

堆積物・堆積岩中の有機物を探る

—おもに炭化水素について—

米谷 宏*

寺島美南子**

坂田 将**

Hiroshi YONETANI

Minako TERASHIMA

Susumu SAKATA

1. はじめに

今世紀に入ってから エネルギー資源としての石油石炭及び天然ガスの開発が進み これに伴って 堆積物や堆積岩における有機物への関心が 関連分野の間に飛躍的に高まったといえます。

燃料鉱床地域に分布する堆積岩を除くと 普通の堆積岩には 1~2%程度の有機物を含んでいるにすぎません。

堆積物や堆積岩中の有機物を分析してみると 生物の構成物質である炭化水素 蛋白質 炭水化物 色素 リグニン ポーフィリン といったものが含まれています。しかし 現在の分析技術では このような多種多様の有機物のすべてを 分子レベルで分離 同定することは不可能に近いといえます。ですから 堆積物や堆積岩中の有機物を研究するには その目的に沿って 特定の有機物を対象に行います。

堆積物や堆積岩中の有機物の研究 (以下有機地球化学として表現) は 無機物を対象とした地球化学の研究と比べると そのスタートにおいて 1~半世紀ほど遅れており まさにこれからの研究分野の1つということで 多くの関心と期待がもたれます。

現在 地質調査所では 堆積物 堆積岩中のアミノ酸 炭水化物 炭化水素の研究が行われていますが これらの紹介については別の機会に考えています。そこで今回は 国外 国内で行われている有機地球化学の研究のうち 筆者らの関心を引いた堆積岩の絶対年代の測定 最大古地温の測定 古環境の推定 環境汚染評価についての研究を紹介します。

2. 化学化石と生物指標化合物

普通地質学で化石といえば 過去の生物の遺体または遺跡が地層中に埋没 保存されたもので 形態をもった残存物のことです。これに対して 過去の遺体がその形態がなくとも 分子レベルでの残存物としてあるものを化学化石といっています。つまりこれは 堆積物

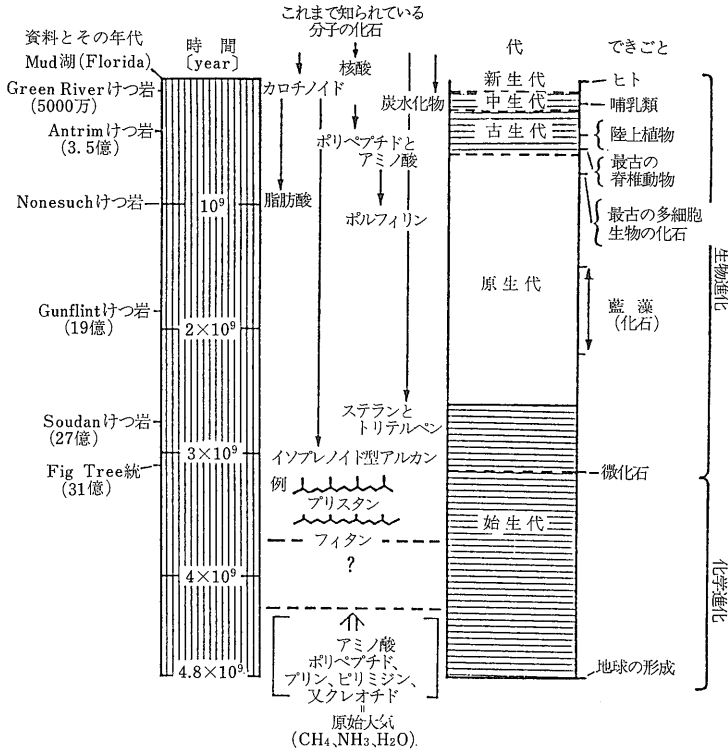
堆積岩中の有機化合物の別の表現ということにもなります。このような堆積物や堆積岩に存在する過去の生物の残存物である分子の化石には 生物のみによってつくられた特異な構造をもつものが 種々発見されています。これらの生物を特定するような分子化石を総称して 生物指標化合物 (Biological marker) といいたとえば いろいろ どんな生物がどんなところに生息していたかを知る上で大切な手がかりの1つとしても注目されています。そこで このような生物指標化合物であるための条件としては 生物が堆積物となってからうける いわゆる続成作用の過程で 比較的移動しにくくかつ 著しい物理化学的变化をしないことが必要となります。

