

福島県鹿島町付近に分布する石灰岩中の有機物—I—有機炭素, 有機窒素, 炭化水素

渡部 美南子\* 五十嵐 俊雄\*\*

**Geochemical Studies on the Organic Matter in the Jurassic Limestone in the Vicinity of Kashima-machi, Fukushima-ken, Northeast Japan (1) —Organic Carbon, Organic Nitrogen and Hydrocarbons—**

By

Minako WATANABE & Toshio IGARASHI

Abstract

The contents of organic carbon, organic nitrogen and soluble organic matter in the Jurassic limestone in the vicinity of Kashima-machi, Fukushima-ken, northeast Japan have been determined chemically. In this paper, the authors have attempted the geochemical investigation about the distribution and the state of presence of the above-stated components.

The relation between the organic carbon and organic nitrogen contents in the limestone shows a good logarithmic linearship in the acid insoluble residue than in the limestones. Therefore, the organic matter is closely related with the acid insoluble residue. The content of soluble organic matter shows low value. The five sedimentary cycles may control the composition of extractable organic matter.

要 旨

福島県鹿島町付近に分布するジュラ系石灰岩中に含まれる有機炭素, 有機窒素, 抽出有機物の定量を行なった。本論文において著者らは, 上記の成分の分布やその存在状態について地球化学的考察を試みた。当地域の石灰岩中の有機炭素と有機窒素は, 石灰岩中においてよりも石灰岩の塩酸不溶解残さ中において, よりよい正対数直線関係を示す。それゆえに有機物は塩酸不溶解残さと密接な関連をもっている。抽出有機物の含有量は非常に少ない。有機物の組成は5回の堆積輪廻に支配されるものようである。

1. は し が き

著者らが行ってきた石灰岩中に含まれる有機物の地球化学的研究は, 石灰岩の生成環境の推定に有機地球化学的手法を役立てたいと考えてはじめられた。

石灰岩中に含まれる有機物の研究は, 海外においては, 石灰岩・ドロマイトが, 石油・天然ガスの貯留岩や根源岩になっていることから, 炭化水素鉱床の成因と関連してさかに行なわれている。わが国においては, 石

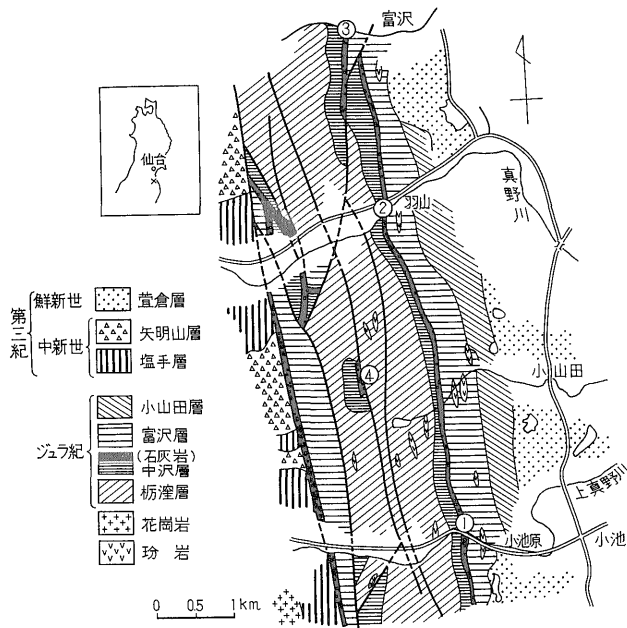
灰岩が石油の貯留岩<sup>注1)</sup>・根源岩になっている例はほとんどなく, したがって炭酸塩岩石中の有機物の研究は皆無に等しい。

堆積物中の有機物は, それをとりまく環境を鋭敏に反映して酸化分解しやすいので, 一般に有機物の供給が多く, かつ酸化分解を受けにくい還元的环境においてのみ, 保存が良いとされている。石灰岩は生物の生息に適した温暖な気候で, かなり酸化的環境において生成したものと考えられている。それにもかかわらず石灰岩にはかなりの有機物を保存している例があり, かつ油徴のある例もある。しかし一方ではほとんど有機物を含まないものもある。また非常に古い先カンブリア紀の化石中に有機物の存在が確かめられている。炭酸塩鉱物と有機物がむすびついている機構は解明されていないが, 炭酸塩と結合している有機物と, 錯塩を形成している有機物あるいは吸着などにより泥質岩と結合している有機物とは, 異なった行動をとるものと思われる。

本研究では, 石灰岩中の有機炭素・窒素・全有機物・混合有機溶媒により抽出される有機物などの含有量, 分布状態および存在状態を明らかにするとともに, 有機物と堆積環境との関連について地球化学的考察を試みた。

\* 技術部  
\*\* 鉱床部

注1) 近年発見された秋田県福米沢(ふくべざわ)油田が現在までに報告されている唯一のドロマイト貯留岩の例である。



第1図 地質図および試料採取位置図  
Geological map and sampling locality

地質図は江口・庄司 (1965) による。

試料採取地 ①小池原地区 ②羽山地区 ③富沢地区 ④小山田地区

なおこの研究は当所の藤貫・五十嵐らの主として無機地球化学的および鉱物学的研究と密接な関連をもって進められた。

本文を草するにあたり、藤貫正技官より未発表の無機成分の資料をいただき、また有益な助言をいただいたのでお礼申し上げる。牧真一技官には有機分析を行なうにあたって、分析技術上の御指導をいただいた。また本稿を御校閲いただき、数多くの有益な御助言をいただいた地球化学課長本島公司技官に心からお礼申し上げます。

