

栃木県葛生地区の炭酸塩岩石中の有機物について

寺島 美南子* 藤 貫 正* 秋 元 徹**

**Organic Substances in Carbonate Rocks of the Kuzuu District,
Tochigi Prefecture, Central Japan**

Minako TERASHIMA, Tadashi FUJINUKI and Toru AKIMOTO

Abstract

The distributions of organic carbon, organic nitrogen, soluble organic matter, amino acids and low molecular weight hydrocarbons in the Permian marine carbonate rocks of the Kuzuu district, Tochigi Prefecture, central Japan, have been clarified.

The results obtained are summarized as follows.

- (1) The average organic carbon content is low compared with that of carbonate rocks from other districts of the same geologic age.
- (2) The high value of averaged C/N ratio shows a good preservative condition for organic nitrogen during the long geologic time.
- (3) The content of soluble organic matter is low, and this means that most organic matters consist of kerogen, insoluble organic matter.
- (4) The relation between the contents of organic carbon and organic nitrogen shows a good logarithmic lineaship.
- (5) The contents of acidic amino acids, hydroxyl amino acids and aromatic amino acids are remarkably low compared with those of amino acids in recent carbonates.
- (6) There is no correlation between the content of amino acids and that of low molecular weight hydrocarbons.
- (7) Stratigraphically, the lower limestones are most abundant in organic carbon, organic nitrogen and amino acids, while the middle dolomites show the least abundance. It seems that those organic matters have been decreased in relation to dolomitization.

要 旨

栃木県葛生地区の炭酸塩岩石中に含まれる有機炭素、有機窒素、抽出有機物、アミノ酸、低分子炭化水素ガスの分布状態を明らかにした。有機炭素、有機窒素、アミノ酸含有量は下部石灰岩において一番高く、中部ドロマイトにおいて一番低い値を示す。これらの有機物はドロマイトの生成に関連して減少したものと思われる。有機炭素と有機窒素は正対数直線関係を示す。アミノ酸組成については、現世の炭酸塩に比べて、酸性、オキシ、芳香族アミノ酸含有量が著しい減少がみられた。低分子炭化水素ガスとアミノ酸については相関関係はみられなかった。

1. は し が き

有機物の続成作用における変化は、タンパク質を例にとると(秋山, 1972)堆積岩中と化石中では異なっている。すなわち、化石中のタンパク質は、順次、低分子のペプチドを経てアミノ酸まで加水分解される。それに対して堆積岩の場合は、分解とともに他の有機化合物との縮合反応や、粘土鉱物などの影響が考えられる。生物起源の石灰岩は種々の化石の集合体であるが、その中に含まれるタンパク質の続成作用における変化は、化石中における変化に近いものと推定される。石灰岩中に含まれる有機化合物の研究は、わが国においては非常に少ないけれども、化石について得られたこれまでの知識が、石灰岩に対して十分適用できるものと考えられる。

石灰岩中に含まれる種々の有機化合物は、続成作用お

* 技術部
** 東海大学理学部

よび変成作用により、一部分は縮合反応を重ねて kero-gen をへて最終的にはグラファイト化され、他の一部は分解されてさらに簡単な炭素化合物をへて CH₄になる。筆者らはこれらの機構を地球化学的に解明することを目的として研究を進めている。

本研究では葛生地区石灰岩、ドロマイト中の有機炭素、有機窒素、アミノ酸、抽出有機物、低分子炭化水素の分布状態および存在状態を明らかにするとともに、有機物とドロマイト生成との関連について考察を行なった。

本研究を進めるにあたって、鉾床部五十嵐俊雄技官にはサンプリングにご協力いただくとともに地質については数多くの助言をいただいた。技術部大場信雄技官には低分子炭化水素の定量に際し、ご助力いただいた。技術部本島公司技官には本稿を御校閲いただき数多くの御教示を得た。これらの方々には心からお礼申上げる。

2. 地質

葛生地区の炭酸塩岩石はわが国で数の大規模な鉱床をつくり、層的にみると上、下層に石灰岩、中間にドロマイトが存在している。このドロマイトの成因についてはまだ定説はなく地球化学的見地からは大変興味あるところであるが、ごく最近、SONNENFELD ら (1973) によって、炭酸塩堆積物の堆積後の変質交代によって形成

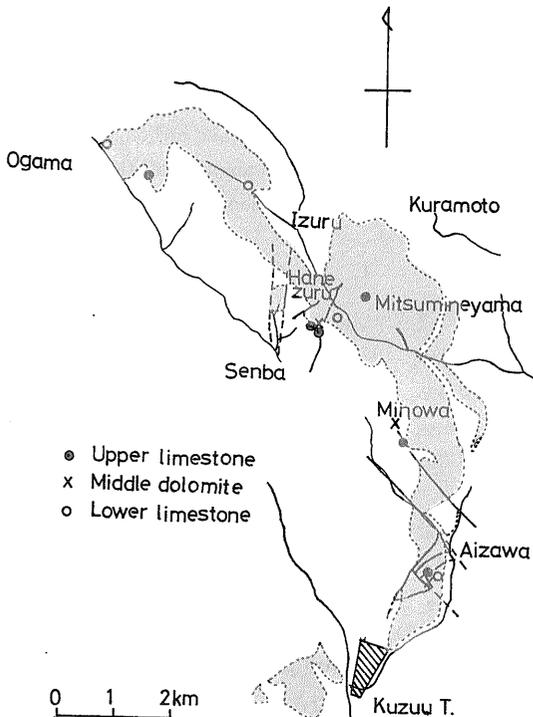


Fig. 1 Sampling map.