3. 生物起源の有機物の保存はいつまでか

一般に有機物は 生化学的あるいは熱的作用 (300°C ~500°C) で変化し 分解します。いま 堆積物 堆積岩中によくみられるような 有機化合物の熱力学的安定性を 有機化学の理論に準拠すると 一般に 炭化水素が最も安定で ついでポルフィリン カロチノイド アミノ酸 炭水化物の順に低くなっています。つまり 構造的にみると 炭素と水素の結合だけから成っているものが安定であるのに対して 炭素や水素以外の たとえば窒素や酸素の原子が入っている化合物は 変化しやすいくということになります。さて 有機化学におけるこのような有機化合物の安定順序は 堆積物や堆積岩中でも ほぼ似た傾向を示すということを Calvin (1969) の化学進化と生物進化の編年図 (第1図) から読みとることが出来ます。この図でみられるように 化学化石としての有機物が かなり古い地質年代までも保存されており 炭化水素が最も安定であることが伺われます。

最近 オーストラリアの Pilbara に産する 34億年の Warrawoona 層群中のチャートから 数ミクロンの微構造体の化石が Dunlop et al. (1978) Lowe (1980) や Walter et al. (1980) により報告されています。また 同じ 34億年前の OnVerwacht 層群 (南アフリカ) は 微化石を含んでいますが これから分離したケロジエン (ここでは 普通の有機溶剤で抽出されない 堆積岩中の

* 地球化学課 **化学課



第1図
化学進化と生物進化の編年
(Calvin, M., (1969): 《Chemical evolution》, Oxford University press.)

不溶性有機物としておきます)を熱分解すると 各種の炭化水素が得られたとの報告があります (秋山 1985). 炭化水素と比較して はるかに分解の速いアミノ酸も 堆積岩中では かなり古い堆積岩中にも保存されており たとえば グリーンランドにある 6~7億年前の Thule 層群中のアミノ酸についての報告があります. いづれにしても 生物起源のどのような有機化合物が どれほどの地質年代までに保存されるかについては その微量のものまでも考えると まだ定かでないといえそうです.

堆積物や堆積岩中の有機化合物については すべて解っているわけではありません. ですから 今後 分析技術の開発とともに 堆積岩中の有機化合物の寿命が 更に延びることが考えられます. しかし たとえば 30億とか40億年といった地質年代の堆積岩中の有機物になると これらのものが始原大気と考えられているメタン 水素 アンモニアなどから無機的に合成された可能性についても考えなくてはなりません. 堆積岩中の有機物の起源が 生由来か無機的合成によるかを推定するには 今のところ安定炭素同位体比や生物指標化合物による方法がありますが これも決定的なものではなく 今後の検討に待つところが多いようです.

4. 堆積岩中のアミノ酸で年代を測る

地球化学で年代を測るといえば 放射性元素を用いるのが一般的です. 一方 有機物を対象とした年代測定では ¹⁴C による方法が広く用いられています. しかし この ¹⁴Cは 半減期が 5,700年という短いものですから 数万年以上の試料ともなると 測定出来ません. これにかわって登場したのがアミノ酸による年代測定法で1970年頃からは行われるようになりました.

堆積岩中のアミノ酸をしらべてみると D型あるいはL型といった二種類の光学異性体 (同じ分子式をもちながら 光学的な性質の異なるもの) の存在することが知られています. 生物が堆積物となった初期には L型のアミノ酸であったものが その後の続成作用と共に堆積岩中にはD型のアミノ酸が相対的に増加するような変化 (これをラセミ化といいます) がつづき ある地質年代を経過すると両者は等量となり平衡状態になります. このアミノ酸のラセミ化は 一次反応 (反応速度が 1つの物質の濃度だけに比例するような化学変化) ですので 主として温度と時間が反応速度を決める要因となります. こうした関係から温度がわかれば絶対年代が また絶対年代がわかれば 温度の推定も出来るということになります.

