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*

On the contents of C_1 - C_5 hydrocarbons, organic and elementary carbons in ancient limestone from Japan

藤 貫 正 (Tadashi Fujinuki) **
米 谷 宏 (Hiroshi Yonetani)
西 村 富 子 (Tomiko Nishimura)

Abstract : As a part of the geochemical studies of limestone, C_1 - C_5 hydrocarbons, organic and elementary carbons in the carbonate rocks of various ages from Quaternary to Silurian were determined. To determine the various forms of carbon were used the acid insoluble residues.

Organic carbon was determined by combustion in the elementary analyser at 300°C for 60 minutes, and total residual carbon was determined by CHN corder. Elementary carbon can be obtained as the difference between total residual carbon and organic one, and it consists mainly of amorphous carbon. In Quaternary (Kikai-jima), Tertiary (Sagara) and Jurassic (Sagawa and Sohma, so-called "Torinosu" limestone), methane, ethane, propane, butane and in some case pentane were found, on the contrary, in the limestone of Carboniferous and older geologic ages methane was the only hydrocarbon detected.

Much larger amounts of C_1 - C_5 hydrocarbons were measured in the Torinosu limestone, for example, specimen No.7 contains 104ml per kilogram of limestone. Most of others contain below 10ml per kilogram.

The results for the middle Permian dolomite sample from Kuzuu show a strong resemblance to the Torinosu limestone.

The values of C_1/C_2 - C_5 ratio generally tend to increase with increasing age of carbonate rocks.

There is a negative correlation between the amounts of C_1 - C_5 hydrocarbons and ele. C/org. C ratios.

1. ま え が き

堆積物中の有機物質は, ごく大略的にいって続成作用, 変成作用を通じて主に脱水素反応 (石炭化作用) と水素付加反応 (石油炭化水素化作用) のいずれかを經て, 究極的には石墨とメタンの生成に導かれる。

そこで石灰岩中の石墨質炭素と炭化水素ガスについて, その存在量を比較することにより, 石灰岩が続成作用, 変成作用を通じて主にどちらの環境を經たかを推定できるのでは

* 昭和 46 年 2 月 岩 鉱学会で一部講演

** 地質調査所

(昭和 46 年 7 月 30 日受理)

Table 1. Locality and

試料番号	採 取 地	地 質 時 代	地 層
1. 喜界-25	鹿児島県大島郡喜界島	新生代 第四紀 更新～鮮新世	琉球石灰岩層
2. " -40	"	" " "	"
3. 相良-12	静岡県榛原郡相良町	" 第三紀 中新世	女神累層
4. " -24	"	" " "	"
5. 東鹿越	北海道空知郡 南富良野町字東越	中生代 ジュラ紀	日高累層群
6. 浦 河	" 浦河郡 浦河町字上杵臼	" "	"
7. 佐川-4	高知県高岡郡 佐川町字鳥ノ巣	" "	鳥ノ巣層群
8. 相馬-19	福島県相良郡 鹿島町字小池	" "	中の沢層
9. " -26	"	" "	"
10. 尻屋B-7	青森県下北郡 東通村字尻屋	" ジュラ紀?	尻屋層
11. 久慈-4	岩手県久慈市小田瀬	" "	
12. 峨 朗	北海道上磯郡 上磯町峨朗	" 三疊紀?	松前層群
13. 赤 坂	岐阜県大垣市赤坂町	古生代 二疊紀	赤坂石灰岩層
14. 阿 哲	岡山県新見市井倉	" "	佐伏層群
15. 葛 生	栃木県安蘇郡葛生町	" " 上部石灰岩	鍋山層
16. "	"	" " 中部ドロマイト	"
17. "	"	" " 下部石灰岩	"
18. 香 原	福岡県田川郡香原町	" "	平尾石灰岩層
19. 北上-7	岩手県大船渡市 日頃市町長岩	" 石炭紀	長 岩 層
20. " -17	" 日頃市町長安寺	" デボン紀	大 野 層
21. " -21	" 日頃市町樋口沢	" シルル紀	川 内 層