されたのではないかと推定されている。

藤本 (1965), 五十嵐ら (1973) によって葛生地区の地質は古生界二疊系が大きく下部の葛生層群と上部の足利層群に区分されている (Fig. 1). 石灰岩層を含む地層は葛生層群中の鍋山層と呼ばれ、その下位はいわゆる輝緑凝灰岩からなる会沢層と接し、上位はアド山層とよばれるチャートを主体とする地層におおわれている。鍋山層は二疊系中期のフズリナ類、その他の化石を多く含み、アド山層チャートもこれと一連の二疊紀堆積物とみなされていたが、林 (1968) によるコノドントの研究から三疊紀型フォナーの存在が指摘され、現在は三疊系とみる説が強い。また江口ら (1966) はアド山層と鍋山層は不整合であると指摘している。

鍋山層は厚さ約300mの石灰岩、ドロマイトで構成されており、馬てい形の分布を示し、久保 (1971) によると下位から下部石灰岩、中部ドロマイト、上部石灰岩の3部層に区分される (Fig. 2). 下部石灰岩は厚さ60~100mで、灰色ないし灰黒色を呈し、粗粒できわめてよく層理が発達している。数枚のドロマイトや扁豆状および薄層のチャートをはさむ。中部ドロマイトは厚さ最大200mの、灰色ないし灰黒色の塊状ドロマイトからなる。標式

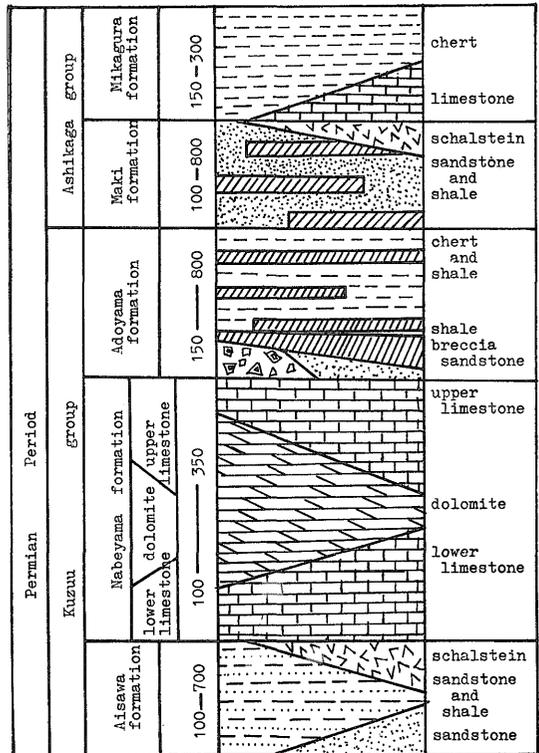


Fig. 2 Schematic columnar section in Kuzuu area. Shigeaki Kubo (1971)

の象皮構造を示す。3~4枚のドロマイト質石灰岩、石灰岩(厚さ1~2m)および1枚の頁岩・石灰質ドロマイト互層(厚さ0.9~1.5m)をはさむ。上部石灰岩は厚さ最大100mの灰色ないし灰白色の塊状緻密な石灰岩で、数枚のドロマイト質石灰岩および石灰質ドロマイトをはさむ。紡錘虫や石灰藻などを多量に含む化石帯(厚さ10m)や団塊状チャートが多量に含む帯(厚さ15m)などが認められる。上部石灰岩は中部ドロマイトより漸移する。

3. 試料

試料採取地点を Fig. 1 に示す(Table 1)。採取試料は上部石灰岩6試料、中部のドロマイト3試料、下部石灰岩4試料、計13試料で各層を代表するような試料をそれぞれ選んだ。試料はおもに露頭から、一部切羽から風化面を除いた新鮮なものを2~4kg採取した。試料についての記載は Table 1 に示す。採取した試料をまずカッターで表面をカットする。つぎに、2N塩酸で岩石の表面を洗浄し、十分水洗いしたのち乾燥してジョークラッシャーで粗砕する。炭化水素ガス用試料は、このうちの10gをとって使用した。アミノ酸、その他の成分定量用には、粗砕したものを磁製のボールミルに入れ、8~9時間粉

砕して100メッシュアンダーの粉末試料とする。これを70°Cで5時間乾燥して分析試料とした。

4. 分析方法

4.1 塩酸不溶解残さ (I. M.)