アミノ酸のD型/L型の比で測ることの出来る年代範囲は地質年代の経過と共にこの両者のアミノ酸が平衡に近づくことや消失が速いことなどによる制限があります。たとえば Wehmiller and Hate (1970) は深海底堆積物試料で40万年以下の年代測定が可能であるとしています。また Hare and Mitterer (1967) と Hare and Ableson (1968) は貝化石中のアミノ酸の一種であるイソロイシン(L型)とアロイソロイシン(D型)が中新世の試料では平衡に達していることを報告しています。化石や堆積岩中のアミノ酸の年代決定の試みから数十万から数百万年前の地質時代に応用が可能という意見もあります(下山 1985)。実際の測定例について秋山(1982)が紹介しています。わが国では秋山ら(1976)が関東地方第四系の地蔵堂から成田層にかけての各層準から産出する貝化石のイソロイシンとアロイソロイシンの存在比から菰層の年代を26万年と推定しています。この値はフィッシュントラック法による27.5万年に近い値といえます。なおアミノ酸の種類によってラセミ化の速度が異なりますから比較的若い年代の試料か古い年代の試料かによって用いるアミノ酸も異なります。たとえば比較的若い試料の年代を測るにはラセミ化の速いアスパラギン酸が利用されます。

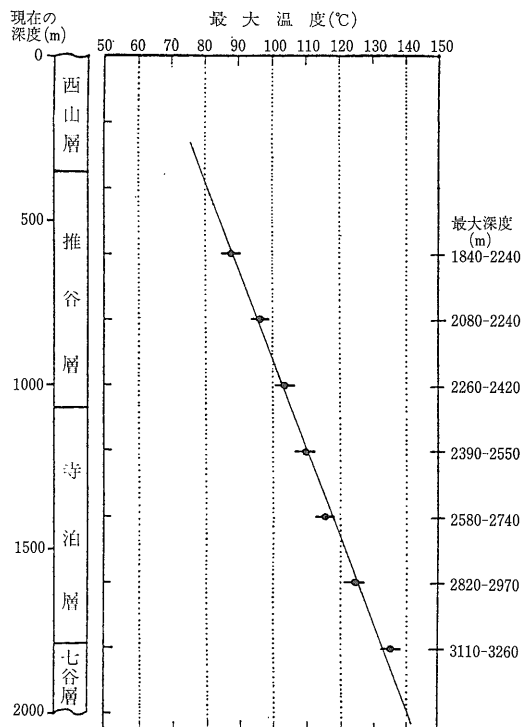
5. 堆積岩の最大古地温を推定する

地温が堆積岩中の有機物の変化にとって重要な役割を果たしていることは今では一般にみとめられていることです。ですからこうした堆積岩中の有機物の変化と地温との関係を明らかにすることは有機地球化学の研究にとって重要な意義もっています。

一般に有機物が温度に対して鋭敏な変化を示すことからこれをうまく利用すれば堆積岩中にある有機物の“地質温度計”としての可能性が考えられます。有機化合物をある種の温度計として利用出来る可能性のあるものといえば異性体がこれに相当するでしょう。つまりある種の有機化合物の異性化にともないこれに関係する温度や反応速度といった基礎的因子を堆積岩中の有機化合物の異性化反応にも適用することによってその熱史的なものをよみとることが出来るわけです。しかし実さいに堆積岩中の有機化合物を熱史的指標として用いるにはそれが堆積物や堆積岩中で比較的安定で移動もしにくいといった一定の制約があります。

Mackenzie ら(1980)によるパリ堆積盆地のジュラ系地層を例とした生物指標化合物のプリスタン ステ

1986年6月号



第2図 ステラン及びホパンのエビメリゼーションから求められた 安田R-7の最大温度 (Suzuki, N., (1984): 《Geochim. Cosmochim. Acta.》 vol. 48, p. 2273-2282.)