ないかという想定のもとに、炭化水素ガス、有機態および石墨質（元素態）炭素、全窒素などの含有量を求めて、若干の考察を行なった。

石灰岩中の有機物は、有機炭素と有機溶媒抽出ーカラムクロマトグラフによる可溶性有機物（炭化水素とアスファルト）のデータを中心とした研究が Hunt(1961), Gehman(1962)によってなされ、わが国でも鳥巢石灰岩について同様な研究が渡部・五十嵐(1971), 范(1971)によって行なわれている。しかし低分子量炭化水素 ($C_1 \sim C_6$) については、本島(1968)の指摘しているごとく堆積岩全体からみてもメタンを除いてあまり研究されて

description of samples

岩 相	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	さんご, 石灰藻, 有孔虫		砂岩, 泥岩
"	"		"
淡黄白色 やや多孔質	石灰藻, 二枚貝	泥 岩	砂岩, 頁岩
"	"	"	"
黒灰色, 緻密質		輝緑凝灰岩	輝緑凝灰岩
灰白色 "		"	"
暗灰色 "	さんご, 石灰藻	砂岩, 頁岩	砂岩, 頁岩
" "	石灰藻, さんご, オーライト	砂 岩	砂 岩
" "	"	"	"
灰 色 "		粘板岩, チャート, 輝緑凝灰岩	輝緑凝灰岩, 砂岩, 粘板岩
黒灰色 ややスレート化		泥 岩	輝緑凝灰岩, 砂岩, 粘板岩
黒 色 緻密質		砂 岩	チャート
黒灰色 "	フズリナ, 海百合, 石灰藻		砂岩, 粘板岩
灰白色 "	フズリナ	輝緑凝灰岩, 粘板岩	
淡灰色 "		チャート	中部ドロマイト
黒灰色 "		上部石灰岩	下部石灰岩
暗灰色 "		中部ドロマイト	輝緑凝灰岩
灰白色 粗晶質			石英千枚岩, 石墨半變岩
黒灰色 緻密質	フズリナ, さんご	粘板岩	粘板岩
" "	さんご	凝灰岩, 粘板岩	凝灰岩, 粘板岩
" "	さんご, 石灰藻, 層孔虫	珪質粘板岩	粘板岩

いない分野で, 炭酸塩に関しては僅かに Dunton and Hunt (1962) が $C_4 \sim C_8$, Thompson and Creath (1966) が $C_1 \sim C_5$ までの炭化水素ガスについて報告しているに過ぎない。

本邦炭酸塩岩石中の存在量としてははじめてのデータであるが, 広範に分布する石灰岩全体についての考察は, さらに詳細な検討を必要とするので, 今回は各地質時代の石灰岩について主にガスの種類, 存在量, 各態炭素含有量などを明らかにするにとどめる。

2. 試 料

新生代第四紀から古生代シルル紀までの各地質時代の石灰岩（一部ドロマイトを含む）を対象とした。

有機物，特に炭化水素ガスの含有量を調べるにあたっては，再結晶作用，風化作用，破碎作用の有無など，多くの問題点が考えられるが，今回使用した試料は，野外観察においてできるだけ変成作用を受けていない，灰色ないし黒色の比較的有機物を多く含んでいると思われる試料，すなわち，少なくとも熱変成作用をこうむっていないものに限定した。ただし，これと全く対象的に熱変成作用によって粗晶質化している香原地区石灰岩も比較のために加えた。

各試料の採取場所，地質年代，地質環境などをまとめて Table 1 に示した。

3. 分 析 方 法

(A) 炭化水素ガス

(1) ガスの採取方法（米谷，1968）：炭化水素ガスは Fig. 1 に示す装置で採取する。4～8 メッシュに粒度をそろえた試料 10.0 g を A にとり，あらかじめ煮沸して溶存ガスを除いた水を満す。B に塩酸を入れて，A, B, C をそれぞれ接続する。D より 30% 水酸化ナトリウム（10% ロッシェル塩を含む）を C に流入する。B の塩酸を A に流下させて，発生する大量の炭酸ガスと共に炭化水素ガスを C に運ぶ。炭酸ガスの大部分は水酸化ナトリウム溶液に吸収され，炭化水素ガスと若干の空気が C の上部に集まる。この間炭酸ガス