粉末試料 50~200 g に 3 N 塩酸を加えて炭酸塩を溶解し、ガラスフィルターでろ過し、水洗いする。得られた残さを100°Cで乾燥し、恒量を求める。

4.2 有機炭素, 有機窒素

塩酸不溶解残さについて柳本 C. H. N. コーダー-MT 500型を用いて炭素と、窒素を定量し、その値より原試料に対する百分率を求める。

4.3 抽出有機物およびクロマトグラフィー

粉末試料600gをソックスレー抽出器によって、ベンゼン・アセトン・アルコール(50:25:25)で48時間抽出し、抽出溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発乾固させる。これを二硫化炭素と混合溶媒で溶かし、秤量びんにろ過し、70°Cで減圧乾燥して恒量を求める。

活性アルミナ(約10~15ml)を充てんした径1×20cmのカラムを用意する。このクロマト柱に、抽出物を①n-ヘキサン(約30ml)、②ベンゼン(約30ml)、③ピリジン、アセトン、アルコールの順で溶かして溶出させ

Table 1 Description of samples.

27-10	upper limestone, blackish brown, composed of light grey micrite with a dense web of black fibers. Fractures filled with white calcite. Finely disseminated dolomite clusters broken up by black fibers.
27-09	————, medium brown, with black streaks (fractures?) micrite with floating clusters of fusulinids.
25-05	————, dark grey, mainly micrite with 30% floating fusulinid and crinoid fragments. Calcite-filled fractures.
26-10	————, light brown, churned lime mud, 30% sparry calcite fillings.
26-16	————, blackish brown, with about 20% dolomite crystals along limonitic fractures, as in fill in fossil fragments. An earlier set of fractures filled with sparry calcite. Lime mud with few fossil fragments birds eye texture due to sparry calcite.
25-20	————, light grey, skeletal (>90%), mostly crinoids also some fusulinids, 5% finely disseminated dolomite.
27-07	dolomite, medium grey, finely crystalline. Uniform crystal size. Dark colour probably due to finely dispersed black coating on some crystals.
26-12	————, white and light grey, coarse crystalline, highly fractured. Source ghost structures of fusulinids. Occasional white coarse rhombs in a set of more recent fractures.
26-13	————, as above, only slightly fractured.
27-01	lower limestone, medium grey, 80% skeletal fragments, 20% finely disseminated dolomite crystals, mainly in matrix.
26-14	————, blackish brown, probably calcisiltite with about 30% comminuted crinoid fragments. About 15% finely disseminated dolomite crystals.
25-15	————, light brown, with 10-20% fossil fragments, 50% disseminated dolomite crystals.
23-02	————, medium brown, composed of fractured micrite, angular boundaries separated by black organic infillings. Later calcite filled fractures and yellow limonite fractures. Fine calcite fillings partially eaten away by limonite.

る。それぞれの留分を秤量びんに集め、減圧乾固して恒量を求める。①は脂肪族炭化水素、②は芳香族炭化水素、③はO-N-S化合物である。

4.4 アミノ酸, アミノ糖

塩酸不溶解残さ0.1~0.3gをアンプルにはかりとり定沸点塩酸を加え110°Cで24時間加水分解する注1)。塩酸を減圧除去したのち、ダウエックス50 WH⁺型で脱塩を行なう。2Nアンモニア水でアミノ酸とアミノ糖を溶出し、アンモニアを減圧除去する。このようにして得られたアミノ酸の試料を0.01N塩酸にとかし、日本電子JLC-5AUH型液体クロマトグラフによりアミノ酸とアミノ糖の定量を行なう。

4.5 低分子炭化水素ガス

炭化水素ガスの捕集と定量は藤貫ら(1971)の方法に従った。ジョークラッシャーで粗砕し4~8メッシュにした試料10gをとり、塩酸を加え発生したガスを採集管に捕集する。採取した炭化水素ガスを島津高感度ガスクロマトグラフB型によって測定する。

5. 結果と考察

5.1 有機炭素, 有機窒素

当地区の炭酸塩岩石中の有機炭素含有量は0.002~0.37%の間に分布し、かなりのばらつきを示す(Table 2)。平均含有量は0.05%で渡部ら(1967)の報告による赤坂産の同じ二量系石灰岩中の有機炭素含有量の平均値0.08%よりも少ない。下部石灰岩は灰色ないし灰黒色、

中部ドロマイトは灰色、上部石灰岩は灰色ないし灰白色を呈しているが、これら岩石の色はだいたいにおいて有機炭素含有量に比例している。すなわち、下部石灰岩中に有機炭素含有量が多く、ドロマイトに少ない。Fig. 3に示したように、I.M.と有機炭素含有量を両対数方眼紙にプロットすると直線関係を示す。有機炭素が塩酸不溶解残さに関連して保存されたものと思われる。

