

高有機質石灰岩の形成と続成～埋没変成の有機地化学

村江, 達士
九州大学理学部

田内, 信也
帝国石油株式会社

相原, 安津夫
九州大学理学部

佐野, 弘好
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4494736>

出版情報：九州大学理学部研究報告．地球惑星科学．18（1），pp.37-46，1993-12-25．九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

高有機質石灰岩の形成と続成～埋没変成の有機地化学

村江達士・田内信也*・相原安津夫・佐野弘好

Organic geochemistry of formation, diagenesis, and burial metamorphism of high organic limestone

Tatsushi MURAE, Shinya TAUCHI*, Atsuo AIHARA and Hiroyoshi SANO

Abstract

Black limestone from the lower member of the Funabuseyama Formation in the Mino terrain, central Japan, and the Chihsia Formation in the South China Block, southern China, were examined by petrological and organic geochemical methods. Petrological investigations indicate that the black materials are condensed in stylolite suture plains. The black materials are also observed as coating of particular remains of dasycladaceae and small foraminifera, and as filling of primary voids of skeletal debris. These black materials were analysed by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (PGC/MS). The results indicate that the black material is organic and that the nature of organic matter in the sample having different distribution patterns of black material is different.

On the basis of the comparative examinations of the results of petrological and geochemical studies, we propose probable formation mechanisms of the high organic limestone :

- (1) The organic matter in the limestone originates from organisms which constructed the limestone itself or from organisms which lived at the same place and in the same period as those that the limestone-constructing organisms lived.
- (2) The limestone enclosed the organic matter during the reconstruction of the lithofacies into stylolite by compaction.
- (3) The enclosed organic matter was altered by heating during diagenesis and burial metamorphism of the limestone.
- (4) There are local differences in the degree of heating of the organic matter.
- (5) The color of the organic matter has changed into black by proceeding carbonization reactions, and so the color of the limestone containing the organic matter in high concentration is also black.
- (6) If the organic matter was affected by diagenetic alterations without enclosing by the limestone, the organic matter might be an origin of petroleum.

I. はじめに

各種堆積岩の中には、黒色で有機物を含有すると推定されているものが多く存在する。本研究で対象とした黒～灰黒色石灰岩もその一つである。

我が国の多くの石灰岩は白色ないしは灰白色であるが、希に黒く見え、その原因が微細な有機物が高濃度に混入しているためと考えられているものがある。石灰岩は示相化石・示準化石を含むことが多く、地質学的にも重要な存在であるが、他方、

*帝国石油株式会社 Teikoku Oil Co., Ltd.
平成5年11月1日受理

工業原料としても重要である。また、石油地質学的には石油根源岩とも貯留岩ともなり得るので、黒色石灰岩の含有有機物の研究はこの分野での一つの課題であった。しかし、我が国の黒色石灰岩の黒色物質の実態には不明の点が多く、化学的な手法による解明と地質学的考察が望まれてきた。

本研究では、岐阜県舟伏山地域のペルム系石灰岩およびこれとほぼ同じ年代を示す中国南部楊子江下流域に分布する栖霞 (Chihhsia) 層の石灰岩を選び、両者に見られる黒色物質に富んだ細粒石灰岩層の分布様式を野外で観察し、石灰岩の薄片をほぼ全層準にわたって作成し、鏡下で黒色物質の分布様式を観察した。これらの試料のうち分布様式が特徴的なものに含まれる黒色物質を熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析 (熱分解 GC-MS) により分析し、試料の観察と有機物分析の結果を総合して考察を加えた。

II. 試料採取地域の地質

国内の試料採取地域である舟伏山層は、美濃帯のほぼ中央部に列をなして分布している石灰岩の大岩体の一部である。この石灰岩体の代表的なものとしては、西から鈴鹿山地の藤原岳・雲仙山、伊吹山地の伊吹山、美濃山地の魚金山・舟伏山を経て、足尾山地の鍋山などがある (Fig. 1)。これらの石灰岩体は、緑色岩と総称される玄武岩・火山性碎屑岩の上位に整合的に重なる層序を示す (勘米良・1983)。これらの石灰岩体は産出する紡錘虫化石から、下部ペルム系上部から中部ペルム

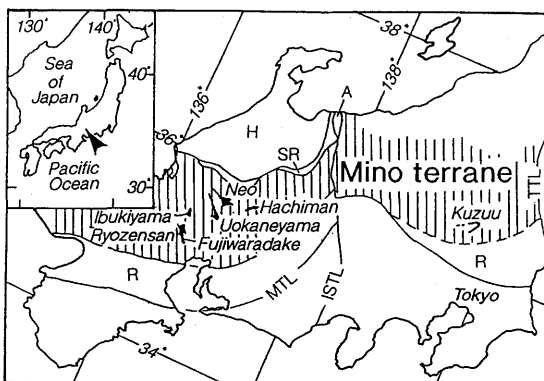


Fig. 1. Distribution of representative Permian allochthons with their locality names in Mino terrane (vertical lined) (after SANO *et al.*, 1990).

