

論文

中新統成相寺層黒色泥岩有機物の熱変化
— 火山岩貫入と簡易加熱実験による検討 —

三瓶 良和*・森崎 奈美**・鈴木 徳行***

Thermal alteration of organic matter in Miocene Josoji black mudstones, southwest Japan:
effect of igneous intrusion and artificial heating

Yoshikazu Sampei*, Nami Morisaki** and Noriyuki Suzuki***

Abstract

Investigations have been carried out to determine the compositional changes of organic matter in Miocene Josoji black mudstones affected by igneous intrusion, and also by artificial heating. We collected mudstone samples from three outcrops in Shimane Peninsula where the mudstones had been intruded by rhyolite and andesite magma. Organic matter in the mudstones decreased from about 0.6% to 0.01% in TOC content with decreasing distance to the contact plane. Heating experiments at 600°C for 2 days decreased TOC content from 0.65% to 0.29%. n-Alkanes and biomarkers were detected even at the contact plane, and in the 600°C heating products. CPI increased and Pr/Ph ratio decreased with increasing temperature.

Key words: organic matter, igneous intrusion, heating experiment, Josoji black mudstone

はじめに

近年、火山岩マグマやそれに由来する熱水が堆積物を局所的に高温にして炭化水素類を生成させるシステムが注目されている。このシステムは、Simoneit (1993) によってカリフォルニア沖 Guaymas Basin で始めて詳しく議論された。このシステムが有機物に及ぼす影響を解明することは日本のような島弧では重要であり、例えば Yamanaka et al. (1999) は、中新世秋田地域の黒鉱形成時に、貫入岩や熱水活動によって石油ができていた可能性を指摘している。このシステムでは、堆積盆地の沈降によって炭化水素が生成する通例とは異なり、貫入岩を中心とした狭い範囲に、広い統成段階の有機物が存在することが特徴である。しかし、その量的な変化や熟成指標の挙動等については研究例が少なく、200°C 以上の高温下における有機物組成・濃度変化の特徴は十分に明らかにされていない。本研究では、その変化を天然下と実験の双方から明らかにすることを目的としている。

東北地方日本海側や山陰地域では、中期中新世に活発な海底火山活動があったことが知られており、特に島根半島では

黒色泥岩に流紋岩や安山岩が貫入している地域が多く認められる(山内ほか, 1980; 鹿野・中野, 1985; 鹿野・吉田 1985; 鹿野ほか, 1991, 1994)。これらの地域では、火山岩の貫入によって黒色泥岩から炭化水素類が生成したことが想像でき、本研究に適したフィールドを提供している。火山岩貫入による黒色泥岩中の有機物変化の規則性をみるためには、貫入岩体と被貫入岩の関係が単純であることが望ましいが、貫入岩体の枝分れがなく接触面から泥岩側に単調な温度勾配がある地質体を、島根半島では複数見出すことができる。本研究では、その条件を満たすと考えられる露頭を3箇所選定した。

一方で、天然条件下で認められた有機物変化を詳しく検討するために、同層黒色泥岩の加熱実験を併せて行った。この実験は予察的なものであるため、加熱条件設定を単純化し、かつ、速度論的検討は行わずに相対的变化を見るにとどめた。設定温度は、熱水系の温度 200°C~350°C を含み、地下浅所での火山岩の貫入接触面の温度を想定して 600°C までとした。

今回、有機物変化のパラメータとしたのは、TOC (全有機炭素) 濃度、TN (全窒素) 濃度および熱分解発生炭化水素量、熟成指標として CPI 値、ステラン $C_{29}20 S / (C_{29}20 S + C_{29}20 R)$ 比およびメチルフェナントレン MPI 3, および環境指標としてステラン $C_{29} / (C_{27} + C_{29})$ 比および Pristane/Phytane (Pr/Ph) 比である。