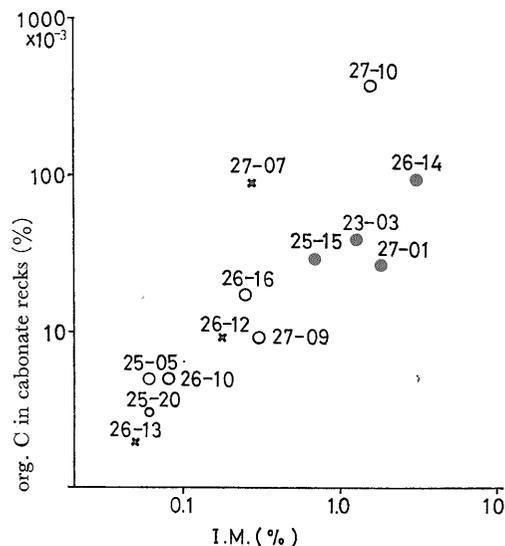


Fig. 3 Relation between I. M. and total organic carbon.

Table 2 Contents of C₁-C₅ hydrocarbons (ml/kg), organic C, organic N and insoluble matters.

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀ (i)	C ₄ H ₁₀ (n)	C ₅ H ₁₂ (i)	total gas vol.	C ₁ /C ₂₋₅	org. C% (X10 ⁻³)	org. N% (X10 ⁻³)	C/N	I. M. %
27-10	184.72	0.351	—	0.037	—	—	—	185.12	476	373	20.2	18.5	1.53
27-09	0.38	—	0.016	—	—	—	—	0.39	23	9	1.3	6.9	0.30
25-05	54.23	0.041	—	0.001	—	—	—	54.34	1,293	5	0.9	5.6	0.06
26-10	8.16	0.011	0.049	—	—	—	—	8.22	136	5	0.9	5.6	0.08
26-16	38.08	0.076	—	0.008	—	—	—	38.16	453	17	1.1	15.5	0.25
25-20	5.21	0.007	0.069	—	—	—	—	5.29	69	3	0.4	7.5	0.06
27-07	805.55	3.041	—	0.153	0.070	—	—	808.82	247	88	4.5	19.6	0.28
26-12	32.87	0.020	0.005	0.001	—	—	0.003	32.90	1,133	9	1.0	9.0	0.18
26-13	66.96	0.067	—	—	—	—	—	67.04	893	2	0.2	10.0	0.05
27-01	31.37	0.078	0.118	—	—	0.039	—	31.60	134	26	3.6	7.2	1.80
26-14	105.22	0.053	0.165	0.013	—	—	0.003	105.46	450	91	10.6	8.6	3.02
25-15	46.72	0.073	—	0.003	—	—	0.003	46.80	591	29	4.8	6.0	0.68
23-02	98.33	0.074	0.344	—	—	—	0.049	98.79	212	38	3.0	12.7	1.24

注1) アミノ酸自動分析計で石灰岩中のアミノ酸を定量する場合、原岩数10グラムから数百グラムを必要とする。このような多量の試料を処理する場合の加水分解および脱塩条件の検討結果については、別紙にて報告する予定である。

有機窒素含有量は0.0002~0.020%の間に分布し(平均0.004%),かなりのばらつきを示す.有機炭素含有量の場合と同様に,有機窒素含有量と塩酸不溶解残さは Fig. 4 のように直線関係になる.有機窒素も塩酸不溶解残さ,すなわち,粘土鉱物に関連して保存されたことがわかる.

有機炭素含有量と有機窒素含有量を両対数方眼紙にプロットすると Fig. 5 のような直線関係が得られる.この関係は ARRENIUS (1950) が初めて粘土質堆積物中に

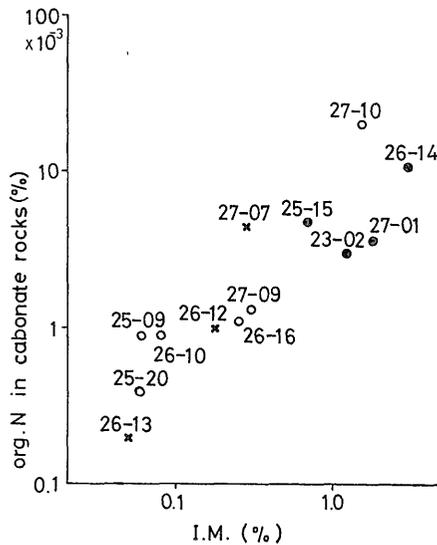


Fig. 4 Relation between I. M. and total organic nitrogen.

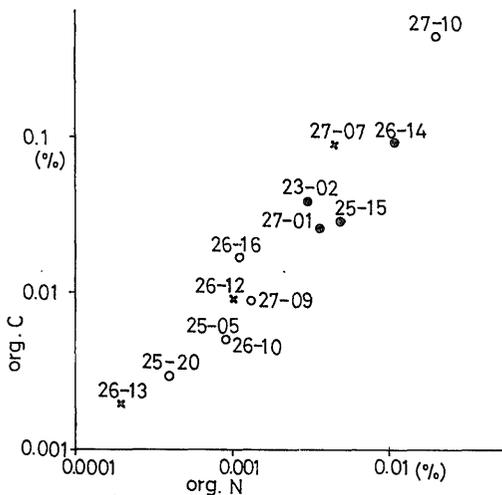


Fig. 5 Relation between organic carbon and organic nitrogen.

