淡緑色～青緑色の粘土層が重なり、更にその上に八郎潟の底質を作っている青黒色泥が略一様に発達している。尚これらの底層には全層を通じて炭質物や未分解の植物質破片等が含まれ、また F3・G3の一部には glauconite やコバルト色の vivianite の微少な結粒が認められる。

第 2 図

3. 液体クロマトグラフ法による実験結果

粉碎した試料 30g を円筒濾紙にとり、ベンゼン・アセトン・アルコールの 70 : 15 : 15 の混溶媒を使って Soxhlet 抽出器で有機物を加熱抽出する。抽出された比較的低分子の有機物の特徴は一般にタール状又は飴状の粘稠性を帯びた物質で 0.2% 以上は黒色～黒褐色、0.1～0.2% では褐色～黄褐色、0.1% 以下では大体淡いセピア色を呈した。この抽出有機物を活性アルミナ吸着柱に、正ヘキサン・ベンゼン・ピリジン・アセトン・アルコールを展開剤として順次流し込み溶出分離する。正ヘキサンで溶出したパラフィン・シクロパラフィン系炭化水素は無色透明の油性及び粘性のある物質が得られたが、ベンゼンで溶出した芳香族系炭化水素は淡黄色を呈し油性、粘性もそれ程著しくない。又ピリジン・アセトン・アルコールで溶出した O・N・S 化合物（アスファルト様物質）は黒褐色のタール状～飴状を呈する物質が得られた。以上の操作で大体 60～85% が不可逆的

吸着物（残渣）としてアルミナ柱に吸着された。各試料の有機抽出量及び液体クロマトグラフ法で分離した有機物組成の実験結果は第1表に示した通りである。

1) 抽出有機物の量：F3, G3, H2 の各井戸で分析に供した試料 45 個の中、最も抽出量の多いものは H2-15 (1.48%) で炭化度の低い泥炭である。この種の泥炭、泥炭質シルトの試料は比較的多く F3-19, 20, G3-15, 18, 等何れも 0.2% 以上抽出され淡褐色の軟質なグリース様状の物質が得られた。又これらの泥炭、泥炭質シルトを除いた 39 個の試料の中、最大 0.78% (H2-1), 最小 0.04% (H2-8), 平均 0.16% であるが、F3-2, 4, G3-1, 2, H2-1, 2 等、深度の浅い試料程抽出量が多く 0.2% 以上抽出され、青緑色～濃緑色のタール状の物質が得られた。これに対し上記 6 個の試料を除いた 33 個の平均は 0.11% で、相対的に深い部分の試料は浅いものに較べて抽出量が減少している傾向が認められる。

2) 抽出有機物の組成：液体クロマトグラフ法でわけられた、パラフィン・シクロパラフィン系、芳香族系、O・N・S 化合物、残渣の中、前の 2 つを合せた炭化水素は、泥炭及び泥炭質シルトの 6 個の試料で僅かに 3～4% 溶出したに過ぎないが、これを除いた 39 個の試料では最大 19.1% (H2-14), 最小 3.0% (H2-1), 平均 13% である。この中深度の浅い、抽出量の少い試料程炭化水素の含量が少く 5% 程度しか溶出されないが、深くなるにつれて一般に増加する傾向がみられる。パラフィン系と芳香族系の量的割合は、平均して 6.6%, 6.2% と殆んど変りなく、個々の試料に於ても相対的に幾分正へキサン溶出量がベンゼンに比較して多い程度である。

又 O・N・S 化合物は前記の 39 個の試料中、最大 26.7% (G3-8), 最小 11.1% (H2-1), 平均 21.1% であるが、炭化水素量の如く特に深くなるにつれて増加する様な関係は認められない。しかしながら各井戸とも上部の浅いものは平均値よりも多少少い傾向がみられ、その中でも H2-1 は泥炭、泥炭質シルト (8.5～13.8%) から溶出したものの平均と略等しい。

4. 有機物組成の層序的關係

前項で述べた実験結果を要約すれば、一般的に深度の浅い部分の試料と下部の泥炭・泥炭質シルトの試料に有機抽出量が多い。しかしその大部分はアルミナ柱に吸着され、炭化水素、O・N・S 化合物溶出分の非常に少い物質である。又泥炭、泥炭質シルトを除いた試料では、各井戸とも相対的に深度の増加につれて有機抽出量は減少するが、炭化水素量は増加している傾向が認められる (第2図)。

次に抽出量とその有機物組成の岩相層序的な分布関係についてまとめて見ると、大局的に上部、中部、下部と 3 つの層準に区分される。

1) 上部層：八郎潟の全域にわたつて分布している表層部の汚染をもつた青黒色泥とその下部に発達している淡緑～青緑色粘土層で F3-2, 4, G3-1, 2, H2-1, 2 の 6 個の試料である。抽出量は平均 0.44% で最も多い。しかし炭化水素 5.6%, O・N・S 化合物 17.0%, 残渣 77.4% と溶出分が極めて少ない。