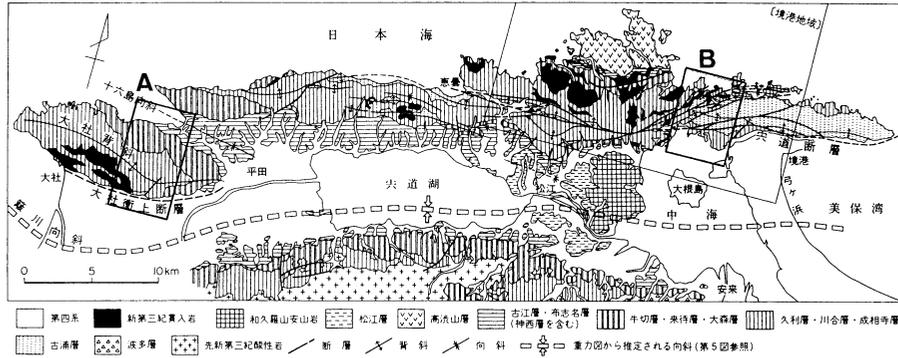
調査地域周辺の地質

山内ほか(1980), 鹿野・中野(1985), 鹿野・吉田(1985),

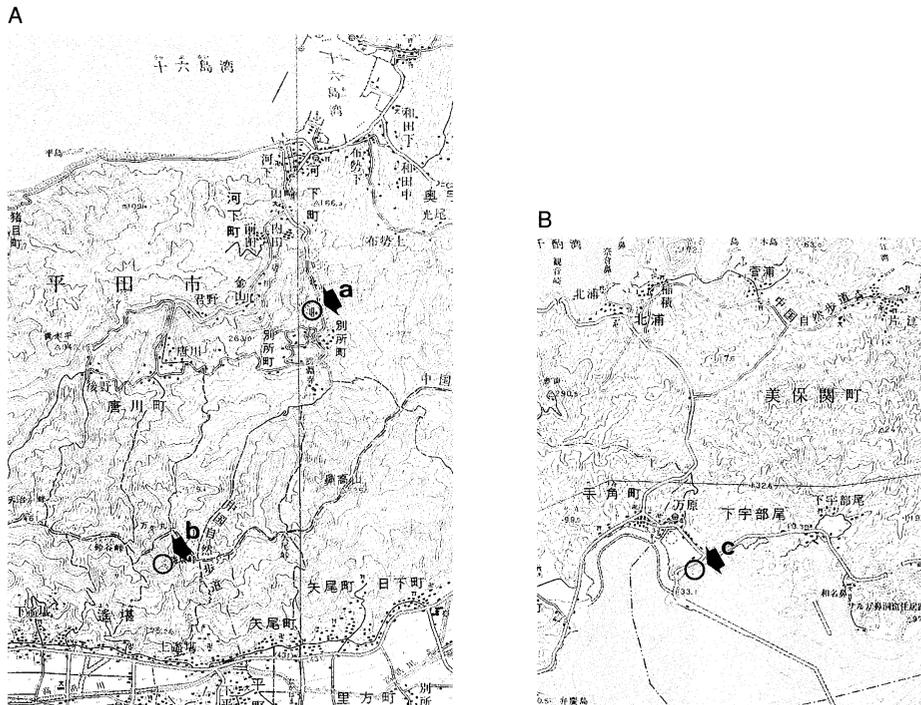
* 島根大学総合理工学部地球資源環境学教室
Department of Geoscience, Faculty of Science and Engineering,
Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

** 株式会社 ワールド
World Co., Inc., Showadori 1-11-12, Amagasaki 660-0881, Hyogo
Prefecture, Japan

***北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻
Graduate School of Science, Earth and Planetary Sciences, Hokkaido
University, Sapporo 060-0810, Japan



第1図 島根半島の地質(鹿野ほか, 1985)と試料採取地域(鹿野ほか, 1985に加筆)

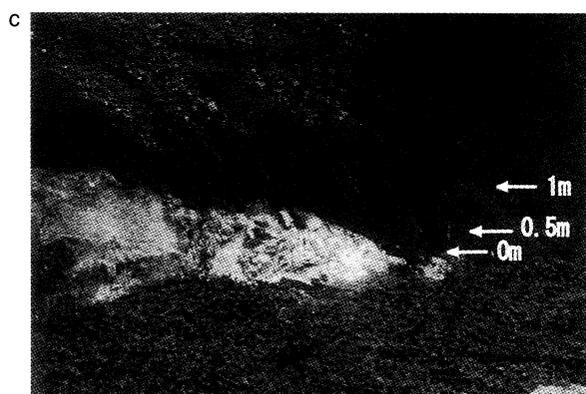
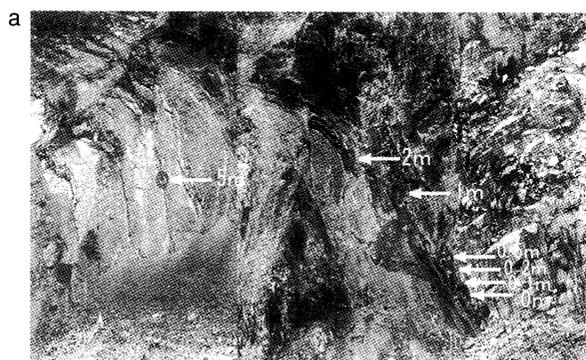


第2図 試料採取位置(国土地理院発行5万分の1地形図を使用)

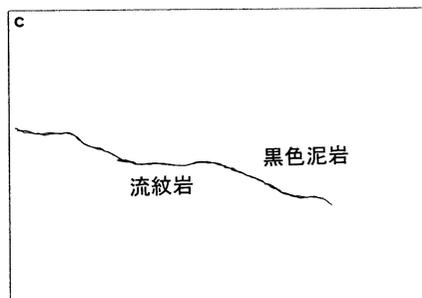
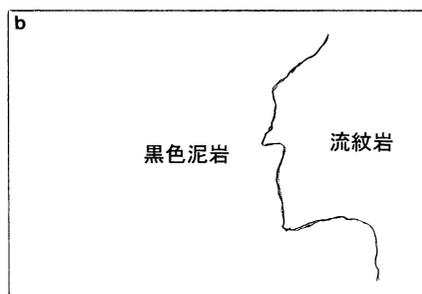
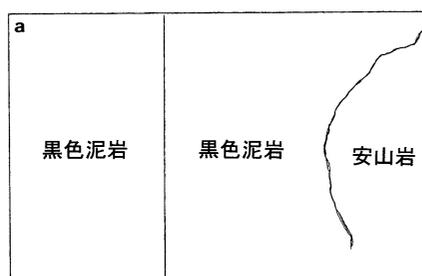
鹿野ほか(1989, 1991, 1994)を参考に予備調査を行った上で、第1図および第2図に示した平田市別所町鰐淵・美保関町万原・大社町遥堪の3露頭を選定した。これら3地点では、黒色泥岩は塊状均質で厚く、砂層を挟まず、明瞭な堆積構造は認められない。したがって、堆積時の有機物濃度・組成は露頭内で大きな差がないことが期待でき、実際、熱をあまり被っていない範囲ではTOC濃度に大きな変化は認められなかった。さらに、これら3地点では貫入岩との接触面の連続性がよく、その認定が容易である。平田市別所町鰐淵では、黒色泥岩に安山岩が貫入しているが、大社町遥堪・美保関町万原では流紋岩が貫入している。鹿野・吉田(1985)、鹿野ほか(1989, 1991)の記載および地質図によると前者の安山岩よりは後者の流紋岩のほうが岩体の規模が大きく分布域が広い。試料の採取にあたっては、貫入岩の分布状況を把握す

