

# 石油根源有機物の初期続成作用

寺島美南子<sup>1)</sup>・古宮正利<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

近代産業の発展において石油は人類に多大な恩恵を与えてきた。このために石油の研究は、おもに石油を探すために行われ、石油探鉱を目的とした地質学的、古生物学的、地球物理学的、地球化学的情報は極めて多い。しかし、有機物に富んだ堆積物が集積し、続成作用、熟成作用を受けて石油が生成し、貯留岩にトラップされるまでの成因論に関する分野においては、まだ多くの謎が残されている。たとえば、水圏における生物の生産と有機物の運搬、集積の過程の解明や有機物の初期続成作用に関する研究に対しては、あまり関心が払われなかった。とりわけ、有機物の初期続成作用に果たす微生物の役割に関する研究が行われるようになったのは、ほんの最近十年程度のことである。

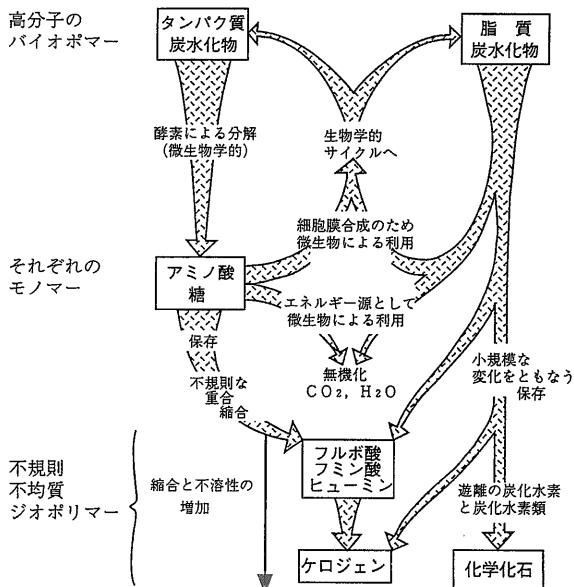
Tissot and Welte (1984)は有機物の続成作用を、タンパク質、炭水化物、脂質、リグニンなどのバイオポリマーが微生物学的作用を受けて分解し、これらの分解した成分が化学的に再配列し、新たに縮重合したジオポリマー(ケロジェン)を形成するプロセスであると定義している\*。この変化の段階にはポリマーの加水分解、モノマーの縮重合、不溶性化などの各段階があり、続成作用は堆積後間もない堆積物中で始まるとしている(第1図)。しかし、海洋における生物の一次生産量のうち海洋底へ到達するのは半遠洋海域で5~10% (Eppley and Peterson, 1979; Martin et al., 1987)以下であるので、有機物に関する生物学的、化学的反応は殆ど水圏において起きていると言える。Wakeham and Lee (1993)は水圏における有機物の変化をも初期続成作用に含めている。

本稿では、石油や天然ガスの成因と密接に関係した海洋堆積有機物の初期続成作用について、最近の

研究を中心に紹介する。海洋における有機物の生産と保存、気候変動との関係については、すでに本誌第475号に詳しく述べられている(川幡, 1994)ので省略する。

## 2. 微生物の活動

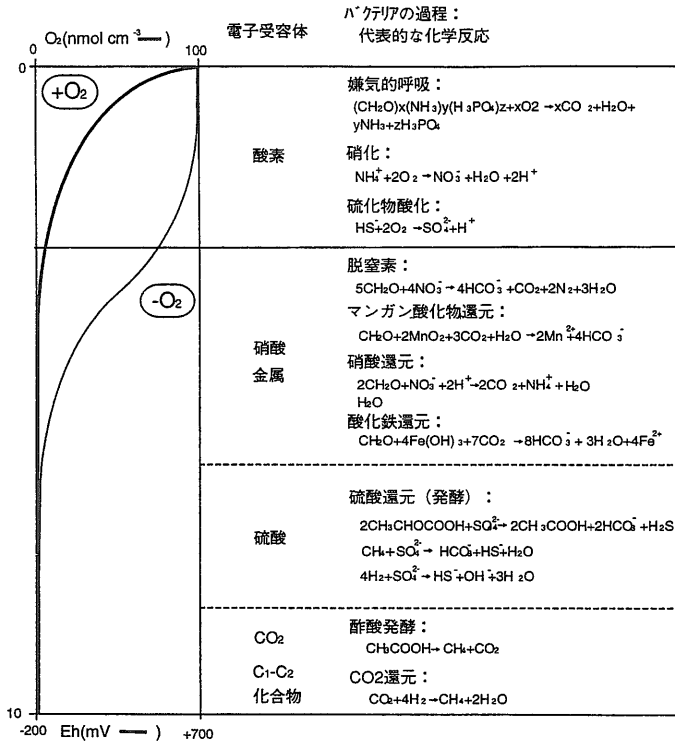
海洋堆積物中の有機物の初期続成作用において最も重要な働きをするのは微生物である。有機物は生物学的あるいは化学的分解反応により分解するが、生物学的反応速度の方が遥かに大きい(Wakeham and Lee, 1993)。海洋における微生物のバイオマスは膨大であり、微生物はあらゆるところへはいりこみ、呼吸し、酵素の触媒作用を利用して難溶性の有機物(及び無機物)を攻撃して分解したり、新たな物質を再生産したりする。