2) 中部層：内湾棲動物遺骸 (貝殻帯) を含む青灰色粘土、砂質粘土層で F3-8～17, G3-3～14, H2-3～14 の 33 個の試料である。この層では、抽出量は平均 0.11% に過ぎないが、炭化水素 14.5%, O・N・S 化合物 21.8%, 残渣 63.7% で、上部層に較

第 1 表

試料	深 度 (m)	(1) 抽出量 (%)	(2) 液体クロマトグラフ分析 (%)				炭化水素 抽出量	O化N化合物 抽出量	(1) 遊離硫黄 (%)
			バク系 アラロ フバ化 イラ水 ンフ素 ・イン	芳炭 香化 族水 系素	O N S 化合物	残 渣			
F3-2	5.2-5.9	0.57	3.0	2.3	19.5	75.2	0.05	0.19	*
4	10.8-11.4	0.29	3.7	4.5	14.8	77.0	0.03	0.15	*
8	24.2-24.9	0.10	7.8	5.2	22.4	64.6	0.13	0.22	
9	27.0-28.0	0.08	8.0	6.7	23.8	61.5	0.15	0.24	
10	28.8-29.5	0.08	9.0	8.2	24.1	58.7	0.17	0.23	
12	34.9-35.7	0.09	8.4	8.7	26.5	56.4	0.17	0.27	
13	36.8-37.5	0.15	2.8	4.1	12.7	80.4	0.07	0.12	*
14	40.0-41.0	0.14	5.1	5.3	16.6	73.0	0.10	0.17	*
15	41.3-41.8	0.11	4.5	6.9	13.9	74.7	0.11	0.14	*
16	44.7-45.2	0.10	6.3	8.0	22.6	63.1	0.14	0.23	
17	45.9-46.6	0.20	7.2	6.3	21.3	65.2	0.14	0.21	
19	49.5-50.1	0.43	1.5	2.8	11.0	84.7	0.04	0.11	
20	50.1-50.5	0.46	1.6	2.7	12.0	83.7	0.04	0.12	
G3-1	0.5-1.2	0.27	2.1	3.0	16.4	78.5	0.05	0.16	*
2	3.5-4.3	0.47	2.2	3.8	23.9	70.1	0.03	0.24	*
3	15.2-16.0	0.32	5.5	4.9	16.6	73.0	0.10	0.16	*
4	17.0-17.5	0.11	5.6	6.8	21.1	66.5	0.12	0.21	
5	19.4-19.8	0.16	7.5	6.2	22.0	64.3	0.14	0.22	
6	21.0-21.4	0.24	7.0	5.3	24.1	63.6	0.12	0.24	
7	25.4-26.0	0.16	7.7	6.0	23.0	63.3	0.14	0.23	
8	28.3-29.0	0.07	10.1	6.9	26.7	56.3	0.17	0.27	
9	29.1-29.4	0.03	8.6	8.1	23.2	60.1	0.17	0.23	
10	31.6-32.3	0.09	10.9	7.2	26.4	55.5	0.18	0.26	
11	35.9-36.6	0.11	5.9	5.6	19.8	68.7	0.11	0.20	*
12	39.9-40.2	0.03	5.4	9.1	21.0	64.5	0.15	0.21	
13	40.5-40.8	0.05	6.6	5.9	22.1	65.4	0.13	0.22	
14	46.5-46.8	0.05	9.4	10.1	24.6	55.9	0.20	0.25	
15	50.7-51.0	0.22	1.9	2.4	13.8	81.9	0.04	0.14	
17	52.3-52.6	0.14	1.6	2.2	12.3	83.9	0.04	0.12	
18	52.6-53.0	0.24	1.5	2.1	10.5	85.9	0.03	0.10	
H2-1	0.0-0.7	0.78	1.6	1.4	11.1	85.9	0.03	0.11	0.119
2	10.4-11.1	0.24	2.4	3.6	16.1	77.9	0.03	0.16	0.012
3	11.1-11.7	0.20	6.5	7.5	18.9	67.1	0.14	0.19	0.003
4	13.4-13.6	0.13	6.9	7.4	23.0	62.7	0.14	0.23	0.003
5	19.4-20.1	0.10	7.2	7.6	25.0	60.2	0.15	0.25	0.002
6	20.8-21.0	0.06	8.4	8.4	23.7	59.5	0.17	0.24	0.000
7	22.4-23.0	0.05	8.3	7.8	23.3	60.6	0.16	0.23	0.000
8	23.7-24.0	0.04	7.2	8.0	24.0	60.8	0.15	0.24	0.000
9	25.4-26.0	0.08	9.3	7.0	26.0	57.7	0.16	0.26	0.000
10	26.7-27.0	0.08	4.3	6.1	21.6	68.0	0.10	0.22	0.006
11	31.4-31.6	0.08	9.6	7.5	22.4	60.5	0.17	0.22	0.000
12	34.6-34.8	0.10	10.3	6.5	19.9	63.3	0.17	0.20	0.000
13	37.4-37.6	0.12	9.1	8.5	17.6	64.8	0.18	0.18	0.000
14	40.4-40.6	0.25	10.5	8.6	19.5	61.4	0.19	0.20	0.024
15	43.4-43.6	1.48	0.6	2.2	8.5	88.7	0.03	0.03	0.000