系上部の時代を示し (藤本ほか, 1962), 特に石灰岩体の最下部層がしばしば黒色を呈することが特徴である。本研究の試料は、岐阜県舟伏山層下部層 (Fig. 2) より採取した。

中国の楊子地域の下部ペルム系にも栖霞層と呼ばれる黒色の石灰岩層が分布していることが古くから知られている (LEE, 1939)。栖霞石灰岩は楊子地塊の多くの地域では、灰白色の浅海性の石炭系石灰岩層にはほぼ整合的に重なっており、陸棚上の浅海で堆積したものと考えられている。本研究の試料は、楊子江下流域の安徽省巢湖市の平頂山、江蘇省南京市の孔山の鉞山の栖霞層から採取した (Fig. 3)。

III. 震頭および鏡下観察による黒色物質の産状と出現様式

震頭観察では、舟伏山、孔山とも共通して黒色物質を含む石灰岩層は成層しているが、層理面は平坦ではなく側方に緩く波曲する。また、石灰岩単層間に、極めて黒色で細粒の化石粒子を含んだ層が挟まれることがある。この層は砂や泥などの陸源碎屑物を含むわけではないが、適当な名称が無く、また頁岩層に類似して見えることから、本論文中では頁岩層と便宜上称する。

鏡下観察によると、この頁岩または頁岩質石灰岩では、化石粒子は層理にほぼ平行に配列し、著しく溶解しており、黒色物質はこの溶解面 (スタイロライト) の縫合面に濃集している。便宜的に頁岩層と称している部分は、黒色物質を濃集したスタイロライト縫合面の集合体である。この頁岩と石灰岩の漸移部を観察すると、石灰岩から頁岩に向かって層理に平行なスタイロライトの分布が密になり、化石粒子は頁岩層に向かって次第に扁平化していき、その長軸は層理の方向にほぼ平行である。

スタイロライトは、続成過程で圧密溶解作用の結果、石灰岩が堆積時の構造を変化させ、新たな構造体となったものである。本研究の頁岩層の産出様式や頁岩内部の構造は、FLUGEL (1982) が提唱した圧密溶解作用によって作られる構造の分類によく合致する。すなわち、層理面と見えるのは stylobedded と呼ばれるスタイロライト縫合面が密になったところで層が分離した構造体に、頁岩層中の石灰岩レンズは stylonodular と呼ばれる石灰岩から圧密溶解によって分離した構造体に、そ