第1図 堆積作用と続成作用における有機物の変化. Tissot and Welte, 1984より。

1) 地質調査所 燃料資源部

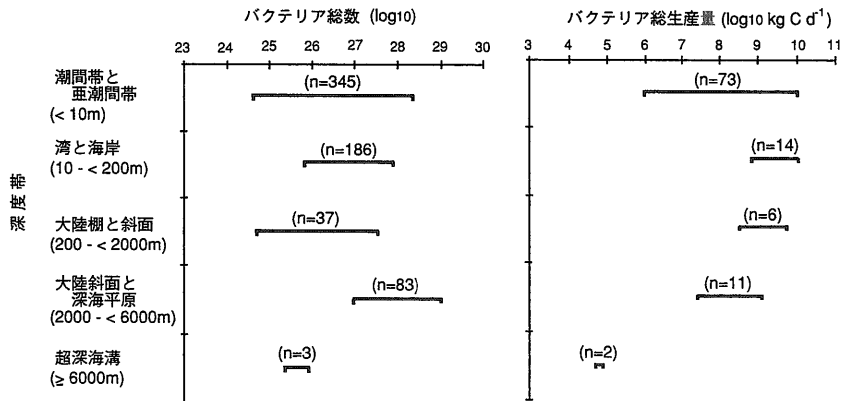
キーワード: Early diagenesis, Organic matter, Petroleum



第2図  
海成堆積物におけるバクテリアの呼吸作用に  
関連した有機炭素の分解経路. Deming and  
Baross, 1993より. 縦スケール：深度 (cm).

第2図は海洋堆積物における微生物の活動を、  
バクテリアが利用する酸化剤と生成物から示した深  
度プロファイルである。海洋底において酸素が十分  
に存在する場合には、好氣的バクテリアは酸化的呼  
吸をし、有機物をCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>OとNH<sub>3</sub>に分解す  
る。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は酸化されてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>になり。硫化物は酸  
化されてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>になる。埋没して酸素が消費し尽く  
されると硝酸還元バクテリアはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を酸化剤とし

て用いる。還元的環境になるとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>還元バクテ  
リアによる有機物の分解が起こりCH<sub>3</sub>COOHが生成  
する。さらにその下層ではCH<sub>3</sub>COOH発酵やCO<sub>2</sub>  
還元バクテリアによりCH<sub>4</sub>が生成する。閉鎖的環  
境で海水が成層している場合、または有機物の供給  
が異常に多い場合には第2図に示された分解過程  
はあてはまらない。この場合には底層水には既に酸  
素がなく、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>還元バクテリアによりS<sup>2-</sup>が生ず



第3図 主要な海洋環境の表層堆積物(0~1 cm)中のバクテリア総数とバクテリア総生産量. Deming and  
Baross, 1993より.

第1表 サンディエゴ湾(カリフォルニア州)からの現世堆積物中のバクテリア数. Zobel and Anderson, 1936を引用した Tissot and Welte, 1984より.

深さ (c m)	嫌気性バクテリア (g 堆積物につき)	好気性バクテリア (g 堆積物につき)	嫌気性/好気性 比
0-3	1,160,000	74,000,000	1:64
4-6	14,000	314,000	1:21
14-16	8,900	56,000	1:6
24-26	3,100	10,400	1:3
44-46	5,700	28,100	1:5
66-68	2,300	4,200	1:2

るが、 $S^{2-}$ 酸化バクテリアが存在しないので多量の $H_2S$ と遊離のSが生成する。以上に述べた分解過程は酸化剤をもとにした経路であるが、実際には有機物の分解過程は、バイオターベーション(生物擾乱)、食物連鎖、従属栄養型微生物の活動などの影響を受けて複雑に進行する。

先に、海洋における微生物のバイオマスは膨大であると述べたが、海洋の表泥中には一体どのくらいバクテリアがいるのであろうか。第3図は、多くの研究者によるデータをもとに、Deming and Baross (1993)がまとめた深度帯別のバクテリア数とバクテリアによる生産量である。バクテリアは浅海のTOC (Total organic carbon, 全有機炭素)の多い細粒の粘土に多いと予想されるので、バクテリア数は深度と共に減少するはずである。しかし、第3図左側に見られるように浅海よりもむしろ2000~6000 mの深海においてバクテリア数は多い。確かに、1970年代までは低温かつ高水圧の深海ではバクテリアの存在は稀であると認識されていた。その後、微生物の測定技術の進歩により、深海底における耐圧バクテリアの存在(Rowe and Deming, 1985; Tietjen et al., 1989)が広く認められるようになった。しかし、第3図に示されているような深度分布は技術の進歩、測定法の違い、環境の違いだけでは説明出来ない。Deming and Baross (1993)はバクテリアC, TOC, POC (Particulate organic Carbon, 粒状有機炭素)と深度との関係を詳しく調べ、バクテリアCはTOCよりもPOC、即ち、海洋底に到達する粒状有機物に密接に制御されているらしいことを示した。