るため事前にルートマップ調査を行い、泥岩との位置関係、接触面の方向等を明らかにした。

以下に成相寺層の概要を紹介しておく。成相寺層は前期中新世から中期中新世に堆積した黒色泥岩およびそれと指交する流紋岩質火山岩類からなり、島根半島に広く分布している(鹿野・吉田, 1985; 第1図)。成相寺層黒色泥岩は、半深海に堆積した海成層である(多井, 1952; 野村, 1986; 高安ほか, 1992)。成相寺層は古浦層を一部不整合に覆うとみられるが(山内ほか, 1980)、多くは整合関係にある(鹿野・吉田, 1985; 野村, 1986)。成相寺層の流紋岩・安山岩は海底火山を形成した大規模な酸性火山活動の産物で、この酸性火山活動は成相寺層の堆積期を通じて間欠的に続いていたと考えられている(鹿野ほか, 1994)。中期の酸性火山岩類にはしばしば大きな岩体が見られ、この火山岩類に関係して鰐淵鉦山



第3a図 露頭写真と試料採取位置
a. 平田市別所町鰐淵 b. 大社町遙堪 c. 美保関町万原 (小川の南側の露頭)



第3b図 第3a図のトレース

などの黒鉱鉱床が形成されている。

試料採取場所と地質・露頭記載

1. 平田市別所町鰐淵(安山岩の貫入:第1図A;第2図A-a)
旧鰐淵鉱山周辺には成相寺層と牛切層が分布する。旧鰐淵鉱山は石膏が主体であり黒鉱を伴う。この坑道内では出油したことが知られている(島田・山本,1990;鹿野ほか,1989)。別所町鰐淵寺周辺では流紋岩溶岩が分布し,その北方に頁岩・砂岩・砂岩泥岩互層が上位層として分布する。地層の走向はN70°~80°W,傾斜は30°~40°Nである。鰐淵地区周辺では,流紋岩は,主として中列山地大船山周辺と成相寺の北方周辺,西列山地に広く分布している(鹿野ほか,1991)。

別所町には近年の砕石業に伴う大露頭が多い。今回対象とした露頭では安山岩が側方の黒色泥岩を上下に押し広げるように貫入した様子が見られる(第3a図a)。試料は,側方への貫入の先端から横下方へ採取した。接触面から約20cmまでは黒色泥岩(この露頭では頁岩状になっている)は灰色を呈する。数m離れた黒色泥岩はかすかに油臭がした。この黒色泥岩層の上位約50mには海底のチャンネル堆積物と考えられる牛切層のレキ層(故中山勝博博士談)が堆積している。安山岩には中心から上方・横方に放射状節理が見られた。薄片観察では,斜長石・単斜輝石・角閃石,不透明鉱物があり,石基は輝石と斜長石から構成されている単斜輝石安山岩である。

黒色泥岩試料は,接触面から0cm,10cm,20cm,50cm,1m,2m,5m,10m,20m,30m,35m離れた場所で11個を採取した。

2. 大社町遙堪(流紋岩の貫入:第1図A;第2図A-b)

大社町遙堪地域の成相寺層は,黒色泥岩,流紋岩を主体とし,一部に安山岩溶岩を挟む。黒色泥岩の占める割合は火山岩に比べて少なく,最下部と最上部に主に存在する(鹿野ほか,1989)。

大社町遙堪の沢上流で,黒色頁岩への流紋岩の貫入露頭が

認められた。第3a図bでは、境界の左側が黒色泥岩で右側が流紋岩である。接触面から約50cmの泥岩は白色を呈して固結していた。接触面から約20cmまでは径0.5mmほどのパイライトが肉眼で認められた。接触面付近の流紋岩は粘土化しており、やや離れたところでは柱状節理が見られた(節理面:N50°W, 40°N)。薄片観察では、石英・斜長石・正長石・黒雲母が普通の流紋岩よりも大きく確認でき、わずかに角閃石が見られ、石基は斜長石と不透明鉱物で構成されていた。これらの観察からこの地区の流紋岩は半深成岩の様相であり、石英ハン岩とするほうが適当かもしれない。

黒色泥岩試料は、接触面から0cm, 10cm, 20cm, 50cm, 1m, 2m, 5m, 10m, 20m, 30m離れた場所で10個採取した。

3. 美保関町万原美保関中学校東隣(流紋岩の貫入:第1図B;第2図B-c)

美保関町万原地域では、狭い範囲で黒色泥岩が分布し、その南部に流紋岩が分布する。この地域の黒色泥岩の層厚は20m以上である。美保関中学校の東側道路を隔てて50mほど離れたところに黒色泥岩に流紋岩が貫入している露頭がある。接触面は全体に数度西に傾斜しており下位が流紋岩、上位が黒色泥岩である(第3a図c)。泥岩は接触面から約20cmまでは白灰色~灰色を呈し、離れるとこげ茶色~黒色となっていた。接触面付近の流紋岩は粘土化しているものが多いが径2~3mのブロック状溶岩塊も認められる。接触面付近の流紋岩は所々薄い青緑色を呈し、径1mmほどのキュービクのパイライトが肉眼で確認された。薄片観察では、10 μ m程度の微細な石英が多くあり、斜長石・不透明鉱物を含む。本層は流紋岩質の火砕岩と考えられる。

黒色泥岩試料は、接触面から0cm, 10cm, 20cm, 50cm, 1m, 2m, 5m, 30+m(本庄地域)の8個を採取した。

4. 松江市西持田(加熱実験に用いた黒色泥岩)

火山岩貫入の影響を受けていない中新統成相寺層海成黒色泥岩を採取し、加熱実験に用いた。試料は、松江市西持田町和田上ソフトビジネスパーク造成のための道路工事現場において新しくできた露頭から、約10kgの新鮮な塊状黒色泥岩を採取した(1999年5月採取)。加熱実験には、この塊を実験室で拳大に砕いて用いた。層理やラミネーションなどは見られず、堆積構造のない均質な泥岩である。

加熱実験方法

加熱前の黒色泥岩は、塊状で硬く特定の方向に割れない。これを拳大に砕き、整形して重量を量り、アルミホイルで空気を除きながら7重に包んだ。その後、錫メッキした鉄製缶容器に入れ、中の空気をアルゴンガスで置換し蓋をした。この容器全体をさらにアルミホイルで5重に包んだ。この容器の蓋の密閉度は完全ではなく、従ってこの実験は半開放系かつ常圧下で行われたことになる。

