

Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM: Kodak

報告番号 乙第 4811 号

日本地球化学協会会報 第100号 第3巻
地球化学的変遷による古生物地層学

主 論 文

山 本 正 伸

分子地球化学的手法を用いた東北日本新第三系
珪藻質-珪質堆積岩による古海洋環境の復元

1995

山本 正伸

分子地球化学的手法を用いた東北日本新第三系
珪藻質-珪質堆積岩による古海洋環境の復元

目次

	ページ
要旨	1
第1章 序論	
1) はじめに	3
2) 地質学的背景	5
3) 有機地球化学的背景	13
4) 本研究の目的	20
5) 本論文の構成	21
第2章 矢島地域新第三系堆積岩の堆積相と元素組成	
1) はじめに	23
2) 試料および分析方法	23
3) 結果	28
4) 議論	33
5) まとめ	36
第3章 矢島地域新第三系堆積岩の各種結合型脂質の組成とその起源	
1) はじめに	37
2) 試料および分析方法	37
3) 結果	44
4) 議論	69
5) まとめ	81
第4章 矢島地域新第三系堆積岩の分子組成と古海洋環境	
1) はじめに	83
2) 試料および分析方法	83

3) 結果および議論	85
4) まとめ	99
第5章 総合考察	
1) 表層水栄養塩環境の変化	101
2) 生物生産性と海洋循環形態の変化	102
3) 底層水の酸化還元環境と海洋循環形態の変化	104
4) 東北トラフにおける古海洋環境の変化のまとめ	105
5) 女川層とモンテレー層の比較	107
6) まとめ	110
引用文献	112
謝辞	130

要旨

本研究では、北太平洋珪藻質堆積岩の典型として東北日本の新第三系をとりあげ、近年根源生物が明らかになりつつある有機化合物に関して、結合形態別の分布を検討するとともに、層位学的変化を記載し、それらを総合的に解釈することにより、秋田県矢島地域における中期中新世から鮮新世（およそ12 Maから3 Ma）にかけての古海洋環境の変化の復元を試みた。

およそ10.5 Maにおけるジノステラン/ステラン比の減少は表層水中ヘシリカが継続的に供給され、珪藻が第一次生産者として重要になったことを反映しているものと解釈される。12 Maから10.5 Maまでの間、渦鞭毛藻と珪藻の両者が第一次生産者として重要であったことは、表層水の溶存シリカ濃度が珪藻の繁茂に適した高い濃度と渦鞭毛藻の繁茂に適した低い濃度の間を頻繁に揺れ動いたことを示唆する。この12 Ma以降10.5 Maまでにみられる表層水への溶存シリカの断続的な供給は、当時の深層水循環が現在のグローバルな様式へと、徐々に移り変わった過程を反映しているものと考えられる。

表層水と底層水の両者の海洋学的条件はおよそ9 Maを境にして大きく変化したことが示唆される。矢島地域では女川層上部と船川層下部沈積時（およそ9-5 Ma）において藻類の生産性が高かったことが、C₂₇/C₂₉ステラン比の層位学的変化から示される。この時期に、起伏に富む海底地形における表層水-底層水循環の活発化という条件が成立することによって、局所的な生産性の増大をもたらす局所的湧昇流が強化されたと想像される。

矢島地域では、底層水の酸化還元環境が女川層上部沈積時（およそ10-6 Ma）において還元的なものから酸化的なものへと変化したことが、葉理構造の層位学的変化から示される。この原因に関しては、後期中新世の海水準低下に起因する太平洋酸素極小帯水（OMZ水）の流入の減少が、古日本海全体の生物生産の総量を抑制し、還元的底層水が相対的に減少したとす

る可能性と、溶存酸素に富む表層水の底層への沈み込みが底層水の酸化に寄与した可能性とが考えられる。

以上のことを総合すると、およそ9 Maを境に、女川層の堆積した環境は、貧酸素底層水と成層化した半閉鎖型海盆により特徴づけられる環境から、酸化的な底層水と活発な表層水-底層水循環、局所的に高い生物生産性により特徴づけられる環境へと大きく変化したことが推測される。

女川層とモンテレー層の共通点としては、高硫黄ケロジェン (II-S型) の存在、異常に高い安定炭素同位体比、高いC₂₇/C₂₉ステラン比、24-ノルコレスタン、28,30-ビスノルホパン、ガンマセランの高い存在量などが挙げられる。これらの類似点はおそらく共通な藻類種の繁茂と共通なバクテリア群集の存在を反映している。

有機炭素量にみられる女川層とモンテレー層の間の大きな違いは、高い生物生産性と還元的な底層水の存在という有機物の濃集に最適な組み合わせがモンテレー層では存在したのに対して、女川層には欠けていたことによると考えられる。これは基本的には両者の湧昇流の形成機構の違い、すなわち女川層では、表層水の沈み込みを伴う海盆内での循環により湧昇流が支えられていたのに対して、モンテレー層では、湧昇流が沿岸性の大規模なものであり、表層水の沈み込みを伴わない種類のものであったことを反映している。女川層では有機炭素量が相対的に低かったため、モンテレー層に見られるような未熟成段階での石油の生成が生じなかったものと想像される。

第1章 序論

1) はじめに

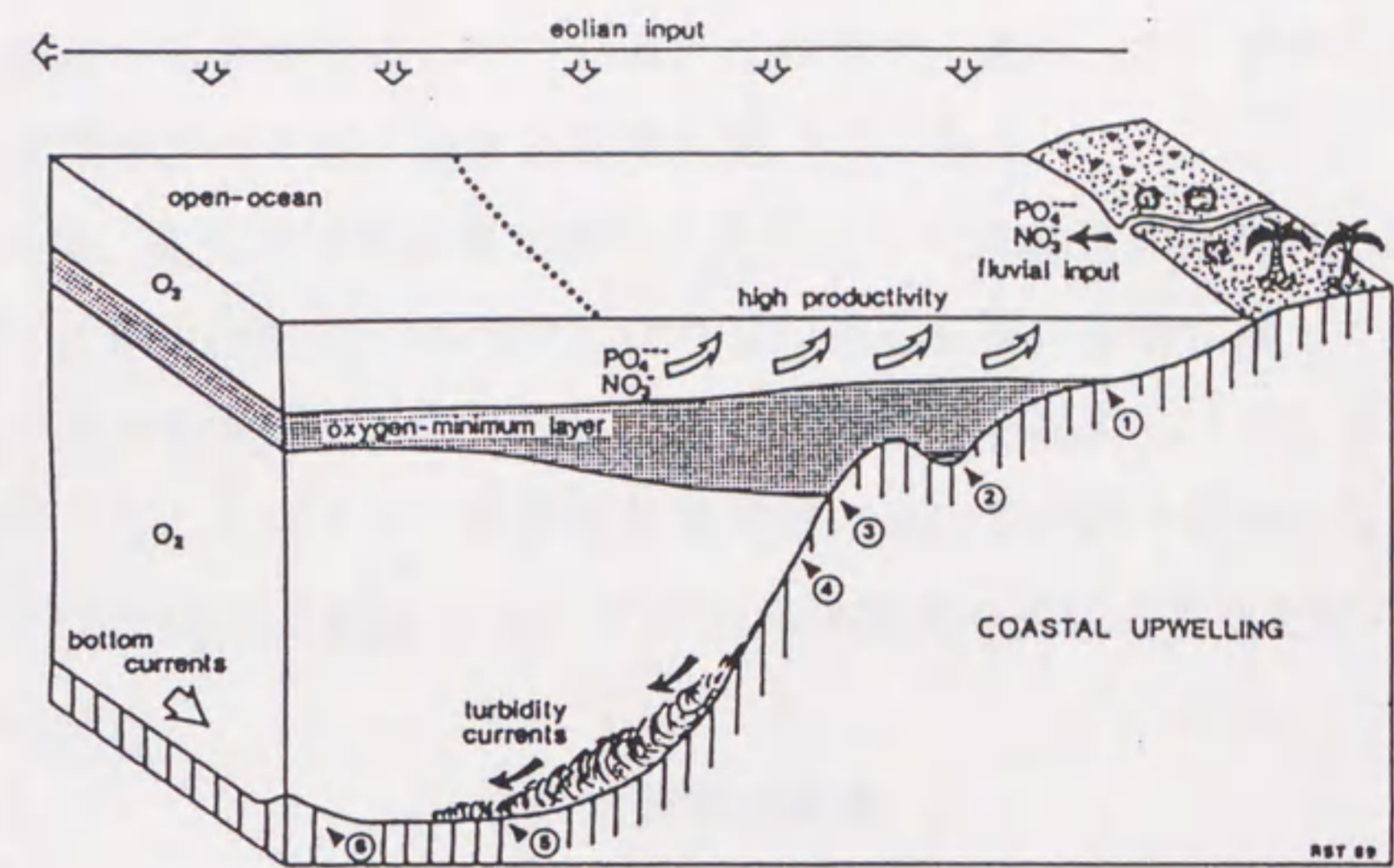
北太平洋縁辺の広い地域には新第三紀に膨大な量の珪藻質岩が堆積した。これらの珪藻質岩類は環太平洋地域北部における油ガス田の主要な石油根源岩として重要であり、石油地質学者及び地球化学者の関心を引いてきた。またこれらの堆積物は中新世以降の地球の気候変動の記録を保存しているものとして古気候学の観点からも注目されつつある。