バクテリアによる生産量は第3図右側に示されるように深度が深くなるに従って減少する傾向を示

している。従って、深海においてはバクテリアは数が多いかもしれないが、活動度は弱いものと予想される。

第1表はサンディエゴ湾における現世堆積物中のバクテリアの密度の深度分布であり、深度と共に急激に減少している。そして、この傾向は他海域においてもほぼ同様であり(Tietjen, et al., 1989; Deming and Baross, 1993), このことは、微生物の活動が活発なのは堆積物の表面近くに限定されていることを強く示唆している。

### 3. 初期続成作用における有機物及び有機化合物の変化

#### 3.1 有機物の分解速度

第2図は有機物の分解の過程を示しているが、これからは有機物の量的変化は解らない。初期続成作用の間に、有機物は無機化されるか、有機化合物の形を変化させるか、変化しないで保存されるかの経路をたどる。その経路は無機の堆積物や有機物の特徴、あるいは堆積環境に大きく影響されるが、有機物の分解速度が重要な指標となる。

有機物の分解速度を測る方法には直接法と間接法がある。

直接法はある時間にわたっての堆積有機物の分解または変化量を測る方法であるが、有機物の酸化剤(例えば、 $O_2$ または $SO_4^{2-}$ )、または酸化剤の還元された形の生成物が測られる。実際の測定手段としては、(1)放射性同位体をトレーサーとして用いる方法、(2)代謝阻害物質を加える方法、(3)堆積物—水境界面(sediments-water interface)を横断する反応物質と生成物のフラックスを測る方法がある。

第2表 ケープルックアウト湾堆積物において測られた硫酸還元速度の比較. Henrichs, 1993.  
\*: Berner Type カイネティックモデル.

硫酸還元速度 (mol m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup> )	方 法
13	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 濃度分布のカイネティックモデル*から計算
16	堆積物-水境界面を横断するSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> のフラックス; 境界面の濃度勾配から計算
15±7	封管した堆積物の培養によるSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 濃度の減少
20±11	<sup>35</sup> S SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 還元速度

直接法の利点は反応の始めと終りが解ること、実験の条件を制御出来ることである。欠点は実験に非常に時間がかかることや、堆積物は生物学的にも化学的にも変質しやすいために、長期間の培養中に速度が変わってしまうことがあることである。

間接法によるデータは、有機物が分解する間に生産され消費される有機化合物、または無機化合物の深度分布のプロファイルをもとに仮定されたモデルから得られる。モデルを構築するためには、様々な情報(バイオターベーションの有無、化学的・生物学的反応の過程など)や数値(堆積速度、物質の拡散係数、化学物質の濃度など)が必要である。

間接法の欠点は非常に得にくい情報があること、正味速度のみしか得られないことである。しかし、天然における反応時間は非常に長いので、この方法は極めて有効である。

O<sub>2</sub>の消費、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>還元、CH<sub>4</sub>発酵、CH<sub>3</sub>COOH発酵などの速度は初期続成作用の過程を解明する手がかりになると考えられる。第2表はケープルックアウト湾堆積物について、直接法; <sup>35</sup>S SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>をトレーサーとして用いた方法、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のフラックスを測る方法、間接法; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度分布のカイネティックモデルによる方法によって求められたSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>還元速度の比較である(Henrichs, 1993)。

### 3.2 有機物の分解速度に及ぼす堆積環境の影響

有機物の無機化の速度と程度を制御する因子とし

て、海洋と陸起源の有機物のフラックス、堆積速度、利用可能な酸素量などがある。

全海洋における堆積物中の有機炭素量の分布はRomankevich (1984) (本誌475号, 23 p 参照)によって図示されている。それによると、有機炭素量が0.5%以上を示すのは深海の縁辺部、大陸棚とその斜面、縁海のみならず、殆どの深海底は0.25%以下で、赤道や亜北極圏、亜南極圏はこれよりやや高い。海洋底に運ばれる有機物のフラックスは一次生産量(主に植物プランクトン)に比例しているため、外洋よりも栄養塩類の多い大陸縁辺部、特に陸地近くの湧昇流海域において堆積有機物の濃度が高い。Lyle et al. (1988)は東太平洋赤道付近の堆積物中の有機物量の約20%は大陸から風送されたものであると述べている。陸起源物質の影響は、特に海岸線に沿った大陸棚やその斜面地域で重要であり、後述するように、陸起源物質は保存される有機物の質に影響を与える。大陸棚海域で生産された有機物はそれより深い所へ運ばれるので大陸斜面や海溝などに有機物が濃縮している。