個々の試料を電気炉に入れ、200℃, 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃の異なる温度下で、

それぞれ2日間加熱された。

分析方法

試料は、風化部を取り除いた後乾燥させ、ジョークラッシュャー、メノウ自動乳鉢を用いて200メッシュ以下の粉末とした。粉末試料約50gをベンゼン+メタノール(9+1)混合溶媒を用いて96時間ソックスレー抽出を行った。抽出分は薄層クロマトグラフィーにより飽和炭化水素類、芳香族炭化水素類を分画した。

元素分析は、CHNS元素分析計(カルロエルバ社製EA1108)を用いてTOC, TN, TS濃度を測定した。炭酸塩無機炭素を除くため、秤量後銀箔内で1規定塩酸処理(反応後110℃で40分間乾燥)を行っている。

熱分解ガスクロマトグラフには、熱分解装置Pyr-4A付GC-17A((株)島津製作所)を用いた。試料は、3mgをステンレスバスケットに秤量し、ヘリウム雰囲気下で800℃の炉に落下させ、FID検出器で総ピーク面積から求めた。検量線は異なる濃度のメタン標準ガス4点を用いて作成した。

GC/MS分析にはQP2000A((株)島津製作所)を用いた。GCカラムは、J&W Scientific社30m×0.25mm i.d.(液相;DB-5, 25 μ m)で、ヘリウムをキャリアーガス(3ml/min)とし、40℃~300℃まで8℃/minで昇温した。試料注入温度は300℃、試料注入法はスプリットレス法、イオン化室温度は250℃、イオン化電圧は70eVである。

結果と考察

1. 流紋岩・安山岩の貫入を受けた黒色泥岩試料

(1) TOC, TN, TS濃度および熱分解発生炭化水素

第4図にTOC濃度の接触面からの距離による変化を示した(第1表)。大社町遥堪(流紋岩)と美保関中学校東(流紋岩)については良く似た変化傾向を示し、30mの距離の0.55%~0.57%から接触面に向かって緩やかに減少する。0.1mでは大社町遥堪が0.054%、美保関中学校東が0.11%と極めて低い値を示している。一方、安山岩の貫入による平田市別所町鰐淵では、30mから10mまでは、0.6%台のはぼ一定の値を示しているが、5m~1mにかけていったん0.9%付近まで増加し、そこから減少して0.1mの0.59%となる。この値は、流紋岩の接触面付近と比べると明らかに高く、0mでもなおTOC濃度0.36%を示す(大社町遥堪と美保関中学校東の0mでは、それぞれ0.03%と0.11%)。これらの違いは、この地域の流紋岩貫入岩体が安山岩よりも大きいことと接触面付近での酸素分圧に起因するものと考えられる。平田市別所町鰐淵で0m~5mにかけていったんTOC濃度が増加するのは、ケロジェンから生成した炭化水素等が周辺に移動しその部分に濃集したためであろう。流紋岩の貫入による大社町遥堪と美保関中学校東については、それらの移動は今回採取した試料の範囲外まで及んだものと考えられる。