ラン トリテルパンの異性化が有機物の熟成度(ここでは地層中の有機物が温度・圧力の増大に伴って変化した場合のこととしておきます)の指標として有効であるとの指摘は大変注目されました。

生物組織中のストロイドやテルペノイドといった化合物は、そのほとんどが不斉炭素原子(炭素原子の4個の原子にたがいに異なる原子または原子団が結合したもの)においてR体の絶対配置(化合物の構造を相対的でなく絶対的な立体配置で示す表示)をもっている化合物です。そして生物が堆積してからはこのR体化合物が熱力学的平衡によるエビメリゼーション(2個以上の不斉原子をもっている化合物の1個の不斉原子の立体配置だけが変化すること)によってS体の立体異性体が増加しR体/S体の値い平衡の終点まで速度論的に接近するといった現象がみられます。実際鈴木(1984)はこうした理論にもとづいてわが国の第3系堆積岩中のステラン及びホパンからその堆積岩の最大古地温を推定しています(第2図)。ちなみに鈴木がこの方法で測定した地温勾配の $3.8^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ の値はOgura(1983)が同じ地域で新第三紀初期の火山活動時の地熱構造と現在その上に重なる被覆層の厚さに規制されるとした推定法による

第1表 海成生物の CPI 値

門	属	種	CPI
Porifera	Terpios	zeteki	1.1
Porifera	Terpios	fugax	1.2
Porifera	Hymeniacion	heliophila	1.4
Porifera	Haliclona	longleyi	1.2
Porifera	Aaptos	sp.	1.0
Porifera	Tedania	ignis	1.1
Porifera	Chondrilla	nucula	1.3
Porifera	Telilla	sp.	1.1
Coelenterata	Pseudoplexaura	porosa (Houttuyn)	1.1
Coelenterata	Eunicea	mammosa Lamouroux	1.1
Coelenterata	Eunicea	sp. (Jamaica)	1.1

(Koons, C. B., Jamieson, G. W., Cieteszko, L. S. (1965): 《Bull. Am. Assoc. petrol. Geol.》 vol. 49, p. 301)

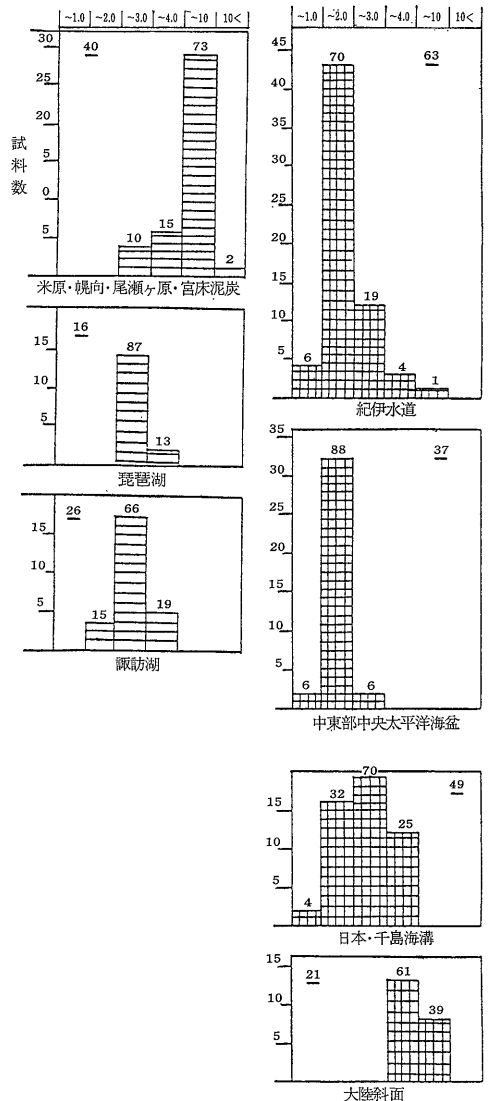
各種堆積物の n-パラフィンの CPI 値
(米谷宏・寺島 滋 (1984): 《石枝誌》第 3 号 第 3 図 49 卷, 第 3 号)