において成立することを示したが,その後,粘土質岩や現世堆積物においてこの直線関係が成立することが認められている.石灰岩中においてもこの関係が成り立つことが渡部ら (1971) によって福島県鹿島町付近に分布するジュラ紀の石灰岩について示されたが,当地区の石灰岩中においてもこの直線関係が認められたことは非常に興味がある.

C/Nは5.6~19の間の値を示し,平均値は10.2である.石灰岩中のC/N比を求めた例は非常に少ないが,筆者らが求めた福島県鹿島町付近に分布するジュラ紀石灰岩中のC/N比は2~26の間に分布し,平均値は12.5である. HUDSON (1967) によるとジュラ紀石灰岩は30~100の間の値を示し,現世の軟体動物の殻中のC/N比は3~36である.一般に有機窒素は有機炭素より早く失われるため,時代が古くなるに従ってC/N比は高くなる.当地区の石灰岩中のC/N比の値は低く,有機窒素がかなり良く保存されていることを示している.

5.2 抽出有機物

混合有機溶媒による抽出有機物量は炭酸塩岩石1kgあたり12.3~44.0 mgの間に分布しており非常に少ない.分析試料数が少ないので断言できないが,液体クロマトグラフによる結果について述べる.パラフィン+シクロパラフィンの占める割合はTable 3のように1.6~14.6%で,非常に少ない.一般に,当地区においてはパラフィン+シクロパラフィン(脂肪族炭化水素) <芳香族炭化水素 ≡O-N-S化合物の関係がみられるが,福島県鹿島町付近に分布する石灰岩においては,パラフィン+シクロパラフィン ≡O-N-S化合物 >芳香族炭化水素なる関係がみられた.また,当地区の石灰岩の抽出有機物中にはクロマト残さが多いのが特徴で,全抽出量の約54%以上を占めている.炭化水素の占める割合は約20~28.6%で,約3/4は化学構造不明の有機化合物である.

Table 3 Amounts of organic extracts and the composition of the chromatographic fractions.

試料	試料1 kg中の抽出量 (mg)	液体クロマトグラフ (%)			
		パラフィン+シクロパラフィン	芳香族	O-N-S化合物	残さ
25-05	18.2	6.6	22.0	3.8	67.6
26-10	14.3	3.5	24.5	17.5	54.5
25-20	12.3	1.6	24.4	16.3	58.5
26-12	44.0	9.8	14.8	13.6	61.8
25-15	27.3	7.3	12.8	22.0	57.9
23-02	42.5	14.6	6.4	21.2	54.8

このように当地区の炭酸塩岩石中に含まれる有機物は、有機溶媒で抽出される部分が非常に少なく、ほとんど不溶性のもの、すなわち kerogen であると思われる。

5.3 アミノ酸, アミノ糖

アミノ酸の総含有量は 1.115 $\mu\text{mol/kg}$ ~ 40.03 $\mu\text{mol/kg}$ の間に分布しており, DEGENS(1967) の報告によるペンシルバニア紀の石灰岩 41.5 $\mu\text{mol/kg}$ に比べ若干低い値を示している (Table 4). 有機炭素とアミノ酸総量は正相関を示しており, アミノ酸が kerogen 中に存在している可能性を示している. ドロマイト中の総アミノ酸含有量は上部石灰岩や下部石灰岩に比べて少なく, ドロマイトの生成に関連してアミノ酸が失なわれたのかも知れない。

個々のアミノ酸については, シスチンとメチオニンを除いて, ほとんどのタンパク質構成アミノ酸が検出された. 全体を通じて, グリシン, セリン, アラニン, グルタミン酸の順に多く検出されている. 脂肪族オキシカルボン酸のセリンとスレオニンがかなり多く含まれており, なかでも, セリンはグリシンの次に多く検出されている. これらのアミノ酸は ABELSON (1963), VALLENTYNE

(1969) らの遊離アミノ酸についての室内実験によると, 比較的不安定なアミノ酸とされている. HARE (1969) は人間の指紋等の汚染による混入が一番多いのはセリンであると述べている. 今回もちいた試料は採取後塩酸で洗浄し, 塩酸不溶解残さの加水分解物についてアミノ酸の分析を行なったので, 人為的汚染はあまり考えられない. おそらく, これらのアミノ酸はタンパク質またはペプチド, あるいは kerogen 中に存在しているであろう. 現世の skeletal carbonate および non skeletal carbonate 中にはかなりの量の含硫アミノ酸(シスチンとメチオニン) が検出されているが (Table 5), 当地区の石灰岩およびドロマイト中からは検出されていない. 芳香族アミノ酸については, チロシンは26-14, 27-01, 27-09, 27-10では痕跡程度, フェニールアラニンは26-14, 27-03では痕跡程度, 27-01, 27-10では検出されないという結果が得られた. 芳香族アミノ酸は現世堆積物においては, とくに腐植物質を多く含む堆積物中に多く含まれている. 含硫アミノ酸と芳香族アミノ酸はかなり早く減少するものと思われる.