C/N比(第5図)は、接触面に近づくにつれて30mから1m付近までやや増加するように見えるが、1m以内では変動

第1表 CHNS 元素分析, 熱分解 GC 分析および抽出性有機物の GC/MS 分析結果

「火山岩貫入」														
試料採取場所	Sample No.	接触面からの距離 (m)	TOC (%)	TN (%)	TS (%)	C/N (wt ratio)	C/S (wt ratio)	Py-HC/C (mg/gC)	CPI C ₂₄₋₃₄	Sterane C ₂₉ /C _{29(S+R)}	MPI3*	Sterane C ₂₉ /(C ₂₇ +C ₂₉)	Pr/Ph	
平田市別所町(鰐淵) 成相寺層黒色泥岩	99040901	0	0.363	0.059	0.539	6.2	0.67	38.0	1.21	0.27	0.92	0.32	1.22	
	99040902	0.1	0.588	0.070	0.775	8.4	0.76	59.7	1.18	0.52	0.81	0.32	1.63	
	99040903	0.2	0.810	0.080	0.903	10.1	0.90	68.4	1.03	0.39	0.65	0.35	1.42	
	99040904	0.5	0.873	0.083	0.854	10.5	1.02	133.4	1.07	0.34	0.71	0.32	1.57	
	99040905	1	0.774	0.084	0.893	9.2	0.87	79.6	1.07	0.15	0.59	0.14	1.64	
	99040906	2	0.863	0.082	1.002	10.5	0.86	64.6	1.16	0.30	0.58	0.25	1.71	
	99040907	5	0.805	0.076	0.721	10.6	1.12	125.7	1.05	0.39	0.86	0.18	1.53	
	99040908	10	0.688	0.068	0.840	10.1	0.82	118.1	1.04	0.41	0.86	0.40	1.64	
	99110806	20	0.650	0.085	0.999	7.6	0.65	164.0	1.11	0.37	0.70	0.25	1.70	
	99110807	30	0.683	0.087	2.026	7.9	0.34	107.6	1.06	0.32	0.93	0.27	1.55	
	99110808	35	0.669	0.105	0.857	6.4	0.78	72.3	1.08	0.50	0.87	0.34	1.55	
大社町遥堪 成相寺層黒色泥岩	99102205	0	0.030	0.013	1.744	2.3	0.02	33.2	1.52	0.31	0.64	0.30	0.74	
	99102206	0.1	0.054	0.021	0.046	2.6	1.17	2.5	1.55	0.48	-	0.18	0.69	
	99102207	0.2	0.084	0.016	0.254	5.3	0.33	0.7	1.36	0.15	0.50	0.28	0.45	
	99102208	0.5	0.110	0.020	0.284	5.5	0.39	11.6	1.11	0.21	-	0.43	0.61	
	99102209	1	0.126	0.011	0.000	11.5	-	6.2	1.36	-	0.95	-	0.65	
	99102210	2	0.198	0.024	0.252	8.3	0.79	7.7	1.35	-	-	-	0.94	
	99102211	5	0.234	0.034	0.000	6.9	-	11.4	1.15	-	0.62	-	1.82	
	99102212	10	0.273	0.031	0.000	8.8	-	9.1	1.41	0.39	-	0.32	1.23	
	99102213	20	0.553	0.051	0.000	10.8	-	3.0	1.92	0.19	1.60	0.42	1.35	
	99102203	30	0.562	0.070	0.000	8.0	-	4.5	1.54	0.36	0.60	0.56	-	
	美保関町万原 成相寺層黒色頁岩	99070302	0	0.110	0.028	1.958	3.9	0.06	1.82	1.82	0.61	-	0.39	-
99120301		0.1	0.105	0.012	3.853	8.8	0.03	0.88	0.88	0.16	-	0.42	0.64	
99070303		0.2	0.014	0.050	0.000	0.3	-	2.32	-	-	2.24	-	0.97	
99070304		0.5	0.110	0.023	2.903	4.8	0.04	1.64	1.64	0.52	-	0.38	0.93	
99070305		1	0.163	0.038	1.887	4.3	0.09	1.37	1.37	0.87	-	0.29	0.97	
99070306		2	0.165	0.051	1.447	3.2	0.11	2.04	2.04	0.44	7.52	0.21	1.15	
99070308		5	0.375	0.091	0.364	4.1	1.03	1.25	1.25	-	5.85	-	1.38	
99120305		30	0.554	0.097	0.274	5.7	2.02	1.07	1.07	-	-	-	1.47	
「加熱実験」														
試料採取場所		加熱温度 (°C)	TOC (%)	TN (%)	TS (%)	C/N ratio	C/S ratio	Py-HC/C (mg/gC)	CPI C ₂₄₋₃₄	Sterane C ₂₉ /C _{29(S+R)}	MPI3*	Sterane C ₂₉ /(C ₂₇ +C ₂₉)	Pr/Ph	
松江市西持田町 成相寺層黒色泥岩		0	0.654	0.083	0.979	7.9	0.67	45.1	1.10	0.32	1.00	0.45	3.41	
	200	0.480	0.095	0.576	5.1	0.83	25.9	1.19	0.33	0.75	0.36	2.31		
	250	0.466	0.091	0.473	5.1	0.99	19.6	1.79	0.23	1.68	0.34	0.66		
	300	0.437	0.088	0.495	5.0	0.88	23.4	2.38	0.40	1.38	0.24	0.74		
	350	0.393	0.107	0.744	3.7	0.53	13.2	1.48	0.62	-	0.38	0.85		
	400	0.363	0.064	0.941	5.7	0.39	15.3	2.15	0.38	-	0.25	0.69		
	450	0.351	0.066	0.773	5.3	0.45	10.4	1.93	0.30	-	0.34	0.59		
	500	0.347	0.015	0.509	23.1	0.68	7.4	1.83	0.30	0.86	0.40	0.47		
	550	0.320	0.033	0.329	9.7	0.97	8.7	1.98	0.39	-	0.40	0.48		
	600	0.288	0.019	0.206	15.2	1.40	1.1	1.54	-	-	-	0.31		

MPI3*: methylphenanthrene index 3 = (2MP+3MP)/(1MP+9MP(+4MP))

が大きく減少するものが多い。これは、有機窒素化合物が、炭化水素よりも早く生成して移動したことによると思われる。しかし、粘土鉱物などに含まれる無機窒素はそのまま残っていたことが考えられる。

TS 濃度 (第 4 図) は、流紋岩の貫入による大社町遥堪と美保関中学校東については傾向が似ており、約 30 m–5 m では、低い値でほぼ一定しているが (前者は検出限界以下、後者は 0.3–0.4%)、5 m 以内で不規則ながら増加し、前者で最大 1.7%、後者で 3.8% に達するものがある。黒色泥岩中のパイライトは有機物の分解で生じた硝酸などを含む酸性熱水に溶けて移動し再結晶した可能性がある。一方、安山岩の貫入による平田市別所町鰐淵では、30 m から 10 m までは、0.8% 前後の値 (30 m は 2.02% と高い) を示しているが、5 m–1 m にかけていったん 0.9% 付近まで増加し、そこから減少して 0 m の 0.54% となる。全体に流紋岩貫入の 2 地域よりも安定した値を示す。

熱分解ガスクロマトグラフによる単位炭素あたりの炭化水素発生量 (mg/gC) は、平田市別所町鰐淵 (安山岩) では 35 m–0 m 間で 40 mg/gC–160 mg/gC を示し、接触面付近で低い

値を示す (第 5 図)。一方、大社町遥堪 (流紋岩) 30 m–0 m 間では全て 10 mg/gC 程度以下の低い値となっている。

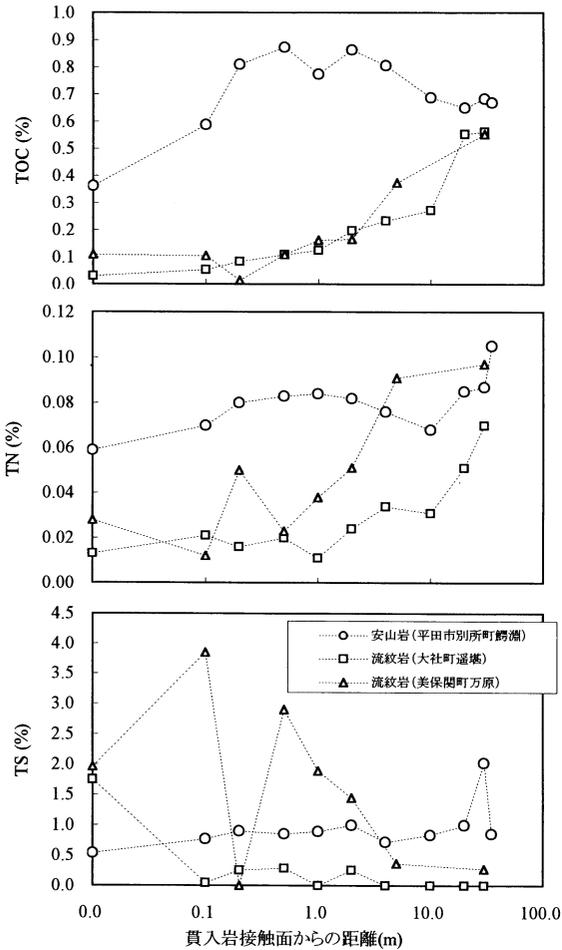
(2) 熟成指標炭化水素

CPI 値 (第 6 図) は、流紋岩貫入の 2 地点では 1 m 以内で 1.2 程度から最大 2.4 (美保関町万原) まで増加するが、安山岩貫入ではほとんど変化はなかった。