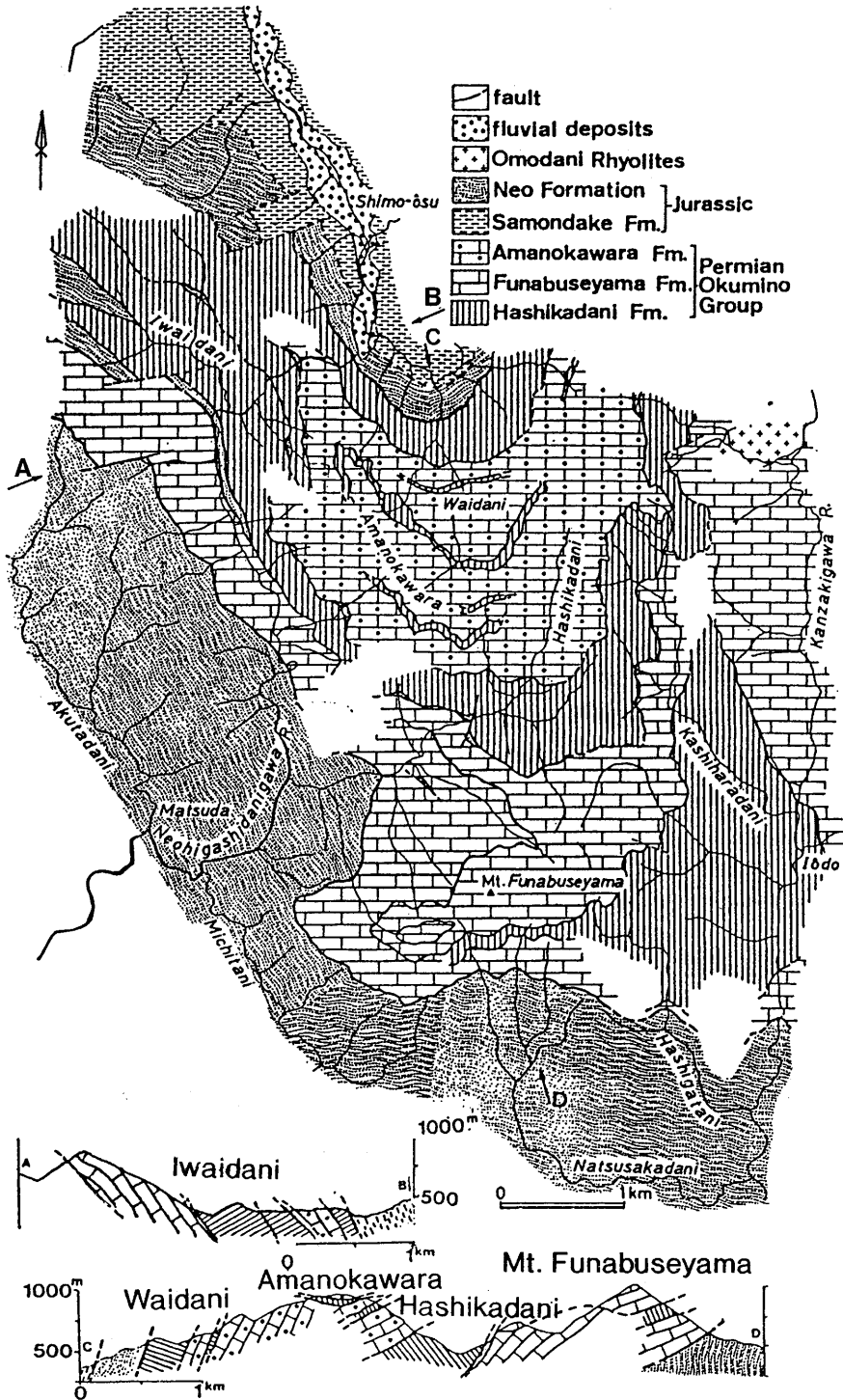


Fig. 2. Geologic map of Mt. Funabuseyama area, revised after SANO (1988).

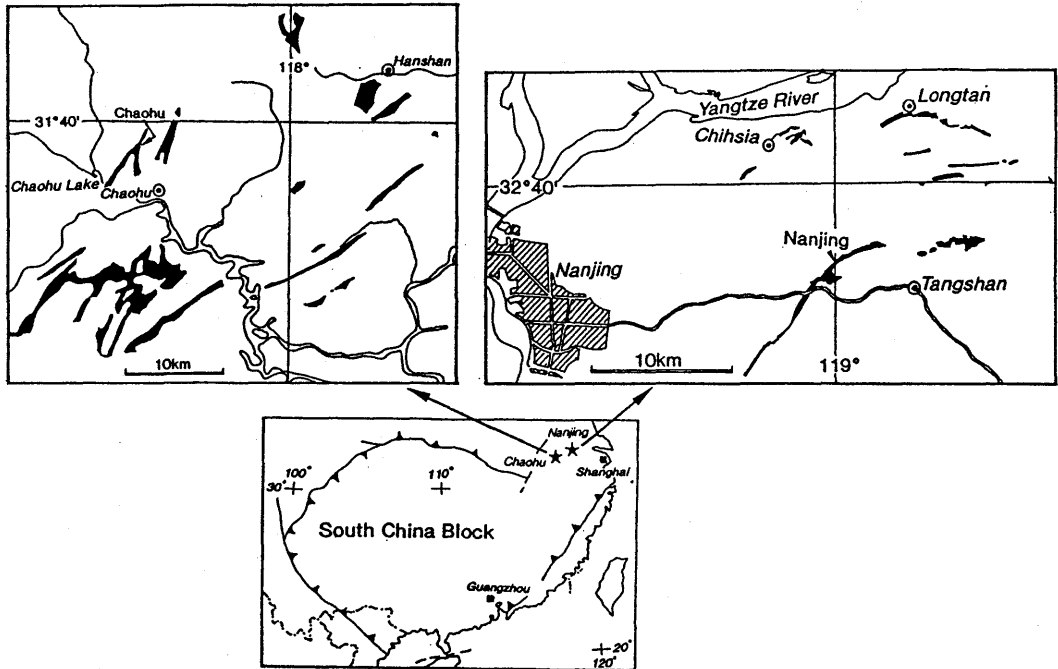


Fig. 3. Distribution of representative Permian allochthons (after SANO and NAYAN, 1992).

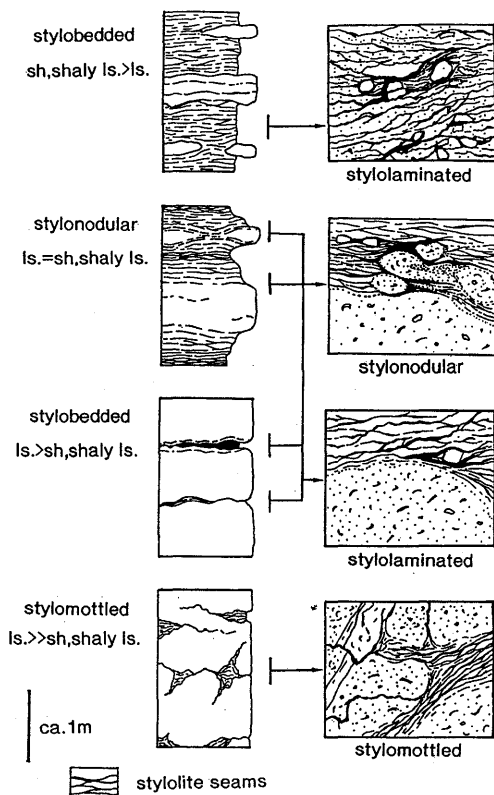


Fig. 4. Pressure solution structures shown in the outcrops and thin sections.

