

石川県白峰村に分布する手取層群桑島層から抽出される芳香族炭化水素の古環境学的意義

長谷川 卓 金沢大学理学部
小 穴 久 仁 金沢大学理学部
日比野 剛 金沢大学大学院自然科学研究科

PALEOENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) FROM KUWAJIMA FORMATION, TETORI GROUP IN SHIRAMINE VILLAGE, ISHIKAWA, JAPAN

Takashi HASEGAWA, *Faculty of Science, Kanazawa University*
Hisahito OANA, *Faculty of Science, Kanazawa University*
Tsuyoshi HIBINO, *Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*

はじめに

手取層群は北陸三県と岐阜県に分布し(図1)、近年恐竜化石が各地から産出する事で注目を集めている。その中で、石川県白峰村は最も早くから恐竜化石の産出が報告された地域でもある。近年では「桑島の化石壁」付近のトンネル(ライントンネル)工事に伴う調査が行われ、その成果が「石川県白峰村桑島化石壁の古生物-下部白亜系手取層群桑島層の化石群-」として2000年3月にまとめられた。その中で伊佐治(2000a)は化石壁の堆積環境について、堆積学的ならびに古生物学的観点から湖ないし湿地であると考えている。世界各地の恐竜化石の大部分は陸成層から産出が報告されている事もあって、白峰村でも恐竜化石産出地点は淡水成層だという考え方が一般的である(例えば、伊佐治, 2000b)。しかし、ライントンネル工事の調査ではパキコルムス科の魚類の化石の産出も報告されている(藪本, 2000a, b)。藪本はこれまでのパキコルムス科の魚類の報告が全て海成層からであるのに対し、化石壁の試料が淡水成層である事を「特異である」としているが、このことは逆に、海域が桑島層堆積場の付近に存在した可能性を示唆しているものとも考える事ができる。

一方、金沢大学理学部の長谷川研究室では1998年より手取層群の有機化学的分析を手掛けてきており、吉田(1999MS)は富山県上市町および立山町に分布する手取層群の石徹白および赤岩亜層群相当層を調査した。FID(水素炎イオン化検出器)を備えたガスクロマトグラフ

およびガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた結果では、チオフェン環を持つ芳香族炭化水素(PAH)の存在が示唆されたが、直接硫黄を検出していないため、予察にとどまった。その後日比野(2000MS)がFPD(蛍光光度検出器)とFIDの双検出型ガスクロマトグラフを用いて近接地域の抽出性有機物の分析を進めた。その結果、ダイベンゾチオフェン、ベンゾナフトチオフェン、ダイナフトチオフェンおよびこれらのアルキル側鎖を伴う化合物が同定され、その含有量は高等植物に由来していると考えられるフェナントレンの35%にも達する試料も認められた。更に、用いた手取層群試料中には鉄が含まれるものの、黄鉄鉱は存在せず、イライトとして含ま

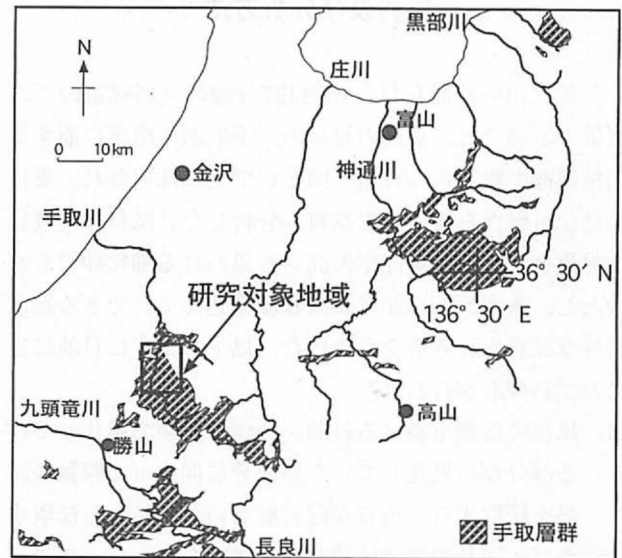


図1 研究対象地域と手取層群の分布(前田, 1961を改変)

れている事が示され、供給された碎屑物に陽イオンが乏しかった事と、堆積場に硫酸イオンないし硫化物イオンが豊富に存在した事の二つの条件が重なった事によって高濃度のチオフェン類が堆積物中に保存されるに至った事、そこから考えられる堆積場は、塩湖ないし海域であったことが示唆された。

しかし、この抽出性有機物を用いて直接堆積当時の水の化学特性、すなわち塩分濃度を議論できるかと言えば多くの問題が残されている。これまでの塩水の関与に関する推定は、単にチオフェン類が「存在する」かどうかで行われた議論である。ノイズの規模、岩相依存性、風化の影響など様々な二次的な影響の規模を把握することができれば、どの程度の検出量をもって淡水、汽水および海水（塩水）を区別できるのかを知る事ができ、古環境の推定に大きな役割を果たすであろう。そこで本研究では、白峰村の桑島層を材料として、堆積岩中の抽出性有機物中の芳香族炭化水素の分析を行い、古環境推定のための基礎データを収集したので報告する。

白峰村の手取層群桑島層は、いくつかの林道に連続的な露出が見られる。従って、層位学的な変遷を追跡するには好都合である。各層準に泥質岩を挟んでいる事は、有機物の保存の面で有利である。また、下部には汽水性の二枚貝類の報告、上部には桑島化石壁で代表される化石群の報告がある事は、古生物学的に古環境の推定がなされている試料の分析を通じて有機物を用いた古環境推定手法の評価をする上で重要である。現在、分析は進行中であるが、いくつかの試料について分析が終了し、3種類の分析により多くの物質（芳香族炭化水素）が同定されている。それらに基づいて予察的な議論を試みた。

試料及び分析方法

分析に用いた試料は、国道157号線の桑島隧道の上に位置する林道と、桑島の対岸の、手取湖の南東に面する山麓斜面中腹を走る林道（図2）で主に採取され、更に桑島化石壁から得られた試料も分析した。試料は泥質岩を対象としたが、含泥率の高いと思われる細粒砂岩も対象とし、露頭面から30~40cm程度掘込んで、できるだけ新鮮な試料を得る事を心掛けた。以下のように目的に応じた試料採取が行われた：

- (1) 風化の影響を調べる目的。一つの露頭で風化している部分から風化していない部分に向かって複数の試料を採取する。均質な泥岩層ないし単層から採取すれば、同じ環境で堆積したはずであるから、結果も同じはずである。異なった結果であれば風化の影響