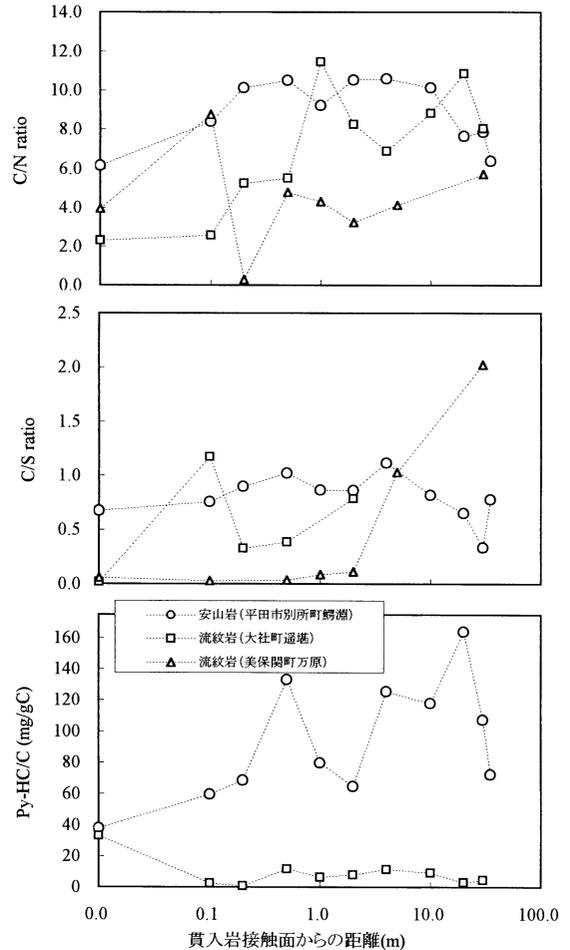
ステランは検出されないものがあつたが、C₂₉ S/(C₂₉ S + C₂₉ R) 比 (第 6 図) は、いずれの地点も 0.4 程度から 0.15 程度まで減少し、その後再び増加している。

メチルフェナントレン MPI 3 (第 6 図) は、平田市別所町鰐淵 (安山岩) では 0.8 前後のほぼ一定の値を示している。大社町遥堪 (流紋岩) では、20 m で 1.6 のピークがあるが、その他は 0.5–0.95 の範囲にある。美保関町万原 (流紋岩) では、8 試料中 3 試料でしか検出されなかったが、2.2–7.5 の高い値を示している。これらの変化は、草薙層黒色頁岩へのドレライト貫入でみられた、接触面に向かうほぼ単調な増加傾向 (Sampei et al., 1997: MPI 3 = 0.92–2.22: 150 m–0.1 m) とは異なる。

(3) 環境指標炭化水素



第4図 TOC, TN および TS 濃度の貫入岩接触面からの距離に対する変化



第5図 C/N 比, C/S 比および単位炭素当たり熱分解発生炭化水素 (Py-HC/C) TS の貫入岩接触面からの距離に対する変化

ステラン $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ 比 (第7図) は, 平田市別所町鰐淵 (安山岩) では 35 m-1 m では, 0.14-0.40 内で変動しているが, 0.5 m-0 m では 0.32-0.35 (4 試料) の一定値をとる。大社町遥基 (流紋岩) では, 30 m-10 m 内では 0.32-0.56 であるが, 接触面付近で 0.18 まで減少する。美保関町万原 (流紋岩) では, 2 m-0 m で 0.21 から 0.42 まで増加している。3 地点での共通の傾向は認められないが, 過熱成帯での変動は大きいことを示している。

Pr/Ph 比 (第7図) は 3 地点とも接触面付近で明瞭に減少する。平田市別所町鰐淵 (安山岩) では 35 m-1 m では, 1.6 前後の値を示すが, 接触面で 1.22 に減少する。大社町遥基 (流紋岩) では, 4 m-0.2 m 内では 1.82 から 0.45 まで減少する。美保関町万原 (流紋岩) では, 30 m-0.1 m で 1.47 から 0.62 まで減少する。

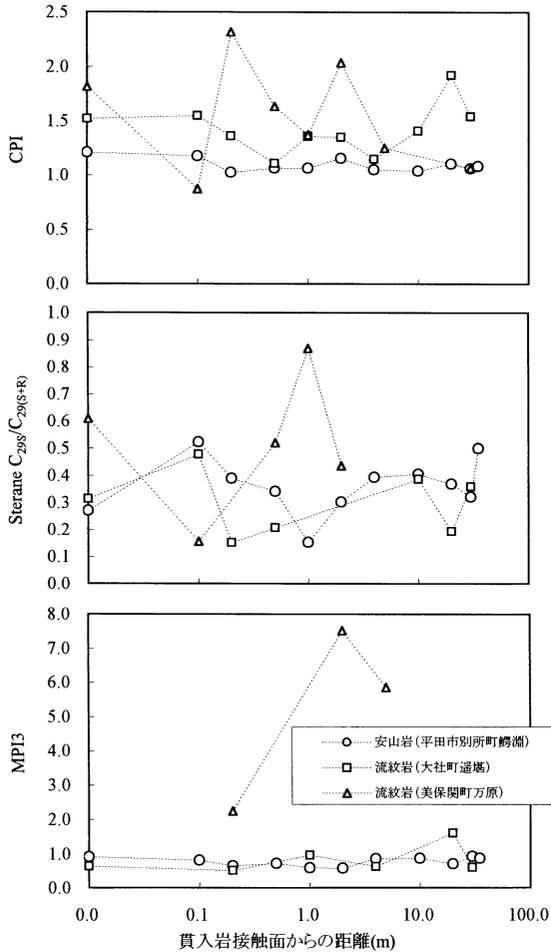
2. 定温加熱した黒色泥岩試料

加熱後の泥岩塊はいずれも表面は明灰色化して酸化していたが, 全体がボロボロにくずれたり中までクラックが続くこともなく塊状のまま残っていた。割ってみると酸化による変