これらの珪藻質岩類において、しばしば有機物に富む層準が発達する。この富有機物堆積岩の形成を説明するモデルとしては、底質での有機物の保存に好都合な底層水の還元性が表層水での高い生物生産性によって維持されたとする生物生産性モデル（湧昇流モデル）と表層水と底層水との循環が抑制されることにより維持されたとする停滞モデル（閉鎖型海盆モデル）が提案されている（図 1.1, Stein, 1991）。カリフォルニアのモンテレー層に関しては、現在のペルー沖の湧昇流海域の類推から湧昇流モデルの典型として説明されることが多い (Kolodny and Garrison, 1994)。しかし他の北太平洋縁辺の岩相や地質学的条件は多様であり、ペルー沖の例に必ずしも対応していないようにみえる。

富有機物堆積岩の形成がどのようなものであったのかを明らかにするためには、表層水での生物生産と底層水の環境に関する情報を独立に取得し、総合することにより、有機物の保存に適した条件について考察を進める必要がある。これまでは、有機物に富むことを、生物生産性の高さや貧酸素底層水の存在によるものとして安易に解釈している例も多い。この原因として、表層水の環境と底層水の環境に関する情報を独立に取得することが容易ではなかったことが挙げられる。

古海洋の各環境要素を独立に解析するためには、第一次生産者、分解者、

A. PRODUCTIVITY MODEL



B. STAGNATION MODEL

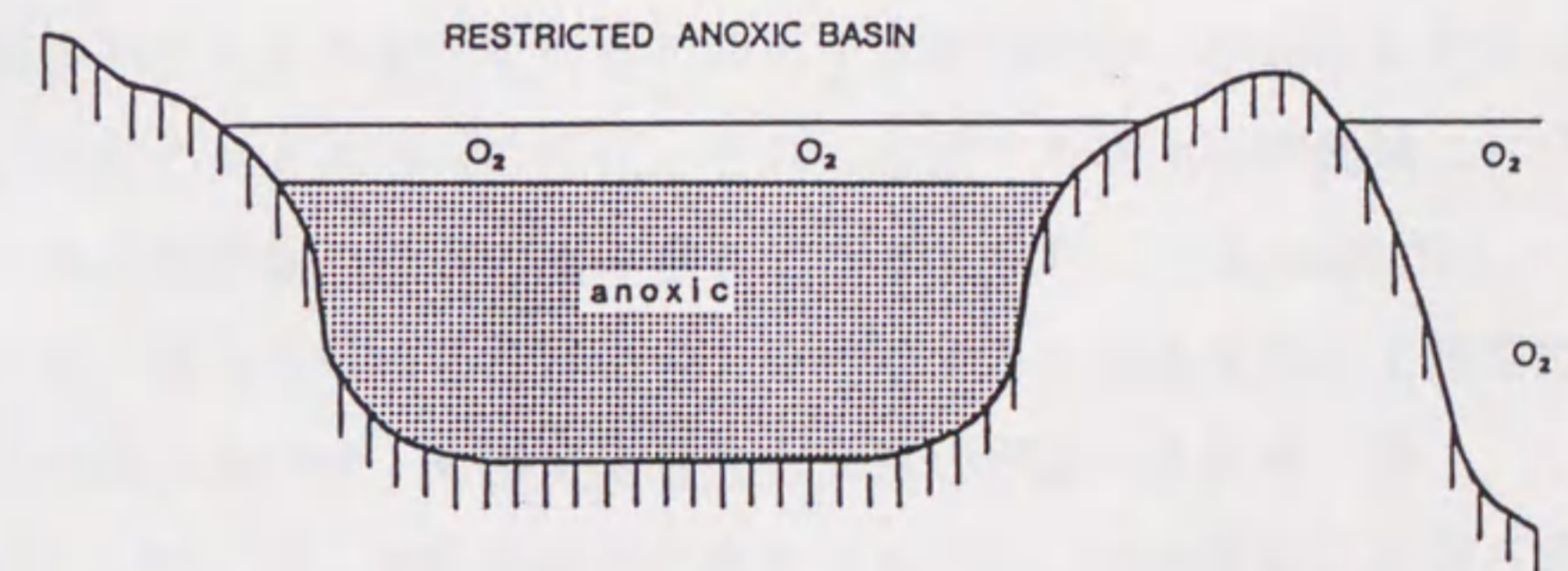


図 1.1 富有機物堆積物の形成モデル。A：生物生産性モデル（湧昇流モデル），
B：停滞モデル（閉鎖型海盆モデル）(Stein, 1991).

系外からの物質の流入等の量や種類などに関する多面的な情報を取得する必要がある。この目的のために、古生物学、堆積学、地球化学など様々な観点から手法の開発が進められている。この中で、近年、バイオマーカーを用いた古環境解析手法が急速な発展を遂げつつある。

本研究では、北太平洋珪藻質堆積岩の典型として東北日本の新第三系をとりあげ、近年根源生物が明らかになりつつある有機化合物に関して、結合形態別の分布を検討するとともに、層位学的変化を記載し、それらを総合的に解釈することにより、秋田県矢島地域における中期中新世から鮮新世（およそ12 Maから3 Ma）にかけての古海洋環境の変化の復元を試みた。

2) 地質学的背景

北太平洋縁辺の珪藻質岩が新第三紀のほぼ同時期に形成された（図 1.2）原因として、(1)南極氷冠の形成（16-15Ma）に対応した全地球的な大気海洋循環の強化とそれに伴う中高緯度における珪藻の繁茂と、(2)25-22Maの東太平洋海嶺の拡大率の増加を引きがねとする漸新世から中期中新世にかけての広範囲なテクトニズムの変化とそれに起因する環太平洋地域における同時的な縁辺堆積盆の形成の組み合わせが考えられている(Ingle,1981)。しかしながら、環太平洋の各地域のものを比較すると珪藻質岩の沈積開始時期や岩型の組み合わせ・有機炭素量などに違いが認められる（図 1.3；Iijima, 1994）。例えば、西太平洋側の東北日本では、珪藻質岩に海緑石層準を伴うのに対して、東太平洋側のカリフォルニアでは代わりに、燐酸塩岩を伴う（Iijima, 1994）。また女川層の有機炭素量は概ね2%以下である（佐藤・ほか, 1972；林田・田口, 1978；早稲田・重川, 1990）のに対して、モンテレー層では6%を超えるものも多い（Curiale and Odermatt, 1989）。これらのことは各地域における珪藻質岩の形成を考えるうえで地域的な条件を明らかにすることが重要であることを暗示する。