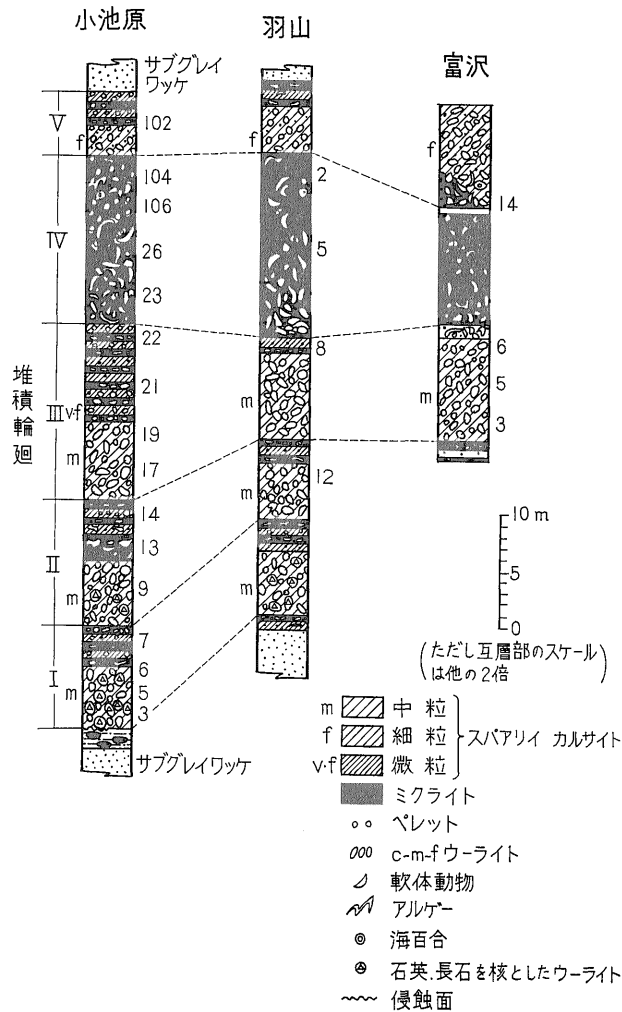
## 2. 地質・堆積環境

福島県鹿島地区の地質については、正谷 (1950)、木村 (1954)、Mori (1963) らの研究がある。それらの研究結果によると、当地域の石灰岩は古生層・花崗岩などを基盤として、その上位に発達するジュラ紀地層 (枳窪層・中ノ沢層・富沢層・小山田層) 中の中ノ沢層上部に存在する。中ノ沢層は正谷によると、③上部・小池石灰岩、②中部・粗粒砂岩層、①下部・砂岩“頁岩”層の3帯に分けられる。石灰岩層は厚さ約30~50m、走向ほぼ南北で数 km にわたって分布している。木村は小池石灰岩をさらに下位錘状石灰岩、上位黒色緻密石灰岩に分けている。小池石灰岩はいわゆる鳥ノ巣石灰岩と同種の多数の二枚貝、ストロマトポラ類、サンゴ類を含むが、成層を

なして存在するなどの点から、レンズ状で存在する典型的な鳥ノ巣石灰岩とは多くの点で異なっている。

小池石灰岩については、さらに Folk (1959) の岩石学的分類を基礎にした江口・庄司 (1965) による詳細な研究報告がなされている (第1図、第2図参照)。それによると石灰岩は、もっとも標式的に発達する小池地区においては、第2図左側に示されるように5回の輪廻層からなり、一つの輪廻層は、下部に *öosparite* (注2)、その上部に生物の微少糞に富む *biosparite* と石灰藻に富む *biomicrite* (注3) との互層からなっている。したがって、当地域においては、5回の断続的地盤の沈降あるいは海水面の上昇により、温暖で浅い、しかも流れの速い渦動流を伴う海峡に近いバンクのような環境で *öosparite* が形成され、つぎにしだいに堆積物の増加などで水深が小さくなり、静かな礁湖や障壁ができ、水流もおだやかとなり、貝類などにとむ *biosparite* と石灰藻などにとむ *biomicrite* などが生成されたと思われる。

注2)、注3) *micrite-microcrystalline calcite ooze* は海水中で化学的沈殿により急速に海底沈積したもので、湾や堡礁中の浅い暖かい静水底に沈積している。  
*sparite-sparry calcite cement* は岩石中の *microcrystalline ooze* が水流で洗い出され、その結果生じる空隙を充填して形成されたものである。



第2図 柱状図および試料採取地点図  
 Geologic column and sampling points  
 地質柱状図は江口・庄司 (1965) による。  
 柱状図横の数字はサンプル番号

### 3. 試料

試料採集は江口・庄司の柱状図に従って行なった。試料採取地点を第1図, 第2図に示す。小池原においてはだいたい下部より上部まで連続的に露出している。試料の調製はつぎのようである。まず露頭の風化していないところから2~5kg採取する。そのうちの内部の新鮮な部分をとってジョークラッシャーで粗砕する。それを磁製のボールミルに入れ8~16時間粉碎して, 100メッシュアンダーの粉末試料とする。この粉末試料を70°Cで8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

粉末試料10~30gに3N塩酸を過剰に加え炭酸塩を溶解し, ガラスフィルターでろ過する。得られた沈殿物を70°Cで恒量となるまで乾燥する。ただし粘土分が多い場合は5時間乾燥し秤量した。