Table 4 Composition of amino acids and amino sugars in carbonate rocks from Kuzuu area.

amino acid	sample	23-02	25-15	26-14	27-01	26-13	26-12	27-07	25-20	26-16	26-10	25-05	27-09	27-10
Lysine		2.61	0.76	1.63	1.06	0.04	0.87	0.98	0.76	1.20	1.06	1.31	0.66	1.41
Histidine		1.67	0.23	0.52	0.30	0.01	0.18	0.39	0.41	0.39	0.31	0.45	0.16	3.44
Arginine		2.68	0.67	1.34	0.75	0.02	0.62	0.59	0.47	1.01	0.79	0.14	0.49	0.89
Aspartic acid		0.14	1.57	0.81	0.59	0.08	0.77	1.56	1.20	0.66	1.49	3.37	0.04	0.90
Glutamic acid		0.42	2.34	1.61	1.42	0.11	1.39	1.17	1.30	1.19	2.68	3.67	0.34	1.40
Threonine		1.76	0.65	0.86	0.79	0.05	0.75	0.78	0.49	1.01	0.87	1.69	0.61	1.03
Serine		5.07	1.73	3.28	3.06	0.19	2.73	2.15	1.57	2.80	2.68	3.17	1.71	3.87
Proline		0.75	—	2.64	0.87	0.02	0.31	—	0.27	1.09	0.71	1.30	0.44	0.97
Glycine		8.57	2.96	4.57	3.55	0.20	3.46	1.95	2.12	4.01	3.85	5.80	2.16	4.26
Alanine		4.61	0.89	1.57	1.73	0.14	2.09	2.15	1.93	2.16	3.81	3.39	0.92	1.85
Cystine		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Valine		2.05	0.95	0.71	0.50	0.06	0.63	1.17	0.75	0.93	1.22	1.46	0.39	0.68
Methionine		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Iso Leucine		1.72	0.59	0.66	0.60	0.03	0.47	0.57	0.55	0.74	0.73	1.33	0.34	0.64
Leucine		2.47	1.13	1.08	1.12	0.05	0.92	0.78	0.80	1.51	1.54	2.45	0.90	1.44
Tyrosine		0.63	0.25	+	+	0.02	0.41	0.39	0.18	0.06	0.33	0.52	+	+
Phenylalanine		1.38	0.61	+	—	0.04	0.52	0.39	0.37	0.07	0.90	1.40	+	—
β -Alanine		3.50	0.17	+	+	0.09	1.28	1.17	0.93	0.14	—	—	+	—
total		40.03	15.50	21.28	16.34	1.15	17.40	16.19	14.10	18.97	22.97	31.45	9.16	22.78
amino sugar														
Glucosamine		—	0.07	—	+	—	—	—	—	0.27	0.90	1.40	0.37	+
Galactosamine		—	—	—	0.49	—	—	—	—	0.34	—	—	0.30	0.62
total		—	0.07	—	0.49	—	—	—	—	0.61	0.90	1.40	0.67	0.62

分析条件; 中・酸性アミノ酸, 0.8 ϕ \times 70 cm カラム, カラム温度; 40°C—60°C (50 min), Buffer (change time); pH 3.25, pH 4.25 (120 min) pH 4.80 (40 min), 塩基性アミノ酸, 0.8 ϕ \times 15 cm カラム, カラム温度; 60°C, 反応槽温度; 95°C, 測定波長; 440 m μ , 570 m μ . $\mu\text{mol/kg}$

Table 5 Hydroxyl and aromatic amino acids composition of recent various carbonates.

(MITTERER, 1973)

Sediment type	Bahamas				Persian Gulf			Florida Bay	Bermuda	Red Sea
	needles	needles	needles	oolites	needles	mud	oolites	mud	mud	oolites
Amino acids										
Total (M/g)	20.6	19.0	21.8	3.8	22.9	26.5	4.5	6.9	2.6	4.3
Cystine	0.04	0.10	0.04	0.01	0.09	0.08	0.02	0.04	0.02	0.01
Methionine	0.39	0.51	0.44	0.09	0.53	0.53	0.06	0.19	0.07	0.06
Tyrosine	0.12	0.06	0.15	0.03	0.14	0.21	0.04	0.03	0.03	0.01
Phenylalanine	0.60	0.44	0.57	0.14	0.55	0.72	0.18	0.18	0.06	0.09