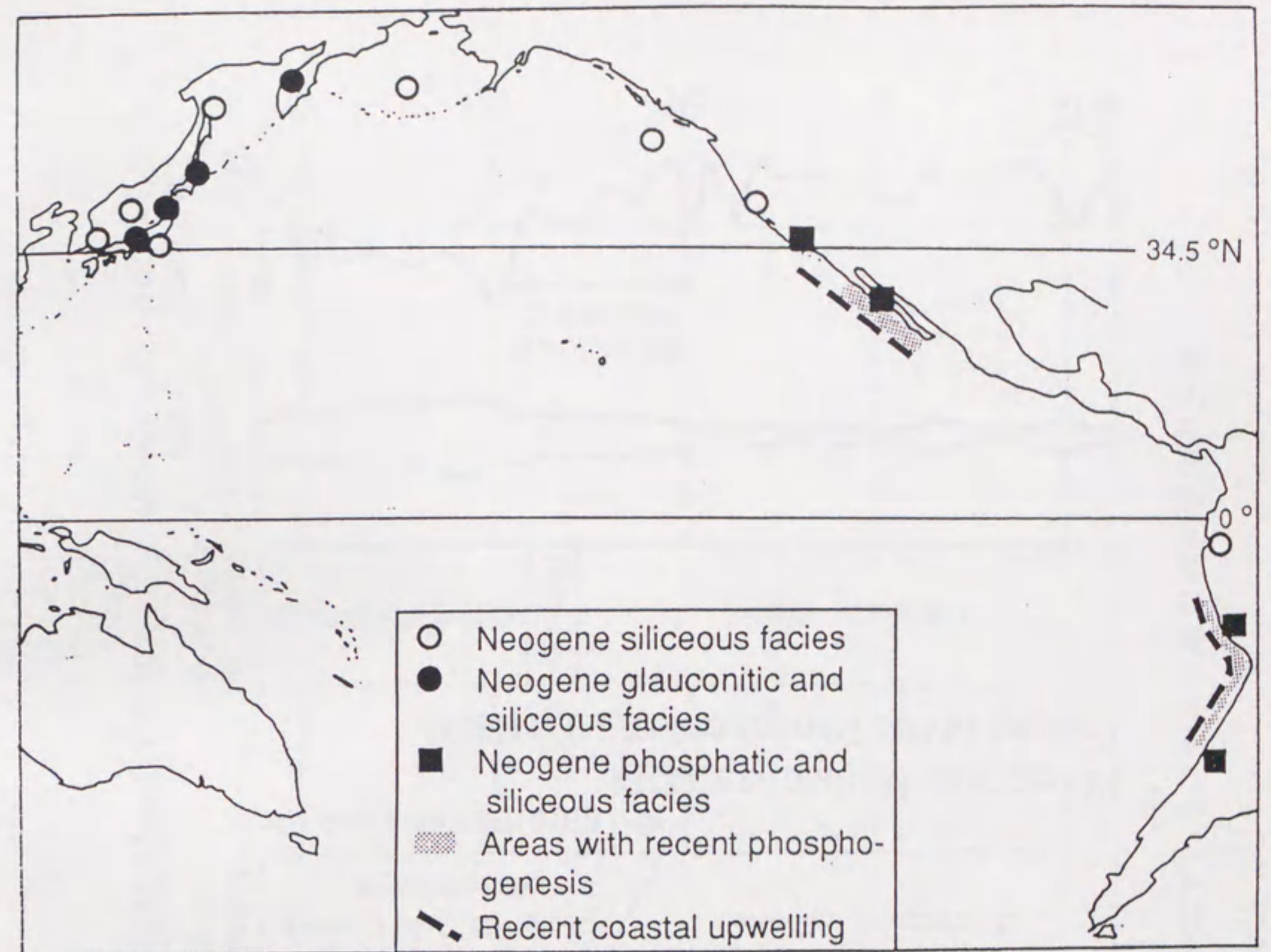


図 1.2 新第三紀大陸縁における珪質岩・磷酸塩岩・海緑石相の分布 (Iijima, 1994) .

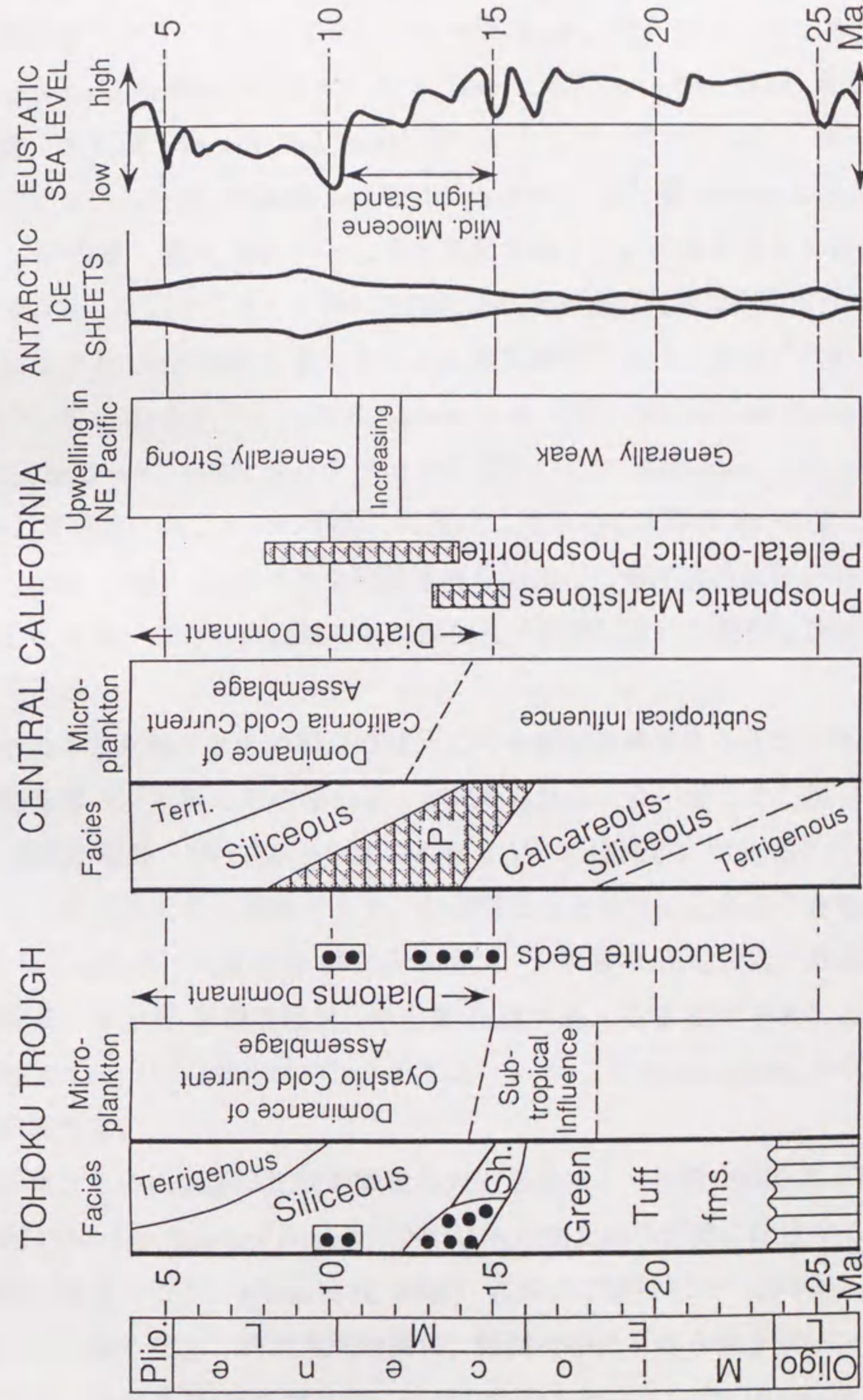
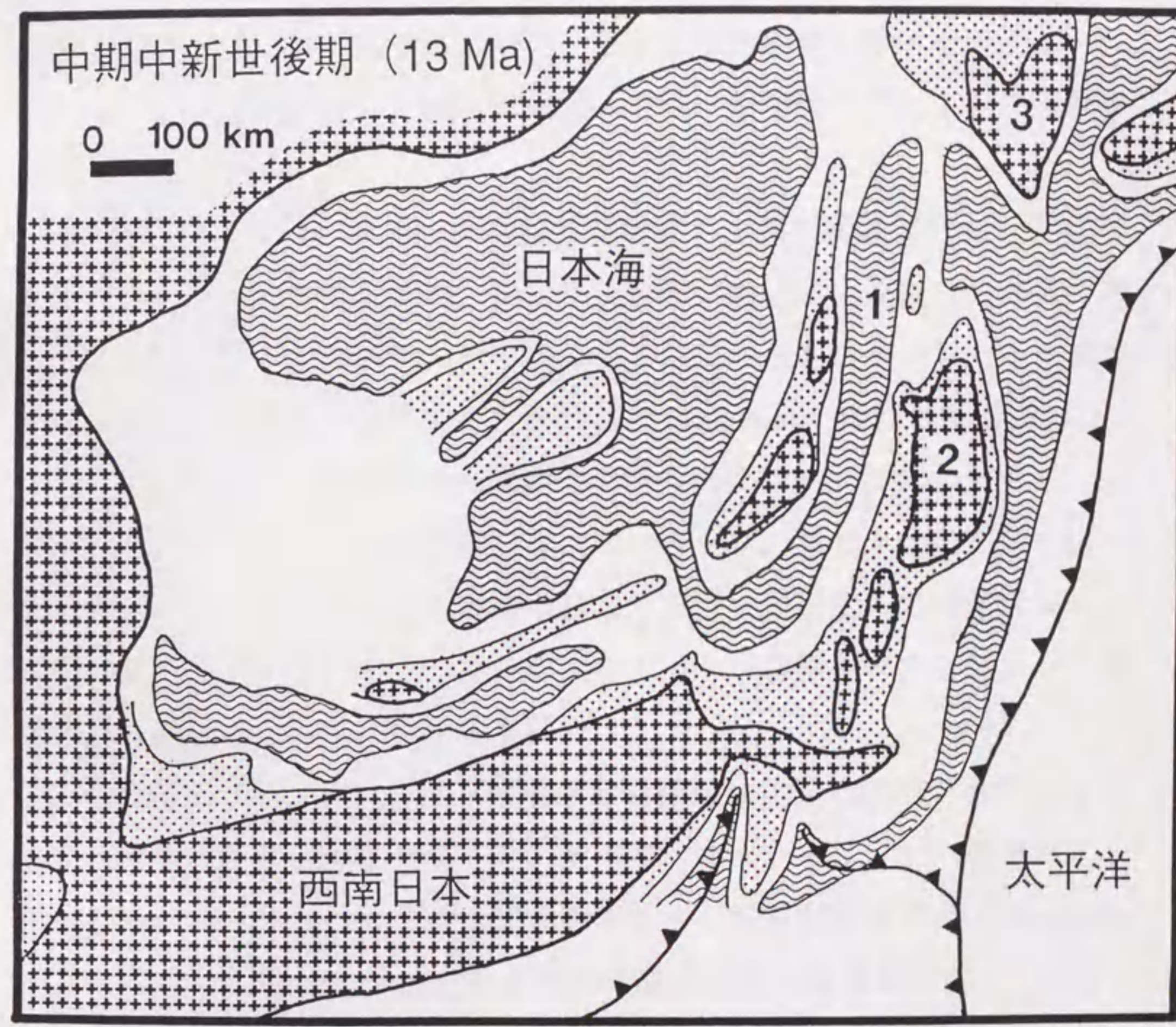