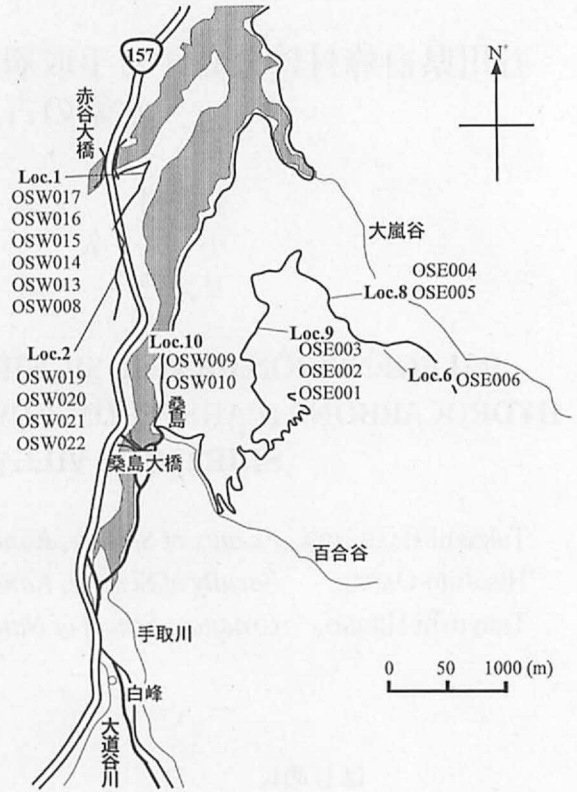


図2 白峰地域における試料採取地点図

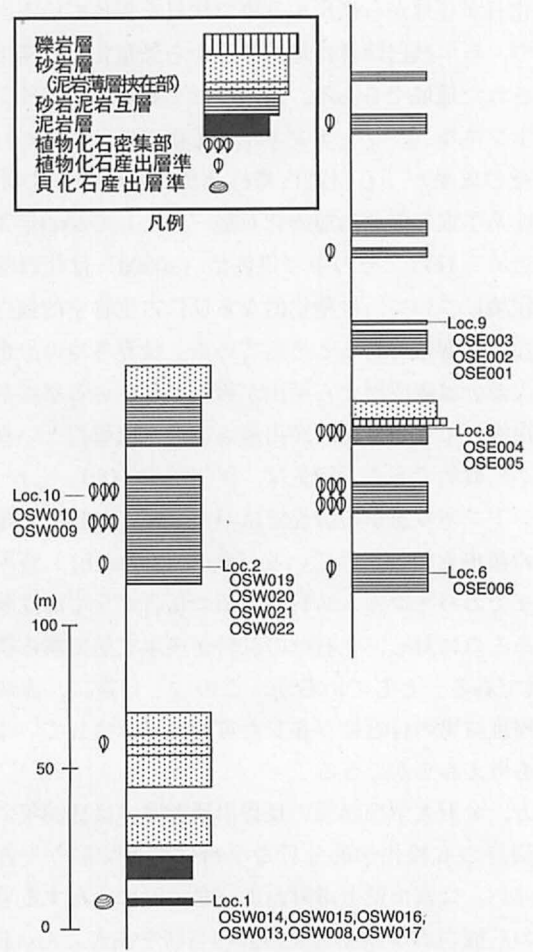


図3 試料産出層準を示す調査ルートの柱状図

である。本報告ではLoc. 2 (図2)にて2001年の夏に崩壊し、間隙水を含んでいる部分と崩壊していない同層準の乾燥している部分を比較した(図3・図4; OSW019~022);

(2) ノイズの規模を調べる目的1。一つの単層を露頭規模で数m間隔毎に試料採取する。一つの単層は同じ環境で堆積しているはずで、もし異なった結果ならば同一環境でも生じうるノイズである。本報告ではLoc. 1 (図2)の均質でわずかに成層した泥岩から6試料を採取し、分析した(図3・図5; OSW008, 013, 014, 015, 016, 017);

(3) ノイズの規模を調べる目的2。一つの砂岩頁岩互層の露頭で異なる頁岩層から試料を採取する。類似した環境と考えられるので、結果も類似しているはずである。異なる結果ならば、それは類似した環境でも生じうるノイズである(試料採取済み、分析中);

(4) 岩相依存性を調べる目的1。一つの露頭で上方細粒化・粗粒化などが見られる場合、細粒部と粗粒部で試料を採取する。連続した岩相ならば大きな堆積環境の変化ではないと考えられるが、そこで結果に大きな違いが出れば、岩相依存性と考えられる事ができる。本報告では上方細粒化が見られたLoc. 8 (図2・図6)において砂岩部分と最上部の植物化石を含む泥岩部の分析((4)-1)、およびLoc. 9 (図2・図7)の上方粗粒化が見られた1m程度の範囲で3つの試料(図4; OSE001~003)の分析((4)-2)を行った;

(5) 岩相依存性を調べる目的2。一つの露頭で異なる岩相から試料を採取し(細粒砂岩と頁岩など)、それぞれの岩相の平均を取り、比較する。露頭規模の違いであるから、堆積場において淡水・海水などの大きな水質変化があったとは考えにくい。大きな違いがあれば岩相依存性と考えるのが妥当である。現在分析準備中である;

(6) 岩相依存性を調べる目的3。各露頭から採取された試料を岩相別に分類して平均値を比較して傾向の有無を調査する。この調べ方では岩相依存性以外の要因も含まれる事になるが、一般的傾向を知る意味では意義がある;

(7) 古環境依存性を調べる目的1。淡水性貝化石群集などが産出している地点、および桑島化石壁の試料と、それ以外の層準の試料を比較する。多くの古生物試料が示唆する古環境と有機物分析の結果がどのように対応するかを調査する。環境が示唆されている露