#### 4.2 有機炭素

塩酸不溶解残さについて元素分析を行なって炭素の値を求め, 原試料あたりの値に換算した。

#### 4.3 有機窒素 (ケルダール窒素)

塩酸不溶解残さについてセミ・マイクロケルダール法により窒素の値を求め、原試料あたりの値に換算した。

#### 4.4 全有機物

有機炭素の値に、FORSMAN and HUNT (1958) によって与えられたファクター1.22を乗じ全有機物の値とした。

#### 4.5 混合有機溶媒による抽出およびクロマトグラフィー

SMITH (1954) により開発され柳下ら (1954) によって改良された方法を用いた。

混合溶媒による抽出：粉末試料 600～900 gをソックスレー抽出器によって、ベンゼン・アセトン・アルコール混合溶媒 (50:25:25) で36～72時間抽出する。抽出溶媒をロータリーエバポレーターで軽く減圧乾固させる。これを再び二硫化炭素、混合溶媒に溶かし、秤量びんにろ過して、70℃で減圧乾燥、恒量としたのち秤量する(A)。一方抽出に要した量と同量の混合溶媒を同様に処理してブランク値を求める(B)。(A)-(B)の値を全抽出有機物の値とした。

クロマトグラフィー：径1 cm、長さ約25 cmのカラムに n-ヘキサンでしめらせた活性アルミナ(100～200メッシュ)を約15 ml流しこむ。このクロマト柱に、抽出物を① n-ヘキサン(約30 ml)、②ベンゼン(約30 ml)、③ピリジン、アセトン、アルコールの順で溶かし、流出させる。それぞれの留分を秤量した秤量びんに集めると、n-ヘキサン留分には脂肪族炭化水素、ベンゼン留分には芳香族炭化水素、ピリジン留分には O-N-S 化合物が得られる。各留分を減圧乾燥恒量にして秤量する。一方同様に処理した試薬のブランク値をこれらの値より差し引いて各留分の値とした。

## 5. 結果

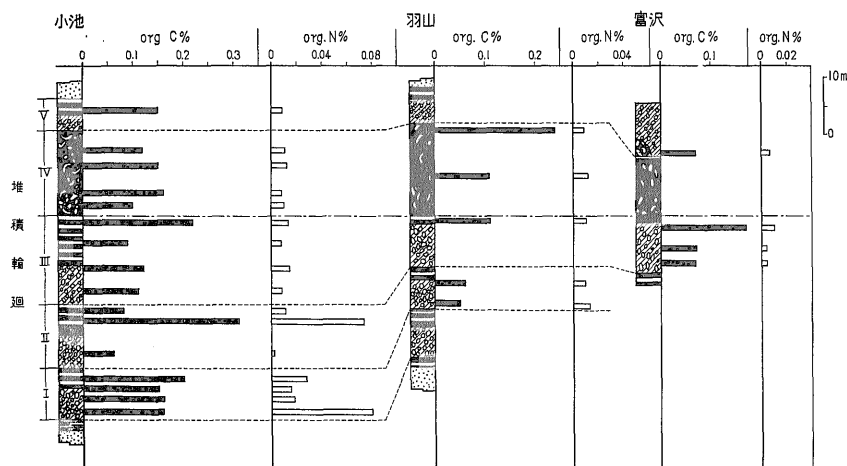
### 5.1 有機炭素、有機窒素と全有機物量

上記の方法によって求めた分析値を第1表と第3図に示す。有機炭素、窒素量共に全般的に少なく、有機炭素量は0.04～0.31% (平均0.13%)、有機窒素量は0.002～0.077% (平均0.015%) の間に分布している。有機炭素、有機窒素、全有機物量の垂直および水平方向への変化に一定の傾向はみられない。しかし、小池3、小池13は共に塩酸不溶解残さが50%をこえるものであるが、有機物含有量が多くとくに有機窒素の含有量が多い。だいたいにおいて塩酸不溶解残さの多いものに有機物が多く含まれている傾向がみられる。

第4図にみられるように、無機元素のうち大部分を占めるカルシウム、マグネシウム含有量の変動と有機物の変動との間に関連性はみだされない。また全鉄含有量の垂直変化は、有機炭素、有機窒素量に平行して変動している。

### 5.2 クロマトグラフィーによる結果

クロマトグラフィーによる結果を第2表と第5図に示した。混合溶媒による抽出量は非常に少なく、多いもので110 ppm、平均36 ppmである。抽出物の色も薄く黄褐色から褐色であり、従って、ヘキサン留分は無色透明、ベンゼン留分は淡黄色、ピリジン留分は褐色からアメ色であった。全抽出量中に占める炭化水素の割合は、種々の non reservoir rock に較べると高く(平均34.7%)クロマト残さが少ない。全抽出量および各留分の層位による変化に一定の傾向はみられなかったが、塩酸不溶解残さの多い小池の第一、第二輪廻の試料中に炭化水素含



第3図 小池、羽山および富沢地区の有機炭素、有機窒素の垂直分布  
Vertical distribution of organic carbon and organic nitrogen at Koike, Hayama and Tomizawa

福島県鹿島町付近に分布する石灰岩中の有機物—I—有機炭素, 有機窒素, 炭化水素 (渡部・五十嵐)

第1表 福島県鹿島町付近に分布する石灰岩中の有機物, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Organic matter, CaO, MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Limestones from Kashima-machi area, Fukushima-ken