図 1.3 東北日本女川層とカリフォルニア・モンテレー層の岩相層序と主要な古海洋学的事件 (Iijima, 1994) .

またこれらの珪藻質岩類は環太平洋地域北部における油ガス田の主要な石油根源岩（カリフォルニアモンテレー層, Ingle, 1981; カムチャッカ, Bazhenova and Arefiev, 1990; サハリン, Ivanov and Shcherban, 1983; 東北日本女川層, 例えば, Taguchi and Sasaki, 1973）として, また貯溜岩（カリフォルニアモンテレー層, Graham and Williams, 1985; 女川層, Aoyagi and Iijima, 1987; 早稲田・重川, 1990）としても重要であり, 石油地質学者及び地球化学者の関心を引いてきた. 特に石油地球化学者達の興味は高硫黄ケロジェンに由来する(Orr, 1986)と考えられる未熟成段階における液状石油の形成に集中している(カリフォルニア, Milner et al., 1977; Petersen and Hickey, 1983; Curial et al., 1984; カムチャッカ及びサハリン, Bazhenova and Arefiev, 1990). 高硫黄ケロジェンの形成には極度に還元的な沈積環境が必要とされるので(Orr, 1986), このような沈積環境を形成した海洋学的条件を明らかにすることは, これらの地域の石油探査及び評価における重要な課題のひとつである.

わが国の東北地方とその周辺では, この中新統珪藻質岩の北太平洋側の典型的層序（女川層とその相当層）が認められる. 女川層とその相当層は中期-後期中新世（15-12Maから10-6Ma頃まで）の珪藻岩, ポーセラナイト, チャートを主体とする地層であり, わが国の東北地方と北海道の各地（稚内層-天北堆積盆, 大童子層-鯨ヶ沢堆積盆, 女川層-秋田堆積盆, 草薙層-新庄堆積盆, 寺泊層-新潟堆積盆, 中山層-佐渡ヶ島, 姿層-能登半島）と日本海（ODP Legs 127, 128のユニット3とユニット4; Tada and Iijima, 1992）に広く分布する.

女川層とその相当層は比較的静穏な火山活動により特徴づけられる冷却沈降期（13-8 Ma; Sato and Amano, 1991）に本州弧北部の西側に位置する閉鎖型海盆（東北トラフ, Iijima et al., 1988）において堆積した（図 1.4）. この海盆は東縁を北上・阿武隈両地塊に, 西縁を小島を伴う沖合いバンクにより限られる北北東-南南西方向に伸びた形態を持っていた（Iijima et al.,



1. 東北トラフ	陸地
2. 北上地塊	浅海
3. 中部北海道	上部半深海
	中部-下部半深海

図 1.4 中期中新世後期 (13 Ma) の古水深図 (Iijima, 1994) .

1988) . 東北トラフは中新世前期末から中新世中期末まで続いた日本海の拡大に伴い形成された (図 1.5) . 拡大終了後に日本海南西口は地峡で閉鎖され, 日本海への黒潮暖流の流入が止まり, 親潮寒流が優勢になった (Iijima et al., 1988) . 女川層珪質岩の堆積はおよそ13Maに開始し, 10-6Ma頃まで継続した. その珪藻質の岩相 (主として珪藻岩, ポーセラナイト, チャート) は上位に向かい次第に泥質になり, 船川層やその上位の天徳寺層へと移化する.

女川層に関しては, 秋田油田堆積盆堆積物の主要な構成要素として重視され, 研究が進められてきた. 1920年代以前において, 既にこの地層の高い石油生成能力が注目され, その中に含まれているケロジェン (不溶性有機物) に関する組織的な研究が行なわれた (Takahashi, 1922; 高橋, 1922).

第二次大戦以後, 女川層の古環境や堆積機構に関する研究は, 主として帝国石油 (株) ・石油資源開発 (株) のグループ, 東北大学の田口一雄を中心とするグループとにより進められた. 前者の民間企業の研究グループでは, 多面的な研究が行なわれ, 膨大なデータが蓄積されたと聞かすが, 出版によって公開された成果は少ない.

後者の東北大学グループは, 堆積学と有機地球化学の両面から女川層の堆積環境に関する検討を行なった. 堆積学的な面からは, 女川層中にみられる有律互層がフリッシュ堆積物であるとする見解が示された (Taguchi et al., 1969). またKano (1979) は女川層の珪質頁岩を堆積構造に基づくタイプ区分を行ない, 堆積盆内での各タイプ分布の把握を試みた. 有機地球化学面からは, ニッケルポルフィリンとヴァナジールポルフィリンの含有量が各堆積盆でかなり共通した層位学的変化を示すこと, またペリレン化合物が陸源碎屑物の流入量に対応した地域的な多様性を示すことが報告された (例えば, 田口ほか, 1970) .

1980年代に入り, 東京大学の飯島東を中心とするグループの寄与が顕著になった. Tada et al. (1986) は津軽堆積盆の鯨ヶ沢地域の新第三系について,