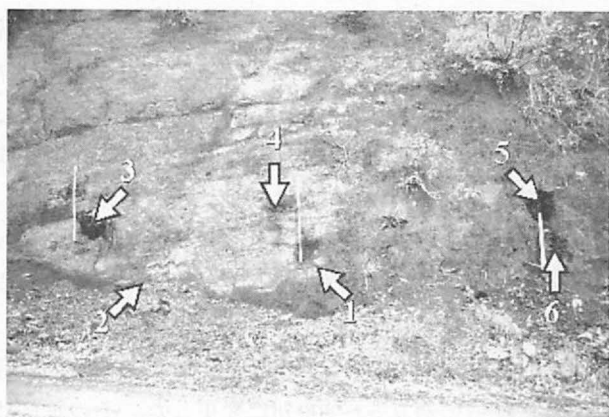
Loc.2 露頭写真



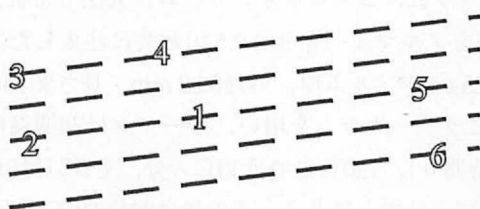
2:OSW019 3:OSW021
1:OSW020 4:OSW022

図4 Loc. 2 (西島林道)における露頭写真と試料採集位置スケールバーは1m

Loc.1 露頭写真



3:OSW014 4:OSW015 5:OSW016
2:OSW013 1:OSW008 6:OSW017



層理面: — — — — —

図5 Loc. 1 (西島林道)における露頭写真と試料採集位置3と4、および1, 2, 5はそれぞれ同じ層準から採取している。スケールバーは1m。

頭 (Locs. 2, 9) で得られた泥岩の平均値を、それ以外の泥岩と比較する；

- (8) 古環境依存性を調べる目的 2。多様な層位の試料を採取する。二次的影響の規模を超えるような層位変化が見られるかどうかを調査する。古環境依存性を示唆できる有意な結果とはいかなる規模のものかを示す事ができる。岩相を問わず下位から上位に向かって各露頭の平均を取って比較した。

採取された約500 g の試料のうち、最も大きい塊を乾燥状態のまま岩石カッターで約 2 cm 四方に切り出し (周囲の風化物や混入物を除くため) 乾燥オープンで60度で丸一日乾燥させた後、電動メノウ乳鉢で粉末化する。約 10 g 程度の粉末は試験管状に加工されたガラスフィルターに入れた後ソックスレー抽出装置を用いてジクロロメタンを溶媒として48時間還流抽出を行った。その際、活性銅を溶媒を入れたフラスコと一緒に入れておき、遊離硫黄を吸着させた。抽出された有機物は活性銅を除去した後ロータリーエバポレーターで濃縮され、数ml入のバイアルに移した後、窒素吹き付けにより完全に乾固させた。その後約100 μ l のノルマルヘキサンを加えて超音波洗浄器をかけた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでノルマルヘキサン、ノルマルヘキサン+ベンゼン、メタノールなどを移動相として脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、レジン+アスファルテンに分離した。分析に用いたのは前二者であり、本報告では芳香族のみを扱った。分析にあたっては、芳香族炭化水素を溶存している溶媒を完全に乾固させた後、ノルマルヘキサンで稀釈した。希釈に用いた溶媒の量は50 μ l を基本としたが、試料の濃度に従って適宜 5~200 μ l に変更した。その試料は金沢大学理学部長谷川研究室設置のFID+FPD (水素炎イオン化検出器+炎光光度検出器) 双検出器型ガスクロマトグラフに、コールドオンカラム注入法で希釈後の試料 1 μ l をノルマルヘキサン0.5 μ l と共に注入した。カラムは0.25 μ m フィルム厚、外径0.32 mm、長さ30 mのHP-5キャピラリーカラムを用い、オープン初期温度50 $^{\circ}$ C (保持時間 0)、120 $^{\circ}$ Cまでは30 $^{\circ}$ C/分、それ以降310 $^{\circ}$ Cまでは5 $^{\circ}$ C/分で上昇させ、その後は20分310 $^{\circ}$ Cを保った。一部の試料は同定のパイロット試料とするため、金沢大学機器分析センター (薬学部内) 設置のガスクロマトグラフ質量分析装置でも分析した。その際の注入方法はスプリットレス注入法で、希釈後の試料1 μ l をノルマルヘキサン0.5 μ l と共に注入した。その際のカラムはフィルム厚0.25 μ m、外径0.25 mm、長さ30 mのHP-5キャピラリーカラムを用い、オープン初期温度50 $^{\circ}$ C (保持時間 2分)、120 $^{\circ}$ Cまでは30 $^{\circ}$ C/分、それ以降310 $^{\circ}$ Cまでは

Loc.8 露頭柱状図

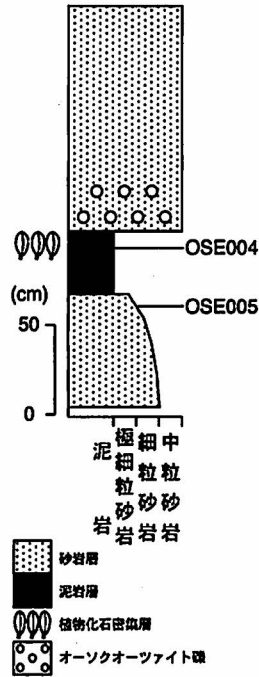


図 6 Loc. 8における露頭柱状図。上方細粒化部分で異なる岩相を 2 点で採集している。

Loc.9 露頭柱状図

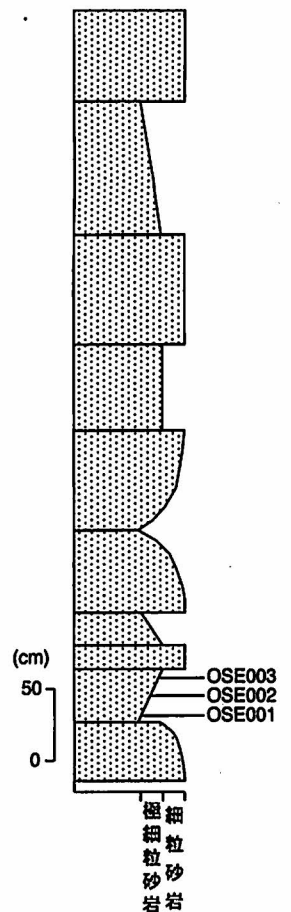


図 7 Loc. 9における露頭柱状図。上方粗粒化部分で異なる岩相を 2 点で採集している。

5 $^{\circ}$ C/分で上昇させ、その後は20分310 $^{\circ}$ Cを保った。各物質の同定は、過去の文献に掲載されているクロマトグラフ (溶出順序), FPDにおける硫黄の検出の有無, 質量分析装置から得られる質量数, マスフラグメントグラムおよびマススペクトル, および標準試料の分析による保持時間の確認などを通じて行った。定量はFIDの信号を用いて、定量済みの標準試料の分析結果から得られる検出量を基準として各信号強度を炭素モル数に換算した。

フェナントレンは陸上高等植物に由来する物質の分解生成物と考えられ、殆どの試料でもっとも豊富に含まれる物質である。ここでは便宜的に含硫黄芳香族およびその他の芳香族各物質の相対含有量 (炭素モル数) を評価するため、フェナントレンの含有量で規格化した。