試料番号	HCl 不溶解残さ (%)	org. C (%)	org. N (%)	org. C/ org. N	organic matter (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
小池 26	4.1	0.16	0.008	21	0.20	53.54	0.33	0.36
" 23	7.1	0.10	0.010	10	0.12	51.56	0.00	1.61
" 22	9.3	0.22	0.013	17	0.27	50.95	0.22	1.34
" 21	3.7	0.09	0.007	13	0.11	54.00	0.00	0.85
" 19	7.1	0.12	0.014	9	0.15	50.95	1.09	1.50
" 17	4.8	0.11	0.008	12	0.13	52.24	0.00	0.84
" 14	6.7	0.08	0.011	7	0.10	51.11	0.16	1.07
" 13	53.3	0.31	0.074	4	0.38	34.68	2.73	2.72
" 9	0.6	0.06	0.002	26	0.07	54.45	0.33	0.48
" 7	14.3	0.20	0.027	8	0.24	36.73	1.80	2.98
" 6	8.9	0.15	0.015	10	0.18	47.46	1.86	2.42
" 5	13.4	0.16	0.018	9	0.20	46.01	0.82	1.28
" 3	66.4	0.16	0.077	2	0.20	23.96	0.00	2.78
" 102	4.8	0.15	0.009	23	0.18			
" 104	6.7	0.12	0.011	11	0.15			
" 106	7.4	0.15	0.012	12	0.18			
羽山 2	6.9	0.24	0.009	26	0.29	54.15	0.00	0.32
" 5	5.6	0.11	0.012	9	0.13	54.45	0.00	0.18
" 8	5.0	0.11	0.010	11	0.13	52.78	0.00	0.29
" 12	6.3	0.06	0.009	7	0.07	52.17	0.00	0.36
富沢 14	3.9	0.04	0.007	7	0.05	53.77	0.00	0.39
" 6	4.3	0.17	0.010	17	0.21	53.00	0.00	0.43
" 5	1.8	0.07	0.005	15	0.09	54.32	0.00	0.51
" 3	2.1	0.07	0.004	19	0.09	54.87	0.00	0.41
羽山南 6	4.3	0.05	0.006	8	0.06	54.30	0.00	0.54
羽山北 3	8.0	0.11	0.013	9	0.13	53.24	0.00	0.35
小山田 5	10.7	0.24	0.015	16	0.29	47.15	0.44	1.35

CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析値は藤貫 (未発表) による

有量は少なく, クロマト残さが多い。他の地区では, 一般に抽出量は少なく, 炭化水素の占める割合は高い。水平方向における変化は, 富沢の試料がかなり変質していたことや, 羽山の試料を含めて試料数が少ないことから, 目立った傾向は見出せなかった。

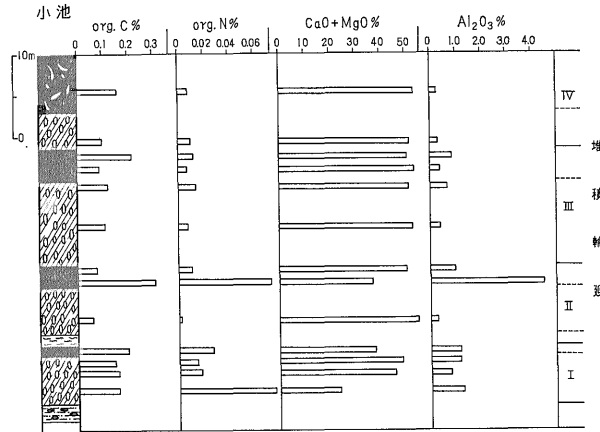
## 6. 考 察

### 6.1 有機炭素, 有機窒素と塩酸不溶解残さについて

当地域の石灰岩中の有機炭素平均含有量は0.13%, 全有機物平均含有量は0.16%である。著者の一人渡部 (1967) が先に求めた古生代赤坂石灰岩中の有機炭素の平均値0.08%よりも多い。GEHMAN, JR. (1962) が求めた,

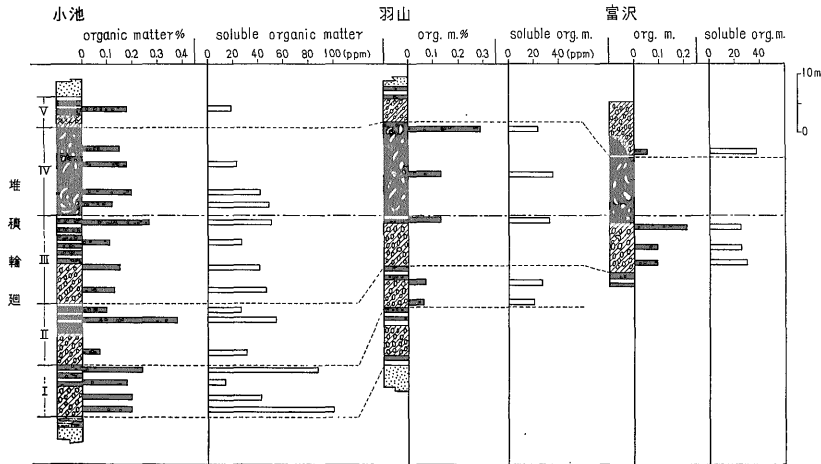
カンブリア紀から第三紀までの世界の 1,066コの頁岩中の有機物平均含有量1.14%, 石灰岩 346コの平均値0.24%に較べるとかなり少ない。

有機窒素量はかなりのバラツキを示す。とくに塩酸不溶解残さの多いものに有機窒素量が多い傾向がある。石灰岩中の窒素量についての研究はきわめて少ないが, HUDSON が求めたジュラ紀の石灰岩中の窒素の値は 0.002 ~ 0.009%の間に, Pre-Pleistocene の軟体動物化石中の値は 0.002 ~ 0.014%の間にある。これらの値に較べると当地域の石灰岩中の有機窒素量はかなり高い値を示す。有機窒素の保存がよいのは, 有機窒素量が塩酸不溶解残さ量と強い相関関係を示すことなどから泥質分が多



第 4 図 小池地区の有機炭素, 有機窒素  $\text{CaO}+\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の垂直分布  
Vertical distribution of organic carbon, organic nitrogen,  $\text{CaO}+\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at Koike

(柱状図は五十嵐の実測による)



第 5 図 小池, 羽山, 富沢地区の有機物, 全抽出有機物の垂直分布  
Vertical distribution of organic matter and soluble organic matter at Koike, Hayama and Tomizawa