Fig. 1. Apparatus of hydrocarbon gas collector

Fig. 2-a Gas sampler

Fig. 2-b Transfer of gas from collector to sampler

Fig. 3 Examples of DTA and TGA patterns for insoluble residue in limestone

Table 2. Contents of C_1-C_6

Sample No.				C_1/C_2-C_6	CH_4	C_2H_6
1.	喜	界	— 25	3	0.06	0.014
2.	"		— 40	4	0.06	0.006
3.	相	良	— 12	5	0.37	0.073
4.	"		— 24	13	0.15	0.007
5.	東	鹿	越	∞	0.33	
6.	浦	河		∞	0.60	
7.	佐	川	— 4	13	66.83	4.136
8.	相	馬	— 19	243	77.72	0.290
9.	"		— 26	115	103.15	0.716
10.	尻	屋B	— 7	53	16.97	0.320
11.	久	慈	— 4	9	0.50	0.011
12.	峨	朗		13	0.12	0.003
13.	赤	坂	— 112	193	4.30	0.021
14.	阿	哲	— 2	136	2.04	0.009
15.	葛生上部石灰岩			418	9.20	0.022
16.	"	中部ドロマイト		254	67.60	0.192
17.	"	下部石灰岩		385	0.77	0.002
18.	香	原		80	0.16	0.001
19.	北	上	— 7	∞	6.36	
20.	"		— 17	∞	0.14	
21.	"		— 21	∞	0.58	
O-1 <i>Cytherea</i> sp.* (Oligocene)					0.531	0.238
J-1 <i>Inoceramus</i> sp.* (Middel Jurassic)					4.193	0.819
D-1 <i>Atrypa spinosa</i> * (Devonian)					4.053	0.603
Gray skeletal limestone** (Mississippian)						
Dolomitic limestone**						

* Data from Thompson, R.R. and Creath, W.B. (1966)

** Data from Dunton, M.L. and Hunt, J.M. (1962)

の吸収が不完全になったら、Eより新しい水酸化ナトリウム溶液を加える。またドロマイトの場合は、Aを幾分加温する（50～60℃）と分解が早い。ガスの発生が弱まったらCをはずし、Eよりピログロール溶液を加えて酸素を除き、残留ガス量を記録する。つぎにこの残留ガスを Fig.2(a) のガス採集管に Fig.2(b) のようにして移し入れる。

A中に溶解しないで残った試料があれば、その重量をはかり溶解量を求める。

(2) ガスクロマトグラフィー：採取した炭化水素ガスは、島津高感度ガスクロマトグ

hydrocarbons (ml/kg)

C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	total gas vol.
	0.005	0.002	0.001			0.082
0.004	0.006					0.076
	0.002	0.001	0.003	0.001		0.450
	0.003	0.001	0.001			0.162
						0.33
						0.60
	0.120	0.295	0.243	0.126	0.075	71.825
	0.020	0.002	0.005			78.037
	0.124	0.032	0.023			104.045
	0.002					17.292
0.044						0.555
0.005	0.001					0.129
	0.001					4.322
	0.006					2.055
						9.222
	0.045	0.013	0.016			67.866
						0.772
0.001						0.162
						6.36
						0.14
						0.58
	0.137	0.092	0.073	0.121	0.020	1.212
	0.173	0.189	0.123	0.161	0.034	5.692
	0.559	0.193	0.227	0.208	0.084	5.927
			1.484		1.434	
			0.409		0.208	

ラフ 2B 型に水素炎イオン化ディテクターを取りつけた装置で，つぎの条件で測定した。

充 填 剤	ジメチルスルホラン	キャリアーガス流量	30ml/min
カラム全長	12.75 m	水素ガス流量	80ml/min
カラム温度	0°C	空気流量	800ml/min
ディテクター温度	40°C	試料挿入量	1.00ml
キャリアーガス	窒 素	検 出 感 度	各成分共 1ppm

採取ガス中の窒素，酸素，アルゴン量は，別途定量して炭化水素ガス量を補正する。

(B) 有機態および元素態炭素

従来，有機炭素は無機炭素（酸によって分解する炭酸塩炭素）を除去したのち，燃焼法または湿式酸化法で求められる炭素を有機炭素としていた。しかし，石灰岩中の炭素質物質は元素態に近いような炭素の存在が渡部ら（1967）によって明らかにされており，有機炭素だけでは地球化学的に必ずしも充分な表現ではないと考え，従来の有機炭素をさらに有機態炭素と元素態炭素とに区別して定量することを試みた。