色は表層 1 m-3 cm のみで, 600°C 下でも中は黒色を呈していた。明灰色化した変色層は加熱温度が高いと厚くなり, 600°C では 2 cm-3 cm となった。分析には, 酸化した層を除いて中心付近の黒色部を用いた。

(1) TOC, TN, TS 濃度および熱分解発生炭化水素

TOC 濃度は, 温度上昇とともに規則的に減少している (第8図 a)。600°C では原岩の TOC 濃度 0.65% の約 1/2 (0.29%) となっている。TN は, 350°C までは 0.083%-0.107% の範囲でバラついていて明瞭な減少傾向はみられないが, 400°C からは急な減少を示し, 600°C では原岩 0.083% の約 1/4 (0.019%) となっている (第8図 b)。従って C/N 比は, 原岩の 7.9 から 600°C 下の 15.1 まで増加する (最高値は 500°C 下の 23.1; 第8図 d)。火山岩貫入による C/N 比の変化が接触面で低い (2.3-6.2) こととは傾向が異なった。TS は, 300°C までは 0.98% から 0.5% まで減少し, 350°C-450°C にかけて一度 0.94% まで増加を示すが, 600°C までで再び 0.21% まで減少する (原岩の約 1/5; 第8図 c)。この変化には, 有機イオウも関係しているかもしれない。C/S 比は, 350°C までは一度増加して減少し, 400°C-600°C では 0.4 から 1.4 ま



第6図 CPI (Carbon Preference Index: $C_{24}-C_{34}$), ステラン $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ 比およびメチルフェナントレン MPI3 の貫入岩接触面からの距離に対する変化

で増加する (第8図 e). 熱分解ガスクロマトグラフによる単位炭素あたりの炭化水素発生量 (mg/gC) は, 原岩では, 43 (mg/gC) であるが, 温度と共にほぼ単調に減少し, 600°C では 1 (mg/gC) になった (第8図 f).

(2) 熟成指標炭化水素

CPI 値は, 不規則ながらも 300°C 以上で 2.4 まで増加が見られた (第8図 g). 美保関町万原 (流紋岩) の傾向とほぼ同様である. なお, UCM は温度が高いほど大きくなる傾向がみられた. n-アルケンも検出された.

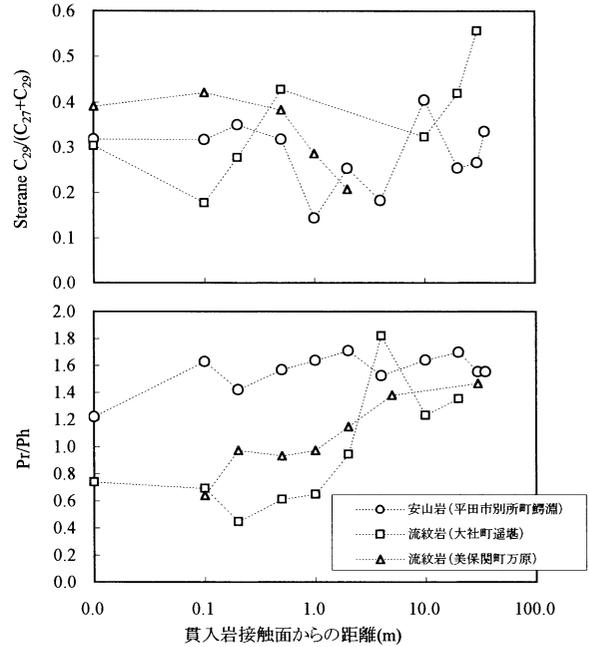
ステランは, 300°C 以上では検出されたピークはかなり低かった. $C_{29}S/(C_{29}S+C_{29}R)$ 比は, 原岩が 0.32 であるのに対して, 0.23-0.62 の範囲でバラついている (第8図 h).

メチルフェナントレン MPI3 は 250°C で 1.68 のピークを持つ (第8図 i).

(3) 環境指標炭化水素

ステラン $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ 比は, 0.24-0.45 内で変動している (第8図 j).

Pr/Ph 比は, 原岩の 3.4 からほぼ単調に 0.31 まで減少する



第7図 ステラン $C_{29}/(C_{27}+C_{29})$ 比およびプリスタン/フィタン (Pr/Ph) 比の貫入岩接触面からの距離に対する変化

(第8図 j). 特に 250°C までで減少が大きい.

250°C 以下では, 蒸発の影響が出ているかもしれない.