いたためであろうか。

org.C/org.N 比は大変にバラツキで、2~26の間にある。その平均値は12.5で、当地域の石灰岩が比較的泥質であることが、このように低い値を示す原因であると考えられる。

HUDSON (1967) によると、現世の軟体動物殻中の org.C/org.N 比は 3~36 であるが、Pre-Pleistocene のこれら化石中の org.C/org.N 比は 30~100 と高い値を示す。また、ジュラ紀の石灰岩におけるその値は 30~100 程度である。すなわち彼は、窒素はタンパク質、ポリペプチドの分解により比較的早期に失われて、続成過程で org.C/

org.N 比の値は大きくなると述べている。

しかるに、当地域において、中生代の石灰岩であるにかかわらず org.C/org.N が、これら HUDSON の値にくらべて小さいのは、泥質石灰岩の有機地球化学的特徴がよく保持されていると結論される。

当地域の石灰岩中の有機炭素、有機窒素量を、それぞれ対数目盛でプロットしてみるとかなりのバラツキを示す(第 6 図参照)。同様な試みを塩酸不溶解残さ中の有機炭素、有機窒素、org.C/org.N 比について行なうと、石灰岩中においてはバラツキが、残さ中ではかなりよい直線関係となる(第 7 図, 第 8 図参照)。この関係

福島県鹿島町付近に分布する石灰岩中の有機物—I—有機炭素，有機窒素，炭化水素（渡部・五十嵐）

第2表 有機溶媒による抽出量とクロマトグラフィーによる結果

Amounts of organic extracts and the composition of the chromatographic fractions

試料番号	試料 1 kg 中の 抽出量 (mg)	液体クロマトグラフ (%)*				全抽出量** (%)
		パラフィン+シ クロパラフィン	芳香族	O-N-S 化合物	残  ざ	
小池 26	41.8	25.9	14.7	26.3	33.1	0.004
"  23	48.5	28.9	9.3	26.1	35.7	0.005
"  22	50.7	23.7	13.2	26.3	36.3	0.005
"  21	26.0	27.6	23.8	28.2	20.4	0.003
"  19	41.2	27.5	15.0	27.9	29.0	0.004
"  17	36.8	24.9	17.6	30.8	26.7	0.004
"  14	26.8	11.2	1.2	39.4	48.5	0.003
"  13	55.2	15.7	5.7	29.6	49.0	0.006
"  9	31.2	2.7	3.7	27.8	65.8	0.003
"  7	88.2	12.1	6.4	21.7	59.8	0.009
"  6	14.2	3.5	11.8	24.7	60.0	0.001
"  5	43.0	20.2	7.3	13.2	59.3	0.004
"  3	110.2	22.8	3.0	18.3	55.9	0.011
"  102	19.3	18.1	24.1	52.6	5.2	0.002
"  106	22.7	26.5	12.5	33.1	27.9	0.002
羽山 2	22.7	18.4	16.9	36.0	28.7	0.002
"  5	34.8	28.7	10.5	25.4	35.4	0.003
"  8	33.3	20.0	16.5	24.5	39.0	0.003
"  12	26.8	24.8	16.2	21.2	37.9	0.003
富沢 14	36.7	42.7	18.2	31.4	7.7	0.004
"  6	24.7	27.7	28.4	34.4	9.5	0.005
"  5	24.8	14.8	18.1	59.7	7.3	0.002
"  3	29.2	29.7	17.1	19.4	33.8	0.003
羽山南 6	20.0	8.3	17.5	39.2	35.0	0.002
羽山北 3	23.0	20.3	13.0	36.2	30.5	0.002
小山田 5	34.5	23.7	9.7	29.9	36.7	0.003

\* 抽出量に対する重量%

\*\* 原岩に対する重量%

は石灰岩について、はじめて認められた事実である。

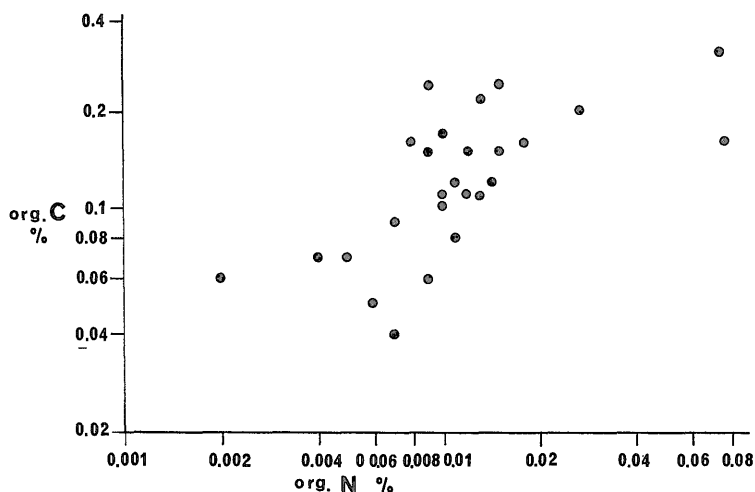
粘土質堆積岩および現世堆積物について、同じく有機炭素量と有機窒素量を対数目盛にとると、ARRHENIUS (1950), BADER (1955) などが指摘したように、しばしば直線関係を示し、その回帰直線のこう配は堆積環境を反映するものである。