(1) 原岩 (試料 30gr) に対する重量 %; (2) 抽出量に対する重量 %

* 硫黄を含む

べて約 15% も多く溶出する。

3) 下部層： 八郎潟堆積盆地の初期に堆積した 2~4m の炭化度の低い泥炭、泥炭質シルトの層で、F3-19, 20, G3-15, 17, 18, H2-15 の 6 個の試料である。この中、H2-15 (1.48%) を除き抽出量は平均 0.26% 炭化水素 4.0%, O・N・S 化合物 11.3%, 残渣 84.7% で大部分がアルミナ柱に吸着される。

以上の各層の溶出分の割合を Pa-Ar-As 及び HC-As-R の三成分系図によつて示すと、第 3 図 a, b の如くで、上部層から中部層へ炭化水素量が増加している分布関係が指摘される。尚 F. M. Swain, N. Prokopovich¹⁾ の分析したメネソタ州 Cedar Creek Bog の peat, sapropel, copropel 等の資料を記入して見ると、八郎潟と比較して若干アルファルト様物質の多い組成関係が認められる。

第 3 図

5. 八郎潟底層の炭化水素化作用

前報で八郎潟の馬場目川〜羽立の一断面での実験結果から、深度の増加と共に抽出量は減少し、炭化水素、O・N・S 化合物の量は相対的に増加する傾向が認められ、そのことから帰納的に炭化水素は時間の経過と共に進んだものであろうと推察した²⁾。

今回の実験も 3 地点に於ける底層の層序的分布の結果に過ぎないが、前回の実験結果と合せて少なくとも区分した上部層と中部層との抽出量、炭化水素量の量的関係は、八郎潟にかんして本質的なものであろうと思われる。

現在の八郎潟は僅かに船越水道に唯一の排水口を有するのみで、日本海の波浪の影響が

1) Swain, F. M., & Prokopovich, N. : Bull. Geol. Soc. Amer., 65, 1183~1198, 1954.

2) 加藤磐雄, 島田昱郎 : 前出, 1957.

殆どなく比較的静かな水面で、また塩分の影響も少なく（中鹹水域の塩素量）、従つて底質は、周辺からの既耕地よりの肥料分が永年に渉つて堆積しているので肥沃である。このことは、これからの八郎潟の干拓に有利な耕土条件となつている。この様に周辺の地理的環境から見れば、八郎潟の場合、無気帯を形成する様な底層の強固な水域が発達され易く、従つて所謂還元泥を構成され易い状態にあると云つても良い。しかし下層水に於ける溶存酸素量は $+5.0\text{cc/l}$ で表層水より下層水に多少塩素量の増加は認められるが ($1.5\sim 5.0\text{g/l}$)、明らかな成層状況は示していないと観測されている¹⁾。事実底質の試料を見ても底棲型の貝殻（主に *Corbicula japonica*）を含み、又多少砂質で八郎潟全域にひろく還元泥の発達を予想させる様な環境は示していない。この様な環境にあつて、底質試料では有機抽出量が最も多いにもかかわらず、その抽出物は炭化水素量の極めて少ない物質である。

一方この様な底質の関係と全く対立的に、深くなるにつれて抽出量が少なく炭化水素量が増加していることは注目すべきことであり、これが堆積時の環境を反映しているものであるのか、それとも変質関係を示しているものであるのか問題である。

しかし砂洲の形成に始まり、内湾が出来、淡水湖に至つた八郎潟堆積盆地の発展の中で、各時期の水質や底質の状態が現在のそれと比較してどのような特徴をもつていたものであるか、はつきりしたことはわからないが、底棲動物の遺骸（貝殻帯の発達）や炭質物、植物質の砂片等を豊富に含み、又全底層を通じて copropelic な岩相を示していることから、大局的に見て少くとも有機物（棲息生物）の多い、生産量の高い環境要因をもつていたものと思われる。