Henrichs (1992)によれば、堆積物の表層数cmにおける有機物の酸化速度は深海で0.005~0.2 mg Ccm<sup>-3</sup>yr<sup>-1</sup>、縁海では16~36 mg Ccm<sup>-3</sup>yr<sup>-1</sup>で深海の方が小さく、同様にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>還元速度も深海で小さい。

一般に大陸縁辺部では有機物の供給量が多く堆積速度も速いが、有機物の分解速度も速い。外洋の深海においては有機物の供給量が少なく、堆積速度や分解速度が遅い。また、無機化されないで残る有機物の量は大陸縁辺部で多く、外洋の深海底で少ない傾向がみられる。従って、堆積速度と有機物のフラックスの関係は相関する場合が多いが、堆積速度が異常に速い場合には無機の堆積物によって希釈されるため逆に有機物の濃度は低くなる(Bustin, 1988; 三瓶ほか, 1993)。

従来は、表層において酸素が有機物の分解のために使い尽くされ、底層水にH<sub>2</sub>Sが含まれているような還元的環境が有機物の保存に適し、また、底層水中の酸素含有量が有機物の保存に大きな影響を与えようという考えが一般的であった。しかし、オスロフィヨルドや黒海、ブリティッシュコロンビアのサニッチ入り江などでは水深、堆積速度、一次生産量が似ていれば、還元的環境と酸化的環境のどちらでも

第3表 堆積物中の有機化合物の1次の分解速度定数. Henrichs, 1993より.

堆積物採取地点/タイプ	堆積速度	有機化合物	速度定数 (yr <sup>-1</sup> )
ケープルックアウト湾, 還元的 3-5%全有機炭素量	10cmyr <sup>-1</sup>	酢酸塩	300±6
		遊離アミノ酸	7500
		全有機炭素	0.7-11
		全窒素	0.8-5.4
		全加水分解アミノ酸	1.4
		脂肪酸	0.76
リサレクション湾, 酸化的表層 堆積物, 0.7%全有機炭素量	0.4cmyr <sup>-1</sup>	アラニン	18,000
		グルタミン酸	19,000
		リジン	45,000
		藻類の可溶性フラクション	>50
		藻類の粒状フラクション	1-3
		グルタミン酸メラノイジン	0.2-0.7
		アラニンメラノイジン	<0.09
		全有機炭素	<0.08
		全有機炭素	0.02
		全加水分解アミノ酸	0.02
ブザード湾, 上部70cm, 0-2cm酸化的, 以下還元的, 1.1-2%全有機炭素量	0.3cmyr <sup>-1</sup>	脂肪酸	0.01
		ステロール	0.015
		炭化水素	<0.001

有機物の堆積速度に変わりがない例が示されている (Calvert and Pedersen, 1992). また, Jahnke (1990)は大陸縁辺の海盆では底層水の酸素量と堆積物中の有機炭素量の間に関連関係がないことを示した. Calvert and Pederson (1992)は堆積速度の速い所では, 有機物の保存に影響を及ぼしているのは, 還元的環境ではなくて, 有機物の堆積速度であると結論している. 有機物が堆積物—水境界面及び堆積物表面近くに滞留している時間も, 有機物の分解速度に大きく影響していると思われる.

堆積物中の有機物の分解速度に影響を及ぼす因子としては, 他にバイオターベーション(生物擾乱), タービダイトなどがある. 例えば巣穴動物が堆積物をかき混ぜることによって, 酸化剤は深い所まで運ばれて微生物活動は活発になり, 有機物の分解は進む. また, 酸化的な遠洋性粘土や泥灰土の上にタービダイトが堆積した場合には, 非定常状態となり有機物は更に分解される.

過去に違った環境下で続成作用をうけた有機物が再堆積した場合(スランピング, 輸送, タービダイトなどにより)には, その有機物はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>還元バクテリアによって利用されにくく, 保存されやすい.

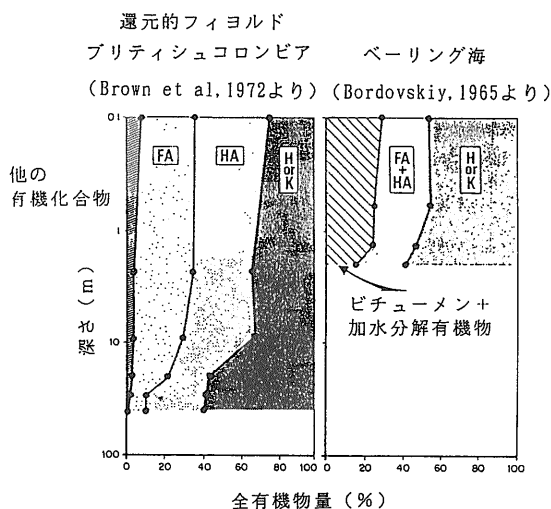
### 3.3 有機化合物の分解速度と腐植化作用

堆積物中のアミノ酸や糖などの有機化合物は, 時間(あるいは, 深度を堆積速度で割った値)に対して, 濃度がほぼ指数関数的に減少するので, 一次の反応式に従うものとして分解速度定数が求められる. 即ち

$$G_t = (G_0 - G_j)e^{-kt} + G_j$$

ここに,  $k$ は分解速度定数,  $G_t$ は時間 $t$ における有機物の濃度,  $G_0$ は $t=0$ における有機物の濃度,  $G_j$ は変化しない有機物の濃度である. 第3表にこの計算式をもとに計算された堆積物中の分解速度定数を示す.