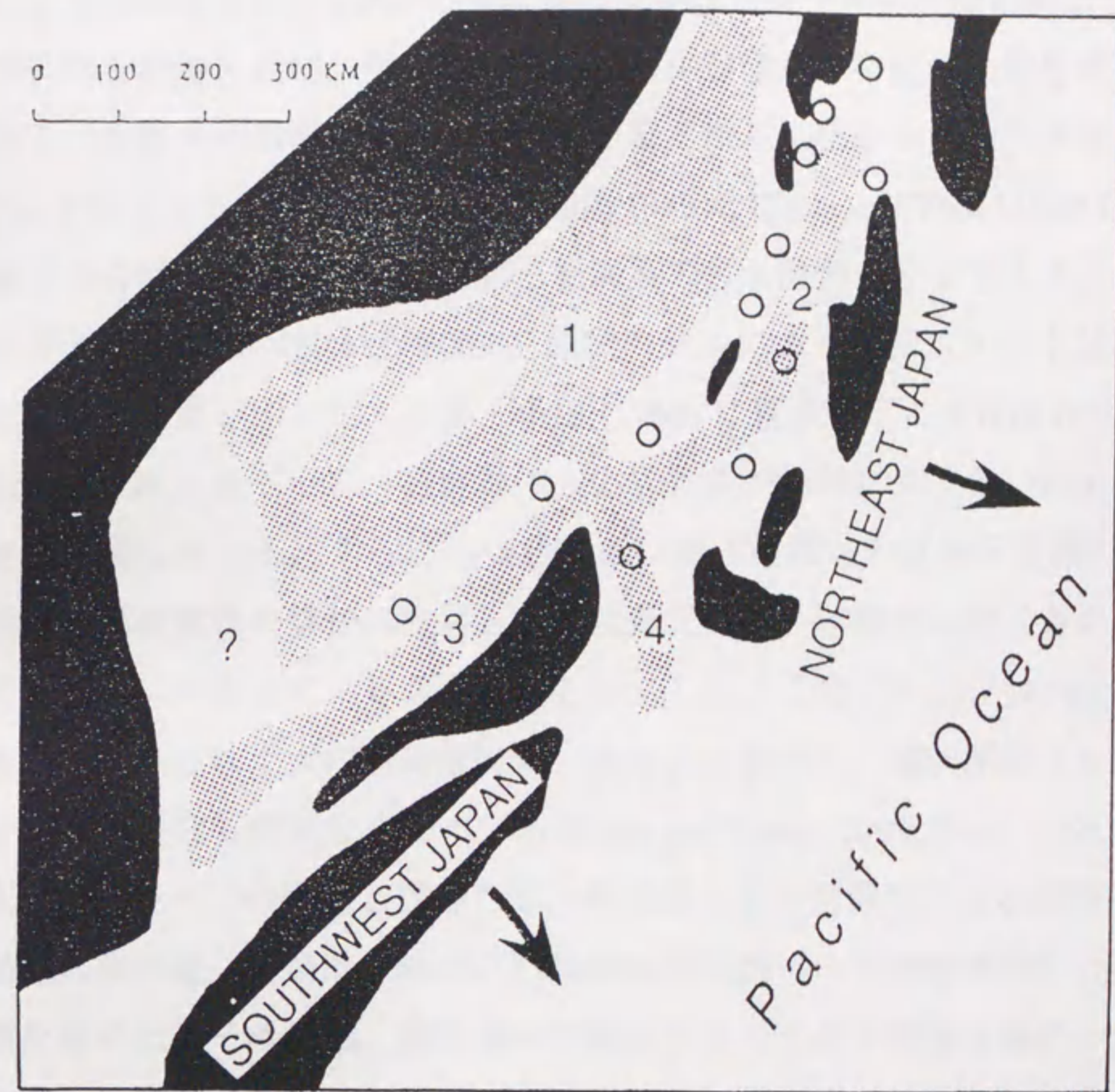


図 1.5 中期中新世前期 (16 Ma) の古水深図. 1: 日本海, 2: 東北トラフ, 3: 北陸-山陰沖トラフ, 4: 大地溝帯トラフ, 灰色部: 上部及び中部半深海 (Iijima, 1994).

仮想的な平均碎屑物組成を求め、碎屑性と生物源のシリカ含有量を算出し、その時代的な変動を追跡した。また彼等は、生物擾乱の半定量的層序変化を追跡し、底層水の環境が大童寺層（女川層）から上位層に向かい次第に酸化になったことを示した。Iijima et al., (1988)とIijima and Tada (1990)は、女川層とその相当層の堆積した新第三紀海盆の古水深図をとりまとめ、この海盆が上部半深海(-150から-500m) 深度のシルによって境された半閉鎖型海盆であることを示した。渡部・多田 (1988) は青森県下の女川層相当層の無機元素組成に基づいて、後背地の火山岩組成が地域により違いのあったことを示唆している。さらにTada (1991) は秋田堆積盆の五城目地域の女川層下部の連続露頭を詳細に検討し、酸化還元環境と碎屑物の流入量の変動が天体周期に対応していることを明らかにした。このグループは1989年に日本海で行なわれた大洋底掘削計画 (ODP) に参加し、掘削採取された試料を用いて現在も研究を進めている (Tada and Iijima, 1992; Tada, 1994)。

東京大学グループの研究と平行して、北海道大学の福沢仁之は北海道天北堆積盆の稚内層（女川層相当層）の堆積盆内における各種堆積相の分布の調査を進めた。その結果、稚内層の特徴のひとつである硬軟互層の一部は細粒タービダイトであることが明らかとなり、稚内層の堆積した海盆内における珪藻質堆積物の堆積過程が詳細に復元された (福沢, 1987; 1988)。

1991年には、石油資源開発 (株) グループが秋田堆積盆の矢島地域の女川層に関して行なった堆積学・古生物学・有機地球化学の総合研究の成果が公表された (辻・ほか, 1991)。これまで、貧化石のため時代の決定されていなかった層序に関して、主として放散虫化石を用いて、時代が決定された。さらに硫酸化バクテリアと共生する特殊な環境に生息する *Calypptogena* 属の二枚貝 (しろうり貝) が女川層の最下部層準と上部層準から報告された。

女川層及びその相当層に関して、2つの古海洋モデルが提案されている。Tada(1991)は女川層にみられる天体周期に対応した生物源シリカと碎屑物

の堆積速度の周期的変化に基づいて、海水準上昇に起因する太平洋OMZ水（酸素極小帯の水）のシルを通じての閉鎖型海盆への侵入によって還元的な底層水が形成されるというモデルを提案した（図 1.6）。他方、福沢（1992）は、新第三紀天北海盆内における堆積相、珪藻化石群集の多様度、有機炭素量の空間的分布に基づいて、現在のカリフォルニア湾でみられるような季節風による局所的湧昇流モデル（van Andel, 1966）を示唆している（図 1.7）。

このように堆積学的なアプローチは女川層とその相当層の古海洋環境の復元に大きく寄与してきた。しかしながら、今後重要な課題になるであろう古海洋環境の生物学的側面や水理学的側面に関しては、その寄与はかなり限定されたものになると著者は予測している。それ故、今後この古海洋環境復元を進展させていくためには、他の方面からのアプローチが必要である。

著者は、古海洋環境の生物学的側面を復元することを重視し、バイオマーカーなどの有機化合物を用いた分子地球化学的アプローチに併せて、無機地球化学的、古生物学的、堆積学的な観点からのアプローチを総合して、女川層の古海洋環境の復元に取り組んだ。その結果、およそ9 Maを境に、女川層の堆積した環境が停滞した半閉鎖型海盆から深層水-表層水間の循環の活発な局所的に生物生産性の高い海盆へと変化したとする古海洋モデルを、新たに提示した。

3) 有機地球化学的背景

女川層珪藻質岩類の古海洋環境復元のためには、バイオマーカーを用いた地球化学的手法が有用であるかもしれない。バイオマーカーとは特定の生物種との対応が可能な分子骨格を持つ有機分子の総称である（Eglinton and Calvin, 1967）。このバイオマーカーの古海洋環境復元への利用に際して