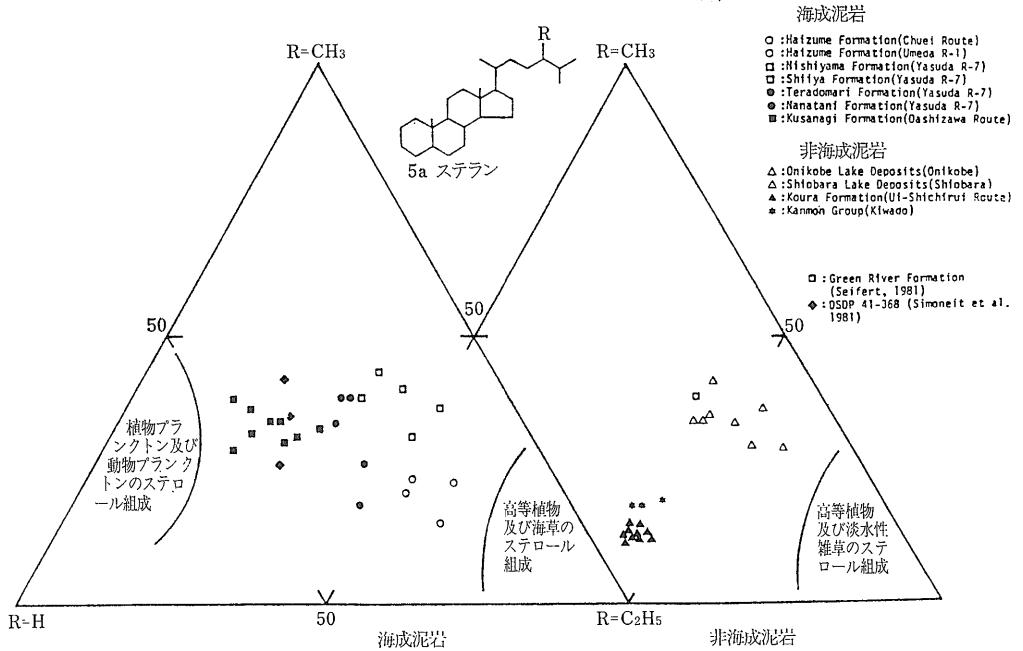
地温勾配の4°C/100mに近いものになっているのは興味のあることです。

6. 古環境を推定する

堆積物や堆積岩中の有機物が 生物に由来するとすれば いま 古い堆積岩中の有機化合物を調べることによって 堆積当時の古環境(ここでは 古生物及びこれを取りまく堆積環境の意味)を推定することも可能であろうと考えられます。1954年に Bray と Kenny は 土壌 れき青炭 油母頁岩などに含まれている n-パラフィン(直鎖状の炭化水素)を測定したところ 偶数の炭素原子数をもった分子のものよりも 奇数の炭素原子数をもった分子のものが 相対的に多いという事実を見つけ 現在の CPI (これは 奇数炭素原子数の分子の含有量/偶数炭素原子数の分子の含有量比の値のこと)の概念の基礎を確立したといわれています。さらに彼らは この陸成堆積物と比較するため ガルフコースト沖の海底堆積物の n-パラフィンを測定したが 陸成堆積物のような奇数炭素原子数のものの優位性はなかったと報告しています。

CPI 値がなぜ陸成堆積物に高く 海成堆積物に低い値を示すのか。その説明として Englinton and Hamilton (1963) は 植物ワックスの n-パラフィンが奇数炭素原子数をもつ分子のものが圧倒的に多く その量は偶数炭素原子をもつものよりも10倍あるいはそれ以上によるとしています。実際 Cooper and Bray (1963) は 陸成植物の CPI 値を測定して たとえば大麦の7.2 燕麥の9.2の高い値を報告しています。これに対して Koons, Jamieson Ciereszko (1965) らは 海生生物の 11 個の CPI 値(第1表)測定したところ いずれも1.0~1.4の低い値のものであるとしています。海底堆積物の有機物がすべて海生生物に由来するとすれば CPI も低いとい