生体を構成する有機化合物はタンパク質, 炭水化物, 脂質, リグニンなどであるが, このうちタンパク質, 炭水化物や脂肪酸などの加水分解され易いものは殆ど水中で分解されてしまう. 従って, 環境によりその割合は異なるが, 表層堆積物中の約75~95%は加水分解出来ないか有機溶媒で抽出されない, いわゆるヒューミン(またはケロジェン)からなる (Tissot and Welte, 1984). 加水分解で生成する有機化合物のうち一番多く含まれるのはタンパク質から加水分解されたアミノ酸であるが, その含有量は還元的なフィヨルド堆積物の1~15 cm層で全有



第4図 現世堆積物中の有機物組成の鉛直分布。

FA; フルボ酸, HA; フミン酸, HまたはK; ヒューミン(ケロジェン). Tissot and Welte, 1984より。

機炭素量の6% (Brown et al., 1972), ベーリング海で有機物量の25% (Bordovskiy, 1965), 黒海の中央で有機物量の40% (Huc and Durand, 1977)である。糖はアミノ酸よりやや少なく太平洋で全有機炭素量の3.8% (Valentyne, 1963), 日本海溝でアミノ酸の約半分(Terashima, 1984)である。脂肪酸, 炭化水素, テルペン, ステロール, 色素などは全有機炭素量の1%以下で非常に少ない。

第3表に示されるように, 最も速く分解するのはリジン(45,000 yr<sup>-1</sup>), グルタミン酸(19,000 yr<sup>-1</sup>), アラニン(18,000 yr<sup>-1</sup>)などのアミノ酸であり, 次が短鎖のカルボン酸(>300 yr<sup>-1</sup>)である。糖についてのデータは少ないがアミノ酸と同じオーダー(a×10,000 yr<sup>-1</sup>)であるとみなされる。これらの加水分解された有機化合物は第4図に示されるように, 埋没深度と共に減少し, ヒューミン(あるいはケロジェン)が増える傾向を示す。一般にフルボ酸, フミン酸, ヒューミンを加水分解するとアミノ酸や単糖類が得られるので, アミノ酸, 糖やカルボン酸などは難溶性の腐植物質(フルボ酸, フミン酸, ヒューミン)に組み込まれ, より安定化すると考えられている。Nissenbaum and Kaplan (1972), Hoering and Hare (1973)は, アミノ酸と炭水化物からメイラード反応によりフミン酸に似た物質を生成させた。従って, 第1図に示されているように, タンパク質や炭水化物などが加水分解して出来たアミノ

酸, 糖や脂質が縮重合して腐植物質になり, さらに縮重合を繰り返してケロジェンが出来ると信じられている。最近ではケロジェンが石油の根源物質であるとする考えが一般的である。

#### 4. 初期続成作用における安定同位体比

安定同位体比によるアプローチは, 堆積物中の有機物の起源と, 起源に影響を与える温度, 栄養塩, 生産と言った因子を調べるために有効な手段である。同位体の分別は, 生物による光合成, 呼吸, 栄養塩類の取り込み, 生体の構成などの各段階において生ずるので, 生命活動において始まっていると言える。

生体を構成する有機物は分解しながら堆積物中に埋没し, 更に, 分解や重合と縮合を繰り返してジオポリマーになる。その各段階における化学反応において同位体の分別が起こり, 同位体比は変わる。化石や堆積物中に残されたジオポリマーの同位体比を調べ, ジオポリマー生成時の化学反応を想定して, それにまつわる各定数を求めることによって, ジオポリマーが経てきた経路を解き明かすことが出来る。また, この操作を丹念に繰り返すことによって, 起源物質にたどりつくことも可能である。

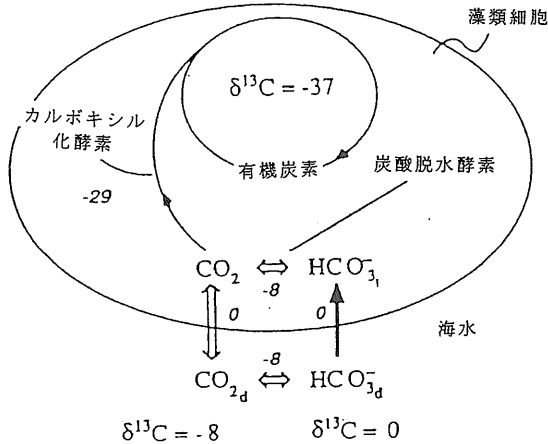
生物学的または地質学的試料中の同位体比は, 通常標準試料からの差を1000分率(δ)で示し, 下記のように表される。

$$\delta X(\%) = \frac{R'(\text{試料}) - R(\text{標準})}{R(\text{標準})} \times 10$$

ここに,  $R = X_h/X_l$ であり,  $X_h$ は重い同位体(<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N等),  $X_l$ は軽い同位体(<sup>12</sup>C, <sup>14</sup>N等)である。