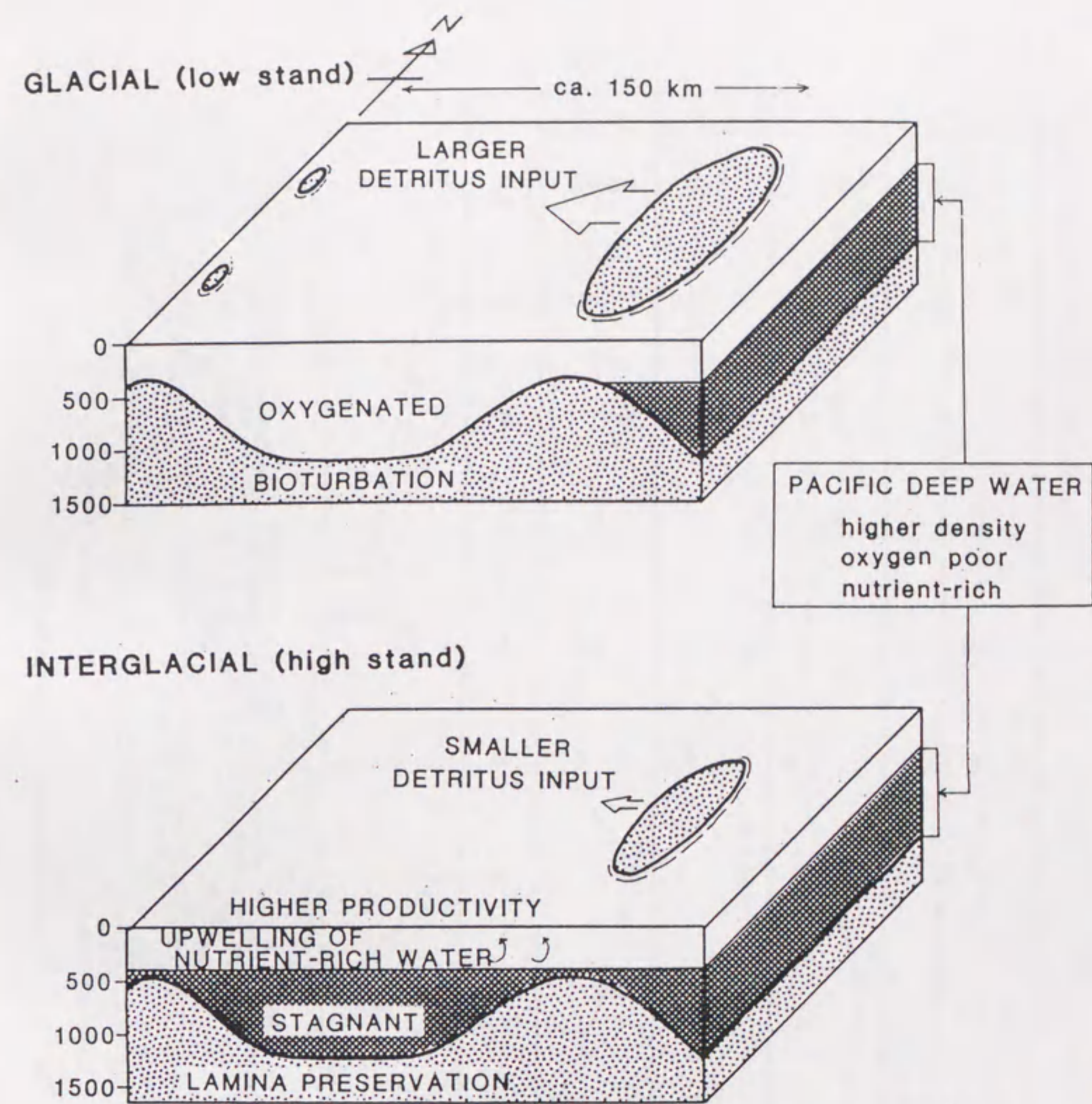
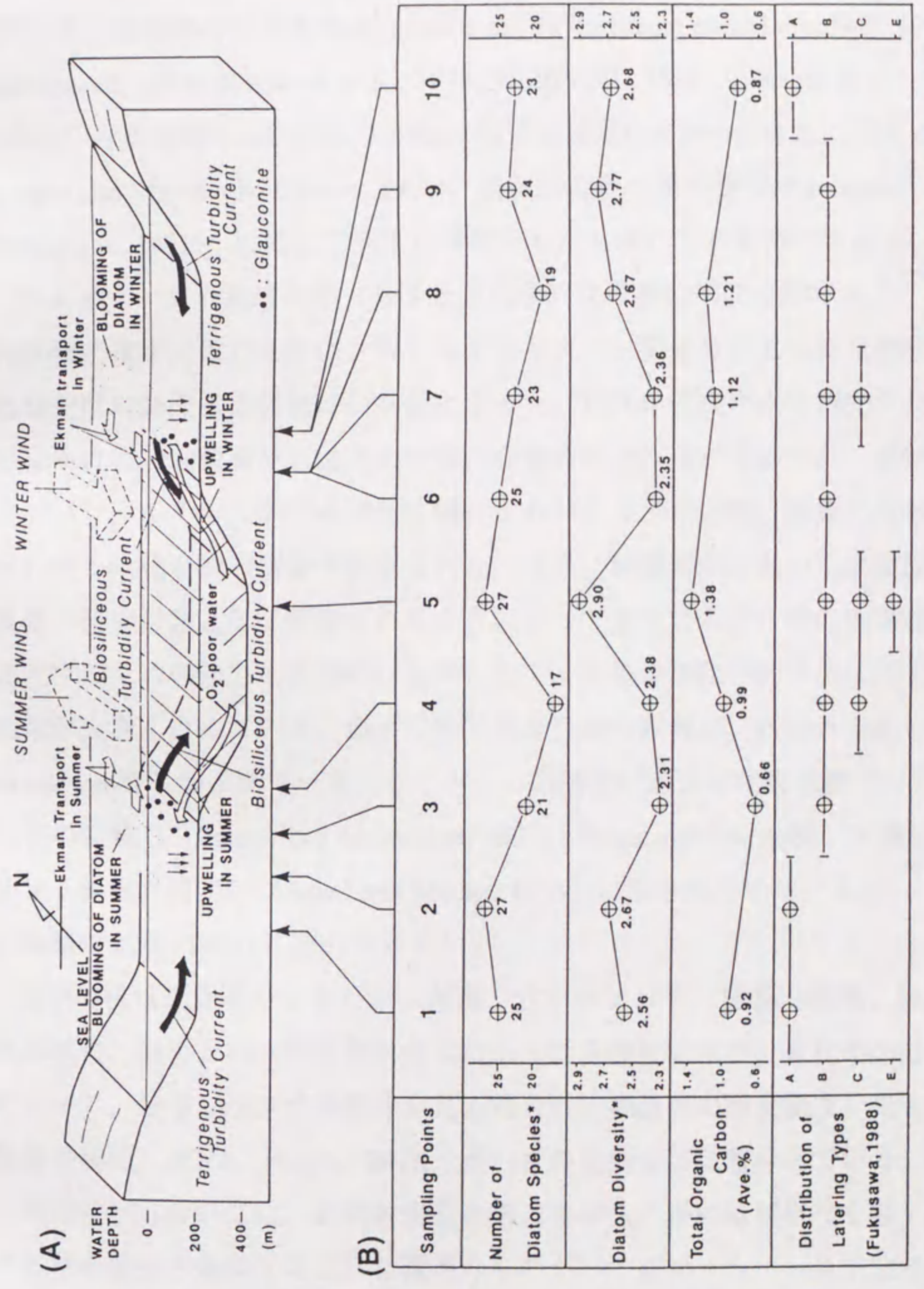


図 1.6 「多田のOMZ水侵入モデル」 女川層の古海洋モデル (Tada, 1991).



* : Diatom data are quoted from Arato(1982)

図 1.7 「福沢の季節的湧昇流モデル」 稚内層の古海洋モデル (福沢, 1992) .

は、先駆物質-生成物関係におけるあやふやな仮定に起因するいくつかの問題点がともなう危険があるが、バイオマーカーは古海洋環境の種々の側面、例えば、有機物の根源生物(Shimizu et al., 1976; Huang and Meinschein, 1979; Whitehead, 1974; Ekwoezor et al., 1979; Wolff et al., 1986; Volkman et al., 1994), 古水温(Brassell et al., 1986a), 古塩分濃度(ten Haven et al., 1985; de Leeuw and Shinninghe Damste, 1990), 底層水の酸化還元環境(Peters and Moldowan, 1991), に関して有用な情報をもたらすことが期待できる。

バイオマーカー地球化学(分子地球化学)は新興の学問分野である。1970年代後半におけるガスクロマトグラフィー・質量分析法の普及が分子地球化学の爆発的な発展の引き金となった。1970年代後半から1980年代前半にかけて、堆積岩や石油中の有機化合物の同定作業が進められ、長鎖アルケノン、多くのステロイド化合物、テルペノイド化合物、硫黄化合物などの多くの化合物の構造が決定された。近年、地球科学において生物圏が重要な研究対象として認識されるようになってきているが、その生物圏を研究するための強力な手段のひとつとして、分子地球化学的手法に対する期待が大きくなっている。最近の分子地球化学の詳細は、Perters and Moldowan著”バイオマーカーガイド -石油及び地質時代堆積物中の分子化石の記載”(Perters and Moldowan, 1993)とEngel and Macko編”有機地球化学：原理と応用”(Engel and Macko, 1993)に示されている。また、その概略は山本(1995)に紹介されている。

細胞の構成成分はバクテリア、藍藻、古バクテリア、菌類、藻類、陸上高等植物、動物といった生物区分に対応した多様性を示す。生化学の分野において、分子レベルの多様性を見る場合は、細胞膜の脂質組成、光合成色素の種類、rRNA, tRNA, DNA, 蛋白質の配列などに着目している。分子地球化学においては、比較的安定な構造を持ち、長い地質時代を経てもその分子構造を保持するような種類のものがバイオマーカー(分子化石)として用いられる。そのような化合物の多くは脂質と光合成色素である。

脂質バイオマーカーの代表的なものを図 1.8に示す。

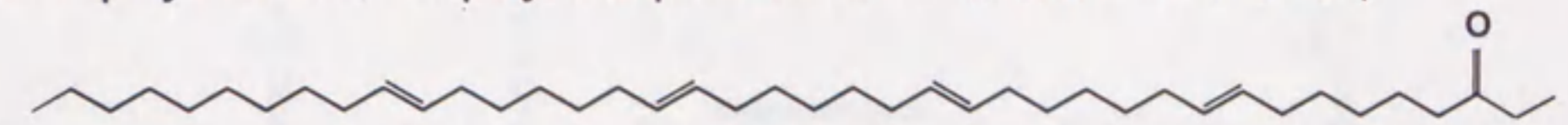
脂質は水に不溶な有機生分子で、クロロホルム、ベンゼン、エーテルなどの非極性溶媒によって生物の細胞や組織から抽出される。脂質は生物機能としては(1)膜の構成成分として、(2)代謝燃料の貯蔵形・輸送形として、(3)生物表面の保護層として、(4)細胞認識・種特異性・組織免疫に関与する細胞表面成分として、役立っている (Lehninger, 1975)。有機地球化学分野では、生物中の脂質をバイオリピッドと呼び、堆積物中のものを区別してジオリピッドと呼ぶこともある。

堆積岩中の脂質は、有機溶媒により抽出される遊離態脂質と、化学分解法により不溶性有機物から遊離される”結合態脂質”に分けられる。この遊離態と結合態の脂質組成の間にはしばしば大きな違いが認められる (Ishiwatari and Kawamura, 1978; Cranwell, 1978; Goossens et al., 1986; Nishimura and Baker, 1987; Kohnen et al., 1992)。図 1.9に、堆積岩中にみられる主要な結合態脂質の例を示す。これらのうち、エステル結合、アミド結合、グリセリド結合、エーテル結合は生物により生合成されたものである。一方、チオエーテル結合は、初期続成作用の過程で、生分子内の二重結合やある種の含酸素基に硫黄が付加して形成されたものである。これらの各結合態の脂質は、ある特定の化学結合を選択的に切断する化学分解法により単純脂質として遊離させることができる (図 1.9)。