結 果

現在、分析が終了した試料は表1に示す通りである。表では同定された主な物質量を、岩石10gの含有量の炭素モル数として換算して表示している。各物質の含有量はサンプルによって大きく異なり、例えばフェナントレン量はOSE001(極細粒砂岩)で5.89 nmolCなのに対し、OSE004(植物化石密集泥岩)では690.68 nmolCとなっている。図8, 9, 10は試料OSE006における物質同定結果の一例である。二環のナフタレンおよびバイフェニール(ピフェニール)、三環のフェナントレン(高等植物由来と考えられる)およびこれにアルキル基がついたもの、四環のフローランセン、パイレンおよびクリセン+トリフェニレン、五環のベンゾ[b]フローランセン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレン、六環のベンゾ[ghi]ペリレン、七環のコロネンなどが明瞭に検出されている。これら芳香族炭化水素は発癌性物質であるが、ベンゾピレン特にベンゾ[e]ピレンは発癌性の高い物質である。四環以上の芳香族は一般的にペリレンを除いて燃焼由来と考えられており、それらの燃焼起原と考えられる物質は分析した全ての試料から検出した。

硫黄を含む芳香族化合物も全ての試料から確認された。本研究で用いたFPDは硫黄用のフィルターを用いており、硫黄に対して特異的に反応する。すなわち、FPDに見られるピークは硫黄を含む物質の存在を示すものである。ただし、物質の定量性はFIDの方が優れているため、FPDで硫黄を含む物質であることを確認した後に対応するピークをFIDクロマトグラム上で認識し、その存在量を炭素モル数にて示した。ダイベンゾチオフェン、ベンゾナフトチオフェン(3異性体)、ダイナフトチオフェン(6異性体)とそれらにメチル基のついたものが検出されている。どの物質が多いかは試料によって異なるが、特に化石壁付近の泥岩OSW010ではダイベンゾチオフェン量がベンゾナフトチオフェン量に対して相対的に豊富であった。

考 察

全ての試料中から四環以上の芳香族炭化水素が顕著に確認されたが、手取層群のこれらの物質は恐らく高等植物の燃焼、すなわち山火事に由来するのであろう。特にベンゾ[ghi]ペリレンやコロネンのような物質の存在はその重要な証拠である。そして燃焼起原と考えられる物質は富山県の試料からも確認されていることから、手取層群堆積場周辺の現象としては広域にありふれた現象であ

った可能性がある。

全ての試料からフェナントレン(P)と4種類のモノメチルフェナントレン(2MP, 3MP, 9MP, 1MP)が顕著に検出されている。

$$MPI-1=1.5 \times \{(2MP+3MP)/(P+1MP+9MP)\} \dots (1式)$$

1式に従って求められるメチルフェナントレン指標1(MPI-1)を求める事が可能である(Radke et al., 1982)。この指標では堆積岩の有機物熱熟成度(通常はビトリナイト反射率で示される)を推定する事ができる。MPI-1は表1に示されている。MPI-1をビトリナイト反射率に換算する場合に、以下の二つの式がある：

$$R=0.60 \times MPI-1+0.40 \quad (R<1.35\% \text{の試料に適用}) \dots (2式)$$

$$R=-0.60 \times MPI-1+2.30 \quad (R>1.35\% \text{の試料に適用}) \dots (3式)$$

(R:ビトリナイト反射率(%))

熱熟成度が上がってくると、2MPや3MPでもメチル基が取れてフェナントレンに変わっていく。本報告で用いた試料ではフェナントレンの存在量が2MPや3MPと比較して巨大である事から、ビトリナイト反射率換算値で1.35%を上回っているものと解釈でき、3式を適用する事が好ましい。これによって換算したビトリナイト反射率の値も表1に示してある。R=1.4~2.3%の値は、ウェットガスからドライガスの生成帯に相当する。

風化の影響、ノイズの規模、岩相依存性、オリジナルな古環境への依存性を分離するために前述の(1)~(8)に区別した調査方法を取った(図11)。まず、顕著に現れたのは(6)の方法で比較した岩相依存性であった。岩相毎に分類してフェナントレンの存在量で比較すると、泥岩が最も高濃度で、砂質泥岩がそれに次ぎ、細粒砂岩は極めて低濃度でしか確認できないことが明らかである(図11-(6))。このことは、泥岩中の粘土鉱物などに有機物が吸着している事や、泥岩が間隙率が低い事による移動性の低さによると考えられる。存在量比に見られる岩相依存性としては、泥岩では粗粒岩と比べてベンゾナフトチオフェンやダイベンゾチオフェンの、フェナントレンに対する相対量が小さい。しかし、ベンゾ[e]ピレンにも同じ傾向が見られる事から、むしろフェナントレンが泥岩中で相対的に多いと考えた方がよさそうである。その原因は現在の所不明である。(4)の方法で調べた一連の粒度変化部分にみられる岩相依存性であるが、Loc. 8で比較した細粒砂岩と植物化石を含む泥岩との間には(6)と同様の傾向があり、フェナントレン量は泥岩が砂岩に対して20倍以上の濃集を示した(図11-(4)-1)。砂質岩からは抽出量が小さいためこれ以上の事がわからないことは、Loc. 9の結果も同様である。更に調べる必要があろう。