して厚い石灰岩単層内に斑状に頁岩層が分布する様式は *styliomottled* にそれぞれ相当する。頁岩層中の一見葉理構造に見えるのは、堆積作用による葉理ではなく、堆積後の圧密溶解が起こった結果形成された構造体に相当し、*stylolaminated* 構造である。この構造分類と今回の観察結果を Fig. 4 に示した。

鏡下の観察では、黒色物質は頁岩層のみならず石灰岩層中の化石の周辺や内部の空隙にもみられ、その分布様式は以下の5通りに分類された (Fig. 5)。

- (1) ある種の緑藻、小型有孔虫の遺骸の周囲に沈着する。
- (2) 化石遺骸内部の空隙を充填する。
- (3) 頁岩、頁岩質石灰岩に普遍的に見られ、層理にほぼ平行な低振幅のスタイロライト縫合面に沿って濃集する。
- (4) 方解石脈や化石粒子を切る高振幅のスタイロライト縫合面に濃集する。
- (5) 方解石脈の微晶洞中に濃集する。

野外観察の結果と鏡下観察の結果を対応させると、(1), (2), (4)の様式は石灰岩層にのみ見られ、(3)の様式は頁岩層にのみ見られ、(5)の様式も頁岩層に伴って現れる (Fig. 5)。

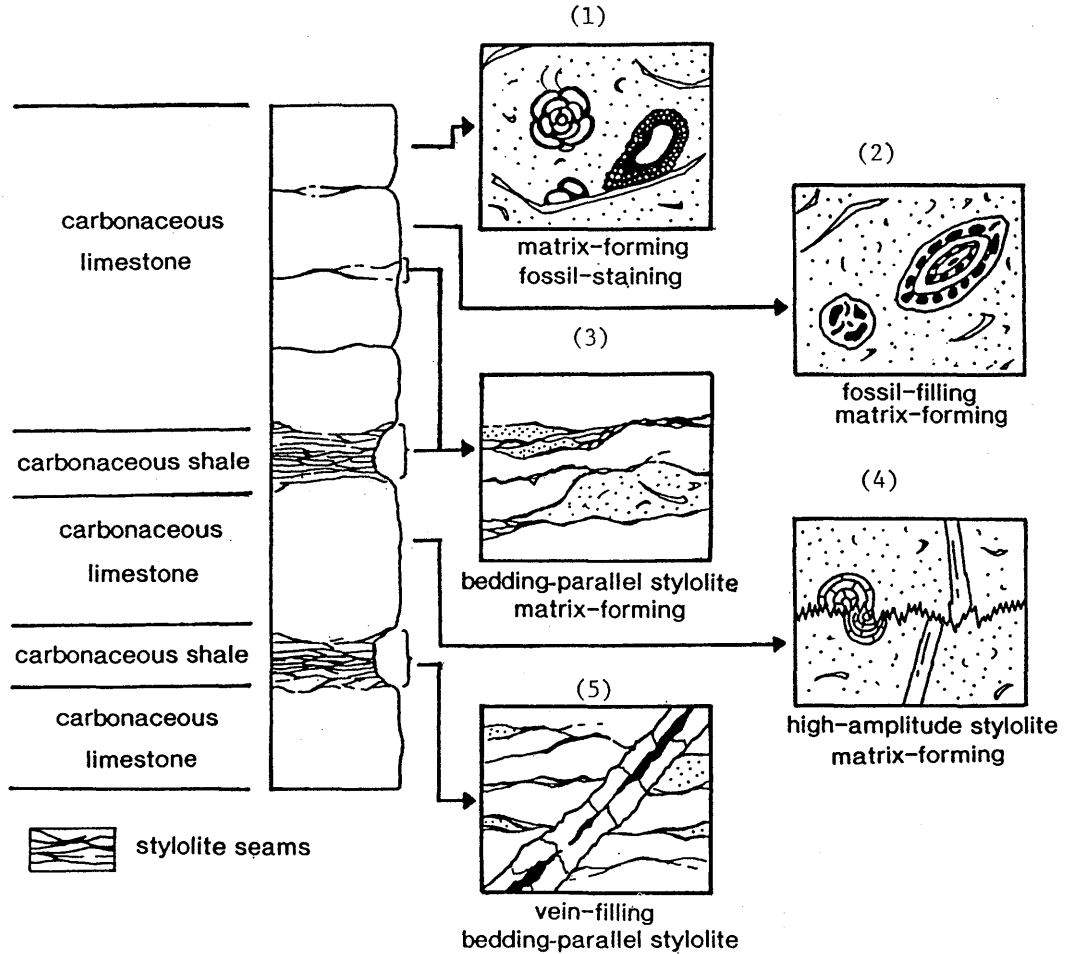


Fig. 5. Concentration and distribution patterns of black material in the outcrops of Funabuseyama Formation and thin sections of the samples collected at the Formation.