従つてこの抽出量と炭化水素量との層序的な量的関係は、この様な生産量の高い環境のもとで泥と共に沈積した有機物が、漸次泥、砂の累積によつて diagenesis と共に変質作用が進行していつた、一連の時間的な変成過程を示しているものと考えられ、炭化水素の生成はこの変成過程における終局的段階（狭義的に）の生成物とみることが出来よう。

又この炭化水素生成の根源（母材有機物）として、八郎潟底層は今まで述べて来た様に泥炭質に始まり全層を通じて植物質の破片が非常に多く含まれていることから、植物質の腐蝕分解作用もその一因をなしているものと云えよう。

例えば、cellulose が水和反応し hexose (glucose) となり、これが嫌気性状態のもとでバクテリア等の作用でメタンを生成する様な反応系は、一連の変成過程の少くとも側面的な役割を演じているものと考えられる。

6. 遊離硫黄について

液体クロマトグラフに於て正ヘキサン溶出分には、パラフィン系炭化水素と共にしばしば遊離硫黄が同時に分離してくる。今回回収した試料の中にもこの種の硫黄を含むものがあり、黄色の粒状固体として、或いは時に鮮黄色の針状結晶として認められる。

この遊離硫黄を測定するに D. A. Skog, J. K. Bartlett²⁾ による滴定法を用いた。

1) 岩佐三郎：有孔虫，3，1～15，1954.

2) Skog, D. A., & Bartlett, J. K. : Anal. Chem., 27, 367～371, 1955.

即ちクロマトグラフで分離した硫黄分を、ごく少量の二硫化炭素と共にアセトンに溶解しこれに B·C·P を指示薬として NaCN 溶液で滴定する方法である。

今回は特に H2 号井の試料について測定した。尚 F3, G3 のものは測定しなかつたが、上記の黄色の粒状固体、針状結晶として正ヘキサン溶出分にあられ、明らかに遊離硫黄を含むものと認められるものを * で示しておいた (第1表)。H2 号井で遊離硫黄の含むものは、1, 2, 3, 4, 5, 10, 14 でその他の試料には含んでいない。この硫黄を含む試料の中で、特に H2-1 の青黒色泥には多く、原岩に対する重量として 0.119% 定量された。しかし深度の増加と共に硫黄分は著しく減少する傾向がみられ、深度 20m (H2-6) では硫黄皆無となる。またそれより下部には 27m (H2-10) と 40m (H2-14) に若干認められたに過ぎない。

深くなるにつれて炭化水素量が相対的に増加する一連の傾向の中で、F3 の 35~40m, G3 の 30~40m, H2 の 25~30m の間に、夫々若干減少しているが、この減少している部分と上にあげた H2-10, 14 の他に、第1表に * で示したおいた F3, G3 の硫黄分を含むものが略一致していることは注目すべきことである。つまり今回の実験では炭化水素含量の少ないものに硫黄分が含まれていると云うことになる。この傾向は第3図bからも明らかに認められる。又この関係は、柳下秀晴¹⁾ が裏日本の含油第三紀層中の遊離硫黄をしらべ、有機抽出物の組成との関係に於て、一般に石油質 (パラフィン・シクロパラフィン + 芳香族) の含量が大きいもの程、硫黄の含量が減少している傾向があると指摘したことと一致している点で興味あることであるが、取扱つた試料も少なく今後の検討を要する問題であろう。

尚現世堆積物中の遊離硫黄については、既に故八木次男教授¹⁾ によつて検出され、最近では菅原健等²⁾ による若干の資料もみられる。夫々分析方法は異なるが、今回の八郎潟底の H2-1 の遊離硫黄分は、八木教授の分析した塩釜湾底 (干潮水深 4m) より深さ 2m (0.12%), 3m (0.15%), 4m (0.12%), 5m (0.11%) の泥土からのものと、又菅原健等の分析した愛知県油ヶ淵 Station III の深さ 0~20cm (0.12%), 20~40cm (0.10%), 40~60cm (0.10%) の泥からの分析値に大体一致している。

何れにしろ現世堆積物中の遊離硫黄にかんする資料は少なく、今後抽出有機物の組成との関係、また特に母材有機物とその変質過程及び変質環境との関連性等、究明して行かねばならない問題であろう。

本研究にあたり御指導を賜つた加藤磐雄助教授、貴重な試料の提供に御配慮して下された仙台農地事務局宇野一治氏、横田正夫氏、また底層について御教示いただいた東北大学教育教養部三位秀夫氏に感謝の意を表する。

尚研究費の一部は文部省科学研究費に依つた事を明記して謝意を表する。

1) 柳下秀晴：資源研彙報，41~42，53~61，1956。

1) 八木次男：岩鉱，4，151~161，1929.，13，280~282，1935。

2) Sugawara, K., Koyama, T., & Kozawa, A., : Jour. Earth Sci. Nagoya Univ., 1, 17~23, 1953。