表1 白峰村の手取層群桑島層から抽出された有機物質の分析結果

サンプル番号	岩相	岩石10g中に含まれる主要芳香族炭化水素の量 (炭素モル数 : nmol)										フェナントレンないしベンゾノフトオフェンに対する相対量				熱成熟度指標と ヒトリナイト反射率推定値	
		フェナントレン (Ph)	ダイベンチチ フェン(DBT) フェン	ベンゾフトオ フェン(BNT) フェン	ベンゾ[ピ] [ピ]	ペリレン (Perylene)	モノメチルフェナントレン (MP)			DBT/Ph	BNT/Ph	[B]e[pyr]/Ph	[P]e[nylene]/Ph	DBT/BNT	MPI-1	R (推定値%)	
OSE001	極細粒砂岩	5.89	1.42	1.92	3.21	0.71	1.15	2.34	0.77	3.42	0.24	0.33	0.55	0.12	0.74	0.53	2.0
OSE002	極細粒砂岩	7.36															2.3
OSE003	極細粒砂岩																
OSE004	植物化石密集部	690.68	98.75	112.23	60.11	72.12	132.10	177.19	10.43	37.15	0.14	0.16	0.09	0.10	0.88	0.63	1.9
OSE005	細粒砂岩	27.78		6.63	7.23		6.35	9.72			0.24	0.26				0.87	1.8
OSE006	泥岩	345.44	7.09	43.52	34.58	16.48	47.64	87.24	21.42	18.11	0.02	0.13	0.10	0.05	0.16	0.53	2.0
OSW009	砂質泥岩	31.55	3.67				7.35	10.96			0.12					0.87	1.8
OSW010	泥岩	179.33	22.27	16.85	9.78	7.80	42.78	66.32	6.81	7.21	0.12	0.09	0.05	0.04	1.32	0.85	1.8
OSW008	汽水生二枚貝殻出泥岩	568.33	19.79	47.92	66.50	106.18	331.82	446.43	117.90	88.11	0.03	0.08	0.12	0.19	0.41	1.51	1.4
OSW013	汽水生二枚貝殻出泥岩	525.47	20.45	45.64	46.36	66.65	299.33	416.88	114.46	82.33	0.04	0.09	0.09	0.13	0.45	1.49	1.4
OSW016	汽水生二枚貝殻出泥岩	346.00	20.00	34.76	69.19	73.84	205.82	284.72	82.79	60.56	0.06	0.10	0.20	0.21	0.58	1.50	1.4
OSW014	汽水生二枚貝殻出泥岩	265.58	10.46	27.46	32.63	42.22	152.16	211.89	65.81	43.84	0.04	0.10	0.12	0.16	0.38	1.46	1.4
OSW015	汽水生二枚貝殻出泥岩	541.32	20.78	50.01	71.62	93.59	344.65	408.61	127.64	80.75	0.04	0.09	0.13	0.17	0.42	1.51	1.4
OSW017	汽水生二枚貝殻出泥岩	539.98			39.18	36.41	102.94	185.46	34.84	32.48			0.07	0.07		0.71	1.9
OSW019	砂質泥岩	34.90	3.82	5.93	4.51		9.80	12.78	5.07	7.79	0.11	0.17	0.13		0.64	0.71	1.9
OSW020	砂質泥岩	49.23	5.53	8.69	5.18		13.50	17.79	9.09	6.85	0.11	0.18	0.11		0.64	0.72	1.9
OSW021	砂質泥岩	43.20	4.82	8.91	8.08	10.66	13.78	8.60	6.08		0.11	0.21	0.19	0.25	0.54	0.68	1.9
OSW022	砂質泥岩	88.44	11.91	20.36	12.74		27.07	35.37	17.55	12.72	0.13	0.23	0.14		0.59	0.79	1.8