第4図 海成及び非海成泥岩中の C₂₇, C₂₈ 及び C₂₉ ステランの三角ダイアグラム
(鈴木徳行・島田昱郎 (1982):《島根大学理学部紀要》XVI)

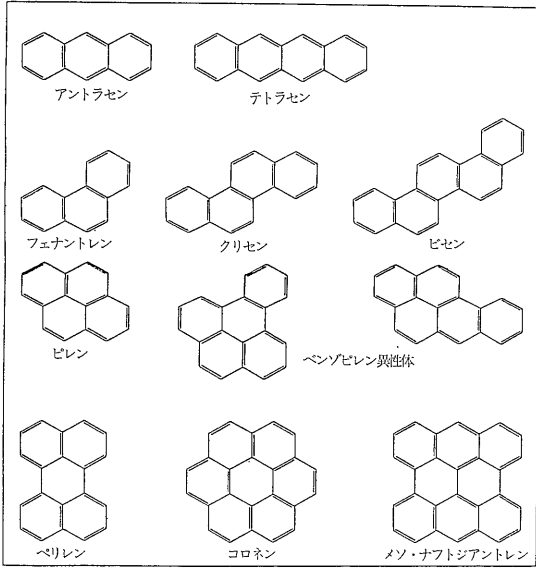
うことは容易に想像出来ます。しかし 実際海底堆積物の CPI 値を測定してみると 一般に 陸地に近いところのものは より遠いところで堆積したものよりも高い値を示します。これは 海底堆積物のなかに 陸から運ばれた有機物も加わっていることを反映したものと考えられる例の1つでしょう(第3図)。堆積岩が古くなると共に CPI 値は1に近づきますので 古環境を推定する指標としては一般に 鮮新世あたりまでであろうと考えられます(米谷 1985)。

さて n-パラフィンの CPI 値による供給原物質の推定では 陸成源か海成源かといった 大雑把なことしかわかりません。また 堆積岩が古くなると共に この CPI 値が1に近づきますので ある古い堆積岩が示す。低い CPI 値で その供給原物質を推定することもむづかしくなります。

そこで もっと古い堆積岩の古環境を知るためには n-パラフィンよりももっと情報量を多くもちかつより安定な化合物が求められます。最近の GC-MS (Gas Chromatography and Mass Spectrometry これはガスクロマトグラフと質量分析計を直結したもので 複雑な有機化合物の同定 定量を行うための有効な分析機器の1つ)の進歩と普及によって 堆積物や堆積岩中のステロイド化合物に関する知識が蓄積され 生物指標化合物としての有効性が注目されるようになりました。ステロイド化合物が 古

環境の指標としてすぐれているのは イ) 堆積物や堆積岩中で比較的安定で 組成に著しい変化を起さず かつ移動しにくい ロ) これら化合物の起源が明らかであることなどがあげられます。最近 鈴木ら (1982) は わが国における第三系の油田の堆積岩中のステロイド化合物である ステラン(炭素数が 27 28 29のもの)と古環境との関係を研究し その有効性について述べています(第4図)。この研究で鈴木らは ステランからみた堆積環境を たとえば 沿海堆積の灰爪層(新潟)では 高等植物や海草由来のものが多いのに対して 半深海底堆積物の草灘層(山形)では 動植物プランクトンに由来するものが多いと推定しています。

また 有機化合物を指標とした。堆積環境の酸化還元状態の研究については まだすくないのですが Brocks ら (1969) によるプリスタン及びファイタン(いづれも炭化水素)の存在比に注目した報告があります。これは プリスタンが酸化的環境下で 脱炭酸作用によって生成されるのに対して ファイタンは 酸素の少ない還元的环境下で形成されるので プリスタン/ファイタン値の大きいところは酸化的環境を示唆することになります。この指標を用いて たとえば 金子・田口 (1982) は 裏日本油田地域にある 新第三系中新統西黒沢一女川層のプリスタン/ファイタン値を測定して 当時の堆積環境が還元的事であったことを推定しています。