この基礎実験として，喜界島，相良，東鹿越，嵯朗，葛生地区石灰岩の塩酸不溶解残渣（I. M.）について DTA および TGA を行ない，炭素質物質が分解する温度を調べた。このうち代表的な DTA, TGA パターンを Fig. 3 に示した。この図からわかる通りに，有機態炭素の多いと思われる新生代の石灰岩は 200～320°C に減量を伴う発熱ピークが現われ，元素態炭素の多いと思われる中生代，古生代の石灰岩は 400～500°C に減量を伴う発熱ピークが現われる。

従って，300°C で 1 時間強熱して分解する炭素を有機態炭素（organic carbon），塩酸不溶解残渣中の全炭素を全残存炭素（total residual carbon）として，これより有機態炭

Table 3. Results of elementary analysis

No.	I.M.%	total res.C%	org.C%	ele.C%	ele.C erg.C	total N%	C/N
1. 喜 界 - 25	1.78	1.06				0.11	9.6
2. " - 40	1.47	2.05				0.32	6.4
3. 相 良 - 12	0.48	2.56	1.15	1.41	1.2	0.22	11.6
4. " - 24	3.03	0.71	0.16	0.55	3.5	0.08	8.9
5. 東鹿越	0.62	58.60	1.71	56.89	33.3	0.22	266.4
6. 浦 河	0.19	3.25	0.00	3.25	∞	0.16	20.3
7. 佐 川 - 4	4.84	3.07	1.00	2.07	2.1	0.14	21.9
8. 相 馬 - 19	5.99	1.89	0.38	1.51	4.0	0.07	27.0
9. 相 馬 - 26	2.98	2.49	0.48	2.01	4.2	0.12	20.8
10. 尻屋 B - 7	2.92	0.44	0.09	0.35	3.9	0.07	6.3
11. 久 慈	8.58	1.01	0.02	0.99	49.5	0.00	∞
12. 嵯 朗	0.74	15.22	0.51	14.71	28.8	0.20	76.1
13. 赤 坂 - 112	0.33	3.92	0.10	3.82	38.2	0.08	49.0
14. 阿 哲 - 2	6.96	1.00	0.15	0.85	5.7	0.04	25.0
15. 葛生上部石灰岩	0.44	2.79	0.49	2.30	4.7	0.10	27.9
16. " 中部ドロマイト	1.55	0.65	0.17	0.48	2.8	0.12	5.4
17. " 下部石灰岩	0.96	1.66	0.03	1.63	54.2	0.14	11.8
18. 香 原	0.08	9.23	0.14	9.09	64.9	0.21	44.0
19. 北 上 - 7	2.41	1.56	0.14	1.42	10.1	0.18	8.7
20. " - 17	7.05	0.22	0.05	0.17	3.4	0.09	2.4
21. " - 21	5.14	0.14	0.01	0.13	13.0	0.01	14.0

素を差引いたものを元素態炭素 (elementary carbon) として表わすこととした。なお、加藤・中井 (1966) の報告した変成岩中の炭素についての有機態および元素態分別定量方法も、この方法の参考となっている。

(1) 有機態炭素: 細粉試料 20~100 g を塩酸 (1+4) で処理して炭酸塩を分解し、50~60°C の水浴中に 30 分間浸漬後、ガラス濾過器で濾過し、温水で充分洗浄後 60°C 以上で乾燥して秤量し、不溶解残渣量を求める。

この不溶解残渣 30~200 mg を白金ボートにとり、柳本元素分析装置で 30 分間で 300°C にいたらしめ、さらに 300°C に 1 時間保って分解発生した炭酸ガスをソーダライム吸収管に吸収させ、有機炭素量を求める。

(2) 元素態炭素: 上記の不溶解残渣 30~300 mg を白金ボートにとり、柳本製 CHN コーダー MTS-500 型で酸素気流中で 5 分間強熱し、全残存炭素量を求める。これより、先きに求めた有機態炭素量を差引いて元素態炭素量を求める。同時に全窒素量も求められる。