注 : 同じ露頭の試料は太線で囲われている。

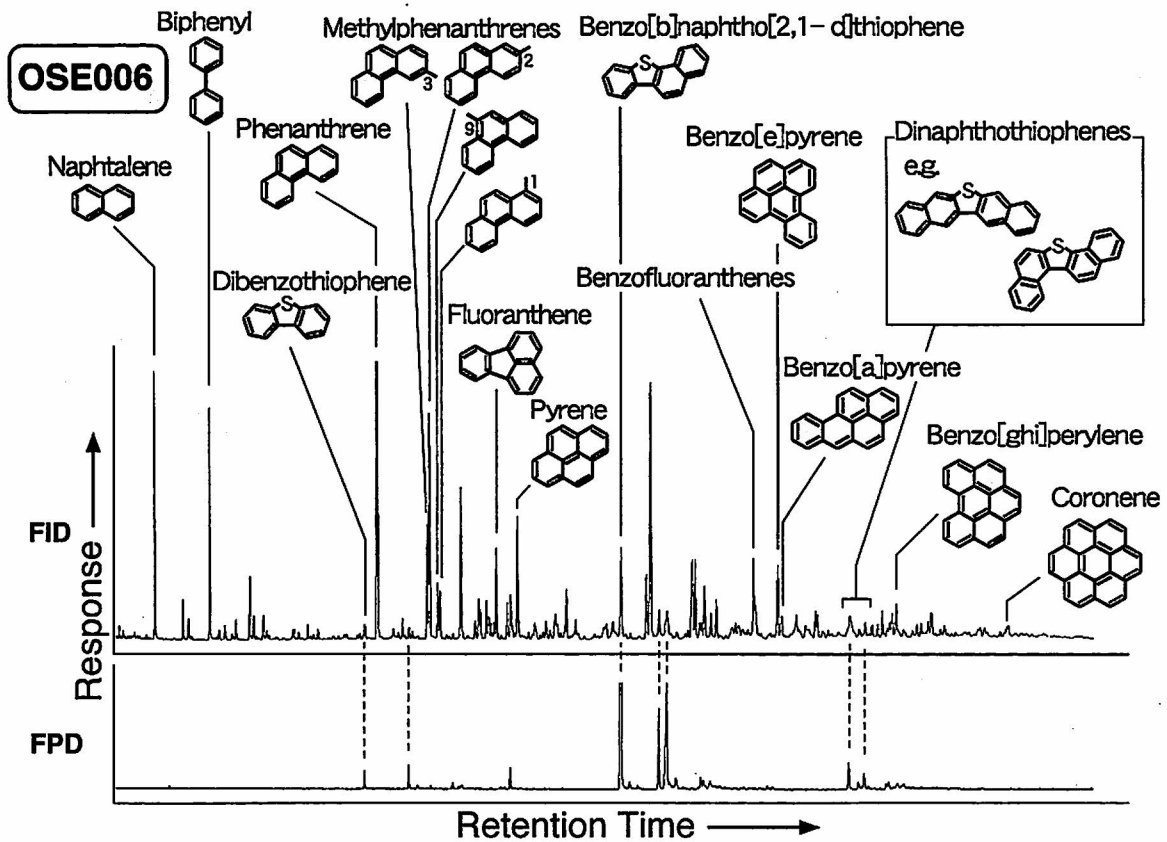


図8 OSE006の分析結果（ガスクロマトグラム）

上段はFID，下段はFPDによる検出結果．FIDは炭素など，FPDは硫黄の量を反映している．含硫黄芳香族を含めて多くの芳香族炭化水素が存在する．

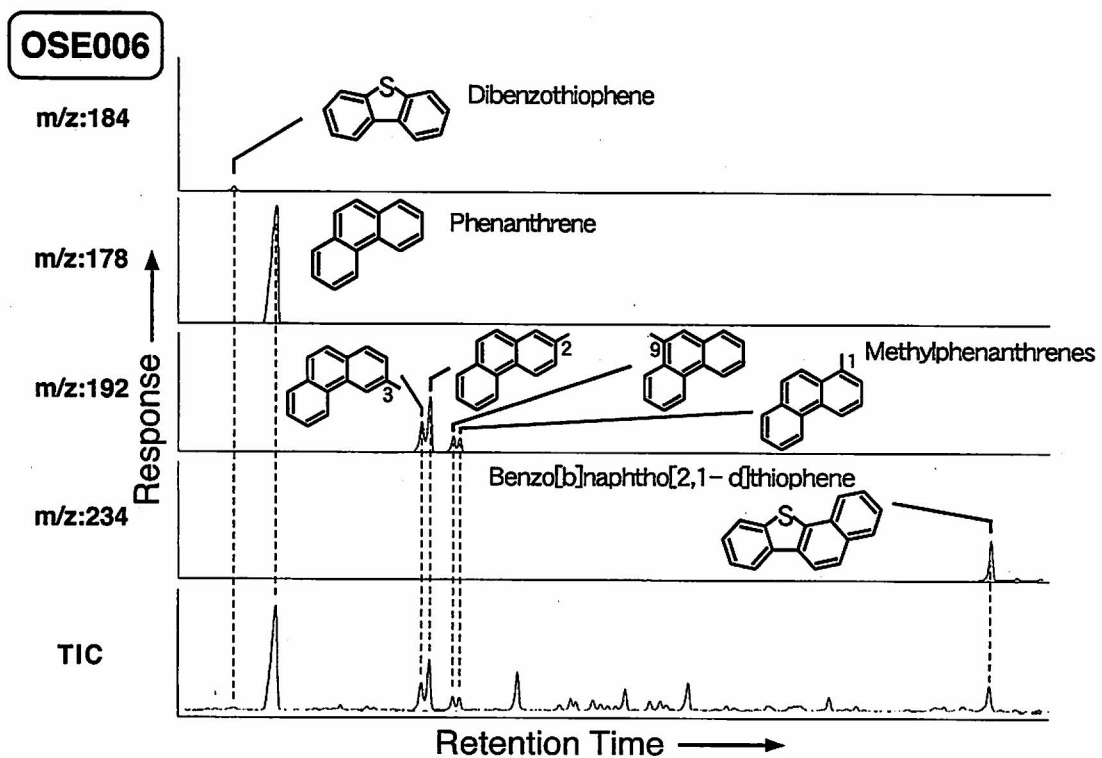


図9 OSE006のガスクロマトグラフ質量分析系分析結果

178, 184, 192, 234のマスフラグメントグラムと全イオンクロマトグラムが示されている．m/z:192に表れるピークでモノメチルフェナントレンが同定でき，MPI-1が求められる．

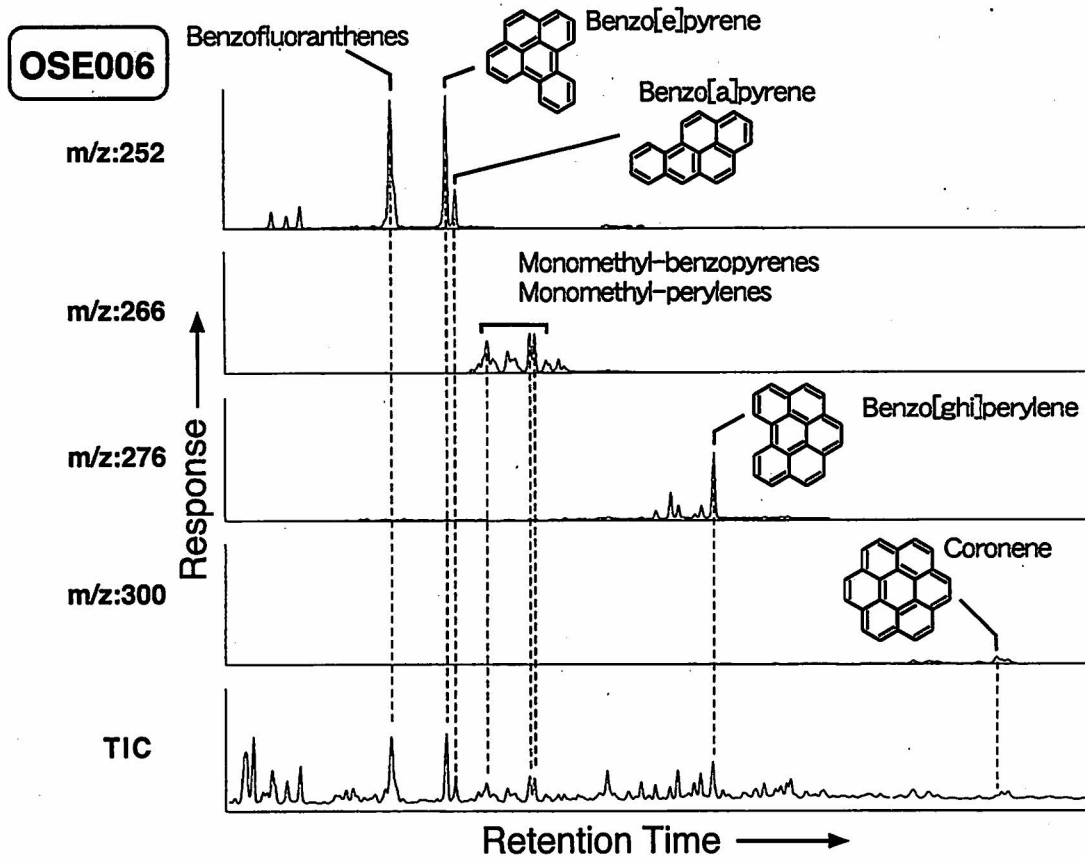


図10 OSE006のガスクロマトグラフ質量分析系分析結果

252, 266, 276, 300のマスフラグメントグラムと全イオンクロマトグラムが示されている。m/z:266を除くそれぞれのマスフラグメントはそれぞれ小さい順に五環、六環、七環の芳香族炭化水素（アルキル基を持たない）を示している。

風化の影響を調べた(1)の結果では、固結部分の試料OSW022のみが他の試料の倍程度のフェナントレン濃集量を示した(図11-(1))。セメントが発達して間隙水による影響がない試料であるが、同じ条件であったOSW021では間隙水の影響があった試料と変わらない結果である。従って、この比較のみからは間隙水の関与などの影響が物質量を左右したかどうかは結論できない。規格化後の相対量に関しては、4試料とも有為な差が認められない。従って、多少の保存状態の違いは全体量には影響する可能性があるが、物質の量比には影響を与えていないようである。

(2)の方法で検討したノイズの規模に関して結果が出ている(図11-(2))。同じ層準で比較したOSW008, 013, 016の3試料では016だけが他の2試料に比べてフェナントレンおよびモノメチルフェナントレンの存在量が6, 7割にとどまっているがその他の物質には大きな差がない。また、014と015の比較では、フェナントレンを始めとした主な物質が014では015の半分程度であったが、規格化した相対量に関しては殆ど差がない。これは、吸着物質の量などによって抽出性有機物全体の保存性が