中性・酸性・塩基性アミノ酸比は、アミノ酸が双極性を有していることから、アミノ酸組成による堆積環境の解析や、炭酸カルシウム等の鉱物とアミノ酸の相互作用を解釈する上で重要視されている。本地区炭酸塩岩石中に含まれるアミノ酸のうち、中性アミノ酸の占める割合が一番多く64~81.6%を占めている (Fig. 6)。塩基性アミノ酸の占める割合は6.0~25.2、酸性アミノ酸の占める割合は1.4~25.2で、ともに非常なばらつきを示している。とくに最下部石灰岩の23-02の酸性アミノ酸含有量は非常に低い。MITTERER (1973) によると、酸性アミノ酸は現世の skeletal carbonate, non skeletal carbonate 中では、総アミノ酸の約3分の1を占めている。このように酸性アミノ酸含有量が多い原因について彼は、JAC-

kson (1971), Svess ら(1970) の実験例をあげて、「わずかにアルカリ性の溶液中では、アスパラギン酸にガンマまたは第2カルボキシル基のイオン化がおり、タンパク質が炭酸塩の表面に吸着されるための negative site を与えるため」と、推定している。もしこのように酸性アミノ酸の大部分が炭酸塩表面の吸着により存在しているならば、続成作用によって、他の存在形態をとっている酸性アミノ酸よりも早く失われることは十分に考えられる。また、kerogen を抽出する際に行なった塩酸処理によって、炭酸カルシウムとアスパラギン酸の結合が切れ、失われた可能性も考えられる。

アミノ糖は上部石灰岩と下部石灰岩の一部から検出されたが、ドロマイトからは検出されなかった。検出されても、その量は非常に少ない。アミノ糖は現世炭酸塩 (MITTERER, 1973) および新生代サンゴ礁石灰岩 (寺島, 未発表資料) 中に少量存在していることが確かめられているが、アミノ酸よりも早く失われるものと思われる。

5.4 炭化水素ガス (C₁~C₅)

この地区の炭酸塩岩石は Table 2 に示すごとく藤貫ら (1971) の報告に比べ、同時代の石灰岩より全体的に低分子炭化水素ガス総量が非常に多いことが特色であり、油徴を示すといわれる鳥巢石灰岩中のガス量とひびきする。また、上部石灰岩は CH₄(メタン) から C₃H₈(プロパン) まで検出されないものと、C₂H₄(エチレン) までしか検出されないものがある。しかし、ドロマイトや下部石灰岩は i-C₅H₁₂(イソペンタン) まで検出されているものがある。ドロマイト中の27-07試料は含有量が非常に多いことが特徴である。成分別にみるとほとんど CH₄(メタン) からなり C₂H₆(エタン) から C₅H₁₂(ヘキサン) までは非常に少ない。CH₄ と C₃H₈ 以上の炭化水素との比 (C₁/C₂~C₅) は20~1,300までの間に分布し、非常にばらつきを示す。各層に分けてみると下部石灰岩は347, ドロマイトは586, 上部石灰岩は595となっている。藤貫ら (1971) の報告では古生代では80以上

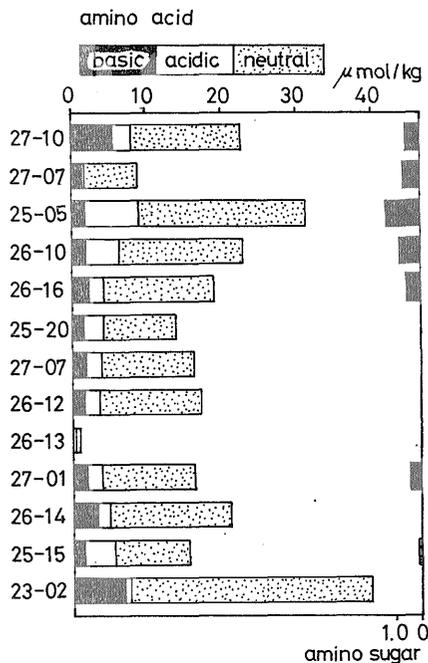


Fig. 6 Basic, acidic and neutral amino acids.

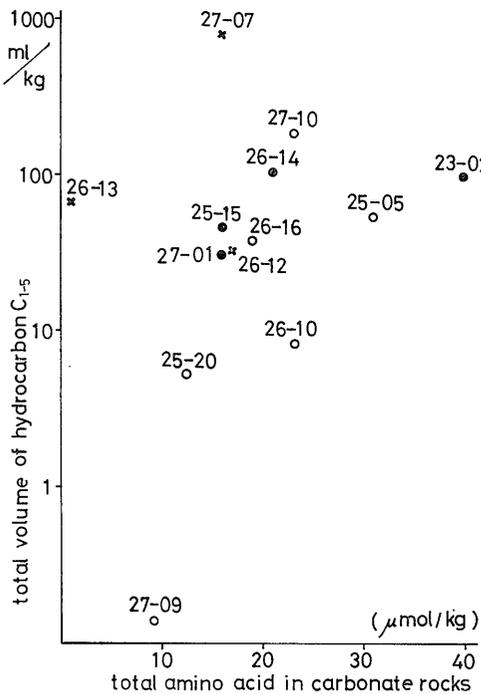


Fig. 7 Relation between total volume hydrocarbon C₁~C₅ and total amino acid.