IV. 黒色物質の熱分解 GC-MS による分析

上記のように黒色物質は様々な分布様式をとることが明らかになり、堆積時から続成段階を経て現在に至るまでに移動・濃集があったことが示唆される。もし黒色物質が有機物であり、続成過程で移動・濃集したとすると、その出現形態の差が有機化合物の微細な構造的差異に反映されていることが期待される。もし、その構造的な差が認められれば移動・濃集の状況について、より正確な議論が可能となる。

熱分解 GC-MS 分析の応用原理：堆積有機物で構造不明な高分子化合物の性質を検討する有効な方法として熱分解 GC-MS が用いられている。熱分解 GC-MS とは、そのままでは分析手段が

限定される有機高分子を熱的に分解し、生成する種々の低分子有機化合物をガスクロマトグラフィーで個々の成分に分離し、それぞれの成分をマススペクトロメトリーで同定し、熱分解前の高分子化合物の構造に関する情報を得る方法である(武内・柘植, 1984)。

初期の堆積過程で微生物による分解を免れた堆積有機物は、続成段階で高分子有機化合物のケロゲンとして埋没変成が進行するに連れて炭素化が進行し、最終的にはエネルギー的に最も安定なグラファイト(石墨)へと変化する(VAN KREVELLEN, 1961)。この変化の各段階で生じた高分子有機化合物を熱分解 GC-MS かけると、各資料から熱分解で生成する低分子有機化合物の

種類と量にその段階の差が反映される。すなわち、堆積の初期の反応生成物では、堆積した有機物の種類（堆積前の生物の種類）によって、熱分解生成物に顕著な差が見られるが、続成の進行とともにその差が薄れてくる。埋没変成の段階では熱的に安定な化合物に変化するため、変成が進行した試料では、熱分解で生じる分解生成物の量が減少する。

分析試料：本研究で熱分解 GC-MS で分析した試料は以下の通りである。

〈舟伏山下部層からの試料〉

①遺骸の周囲に黒色物質が濃集した石灰藻や有孔虫を大量に含む石灰岩 2 試料（試料番号 FNK217, FNH361）。

②黒色頁岩層 2 試料（試料番号 FN 1 - 2, FNH361C）。

③方解石細脈中に濃集した黒色物質 1 試料（試料番号 FNH365）。

〈栖霞層からの試料〉

④頁岩層と石岩層が互層をなしている試料 1 試料（試料番号 CF148）。

⑤層理にほぼ平行な頁岩層の薄層 1 試料（試料番号 CFS 2）。

⑥石灰岩単層中にポケット状に分布する頁岩層 1 試料（試料番号 CF147-3）。

なお、③の試料以外は炭酸塩が主体なので 5% 塩酸を用いて炭酸塩を溶解除去して残った黒色物質について分析を行った。

分析条件：熱分解は日本分析工業社製の JHP-2 型キューリーポイント熱分解装置を微量分析用に改造したものをを用い、成分の検出は溶融シリカキャピラリーカラム（GL サイエンス社製化学結合型 OV-1, 内径 0.25mm, 層厚 1.5 μ m, 長さ 25m）を装着した GC-MS 装置（日本電子社製 D-300 型質量分析装置）に上記の熱分解装置を直結することによって行った。データの解析は日本電子社製 JMA-2000 型データ処理装置を使用した。キャリアーガスにはヘリウムを流速 1 ml/min で使用し、熱分解はキャリアーガスを流しながら 3 秒間行った。ガスクロマトグラフのオープン温度は初期温度を 60 $^{\circ}$ C とし測定開始と同時に 4 $^{\circ}$ C/min の割合で 260 $^{\circ}$ C まで昇温した。

測定結果：それぞれの黒色残渣の熱分解成分の RIC (reconstructed ion chromatography—指定質量範囲における総イオン量によるクロマトグラ

フィー) と個々の成分のマストペクトルを検討した。クロマトグラフィーでは、それぞれのピークが異なった成分に相当する。従ってピークの本数が多ければそれだけ多くの成分が存在することを示す。ピークの強度は絶対強度を示してはいないので、異なった測定の間では成分の量的な比較が困難であるが、幸い昇温にともなってカラムの液相そのものから流出してくる成分によるバックグラウンドの量が同一の温度では一定しているので、測定開始後 60 分のベースラインの変動量と使用した試料の量を基準にして、異なった測定データ間における成分の相対的な生成量を、同一量の資料で同一感度で測定した結果に換算して、比較することが可能であった。

舟伏山層下部層からの試料についての RIC を Fig. 6 に示す。この図から明らかなように、①の試料で熱分解生成物の種類も量も圧倒的に多く、②の試料で成分の種類も量も減少し、③の試料では種類も量もさらに減少している。

マススペクトルから同定された成分とその同一クロマトグラフィー内部での相対量を Fig. 7 に示す。この図から、②のグループの FNH 3 6 1 C が①のグループのものとは比べた時に成分的な減少の割合が芳香族炭化水素に比べて脂肪族炭化水素で少ないことがわかる。