第5図 多環芳香族炭化水素の例とその構造。

多環式芳香族炭化水素：2個以上の環がいろいろな形で結合して多環式芳香族炭化水素ができる。6個の炭素がつくる環は炭素原子本来の結合角に対する歪みが最小なので最も安定である。環は一行に並んでもよいし（最上列）階段状でもよい（第2列）。また残りの化合物のようにクラスター構造をとってもよい。2つのベンゾピレンは幾何学的に異なるので異性体と呼ばれている。右側の異性体ベンゾ[a]ピレンは発ガン性がある。

東京湾の Stn. 2 から採取した堆積物柱状試料の多環芳香族炭化水素類の鉛直分布。

（半田暢彦・大田啓一（1983）：《地球化学》第17巻 第

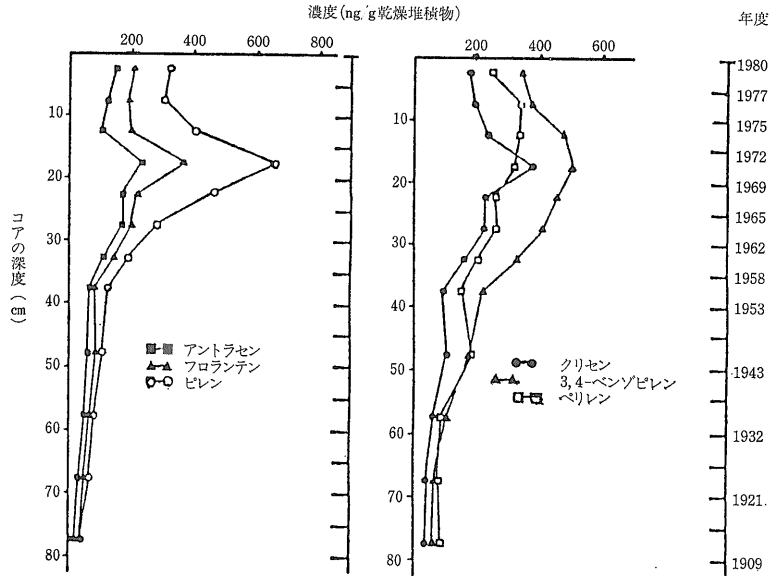
第6図 1号）

7. 環境汚染の指標として

人類の活動が地球全体的に影響をあたえるようになったのは、いわゆる産業革命以後であると云われています。

今世紀に入ってから エネルギー源としての石炭 石油の使用によって新しく生成された有機物質の分散は、大気をはじめ、河川湖沼、海洋そして堆積物へと拡大し、その濃度も自然のバックグラウンドをはるかに越したものになっているといわれています。こうして新しく生成された有機物質のなかには、発癌性物質として特に注目されている多環芳香族炭化水素 (PAH) という化合物群（これは複数のベンゼン環が一行に階段状にあるいは群がって配置されている構造のもので、中枢部が安定な炭素-炭素結合で出来ているもの）があります（第5図）。

堆積物中の多環芳香族炭化水素と環境汚染との関係については、1970年代頃から国内外で研究が行われるようになって来ています。たとえば半田ら（1983）は、東京湾表層の堆積物中の多環芳香族炭化水素と石油、石炭などの化石燃料の消費の関係を明らかにしています（第7図）。この研究で半田らは、堆積物の上から15~20cmのところで、多環芳香族炭化水素の濃度が最高であること



を報告しています。そしてこれは、ちょうど関東地方における化石燃料使用量のピークにあたる1969~1972年に相当していることを指摘すると同時に、その汚染過程についての問題についてもふれています。

おわりに

Trask and Wo (1930) や Treibs (1936) らによる石油起源物質を主とした有機地球化学的研究も、現在では石油や石炭の成因についてはもちろん、古地温測定、年