左右された結果であると解釈される。Loc. 1全体を比較すると、最下部のOSW017だけが若干他と異なっている。フェナントレン以外の物質の濃度が相対的に低い事、フェナントレンに対する他の物質の相対量も低い事、MPI-1も相対的に低くなっている事である。後二者は、基準となるフェナントレンの存在量が何らかの影響で他物質に対して相対的に多いために見られるのではないかと考えられる。017中のフェナントレン以外の物質の016に対する存在量はどれも概ね016の半分程度で一貫していることが、上記の解釈を支持している。存在量に関しては6つの試料中で3倍程度以上の差は見られなかった。規格化後の相対量に関しても同様で、3倍を超える値の差は得られなかった。従って、同一の環境で堆積した試料でも3倍程度の濃集量/相対量の差はノイズとして表れる可能性がある。

古環境依存性についてであるが、まず(7)の方法で調べた結果で最も重要なものは、ダイベンゾチオフェンとベンゾナフトチオフェンの相対量である。汽水性の化石が産出しているLoc. 1の試料(OSW008, 013~017)は一貫してこれらの含芳香族炭化水素物質の相対量が他

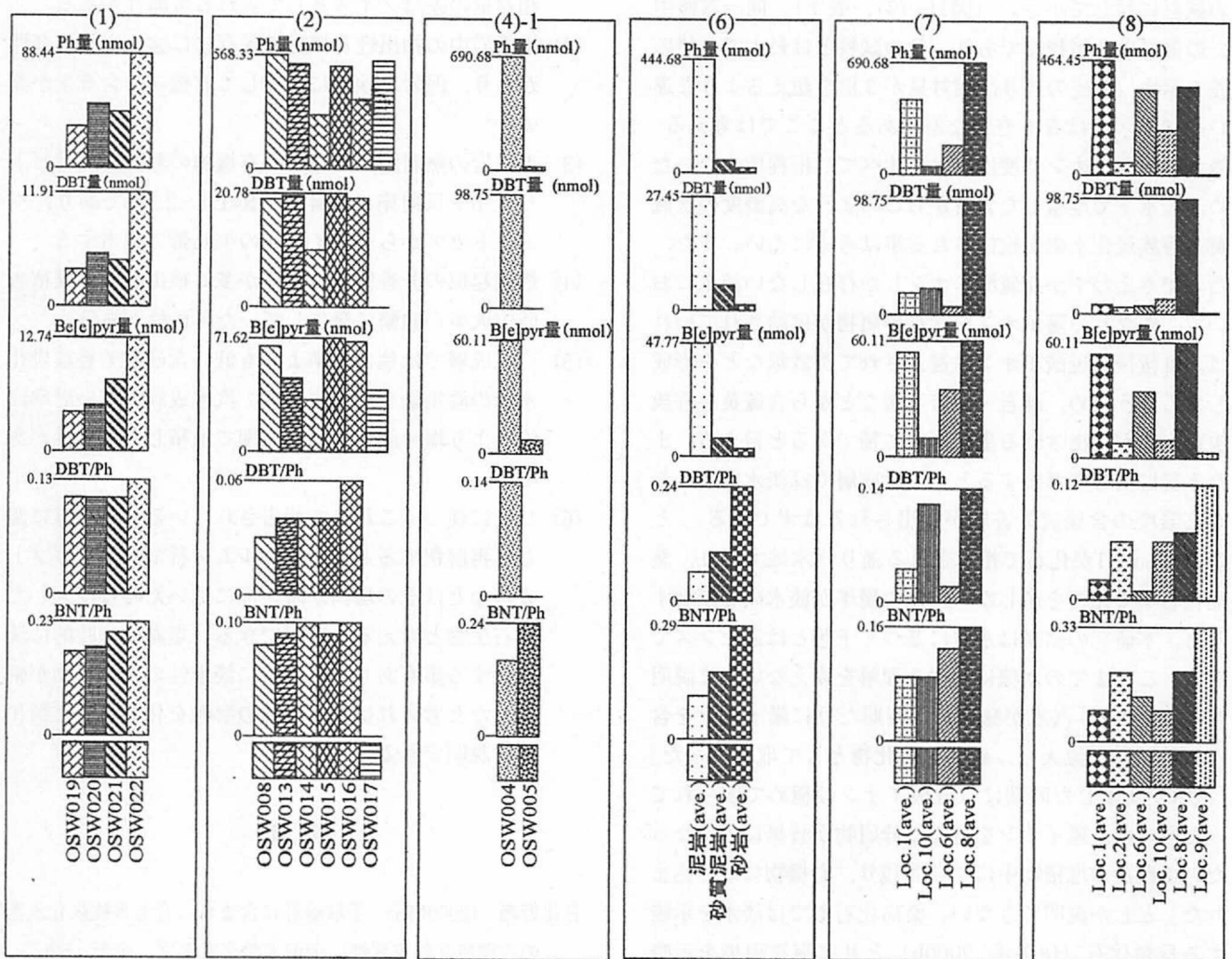


図11 (1)～(8)のそれぞれの目的に応じた各試料の分析結果の比較

- (1) 風化の影響：Loc.2 (図4)の露頭向かって左半分が、この夏に崖崩れを起こした。崩れた側の露頭は非常に露頭表面が湿っており、1m程度掘り込んでも水分を含んでいる。崩れた露頭の左側から2個 (OSW019, OSW020)、乾燥し非常に固結度のある右側から2個 (OSW020, OSW021)の試料を分析した。なお、4個の試料ともほぼ同一層準である。
- (2) ノイズの規模1：汽水性貝化石群集を産出するLoc.1の泥岩層の試料6個 (OSW008, OSW013, OSW014, OSW015, OSW016, OSW017)を分析した。
- (4)-1 岩相依存性1：上方細粒化していくLoc.8の地層で、細粒砂岩 (OSE005)と最上部に当たる植物化石密集部を含む泥岩 (OSE006)の分析した。
- (6) 岩相依存性3：分析に用いた試料の岩相を泥岩・砂質泥岩・砂岩の3つに分類し、Loc.1・Loc.6・Loc.8・Loc.10から泥岩の試料5個 (OSE006, OSW008, OSW010, OSW013, OSW015)、Loc.10・Loc.2から砂質泥岩の試料3個 (OSW009, OSW019, OSW021)、Loc.9・Loc.8から砂岩の試料2個 (OSE001, OSE005)の平均値を比較した。
- (7) 古環境依存性1：陸生の動植物化石を産出するLoc.10の試料 (OSW009, OSW010)と、海水の影響を支持する汽水性貝化石を産出するLoc.1の試料6個の平均値、それ以外の層準としてLoc.6の試料 (OSE004)とLoc.8の試料 (OSE006)の平均値を比較した。
- (8) 古環境依存性2：桑島層の下位から上位に向かって泥岩層を含むLoc.1・Loc.6・Loc.8・Loc.10から、それぞれLoc.1の試料3個 (OSW008, OSW014, OSW015)の平均値、Loc.10の試料 (OSW010)、Loc.6の試料 (OSE006)、Loc.8の試料 (OSE004)を比較した。