4. 結果と考察

炭化水素ガス含有量を Table 2 に、各態炭素、全窒素含有量などの結果を Table 3 にまとめて示した。

(A) 炭化水素ガスの種類と含有量

Table 2 の結果から、まず検出炭化水素ガスの種類を地質年代別にみると、第四系からジュラ系の石灰岩は種類が多く、特に油徴をもつと云われている佐川地区の鳥巢石灰岩や相良油田地帯の相良石灰岩からはメタン (C_1) からペンタン (C_5) まで検出される。同じジュラ系でも日高累層群中の東鹿越、浦河地区の石灰岩からはメタンのみしか検出されない。二疊系の石灰岩はエタン (C_2) またはプロパン (C_3) まで検出されるが、石灰系より古い石灰岩はメタンのみしか検出されない。ただし、二疊系の葛生地区試料は、上部および下部石灰岩からはエタンまでしか検出されないが、中部ドロマイトからはブタン (C_4) までが検出される。中生代ではあるが化石の産出が乏しく、生成時期の明らかでない久慈、尻屋、義朗各地区の試料は、いずれもエタンまたはプロパンまでが検出され、二疊系の赤坂、阿哲地区の試料とほぼ似かよった結果であった。火成岩の進入により著しい再結晶作用を受けている香原地区試料からも、量的には非常に少ないがメタン、エタンおよびエチレンが検出された。

つぎに炭化水素ガス含有量の点からみると、いわゆる鳥巢石灰岩は他の時代の石灰岩にくらべて遙るかに多く含まれ、相馬-26 は全ガス量 104 ml/kg に達する。喜界島および相良地区石灰岩は、ガスの種類は多いものの量的には非常に少ない。葛生地区試料のうち、中部ドロマイトだけは佐川、相馬地区の鳥巢石灰岩に匹敵する程の量が含まれているのが注目される。そのほかでは尻屋地区石灰岩が全ガス量 17 ml/kg とやや多いが、古生界の石灰岩は総て 10 ml/kg 以下である。

東鹿越および浦河地区の石灰岩は、同じジュラ系でも佐川、相馬地区の鳥巢石灰岩にくらべてガスの種類も少なく、含有量も極端に異なっている。これについて Table 1 からそれぞれの産状をみると、東鹿越および浦河地区石灰岩は輝緑凝灰岩中あるいは輝緑凝灰

岩を伴って産するのに対し、佐川や相馬地区石灰岩は砂岩、粘板岩、頁岩などに囲まれて産する。そこで鳥巢型の場合、周囲の岩石から有機物質（ガスを含めて）が移動したためと考えられなくもない。ジュラ系で同じような地質環境下の試料がないため比較はできないが、相良油田地帯の相良石灰岩が地質年代は異なるがほぼ環境は似ているので参考までに比較してみると、含有量は東鹿越および浦河地区の石灰岩に近似しており、筆者らは有機物質の移動も充分考えられるが、堆積環境、続成作用の過程の相異を反映しているということも否定できないと考えている。

Table 2 に Dunton and Hunt (1962), Thompson and Creath (1966) によってすでに発表されている炭酸塩岩石および化石中の炭化水素ガス含有量の一部を ml/kg 単位に換算して参考までに付した。Dunton らは sealed tube 内で溶媒抽出したものについて 150°C に加熱する方法でブタンからオクタンまで、Thompson らは本法とほとんど同じ方法（りん酸を使用）でメタンからペンタンまでそれぞれ定量している。

本邦石灰岩のデータと比較してみると、石炭系以前の試料にもエタン～ペンタンが多く含まれている点が異なっている。これについては、根源である有機物質（炭化水素先駆物質）の種類と量、堆積時と続成作用時の環境、変成の度合い、地史の相異などによるものと思われる。

この炭化水素ガスの生成機構については、いくつかの報告があるが、牛島・田口(1968)によりまとめられている。

(B) C_1/C_2-C_5 比

メタンとエタンからペンタンまでの容量比を C_1/C_2-C_5 比として表わした。

C_1/C_2-C_5 比は、地質年代によってごく大略的に分類される。すなわち、新生代では 3～13、中生代では 9～243、古生代では 80 以上と年代の増加に伴って大きな値となる傾向がある。ただし、東鹿越、浦河地区の石灰岩は、前にも述べた通り同じジュラ紀でも鳥巢型と異なり無限大である。