##### 4.1 炭素同位体比

海成堆積物中の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値はほぼ-20~-28%の間にある。海起源物質が増えるほど炭素安定同位体比は重く( $\delta^{13}\text{C}$ はプラスの方へシフト)なり, 陸起源物質が増えると軽く( $\delta^{13}\text{C}$ はマイナスの方へシフト)なる(Sachett and Thompson, 1963; Gearing et al., 1977)。これは, 陸上植物の光合成に用いる炭素源が主に大気中の $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C} \approx -8\%$ )であるのに対して, 海生植物が海水に溶けている $\text{HCO}_3^-$ ( $\delta^{13}\text{C} \approx 0\%$ )または $\text{CO}_2$ ( $-8\%$ )であることに起因している。第5図に示すように光合成の間に

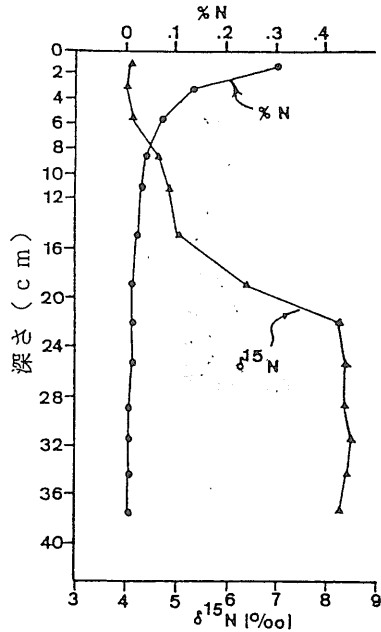


第5図 光合成による炭素同位体分別のモデル. Fogel et al., 1988より.

酵素の働きにより大きな同位体分別が起こる。また、C3植物(光合成において還元的ペントースーリン酸回路をもつ)とC4植物(光合成においてC4-ジカルボン酸回路をもつ)では炭酸固定の際の酵素系が異なるので $\delta^{13}\text{C}$ 値が異なる。C4植物の酵素に関連した同位体効果はC3植物より小さく、C4植物の炭素同位体比はC3より $-8\sim-18\%$ 重い。有機物の同位体比は化学構造にも関係している。例えば、脂肪族やメチル基は $^{13}\text{C}$ が少なく、カルボニル、カルボキシル、フェニル、アミノ基は $^{13}\text{C}$ に富んでいる(Abersson and Hoering, 1961)。従って、脂質の炭素同位体比は軽く、タンパク質や炭水化物では重い。

以前は、海成堆積有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値は $-18\sim-20\%$ 、陸源有機物は $-26\sim-28\%$ であるとし(Degens, 1969)、続成作用に伴う同位体分別は殆ど無視出来ると言う前提のもとに、堆積有機物の起源について議論がなされてきた。しかし、先に述べたように、有機物の分解と縮重合の過程で同位体分別が起こり、同位体比は変わる。初期続成段階において微生物による加水分解により、 $\delta^{13}\text{C}$ に富んだカルボニル基とアミノ基が失われ、生成した腐植物質は同位体的に軽くなる。ケロジェンに到るまでに平均して $\delta^{13}\text{C}$ は $3\sim5\%$ 軽くなる。

堆積物中の還元的環境下では $^{13}\text{C}$ より $^{12}\text{C}$ を選択的に用いる $\text{CO}_2$ 還元バクテリアにより同位体的に軽い $\text{CH}_4$ ( $\delta^{13}\text{C}=70\sim\%$ )が生成するが、一方 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 発酵などで生成した $\text{CO}_2$ は $^{13}\text{C}$ に富んでい



第6図 テキサス州ラグナドレの藻場から採取されたコアの $\delta^{15}\text{N}$ とN%の鉛直分布. Macko, 1981より.