の試料に対して小さい (図11- (7), 表1)。同一露頭中での偏差は2倍程度であり, 他の試料とは最大で8倍の差を示す。前述の通り, 相対量が3倍を超えるような違いはノイズではなく有為な差であるところでは考える。淡水の硫酸イオン濃度は海水と比べて二桁程度少ないため, 淡水下で堆積した岩石からこのような高濃度の含硫黄芳香族炭化水素が検出される事は考えにくい。また, ただでさえわずかな硫酸イオンしか存在しない淡水において, 鉄などの陽イオンを含む碎屑物が供給されていれば, 堆積後に硫酸イオンは還元されて黄鉄鉱などを形成してしまうため, 砂岩・泥岩互層などから含硫黄芳香族炭化水素が検出される事は極めて稀であると言える。また水質に関して考察すると, 汽水成層では淡水成層よりも高濃度の含硫黄芳香族が検出されるはずである。ところがLoc. 1が化石で指示される通り汽水域であり, 桑島化石壁や化石を産しない露頭の層準が淡水成層だとすると, 本研究の結果は水質に基づく予想とは逆センスである。これまでの水塊に対する理解を変えないまま説明を試みると, 「汽水が発達した時期だけに陽イオンを含んだ碎屑物が流入し, 硫黄を硫化物として取り去った」「淡水が支配した時期には硫酸イオンは極めて限られていたものの, 陽イオンを含んだ碎屑物が皆無に近くなったので硫黄が堆積物中に長期間残り, 有機物に取り込まれた」としか説明できない。桑島化石壁では淡水を示唆する貝類化石 (伊佐治, 2000b) と共に海洋環境を示唆するパキコルムス科の魚類 (藪本, 2000a, b) が産出している事から, 「汽水成層でない層準は汽水より塩分濃度の高い塩湖であり, その塩湖が時々海に開いて, その時に浸入した魚類やカプトガニなどが化石として保存された。一時的に淡水化する事もあり, その時に淡水性の化石生物が繁栄した」と考えるのが本研究の成果からは最も妥当であると考え。ただし, その考えは手取層群を構成する碎屑物は反応性の鉄などを殆ど供給していなかったという推定を前提としている。(8)の方法による古環境依存性のチェックは, 現時点では分析データのある露頭数が少ないため, 上記(7)よりも踏み込んだ議論はできていない。

結 論

石川県白峰村に分布する手取層群桑島層の抽出性有機物をFID+FPD双検出器型ガスクロマトグラフとガスクロマトグラフ質量分析装置で分析した結果, 以下の結論に達した:

(1) 同一の環境で堆積した試料でも3倍程度の濃集量/

相対量の差はノイズとして表れる可能性がある。

- (2) 堆積岩中の抽出性有機物の保存には強い岩相依存性があり, 泥岩は砂岩に比較して有機物の含有量が高い。
- (3) 堆積岩の熱履歴に関連する有機物の熱成熟度はピトリナイト反射率に換算して $R=1.4\sim 2.3\%$ であり, ウェットガスからドライガスの生成帯に相当する。
- (4) 燃焼起原の芳香族炭化水素が多く検出され, 堆積当時山火事が頻繁に発生していた可能性がある。
- (5) 汽水成層では他の層準よりも低い含硫黄芳香族炭化水素の濃集量を示す事から, 汽水成層でない層準は汽水より塩分濃度の高い塩湖で堆積した可能性がある。
- (6) (5)に従ってこれまで報告されている化石記録に関して再解釈すると, パキコルムス科の魚類やカプトガニなどはその塩湖が時々海に開いた時に浸入した化石生物と考えることができる。塩湖は一時的に淡水化する事もあり, その時に淡水性の化石生物が繁栄したと考えれば, 有機物の解釈を化石記録と調和的に説明できる。

文 献

- 日比野剛 (2000MS) 手取層群に含まれる含芳香族炭化水素の古環境学的重要性. 金沢大学卒業論文, 金沢, 52p.
- 伊佐治鎮司 (2000a) 動物化石包含層の堆積環境—とくに脊椎動物化石群の形成過程について—. (松岡廣繁編) 石川県白峰村桑島化石壁の化石群. 白峰村教育委員会, 白峰村, 22-27.
- 伊佐治鎮司 (2000b) 桑島化石壁の軟体動物化石. (松岡廣繁編) 石川県白峰村桑島化石壁の化石群. 白峰村教育委員会, 白峰村, 39-41.
- Radke, M., Welte, D. H. and Willsch, H. (1982) Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1-10.
- 藪本美孝 (2000a) 石川県白峰村の手取層群産前期白亜紀パキコルムス科魚類. 日本古生物学会2000年年会講演要旨集, 日本古生物学会, 東京, p. 77.
- 藪本美孝 (2000b) 桑島化石壁産の魚類化石. (松岡廣繁編) 石川県白峰村桑島化石壁の化石群. 白峰村教育委員会, 白峰村, 46-49.
- 吉田秀樹 (1999MS) 富山県東部に分布する手取層群の岩相層序及び有機地球化学に関する研究. 金沢大学卒業論文,

金沢, 55p.

要 旨

長谷川 卓・小穴久仁・日比野 剛, 2002, 石川県白峰村に分布する手取層群桑島層から抽出される芳香族炭化水素の古環境学的意義. 手取川流域中生代手取層群調査報告書, 45-55.

石川県白峰村の手取層群桑島層から含硫黄芳香族炭化水素を含む複芳香環炭化水素が多く検出される。この結果は手取層群が海水などの塩水の影響を頻繁に受ける場で堆積した事を示唆している。

手取層群の下部, 九頭竜亜層群は海成層, 桑島層を含む中部の石徹白亜層群は淡水ないし汽水, 上部の赤岩亜層群は淡水成層であると考えられてきたが, 最近の海棲化石の発見により, 桑島層の堆積環境は見直す必要が出ていた。本研究で桑島層の試料をFIDおよびFPDを備えたガスクロマトグラフと, ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて分析した結果, 燃焼由来と考えられる芳香族炭化水素の他, 芳香族炭化水素の構造中に硫黄を持つダイベンゾチオフェン, ベンゾナフトチオフェン, ダイナフトチオフェンおよびこれらにメチル基の付加した物質が各層準から多量に検出された。このような事実から推定すると, 桑島層堆積場は塩湖であった可能性があること, 周囲では山火事が頻繁に発生していたことなどが示唆される。