今回の研究で石灰岩について、同じ関係が成立したことは注目される。

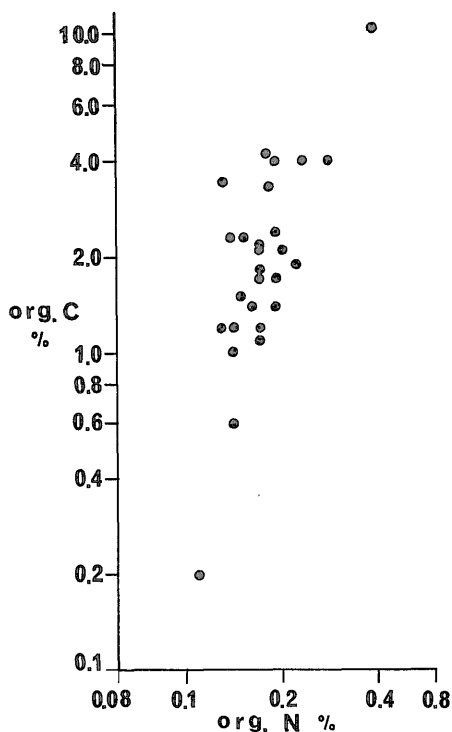
つぎに、当地の石灰岩中の有機物の存在状態について考察を進める。一般に石灰岩中の有機物の存在状態として考えられるのは、次の4つである。① ditrital なる有機物、②炭酸塩鉱物とむすびついたもの（結合状態はよ

くわかっていない）、③無機元素と complex を作っているもの、④粘土鉱物に吸着されているもの、などである。

当地域の石灰岩にみられる地球化学的特長としては次の3つがあげられる。①有機物はカルシウム、マグネシウム含有量とあまり相関関係を示さない、②塩酸不溶解残が多い、③ log org.C, log org.N が石灰岩中においてよりも石灰岩の塩酸不溶解残さ中において直線関係にある、などである。従って、当地域の石灰岩中の有機物の大部分は、detrital なる有機物あるいは炭酸塩鉱物にとりこまれたものよりも、無機元素と complex を作るか、または粘土鉱物により吸着されて存在していると推測される。



第 6 図 石灰岩中の org. C (%) と org. N (%) の関係  
Relation between org. C (%) and org. N (%) in limestones



第 7 図 塩酸不溶解残さ中の org. C (%) と org. N (%) の関係  
Relation between org. C (%) and org. N (%) in the acid insoluble residue

この結論は、EHLER & YOUNG (1960) の石灰泥による有機物の吸着はほとんどないという実験的結果や、LONG, et al. (1964) による mixed layer mineral が豊富などところに不溶性有機物の含有量が多いという研究結果

からも支持される。

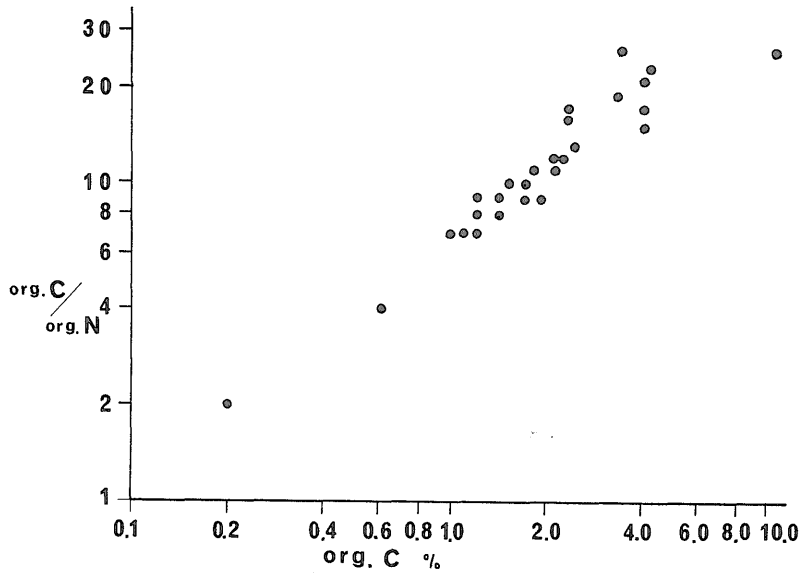
最後に有機物と黄鉄鉱などについて少し触れる。無機元素のうち、主要成分であるカルシウム、マグネシウムは有機炭素、有機窒素とほとんど相関関係を示さないが、鉄と有機物は小池地区に関する限りかなり良い相関関係を示す。有機炭素、有機窒素、 $\text{org. C/org. N}$  と  $\text{FeS}_2$  (注4) との関係をそれぞれ対数目盛で図示すると直線関係が得られる。 $\text{org. C/org. N}$  比と  $\text{FeS}_2$  とは逆相関となる (第 11~15 図参照)。

黄鉄鉱と不溶性有機物は還元環境を表わす Geochemical indicator としてしばしばもちいられる。しかし、古地理的環境の違い、有機物の分解に対する抵抗の強弱によって、有機炭素と黄鉄鉱とはかならずしも簡単な直線関係を示さないとする NEGLIA & FAVRETTO (1964) の説は妥当と考えられ、また水でときどき洗われる intertidal flat で沈殿する鉄の phase は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , iron monosulphide の型で存在し、early diagenesis の結果黄鉄鉱が生じたとする LOVE (1967) の説も理解される。