栖霞層からの試料についての RIC を Fig. 8 に、マススペクトルにより同定した成分とその同一クロマトグラフィー内における相対強度を Fig. 9 に示す。これらのデータは、いずれの試料の熱分解生成物も成分的には類似しており、生成量も⑥の試料 (CF 1 4 7-3) で少な目であるが、④と⑤の試料では大差がないことを示している。前述の舟伏山下部層からの試料の熱分解 GC-MS の結果と比較すると、これらの栖霞層からの試料は、いずれも熱分解生成物の種類の数は大差が無いが、個々の生成物の量が④と⑤の試料において、はるかに多い。

V. 高有機質石灰岩の堆積, 続成, 埋没変成に関する考察

黒色石灰岩の呈色の理由が含有する有機物によるものであり、高有機質石灰岩と称することが妥当であることが示された。この有機物の由来、すなわち、石灰岩の形成の場に外から持ち込まれたものか、その場で形成されたものかの差は、石灰

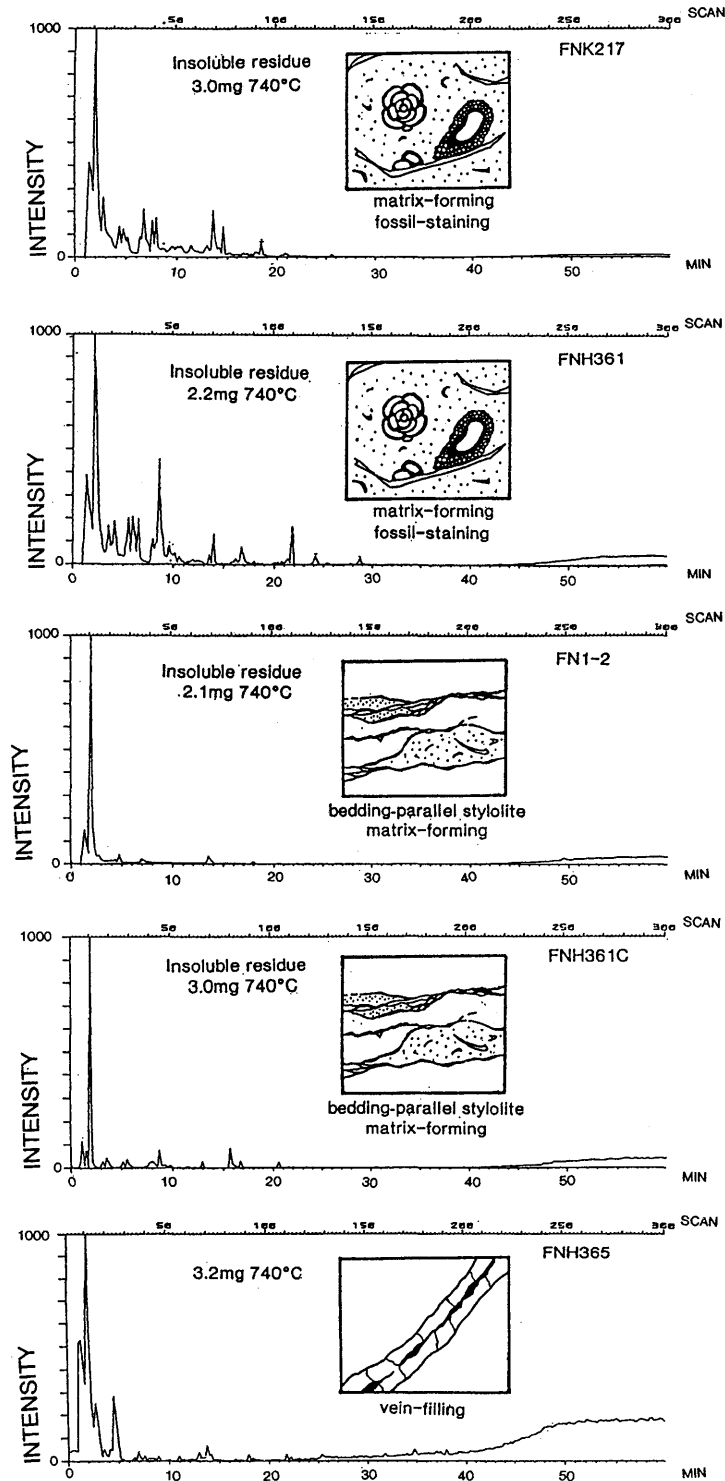


Fig. 6. Gas chromatogram of pyrolysis products from organic matter in the black limestone collected at Funabuseyama Formation and the distribution patterns of black material.

| | fossil-staining matrix-forming | | bedding-parallel stylolite | | vein-filling |
|----------------------------|-----------------------------------|--------|-------------------------------|---------|--------------|
| | FNK217 | FNH361 | FN1-2 | FNH361c | FNH365 |
| <chem>c1ccccc1</chem> | ***** | ***** | ***** | ***** | ***** |
| <chem>Cc1ccccc1</chem> | **** | *** | * | * | **** |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | *** | *** | * | * | |
| <chem>C=Cc1ccccc1</chem> | *** | *** | | | **** |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | **** | *** | | * | |
| <chem>CCc1ccc(C)cc1</chem> | | | | | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | ** | * | | * | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | ** | * | | | |
| <chem>CCc1ccc(C)cc1</chem> | | * | | | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | | | | | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | *** | * | * | * | ** |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | | | | | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | | | | | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | | | | | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | | | | | |
| 57 71 85 n-Alkan | **** | **** | | ** | |
| 55 69 83 n-Alkan | | **** | | * | |
| 71 57 | | ** | | | |
| <chem>N#Cc1ccccc1</chem> | *** | **** | * | * | |

Fig. 7. Relative abundance of pyrolysis products from the organic matter in black limestone collected at Funabuseyama Formation. The abundances are normalized to that of benzene, and each (*) corresponds to 20%.