Vassoevich et al. (1967) は、堆積岩中の炭化水素の研究において、堆積層の垂直分布とそれと同時生成の炭化水素鉱床の分布についての概念図を示している。これによると有機物質の変質としては $n \times 10^6 \sim n \times 10^7$ 年のプロトカジェネシスゾーンの末期から $n \times 10^7 \sim n \times 10^8$ 年のメタカジェネシスゾーンの初期には液状とガス状の炭化水素が著量に発生し、アボカジェネシス、変成作用のゾーンに進むにつれてメタンのみとなり、有機物質は石墨化作用を受ける、としている。

Table 2 の炭化水素ガス含有量と C_1/C_2-C_5 比の地質年代による変化も、ほぼこの概念と一致しているように思われる。

(C) 各態炭素と不溶解残渣量との関連

全残存炭素および有機態炭素含有量と不溶解残渣量の関係を Fig. 4 および Fig. 5 に示した。

これらの図から明らかなように、全残存炭素と不溶解残渣とは逆相関が認められるが、有機態炭素とはあまり明瞭な関係は見られない。これは Gehman (1962) が堆積岩中の有機物含有量を支配する 1 つのファクターは粘土鉱物による吸着であると述べていること

Fig. 4 Relation between I.M. and total res.C

Fig. 5 Relation between I.M. and org. C

Fig. 6 X-ray diffraction pattern for insoluble residue treated with hydrofluoric acid

Fig. 7 Relation between total hydrocarbons and ele. C/org.C

と相反する結果である。もっとも不溶解残渣の構成鉱物にも関連するが、実際に東鹿越、嵯朗地区の黒色炭素質物質を多く含む石灰岩が不溶解残渣量が多いとは限らず、巨視的にみれば粘土鉱物に吸着される有機物量は石灰岩の場合にはあまり多くないものと思われる。

渡部・五十嵐 (1971) の発表した相馬地区石灰岩の有機物と不溶解残渣のデータからも、

Fig. 8 Relation between ele.C/org.C and C/N ratio

不溶解残渣量とこれに含まれる有機物量とは逆相関であるが、抽出性有機物量とは正相関である。従って大部分の不溶性有機物（ケロゲン）は、石灰岩中において粘土鉱物に吸着されなくても安定に存在しうものと思われる。

(D) ele.C/org.C 比と炭化水素ガス量との関連

元素態炭素と有機態炭素の比を ele.C/org.C 比として表わした。

ele.C/org.C 比は、東鹿越、嵯朗、久慈、南部北上のように黒色のものほど大きい値を示すのは勿論であり、粗晶質の香原石灰岩も大きな値である。この元素態炭素は、X線回折の結果では一部石墨が検出されるが、大部分は無定形炭素である。嵯朗石灰岩の不溶解残渣を弗酸処理して石英、粘土鉱物などを除いたもののX線回折パターンを Fig. 6 に示した。

ele.C/org.C 比と炭化水素ガス量との関連をみると、Fig. 7 に示すごとくほぼ逆相関を示す。この図の左側上部にプロットされる試料は、有機物が主に脱水素化反応の方向に進んで元素態炭素が多いことを示し、嵯朗、東鹿越、浦河、久慈地区の試料がこのグループに属する。反対の右側下部にプロットされる試料は、有機物が主に水素化反応の方向に進んで炭化水素ガスが多いことを示し、佐川、相馬地区の鳥巢石灰岩と葛生地区ドロマイトで代表される。

不飽和炭化水素ガスのエチレンがエタンよりも多く含有する試料は、左側上部に属するものに多い。

葛生地区のドロマイト試料は、炭化水素ガスの種類、含有量、 $C_1/C_2 \sim C_6$ 比、ele.C/org.C 比など C/N 比を除いて総て鳥巢石灰岩と類似した性質を示す。これは葛生地区のドロマイトの生成環境が鳥巢石灰岩の生成環境と関連があるか否かは不明であるが、非常に興味深い結果であり、今後、上・下部層の石灰岩についても詳細に検討を行なう予定である。

(E) ele. C/org. C 比と C/N 比の関連

ele. C/org. C 比と C/N 比との関連を Fig. 8 に示した。

C/N 比は元素態炭素の多いものほど大きな値となる傾向があり、ほぼ正相関を示している。鳥巢石灰岩はこの場合もほぼ同じ挙動を示すが、葛生地区のドロマイトは若干異なっている。