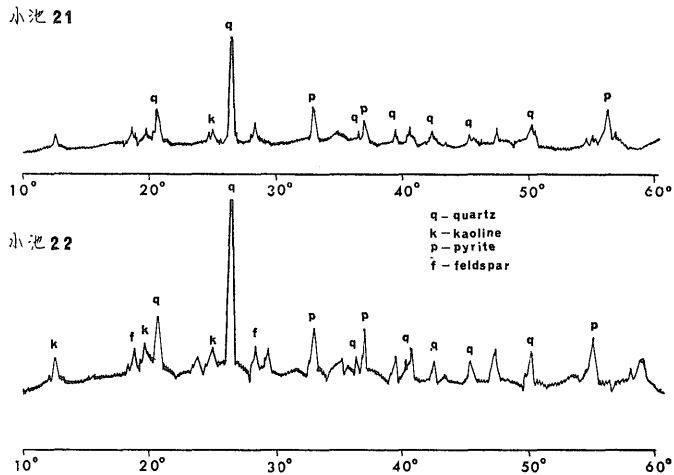
当地域に分布する石灰岩中の黄鉄鉱については、江口・庄司 (1965) によると sparry calcite よりも micrite に集中している。しかも micrite に有機物含有量が多い。当地域の黄鉄鉱の成因については KIMURA (1953) の研究があり、黄鉄鉱は還元的环境において一次的に生

注 4) ここで示す  $\text{FeS}_2$  は、実際に  $\text{FeS}_2$  を定量したものではなく、便宜的に total Fe より塩酸可溶性 Fe を差引いて  $\text{FeS}_2$  に換算したものである。黄鉄鉱が希塩酸に溶解しないことは ELLINGBOE & WILSON (1964) によって確かめられている。ELLINGBOE, J. & WILSON, J. (1964) : A Quantitative separation of Non-carbonate minerals. *Jour. sed., Petrol.*, vol. 34, no. 2, p. 412-418.





第8図 塩酸不溶解残さ中の org. C (%) と C/N 比との関係  
Relation between org. C (%) and C/N ratio in the acid insoluble residue



第9図 塩酸不溶解残さのX線回折図  
X-ray diffraction patterns of the acid insoluble residue

成したよりもむしろ, まず酸化的环境下において石灰岩が生成したのち, 二次的に生成されたとしている。

したがって, 黄鉄鉱と有機物の関係は, 続成作用とも関連して今後なお検討を必要とする問題である。

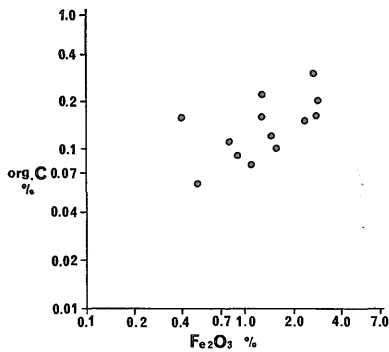
### 6.2 液体クロマトグラフィーによる結果

一般に一つの堆積盆において堆積環境に変化がない場合は, 時代が古くなるに従って全抽出量は減少するが, 炭化水素の割合は増加する。

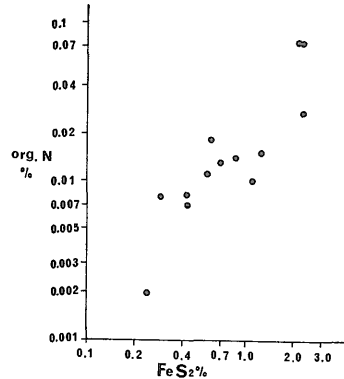
当地域に分布する石灰岩には, 全体的に抽出有機物量

が少なく, 上位から下位にむかって減少の傾向はみられない。これは biosparite→micrite の互層からなる堆積輪廻を何回も繰り返す, 沈積環境が変わったためであろう。

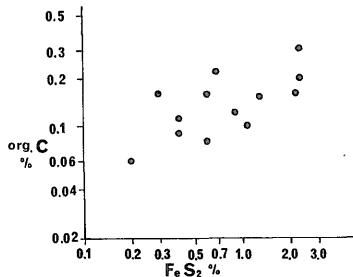
泥質岩 (non reservoir である) に比べ炭化水素の占める割合は, 試料番号小池 9 (6.4%), 6 (15.3%), 7 (18.5%) を除いて著しく高い。これは石灰岩中において炭化水素が未分解な有機物から, 続成作用の過程でより効果的に生成されたと考えられるほかに, 石灰岩が酸化的环境下で堆積したため, 不安定な有機物が分解し, 安定な炭



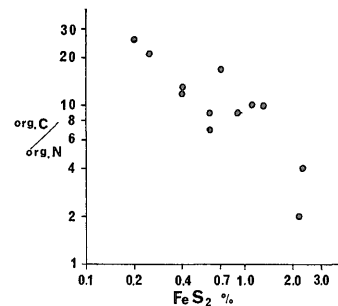
第10図 org. C と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の関係  
Relation between org. C and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



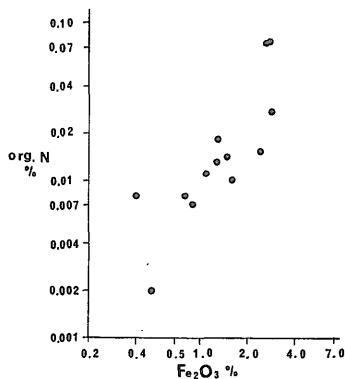
第13図 org. N と FeS<sub>2</sub> の関係  
Relation between org. N and FeS<sub>2</sub>



第11図 org. C と FeS<sub>2</sub> の関係  
Relation between org. C and FeS<sub>2</sub>



第14図 C/N 比と FeS<sub>2</sub> の関係  
Relation between C/N ratio and FeS<sub>2</sub>



第12図 org. N と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の関係  
Relation between org. N and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