岩形成の堆積環境問題や石油の根源岩たり得るか否かの議論に大きく関わってくる。また堆積後の続成、埋没変成の過程でこの有機物がどの様に変化をしていったかということは、石油の形成の機構に関して重要な示唆を与える。

前述の観察結果と熱分解GC-MSによる黒色物質の分析結果とを対比させると以下の推定が可能となる。

舟伏山下部層試料について：

(a) ①に属するFNH361, ②に属するFNH361C, および③に属するFNH365は、ほぼ同層準から得ている。従ってこれらの資料の熱分解GC-MSの結果は、これらの資料が堆積後に

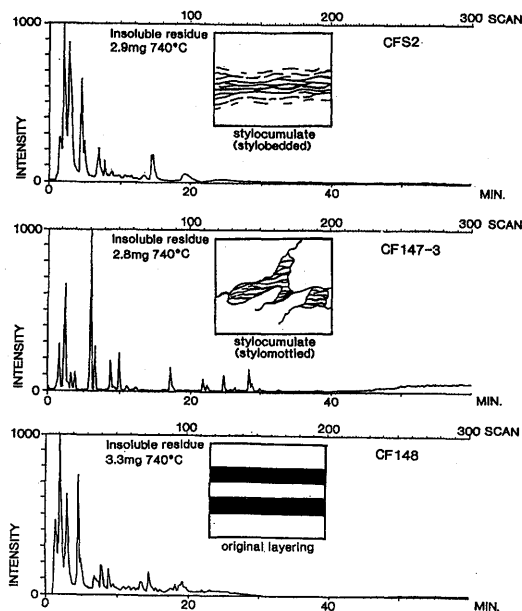


Fig. 8. Gas chromatogram of pyrolysis products from organic matter in the black limestone collected at Chihisia Formation and the distribution patterns of black material.

現在見られる様な状態になるまでの経過の時間的前後関係の以外に生成の反応条件にも差があったことを明瞭に示している。

(b) 明瞭な形態を残した化石を多く含む試料から得た黒色物質ほど熱分解成分の種類が多く生成量も多い。このことは、古生物の遺骸が破壊される機会が少なかった部分ほど有機物の変成の程度が遅れていることを示す。これは、高有機質石灰岩に含まれる有機物はこれらの石灰岩の形成時にその場に生息していた生物に由来する可能性が大であることを示唆する。しかしその有機物が、どの様な生物種に由来するかは現在のところ不明である。化石の周囲に密着したり化石の空隙を充填している黒色物質も産状が一定していないので、その化石生物に由来したのか、または、その化石生物の殻が有機物を吸着して形成したものか、幾つかの可能性が考えられる。

(c) 熱分解生成物の種類と量が①, ②, ③の順に減少することは、石灰岩の圧密作用が進行して、次第に閉鎖系になった時、またはその後で含有有機物が熱的な影響で炭素化したことを示唆している。ここで言う炭素化とは有機化合物が芳香族炭

| | Precipitation | | |
|-------------------------------|---------------|---------|-------|
| | CF148 | CF147-3 | CFS-2 |
| <chem>c1ccccc1</chem> | ***** | ***** | ***** |
| <chem>Cc1ccccc1</chem> | ***** | ** | ***** |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | ***** | ***** | ***** |
| <chem>C=Cc1ccccc1</chem> | *** | | *** |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | **** | **** | *** |
| <chem>CC(C)C1=CC=CC=C1</chem> | | | *** |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | ** | * | * |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | ** | | |
| <chem>CC(C)C1=CC=CC=C1</chem> | | | |
| <chem>Cc1ccc(C)cc1</chem> | ** | | ** |
| <chem>c1ccc2ccccc2c1</chem> | *** | *** | *** |
| <chem>Cc1ccc2ccccc2c1</chem> | ** | ** | * |
| <chem>Cc1ccc2ccccc2c1</chem> | * | | |
| <chem>Cc1ccc2ccccc2c1</chem> | | *** | |
| 57 71 85 n-Alkan | *** | * | * |
| 55 69 83 n-Alkan | * | ** | |
| 71 57 | ** | | |
| <chem>N#Cc1ccccc1</chem> | ** | | |

Fig. 9. Relative abundance of pyrolysis products from the organic matter in black limestone collected at Chihhsia Formation. The abundances are normalized to that of benzene and each (*) corresponds to 20%.