Hudson (1967) はスコットランドのジュラ系石灰岩で、淡水性二枚貝の化石を含むものと海百合の化石を含むものとの C/N 比を求め、前者は 100 以上、後者は 8~24 という値を発表している。范 (1971) は佐川および相馬地区の鳥巢石灰岩の C/N 比を求め、前者は平均 16、後者は平均 26 であり、これは後背地からの供給量ならびに根源物質の差異に起因すると述べている。

Table 3 の C/N 比の値からは、元素態炭素に関連する以外には特徴的な傾向はみられないので、今後試料の種類、数量などをふやして実験した上で改めて考察したい。

5. ま と め

石灰岩中の炭化水素ガス、有機態および元素態炭素を定量した結果、以下のことが明らかになった。

1) 第四系喜界島および第三系相良石灰岩はブタンまたはペンタンまで検出されるが、含有量は 0.5 ml/kg 以下で少ない。油徴をもつと云われるジュラ系鳥巢石灰岩 (佐川, 相馬) は同じくブタンまたはペンタンまで検出されるが、含有量は極めて多く 72~104 ml/kg である。同じジュラ系でも日高累層群中の石灰岩 (東鹿越, 浦河) はメタンのみで含有量も少ない。二疊系赤坂, 阿哲, 葛生石灰岩はエタンまたはプロパンまで、石炭系以前の石灰岩はメタンのみで、含有量はいずれも 10 ml/kg 以下である。ただし、葛生地区のドロマイト試料だけはブタンまで検出され、含有量も 68 ml/kg で鳥巢石灰岩にほぼ匹敵する。

2) C_1/C_2-C_6 比は年代の増加に伴って大きな値となる傾向があり、新生代 3~13、中生代 9~243、古生代 80 以上である。

3) 元素態炭素は X 線回折の結果、一部石墨が検出されるものもあるが大部分は無定形炭素である。ele. C/org. C 比と炭化水素ガス量との関連から、東鹿越, 浦河, 嵯朗, 久慈, 香原などの地区の石灰岩は、有機物が主に脱水素反応の方向へ、佐川, 相馬地区の石灰岩および葛生地区ドロマイトは主は水素化反応の方向へ進んだものと推定される。

これからの問題としては、地質時代, 産状, 岩石学的分類との関連など細かな検討を行なうと共に、分離した炭化水素ガスについて炭素の同位体比の測定も行ないたいと考えている。

謝 辞： 本研究を行なうにあたり、貴重な御教示をいただいた地質調査所地球化学課長本島公司博士ならびに数々の有益な御助言をいただいた同所化学課渡部美南子技官に厚く御礼申し上げます。

引 用 文 献

Dunton, M.L. and Hunt, J.M. (1962), Distribution of low molecular-weight

- hydrocarbons in recent and ancient sediments, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, **46**, 2246~2248.
- Gehman, Jr. H.M. (1962), Organic matter in limestone, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 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性有機物 (要旨), *岩鉱*, **65**, 195.
- Hudson, J.D. (1967), The elemental composition of the organic fraction, and the water content, of some recent and fossil mollusc shells, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 2361~2378.
- Hunt, J.M. (1961), Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 37~49.
- 加藤喜久雄, 中井 信之 (1966), 変成岩中の炭素, 1966 年度地球化学討論会講演要旨集, 78~79.
- 本島 公司 (1968), 低分子炭化水素の地球化学, *地調月報*, **19**, 597~602.
- Thompson, R.R. and Creath, W.B. (1966), Low molecular weight hydrocarbons in recent and fossil shells, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 1137~1152.
- 牛島 信義, 田口 一雄 (1968), 地向斜堆積物における石油地化学論, *地質学論集* **1**, 53~62.
- Vassoevich, N.B. et al. (1967), Hydrocarbons in the sedimentary mantle of the earth, Panel discussion 1. Origin of oil and gas, 7th Petroleum Congress, Mexico, 米谷 宏, 本島公司抄訳, *地調月報*, **19**, 705~715.
- 渡部美南子, 阿部 修治, 藤原 鎮男 (1967), 岐阜県赤坂産石灰岩中の炭素物質について, *地球化学*, **1**, 1~6.
- 渡部美南子, 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 (I), 有機炭素, 有機窒素, 炭化水素について, *地調月報*, **22**, 261~272.
- 米谷 宏 (1968), 地球化学におけるガス分析法 (II) —天然ガス—分析化学, **17**, 406~413.