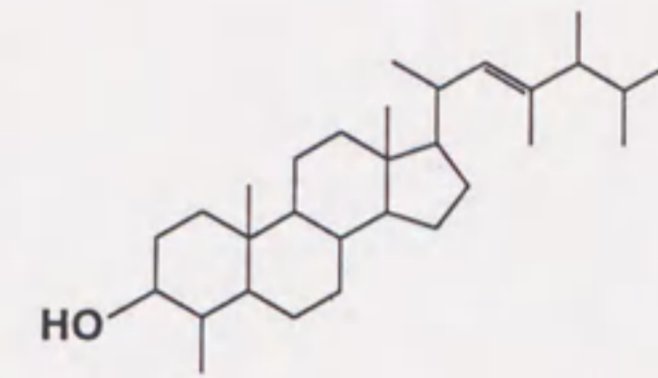
結合形態を考慮することにより、先駆物質に関するより詳細な情報を得る可能性が指摘されている。例えば、酸加水分解により遊離される β -ヒドロキシイソ/アンテイソ脂肪酸はグラム陰性菌に特徴的なものと考えられている (Goossens et al., 1986)。

近年、貧酸素下で堆積した堆積岩、例えば、多くの石油根源岩ではかなりの部分の脂質がチオエーテル結合などの含硫黄結合を介して、高分子有機物に取り込まれていることが知られるようになった (例えば、Hofmann et al., 1992; Kohnen et al., 1992; Richnow et al., 1992)。この高分子に取り込

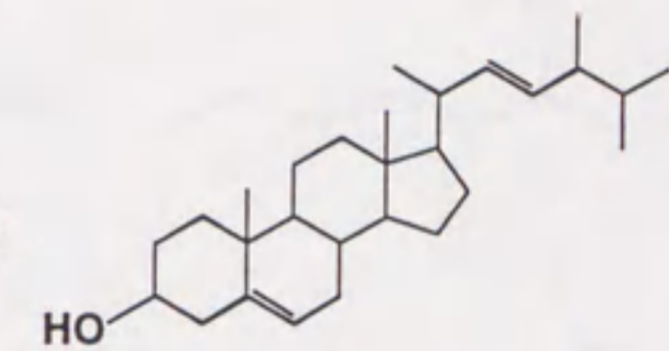
Prymnesiophyceae綱, Gephyrocapsaceae科 (長鎖アルケノン)



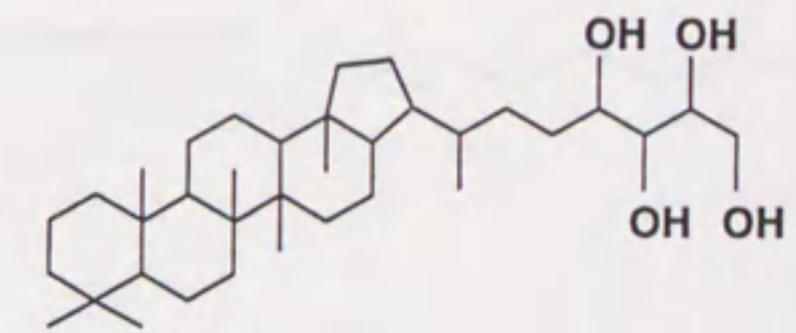
渦鞭毛藻 (ジノステロール)



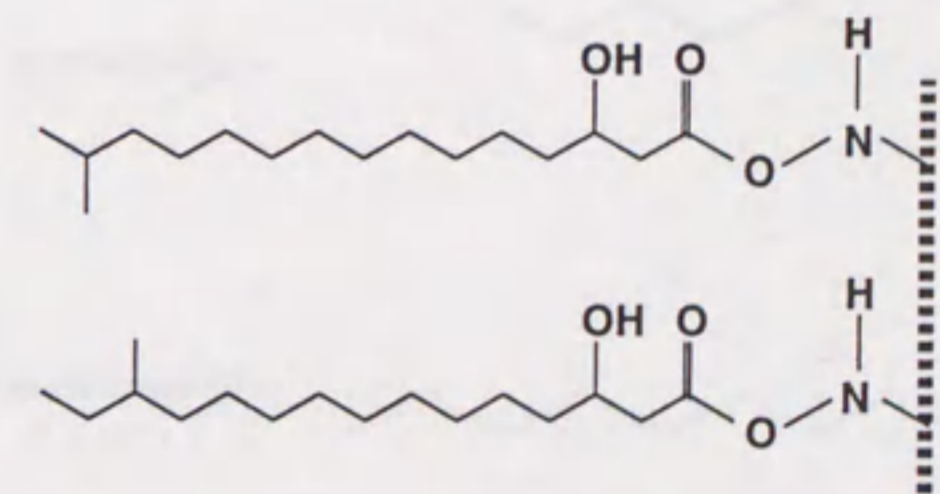
珪藻、プラシノ藻
(24-メチルコレスタ-5,22E-ジエノール)



藍藻, バクテリア
(ホパンテトロール)



グラム陰性菌
(アミド結合態β-ヒドロキシ
イソ/アンティソ脂肪酸)



メタン生成バクテリア (テトラエーテル脂質)

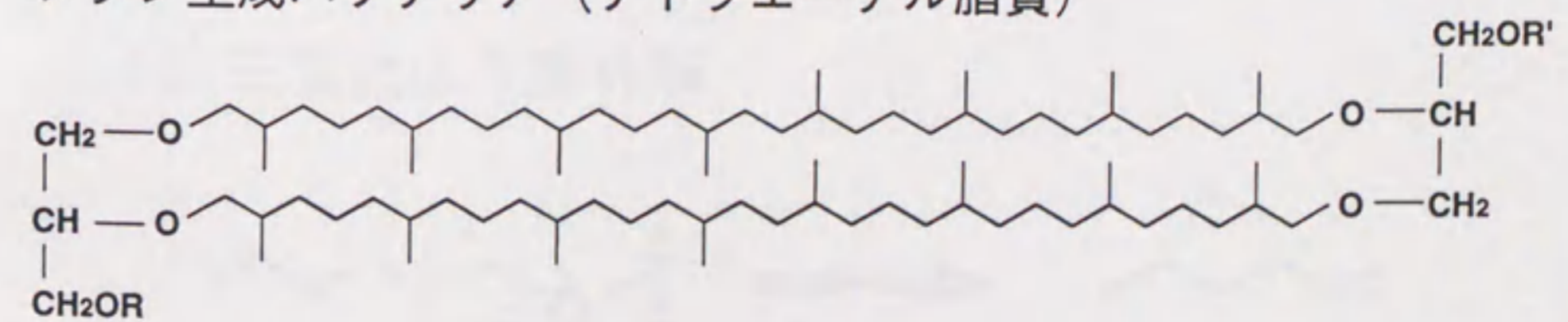
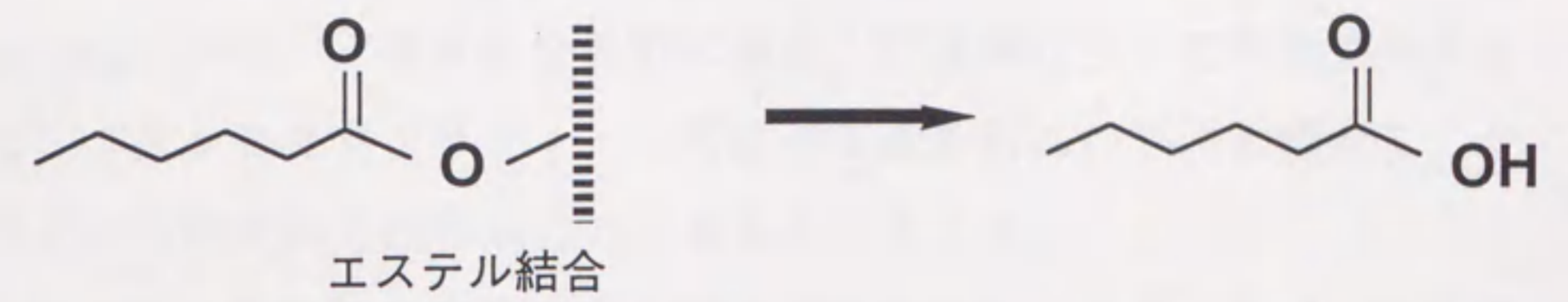
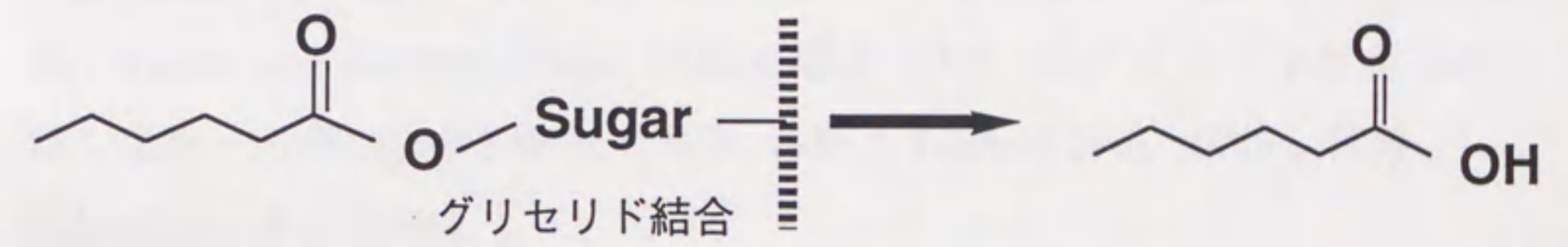
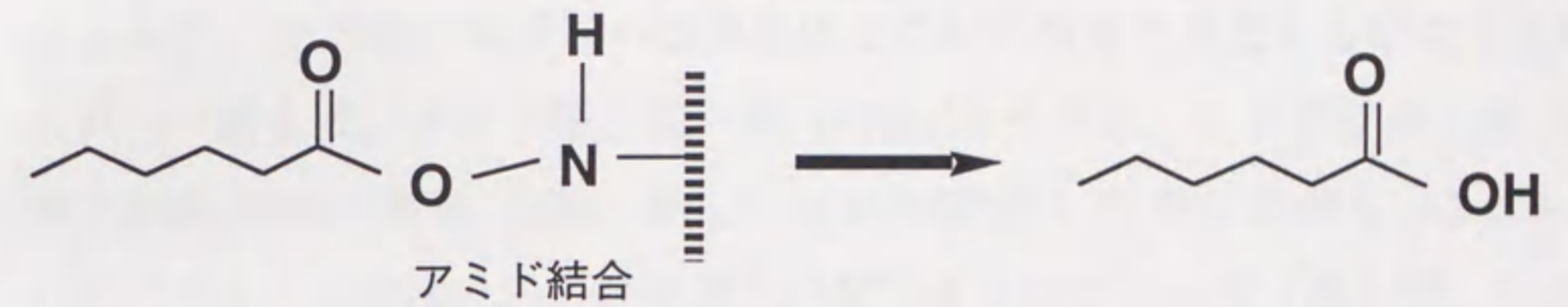