であるが、今回の結果では27-09(上部石灰岩)と25-20(ドロマイト)が80より低い値を示し、他の試料はいずれも100以上である。この2試料は全体的にみてCH₄の量も低い値を示している。

Fig. 7 にアミノ酸総量と低分子炭化水素の関係を示す。この図からは相関関係は認められず($r=0.02$)、かならずしも、アミノ酸総量が増加すると低分子炭化水素ガス総量が増加するとはいえない。THOMPSON と CREATH (1966) は地質学的に新しい貝殻化石を使って、アミノ酸に脱炭酸作用と脱アミノ作用が働くと、炭化水素が生ずることを推定している。各地質時代別にアミノ酸総量と炭化水素ガス総量を比較すれば、時にこのような関係があるかも知れないが、当地区の炭酸塩岩石に関するかぎり、このような相関関係は認められなかった。

6. まとめ

当地区の石灰岩中の有機炭素と I.M. (塩酸不溶解残さ)、有機窒素と I.M. は相関関係を示し、有機炭素と有機窒素の保存に塩酸不溶解残さ、とくに粘土鉱物が強く影響していたことがうかがわれる。

有機炭素と有機窒素は福島県鹿島町付近に分布する石灰岩の場合と同様、両対数方眼紙上で直線関係を示す。

抽出有機物量は非常に少なく、炭化水素の占める割合も小さい。ほとんどの有機物は不溶性の有機物、すなわち、kerogen であると思われる。

アミノ酸含有量については、全体的に低い値を示しているが、なかでも、ドロマイト中で低い値を示すのは、ドロマイトの生成に際し、なんらかの影響を受けたためではなからうか。

酸性アミノ酸は現世の炭酸塩に比較して著しい減少を示している。特に下部石灰岩の最下部においてその傾向は著しい。炭酸塩鉱物に吸着されていた酸性アミノ酸が続成作用により失われたものと思われる。しかし、炭酸塩鉱物による酸性アミノ酸の吸着機構については、今後室内実験で検討を要する問題である。

アミノ酸と低分子炭化水素ガスとの相関関係は得られなかった。

引用文献

ABELSON, P. H. (1963): Geochemistry of organic substances. *Geol. Soc. Amer.*, vol. 67, p. 87-92.

秋山雅彦(1972) : 堆積岩中のアミノ酸と有機地球科学. *地球科学*, vol. 26, no.3, p.120-131.

ARRHENIUS, G. (1950): Carbon and nitrogen in subaquatic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 1, p. 15-21.

DEGENS, F. T. (1967): Diagenesis of organic matter. In diagenesis in sediments. LARSEN, G. & CHILINGER, G. V. (eds.). Elsevier, Amsterdam, p. 343-390.

江口元起・庄司力偉・久保重明(1966) : 栃木県葛生町周辺の石灰岩および苦灰岩に関する研究. *東北鉱山*, vol.12, p.33~41.

藤本治義(1965) : 5万分の1地質図幅「栃木」および説明書. 62 p. 地質調査所.

藤貫 正・米谷 宏・西村富子(1971) : 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. *岩鉱*, vol.66, no.5, p.197-211.

HARE, P. E. (1969): Geochemistry of protein, peptides, and amino acids. In organic geochemistry, Methods and Results.

EGLINTON, G. & MURPHY, T. J. (eds.), p. 438-463.

HUDSON, J. D. (1967): The elemental composition of the organic fraction, and fossil mollusc shells. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 31, p. 2361-2378.

- 林 信悟(1968) : 栃木県葛生町のあど山層から産出したコノドントについて. 地球科学, vol. 22, no. 2, p. 63-70.
- 五十嵐俊雄・藤貫 正, SONNENFELD, P. (1973) : 葛生地区炭酸塩岩石学的特徴. 岩鉱, vol. 68, no. 3, p. 88-89 1973年度岩鉱, 講演要旨.
- JACKSON, T. A. & BISCHOFF, J. L. (1971): The influence of amino acids on the kinetics of the recrystallization of aragonite to calcite. *Jour. Geol.*, vol. 69, p. 493-497.
- 久保重明 (1971) : 栃木県葛生町周辺の石灰岩および苦灰岩中の燐の賦存状態. 鉱山地質, vol. 21, p. 434-451.
- MITTERER, R. M. (1972): Biochemistry of aragonite mud and oolites. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 39, p. 1407-1422.
- SONNENFELD, P., IGARASHI, T. & FUJINUKI, T. (1973): Dolomitization phenomena in limestones of the Kuzuu district, Tochigi prefecture, central Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 24, no. 3, p. 123-128.
- SUESS, E. (1970): Interaction of organic compounds with calcium carbonate—1 Association phenomena and geochemical implication. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 34, p. 157-168.
- THOMPSON, R. R. & CREATH, W. B. (1966): Low molecular weight hydrocarbons in recent and fossil shells. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 30, p. 1137-1152.
- 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質物質について. 地球化学, vol. 1, p. 1-6.
- ・五十嵐俊雄 (1971) : 福島県鹿島町付近に分布する石灰岩中の有機物—(1)—有機炭素, 有機窒素, 炭化水素について. 地調月報, vol. 22, p. 261-272.