る。その結果として腐植物質またはケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は少し軽くなる。

## 4.2 窒素同位体比

窒素安定同位体比は、炭素と同様に有機物の起源や続成作用の経路や機構について、重要な情報を与える。

生物の窒素源としては、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ があり、それぞれの同位体比は異なる。生物中の $\delta^{15}\text{N}$ の値は生体内に取り込まれる窒素源の種類を反映しているので、有機物の同位体比によって起源物質が識別される。

海洋における窒素源の $\delta^{15}\text{N}$ 値は非常にばらついている。大気中の $\delta^{15}\text{N}$ 値は $0\%$ に近い値である。陸起源有機物の $\delta^{15}\text{N}$ 値はほぼ $-6\sim+18\%$ にあり、そのうち窒素を固定する陸生植物は $-6\sim+6\%$ で、陸起源の有機窒素は平均すると $+3\%$ である。海洋においては、粒状物質、窒素を固定しないプランクトン、大型の藻類の $\delta^{15}\text{N}$ 値は $-3\sim+18\%$ にあり、平均すると $\sim+8\%$ で陸源物質より重い(Schoening and DeNiro, 1984)。培養実験結果や天然の観察結果によると、窒素の同位体分別の効果は窒素を固定する場合は小さく、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ を材料とす

る場合はそれに比べて大きい。

第6図は続成作用によって、藻場中の有機物の窒素の同位体比が変化する様子を示しており、 $\delta^{15}\text{N}$  値は深度が増すに従って増加している (Macko et al., 1993).  $^{15}\text{N}$  が濃縮する例は、他に湧昇流海域や外洋の沈降粒子において観察されている (Saino and Hattori, 1987; Altabet, 1988; Libes and Deuser, 1988). これらの有機物における  $^{15}\text{N}$  の濃縮は、沈降または続成作用の過程でタンパク質が分解される際に起こる窒素の同位体分別の特徴である。即ち、まずタンパク質は加水分解により遊離のアミノ酸または単鎖のペプチドになるが、その際に軽い同位体に富む分子は重い同位体に富む分子より速く反応するので、選択的に  $^{14}\text{N}$  を含むペプチド結合が切れて、 $^{14}\text{N}$  に富むアミンが多く失われる。また、ペプチドリアは選択的に  $^{14}\text{N}$  を利用するものとみられる。

先に腐植物質やケロジェンの形成過程において  $\delta^{13}\text{C}$  の値が減少する傾向があると述べたが、 $\delta^{15}\text{N}$  の値においても同様な傾向が認められる。メイラード反応により生じた腐植よう生成物には  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{15}\text{N}$  の値が減少していることが観察された (Qian et al., 1992). この  $\delta^{15}\text{N}$  値の減少は炭素と同様に、縮重合の過程で  $^{15}\text{N}$  に富んだ官能基が失われる結果と説明されている。

窒素の安定同位体比についての地球化学的研究は炭素に比べ遅れている。同位体分別に関してのモデルは、まだ単純で十分確立したとは言い難い。測定技術、データの解釈、同位体分別に関するモデルなどについては、まだ発展途上にあると言える。

## 5. おわりに

石油成因論に関する教科書には「根源岩の堆積する理想的条件を満たした場所は、還元的環境であって、水圏で光合成により生産された有機物のほぼ10% (脂質由来の有機物が多いこと) が堆積し、上層の有光層は酸素で飽和され栄養塩類が豊富で、深層においては溶存酸素濃度が非常に低い密度成層している所か湧昇流海域である」と記されている (Bordenave, 1993). これに対して、Carvert and Pedersen (1992) のレビューには、海成堆積物中に有機物が濃縮するためには、嫌気的環境は重要か (Is Anoxia Important?) と疑問符が付けられている

のには驚かされた。著者らも、海溝や海盆などの試料の中に酸化層があるにも関わらずまわりの堆積物より有機物量が多い例があることを経験している。石油起源岩となる有機物が大量に堆積する条件は、上記の条件よりもっと複雑で、水温、光、有機物の生産量、堆積物の堆積速度、有機物の海底へのフラックス、微生物の活動、底層水の酸素濃度、地形…などの多くの因子が相互に影響しあって決まるものと思われる。

新しく石油起源岩形成のモデルを構築するためには、現在海洋で起こっている様々な現象を詳細に研究し、データを集積する必要がある。また、そういった研究は海洋における富栄養化現象の解明にも役立つと考える。

石油の主成分である炭化水素は、化学構造の上からは脂質との因果関係を類推出来る。しかし、脂質成分が表層堆積物中の有機物に占める割合は高々1%であり、あの膨大な量の炭化水素を脂質成分のみでまかなうことは不可能である。現在ではケロジェンから石油が生成したとする考えが主流であるが、ケロジェンの生成過程やケロジェンから石油が生成する過程は、ケロジェンが物理的、化学的に極めて複雑な物質であるが故に、依然謎に包まれている。

ここでは、有機物の初期続成作用に限ったのでケロジェンについては敢えて触れなかった。続成作用や堆積環境を解明するためには、バイオマーカーは重要な手段であるが、バイオマーカーについては、本誌407号「化学化石“バイオマーカー”を測る」(金子・坂田, 1988)を参照されたい。

\* ケロジェン生成過程は第1図に纏められた説が一般に受け入れられているが、最近 Tegelaar, et al., (1989) が提唱した抵抗性高分子 (resistant biomacromolecules) が選択的に保存され変化したとする考えが注目されている。

## 文 献

- Abelson, P. H. and Hoering, T. C. (1961): Proc. Nat. Acad. Sci. US., 47, 623-632.  
 Altabet, M. A. (1988): Deep-Sea Res., 35, 535-554.  
 Bordenave, M. L. (1993): Applied Petroleum Geochemistry. Editions Technip, Paris, 524p.  
 Bordovskiy, O. K. (1965): Mar. Geol., 3, 3-114.