化水素が残った結果、炭化水素の占める割合が相対的に多くなったと考えられる。

塩酸不溶解残さの多い試料に炭化水素が少なく、O-N-S化合物が多いのは、極性のある有機化合物が粘土鉱物により吸着されて、分解から保護されているためであろう。

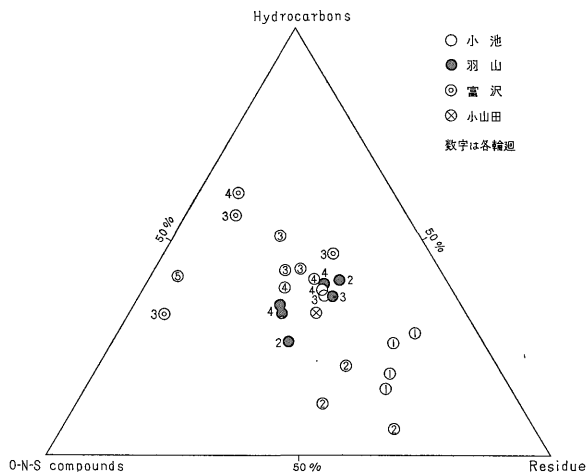
炭化水素、O-N-S化合物、クロマト残さの各成分の割合を三角ダイヤグラムで示すと第15図のようになる。小池の第一、第二輪廻の試料は、第三、第四輪廻に較べ

て炭化水素が少なくクロマト残さが多い。小池の第五輪廻と富沢の3試料はクロマト残さの占める割合が非常に少ない。各輪廻層および地域ごとにまとまった点の集まりとなり、明らかに各輪廻層による差、または地域による差を示す傾向がうかがわれる。

このように抽出有機物の組成に、堆積輪廻による差が生じた原因はよく理解できないが、古地理的環境の変化の繰り返しが、organic materialや泥質物の含有量に差を生ぜしめ、つづいて有機物の分解や保存の機構に違いを生ぜしめたものと推定される。

## 7. まとめ

小池石灰岩にはかなり有機物が多いが、抽出有機物量は非常に少なく、全有機物量のわずか2.5%を占めるのみで、残りの大部分は不溶性の有機物である。また不純物が多く、塩酸不溶解残さ中において log org. C と log org. N が直線関係となる。有機物量は石灰岩の主要成分であるカルシウムやマグネシウム含有量とはほとんど相関関係を示さず、泥質物と結合してよく保存されているように見受けられる。有機窒素がよく保存されているの



第15図 クロマトグラフィーによる溶出分の炭化水素—O—N—S化合物—残さの3成分系図  
Triangular diagram of Hydrocarbon—O—N—S compounds—Residue composition of the chromatographic fraction

も泥質分が多いためであろう。有機物は無機元素のうちとくに鉄と良い相関関係を示すが、石灰岩中の黄鉄鉱と有機物の関係については、なお詳しい研究が必要である。

有機混合溶媒 (ベンゼン・アセトン・アルコール) による抽出量は非常に少ないが、炭化水素の保存はきわめてよい。各留分の占める割合を三角ダイヤグラムで表わすと、各堆積輪廻ごとにまた地域ごとにまとまった点の集まりとなる。有機物の組成は堆積輪廻に支配されて変化しているように見受けられる。

堆積輪廻と有機物の関連については非常に複雑で難しい問題であるので、今後あらゆる方面からの検討が必要である。

#### 文 献

ARRHENIUS, G. (1950): Carbon and Nitrogen in Subaquatic Sediments, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 1, p. 15–21.  
 BADER, R. G. (1955): Carbon and Nitrogen Relations in Surface and Subsurface Marine Sediments, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 7, p. 205–211.  
 江口元起・庄司力偉 (1965) : 福島県鹿島町付近におけるジュラ系石灰岩の堆積, *地質雑*, vol. 71, no. 836, p. 237–246  
 FOLK, R. L. (1959): Practical Petrographic Classification of Limestone, *Bull. Amer. Assn. Petro. Geol.*, vol. 43, p. 1–38.

FORSMAN J. P. & HUNT, J. M. (1958): Insoluble Organic Matter (Kerogen) in Sedimentary Rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 15, p. 170–182.

GEHMAN, H. M. Jr. (1962): Organic matter in Limestones, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 26, p. 885–897.

HUDSON, J. D. (1967): The Elemental Composition of the Organic Fraction, and the Water Content, of Some Recent and Fossil Mollusc Shells, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 31, p. 2361–2378.

木村敏雄 (1951) : 相馬地方の中ノ沢層の小池石灰岩について, *地質雑*, vol. 57, no. 670, p. 270

KIMURA, T. (1953): The Origin of Pyrite in the Nakanosawa Formation, *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, vol. 1, no. 1, p. 35–41.

正谷 清 (1950) : 福島県相馬地方の侏羅系について, *地質雑*, vol. 56, p. 499–505

LONG, G. et al. (1964): Geochemical Studies on the Cretaceous Black Shales of the Cyrenaica Basin, *Advances in Organic Geochemistry*, p. 101–112. Pergamon Press (London).

LOVE, L. G. (1967): Early Diagenetic Iron Sulfide in Recent Sediments of the Wash (England), *Sedimentology*, vol. 9, p. 327–352.

MORI, K. (1963): Geology and Paleontology of the Jurassic Somanakamura Group, Fuku-

- shima Prefecture, Japan, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Second Ser., vol. 35, no. 1, p. 33-66.
- NEGLIA, S. & FAVRETTO, L. (1964): Relationship between Geochemical Parameters in the Black shales of the South-East Sicilian Triassic Basin, *Advances in Organic Geochemistry*, p. 96-100. Pergamon Press (London).
- SMITH, P. V., Jr. (1954): Studies on Origin of Petroleum: Occurrence of Hydrocarbons in Recent Sediments, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 38, no. 3, p. 377-404.
- 柳下秀晴・荒木春視 (1954) : クロマトグラフによる石油系有機物の分離法の検討, その原油について, 資源研彙報, no. 36, p. 96-103
- 渡部美南子・他 2 名 (1967) : 岐阜県赤坂石灰岩中の炭素質物質について, 地球化学, vol. 1, p. 1-6