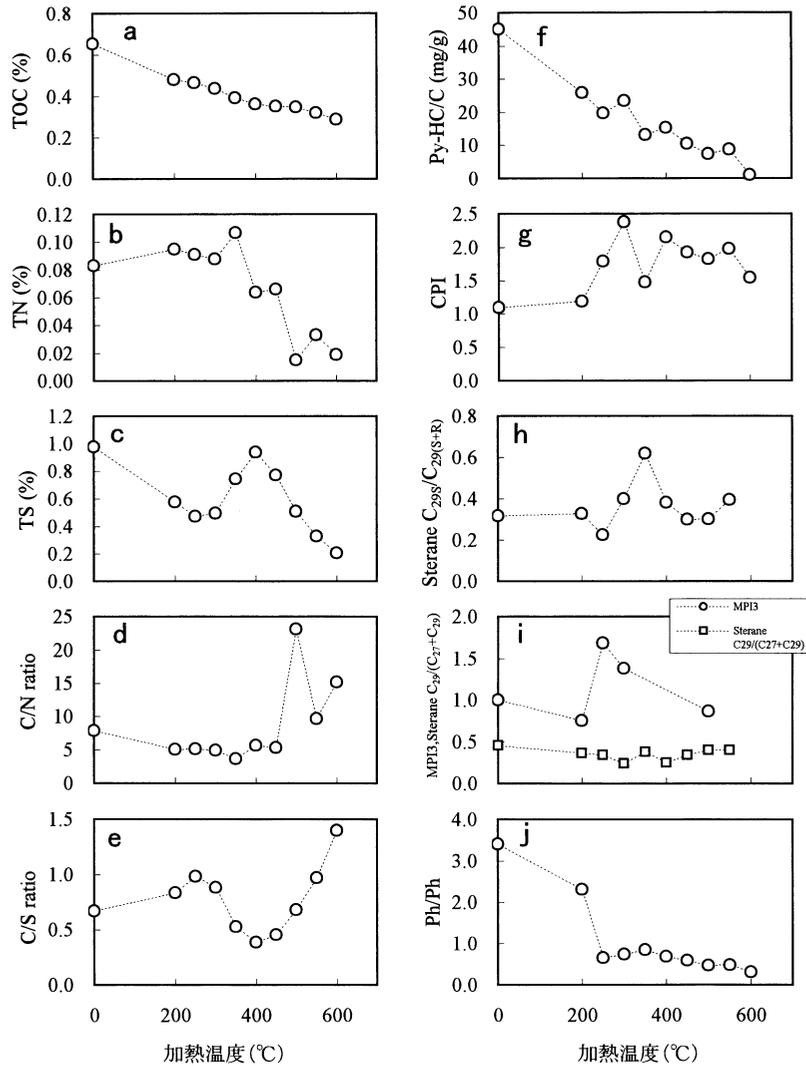
今回の加熱実験は加熱時間が2日と短い, 高温下では反応速度が大きくなるため天然試料の考察のための参考として用いることが可能である. なお, 火山岩貫入で得られた結果は地殻浅所条件のものであるため, 花崗岩の進入などが関係する地下数 km や更に深いサブダクション帯などでの挙動は別に検討する必要がある.

ま と め

1. TOC 濃度は, 天然の流紋岩貫入接触面付近で 0.01% まで下ったが, 加熱実験では 600°C でも 0.29% (残存率 45%) であった.
2. 火山岩貫入接触面付近および 600°C の加熱実験の両方で, n-アルカンおよびバイオマーカーが存在した.
3. 接触面付近および 300°C 以上の加熱実験の両方で CPI は増加し, Pr/Ph 比は減少した.

謝 辞

故中山勝博博士には, 成相寺層の堆積環境などについて日頃から議論をさせていただいていた. 本研究で対象とした平田市別所町鰐淵の大露頭を前にしては, 94 年度進級論文の初日巡検の際, 本稿著者の三瓶と鈴木を前にして, 上位の牛切層のレキ層が下位の成相寺層黒色泥岩に対してチャンネル状に入り込んでいることを分かりやすく笑顔で説明していただいたことが鮮明に思い起こされる. この場を借りて, 心より御



第8図 加熱実験による各濃度・指標の温度変化

礼を申し上げ、ご冥福をお祈りいたします。

なお、この研究には平成10-12年度科学研究費補助金(研究課題番号10640439, 研究代表者 三瓶良和; 11554019, 研究代表者 大平寛人)の一部を使用した。記して謝意を表します。

文 献

鹿野和彦・中野俊, 1985 a, 美保関地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 28 p.
 鹿野和彦・吉田史郎, 1985 b, 境港地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 57 p.
 鹿野和彦・竹内圭史・大嶋和雄・豊 遙秋(1989) 大社地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 58 p.
 鹿野和彦・竹内圭史・松浦浩久(1991) 今市地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 79 p.
 鹿野和彦・山内靖喜・高安克巳・松浦浩久・豊 遙秋(1994) 松江地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 126 p.
 野村律夫, 1986, 鳥根半島中央部中新統の地質—その1層序について—。地質雑, 92, 405-420.

Sampei, Y., Suzuki, N., Mori, K., Nakai, T. and Sekiguchi, K., 1994, Methylphenanthrenes from MITI Takada-heiya well and thermally altered Kusanagi shales by dolerite intrusion in Northeast Japan. *Geochemical Journal*, 28, 317-331.

島田昱郎・山本順三, 1990, 鳥根半島の中新統泥質岩の有機変成。山陰地域研究(自然環境), 6, 65-76, (鳥根大学山陰地域研究総合センター)。

Simoneit, B. R. T., 1993, Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In *Organic Geochemistry* (Engel, M. H. and Macko, S. A., eds.), 397-418, Plenum Press, New York.

多井義郎, 1952, 鳥根半島中央部の層序と構造—鳥根半島第三系の地質学的研究(その1), 地質雑, 58, 573-582.

高安克巳・山崎博史・上田哲郎・赤木三郎・松本俊雄・野村律夫・岡田昭明・沢田順弘・山内靖喜・吉谷昭彦, 1992, 山陰地方の中新統層序と古地理。地質学論集, 37, 97-116.

Yamanaka, T., Mizota, C., Murae, T. and Hashimoto, J., 1999, A currently forming petroleum associated with hydrothermal mineralization in a submarine caldera, Kagoshima Bay, Japan. *Geochemical Journal*, 33, 355-367.

山内靖喜・三梨昂・山本洋一郎, 1980, 鳥根半島の中新統。日本地質学会第87年総会・年会見学旅行案内書第2班, 39 p.

(受付: 2001年12月10日, 受理: 2001年12月17日)