- Brown, F. S., Baedeker, M. J., Nissenbaum, A. and Kaplan, I. R. (1972): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1185-1203.
- Bustin, R. M. (1988): *Bull. A. A. P. G.*, **72**, 227-298.
- Carvert, S. E. and Peterson T. F. (1992): In: Whelan, J. and Farrington, J. W. (eds.) *Organic Matter, Productivity, Accumulation and Preservation in Recent and Ancient Sediments*. Columbia University Press, New York, 232-263.
- Degens, E. T. (1969): In: Eglinton, G. and Murphy, M. T. J. (eds.) *Organic Geochemistry*. Springer-Verlag, New York, 304-329.
- Deming, J. W. and Baross, J. A. (1993): In: Engel, M. H. and Macko, S. A. (eds.) *Organic Geochemistry, Principles and Applications*. Plenum Press, New York and London, 119-144.
- Eppley, R. W. and Peterson, B. J. (1979): *Nature*, **283**, 51-53.
- Fogel, M. L., Velinsky, D. J., Cifuentes, L. A., Pennock, J. R. and Sharp, J. H. (1988): *Carnegie Inst. Washington Annu. Rep. Director 1988*, 107-113.
- Gearing, P., Plucker, F. E. and Parker, P. L. (1977): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1019-1029.
- Henriches, S. M. (1992): *Mar. Chem.*, **39**, 119-149.
- Henriches, S. M. (1993): In: Engel, M. H. and Macko, S. A. (eds.) *The dynamics (Rate) of cycling of organic compounds*. Plenum Press, New York and London, 111-118.
- Hoering, T. C. and Hare, P. E. (1973): *Bull. A. A. P. G.*, **57**, 784.
- Huc, A. Y. and Durand, B. M. (1977): *Fuel*, **56**, 73-80.
- Jahnke, R. A. (1990): *J. Mar. Res.*, **48**, 413-436.
- 川幡穂高(1994): *地質ニュース*, **475**, 22-33.
- 金子信行・坂田 将(1988): *地質ニュース*, **407**, 22-31.
- Libes, S. A. and Deuser, W. G. (1988): *Deep-Sea Res.*, **35**, 517-533.
- Lyle, M., Murray, D. M., Finney, B. P., Dymond, J., Robbing, J. M. and Brooksforce, K. (1989): *Paleoceanogr.*, **3**, 39-59.
- Macko, S. A., Engel, M. H. and Parker, L. (1993): In: Engel, M. H. and Macko, S. A. (eds.) *Organic Geochemistry*. Plenum Press, New York and London, 211-224.
- Martin, J. H., Knauer, G. A., Karl, D. M. and Broenkow, W. M. (1987): *Deep-Sea Res.*, **34**, 267-285.
- Nissenbaum, A. and Kaplan, I. R. (1972): *Limnol. Oceanogr.*, **17**, 570-582.
- Qian, Y., Engel, M. H. and Macko, S. A. (1992): *Isotope Geosci.*, **15**, 201-210.
- Romankevich, E. A. (1984): *Geochemistry of organic matter in the ocean*. Springer Verlag, Berlin, 334pp.
- Rowe, G. T. and Deming, J. W. (1985): *J. Mar. Res.*, **43**, 925-950.
- Sackett, W. M. and Thompson, R. R. (1963): *Bull. Am. A. P. G.*, **148**, 235-237.
- Saino, T. and Hattori, A. (1987): *Deep-Sea Res.*, **28**, 901-909.
- 三瓶良和・松本英二・徳岡隆夫(1993): *日本地球化学会年会講演要旨集*, 1993, 195.
- Schoening, M. J. and DeNiro, M. J. (1984): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 625-639.
- Tegelaar, E. W., De Leeuw, J. W., Derenne, S. and Largeau, C. (1989): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 3103-3106.
- Terashima, M. (1984): *Bull. Geol. Surv. Japan*, **35**, 315-330.
- Tietjen, J. H., Deming, J. W., Rowe, G. T., Macko, S. A. and Wilke, R. J. (1989): *Deep-Sea Res.*, **36**, 1567-1577.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984): *Petroleum formation and occurrence (2nd ed.)*, A new approach to oil and gas exploration. Springer-Verlag, New York, 538p.
- Vallentyne, J. R. (1963): In: Breger, I. A. (ed.) *Organic Geochemistry*. Pergamon Press, Oxford, 456-502.
- Wakeham, S. G. and Lee, C. (1993): In: Engel, M. S. and Macko, S. A. (eds.) *Organic Geochemistry*. Plenum Press, New York and London, 145-169.

---

TERASHIMA Minako and KOMIYA Masatoshi (1995): *Early Diagenesis of Petroleum Source Organic Matter*.

---

〈受付: 1994年11月28日〉