化水素に変換されつつ高度に重合してグラファイトに達する続成～変成的変化を言う。脂肪族炭化水素は有機化合物が芳香族化する際に不均化反応によって作られ得るが、重合した芳香族化合物よりはるかに流動性に富んでいるため、移動・消失しやすい、②の試料で脂肪族炭化水素の減少量が芳香族炭化水素に比べて小さいことも炭素化の過程で有機化合物が封じ込められていたとする考えを支持している。

(d) 方解石細脈の微晶洞中に濃集した試料③が熱分解生成物の種類も量も最も少ないことは、②の試料の形成と同様な段階で加熱され流動性を帯

びた有機物が完全には閉じ込められないで微晶洞を伝って移動をしている際に、より揮発性の高い脂肪族炭化水素の部分を失いつつ炭素化することによって流動性を失い固定されたと考えることが出来る。

栖霞層試料について：

(e) 熱分解成分の種類と量が最も多かったのは④の試料で、含有有機物の変成度は最も低いと考えられる。この試料は石灰岩層と頁岩層との境が明瞭で波曲していないことから、堆積時の構造を残している可能性が大である。

(f) ⑤の試料の顕微鏡的特徴は舟伏山層から得られた②の試料に近いが、⑤からの熱分解生成物の生成量は②の場合よりもはるかに多い。これは、これらの試料の堆積状況が類似していても続成～変成段階での熱履歴が大幅に異なることを示唆する。

(g) ④と⑤の試料の熱分解生成物がよく類似していることから、鏡下にみられるこれらの試料の差は、頁岩層の形成にかかわった有機物を含む生物の種類の違いではなく、単にその堆積量の差に基づいていると考えられ、どちらの試料でも閉じ込められた有機物は殆ど移動していないと推定される。

(h) ⑥は熱分解生成物の量や種類が④や⑤の試料と明らかに異なり、含有される有機物はある程度の熱的影響を受けながら移動し、現在の石灰岩中のポケットに滞留したと推定される。

安定大陸にある栖霞層と変動体島弧にある舟伏山層下部層からの高有機質石灰岩の産状と有機分析の結果には顕著な差が見られる。この差は、栖霞層は有機物を大量に蓄積し得る状況下で堆積し、構造的に安定して埋没後の続成段階でも低温の状態に維持されてきたが、舟伏山層では有機物が保持されてはいるが、続成段階での地質構造の変動が激しく、熱的影響を強く受けて反応が進行したために生じたと説明できる。

VI. おわりに

以上、黒色石灰岩の産状に関する観察と熱分解GC-MS分析を行ない、その結果について考察を行なった。その結果として高有機質石灰岩が形成される機構に関して、まとめて列挙すると次のようになる。

(1) 高有機質石灰岩の有機物は、その石灰岩を形成した生物か、またはその生物と同時期・同位置に繁茂した生物に由来する。

(2) その石灰岩は続成段階で圧密作用を受け有機物を閉じ込めた。

(3) 閉じ込められた有機物は、その後の続成～埋没変成の段階で加熱され変化した。

(4) 加熱の程度には地域的な差が存在する。

(5) いずれの地域でも有機物の炭素化がかなり進行したため黒くなっているため、その有機物を多く含む石灰岩も黒く見える。

(6) これらの有機物が封じ込められないで、移動可能な状況下で変成作用を受ければ、石油の供給源となり得る。

謝 辞

本研究の野外調査、試料の採取に関しては中国科学院江納言博士、吉沢石灰工業株式会社、東京石灰工業株式会社、山野井碎石工業株式会社に大変お世話になりました。以上の方々に記して深く感謝致します。

文 献

- 勘米良亀齡 (1983) : 西南日本上部古生界の堆積構造過程に関する一問題 — 外来堆積体の付加 —。日本地質学会西日本支部第100回例会記念シンポジウム論文集, 67-76.
- 藤本治義・鹿沼茂三郎・猪郷久義 (1962) : 飛騨山地の上部古生界について。飛騨山地の地質研究, 44-77
- FLUGEL, E. (1982) : *Microfacies analysis of limestones*. 633p. Springer-Verlag, Berlin-Heiderberg.
- LEE, J. S. (1939) : *The geology of China*. 528p. Thomas Murby & Co., London.
- SANO, H. (1988) : Permian oceanic-rocks of Mino Terrane, central Japan. Part II. Limestone facies. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **94**, 963-976.
- SANO, H., HORIBO, K. and KUMAMOTO, Y. (1990) : Tubiphytes-Archaeolithoporella-Girvanera reefal facies in Permian buildup, Mino terrane, central Japan. *Sediment. Geol.*, **68**, 293-306.
- SANNO, H. and NAYAN, J. (1992) : Early Permian carbonate sedimentation in South China. *29th IGC Abstracts*, 2 of 3, 329.
- 武内次夫・柘植新 (1984) : 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー。p180, 化学同人。
- VAN KREVELLEN, D. W. (1961) : *Coal. Typology-Chemistry-Physics-Constitution*. 514 p. Elsevier Publishing Co., Amsterdam.