代測定 古環境の推定 環境汚染 そしてさらには地球外物質中の有機物へと拡がりつつあります。

今後 堆積物 堆積岩中の有機物を さらに詳細に研究することによって これら分野におけるより正確な解析と新分野への適用の拡大が期待されると思われます。たとえば 今回は触れませんでした。堆積物 堆積岩中には ケロジエンと呼ばれる 溶媒で抽出出来ない 固体状の有機物があります。このケロジエンは 堆積物や堆積岩中の全有機物のほぼ90%を占めるといわれており 今後の研究成果が期待される対象の1つです。

また 堆積物や堆積岩中の新しい生物指標化合物の発見は たとえば古環境の解析にとって より多くの情報を提供してくれることは 確かなことだと思います。

国際的有機地球化学の活動は 1962からはじまり 現在は IAGC (International Association of Geochemistry and Cosmochemistry) とヨーロッパ有機地球化学会 (European Association of Organic Geochemistry) との共催会議として 国際有機地球化学会議が開催されるようになって来ています。

国内でも おくればせながら1972年に有機地球化学談

話会が発足し その後1985年には新たに有機地球化学研究会として発足しました。また この間に7回の国内シンポジウムを開催し この Proceeding としては Researches in Organic Geochemistry を発行しています。

さて 地質調査所における有機地球化学的研究ともいえるものは 実質的には戦後の水溶性天然ガスの研究にそのはしりがあったといつてよいでしょう。そして1955年頃からは水溶性天然ガスの成因論的研究の一環として 堆積物 堆積岩中の炭素 窒素や抽出性有機物の研究が行われるようになりました。堆積物 堆積岩中の有機物を分子のレベルで研究するようになったのは1960年頃から行われたアミノ酸の研究が最初であり これから数年後に n-パラフィンの研究が行われるようになりました。そして現在は 有機地球化学の研究によって欠くことの出来ない分析機器の1つである GC-MS (Gas Chromatography and Mass Spectrometry ガスクロマトグラフ質量分析計) が去年の秋地質調査所に入り これを契機に当所における有機地球化学的研究も 新しい活動の時期に入ったといつてよいでしょう。

安部正治技官 創意工夫功労者表彰を受ける

桂 島 茂 (技術部特殊技術課)

科学技術庁は毎年4月に設けられている科学技術週間において 同庁の行事の一つとして 創意工夫功労者を表彰しているが 本年度地質調査所においては 特殊技術課安部正治技官が受賞したので その内容を紹介する。なお 本年度においては 通商産業省関係の表彰者は5名 工業技術院関係は1名である。

業績 バラ輝石の薄片作成法に関する考案

研究内容 マンガン鉱床の鉱物・結晶学的研究において 顕微鏡による試料薄片の光学的観察が基礎的考察手段として極めて重要である。しかし マンガン鉱物特にバラ輝石は複雑な壁開面(鉱物特有の平滑な割れ口)を有することから 従来薄片作成方法では切断・研磨の際に剝離し易く 鏡下観察に適した標準薄片(厚さ0.03mm)を作成することが困難であった。今回 次のような独自の創意工夫により その作成方法を考案した。

1. 試料の切断・研磨時の剝離は 多くの試料について鏡下観察

した結果 結晶C軸垂直面に起ることを見出し この面にシアノアクリレート系接着剤を浸透させ補強することとした。

2. スライドガラスへの試料の接着は 各種の接着剤について加熱条件に関する実験を行った結果 エポキシ系接着剤を使用し 120°Cで約30秒間加熱することによって 完全な接着を可能にした。また エポキシ系接着剤は湿気・水分により接着力が低下する性質があるため 接着時の試料はデシケータ内で固結させた。

3. 上記方法により スライドガラスに接着した試料を2次切断で約0.1mmの厚さにしたのち この切断面に再度シアノアクリレート系接着剤を浸透させ補強する。さらに 研磨には微細粒(粒度1,200メッシュ)の研磨剤とメノウ研磨板を使用することにより 研磨時の衝撃を最小限におさえ 壁開面での剝離を完全に防止した。

以上の考案により バラ輝石の標準薄片作成に成功し以後 この手法は 各種の脆弱な岩石試料の薄片作成にもひろく適用されている。