図 1.8 バイオマーカー (分子化石) の例.

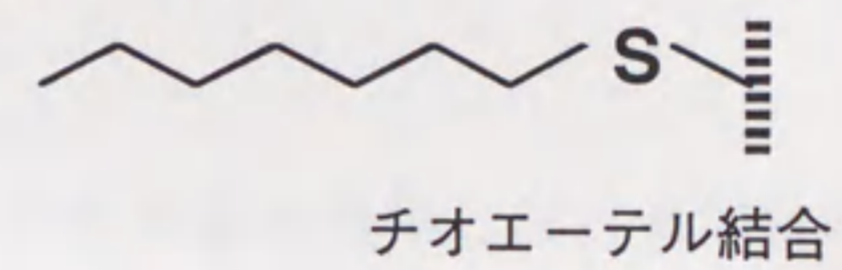
(1) ケン化 (アルカリ加水分解)



(2) 酸加水分解



(3) 脱硫黄化



(4) 三塩化ほう素分解

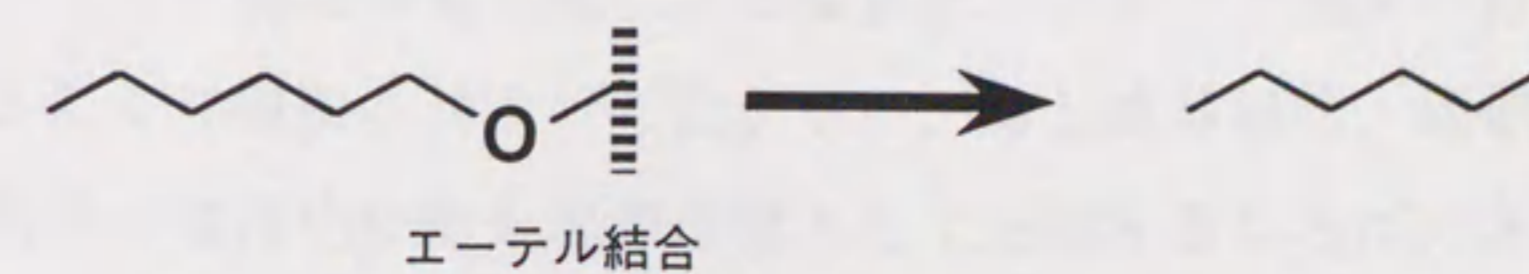


図 1.9 各種結合態脂質の分解方法.

まれている分子と遊離態の分子の炭素同位体組成の比較から、同一の分子が結合形態により異なる根源生物を反映していることが示された（例えば、Kohnen et al., 1992）。硫黄結合形態に着目した有機分子の起源を追及する試みは、ガスクロマトグラフィー・同位体質量分析法の利用と併せて、今後のひとつの研究の方向を示しているようにみえる。

わが国の含油堆積盆の新第三系の古海洋環境復元へのバイオマーカー地球化学の適用は1960年代の田口らの研究に始まる（例えば、Taguchi et al., 1969）。その後、有機物の根源生物との対応関係を追及する研究も進められた（例えば、アミノ酸：佐々木, 1973；ステラン・トリテルパン類：鈴木・島田, 1982；町原, 1986；秋山・ほか, 1992）。しかしながら、これらの研究の多くは有機分子の続成変化に関するものであった（例えば、脂肪酸：Suzuki and Taguchi, 1983；石渡・塩谷, 1986；ステラン・トリテルパン類：塩谷・石渡, 1983；鈴木・島田, 1983；Taguchi et al., 1986；核酸：Shimoyama et al., 1988）。

4) 本研究の目的

石油根源岩の堆積した古海洋学的条件を復元するためには、第一次生産性や第一次生産者の種類と密接に関わる”栄養塩の供給”と底棲動物や微生物群集に反映される”無酸素状態の程度や種類”を評価することが重要である。近年、種々の地質学的条件の古海洋環境解析において分子地球化学的手法が適用されるようになった。

堆積物中の脂質組成は主として（1）陸源有機物の流入、（2）第一次生産者、（3）従属栄養生物による変質とバクテリア脂質の付加、（4）熱熟成、により規制される。したがって、もし高等植物、藻類、バクテリアに特徴的な有機化合物を起源指標として追跡するならば、各々の古海洋学的因子を見積もり、それら相互の関係を解析することが可能になるであ

ろう。

本研究の対象としては、秋田堆積盆地の矢島地域の女川層、船川層、天徳寺層を選択した。その理由は（１）それらの地層、特に女川層、は秋田含油堆積盆における重要な石油根源岩層準であること、（２）新第三紀と現在における第一次生産者が類似しているため、現在の海洋環境に基づく類推が可能であること、（３）有機化合物の保存の良い未熟成試料が採取可能であること、（４）調査ルートに関して膨大な地質学的データが既に取得されていることによる。

本研究では、東北日本秋田堆積盆矢島地域の女川層、船川層、天徳寺層に含まれる起源指標化合物の層位学的変化を記載し、陸源有機物の流入、表層水における第一次生産者と栄養塩環境、堆積物表層付近におけるバクテリア活動の変化を議論した。さらにこれらの古海洋環境の各要素を総合することによって、新第三紀東北トラフの古海洋モデルの作成を試みた。

5) 本論文の構成

第2章では、主として矢島地域の新第三系の岩相と元素組成の変化に基づいて、陸源碎屑物の流入量と底層水の酸化還元環境の変化を議論した。本章の内容は副論文の1. Yamamoto and Watanabe (1994) と 2. Watanabe et al. (1994) の一部により構成されている。

第3章では、矢島地域の新第三系女川層、船川層、天徳寺層の4試料の遊離態、エステル結合態、アミド結合態、グリセリド結合態、硫黄結合態の脂質の分布に基づいて、根源生物の種類と各種結合形態別の有機化合物の分布の違いを議論した。本章の内容は副論文 5. Yamamoto (in press) にほぼ一致する。

第4章では、矢島地域の女川層、船川層、天徳寺層に含まれる有機化合物の層位学的変化に基づいて、有機熟成度、陸源有機物の流入、表層水にお

ける第一次生産者と栄養塩環境，堆積物表層付近におけるバクテリア活動の変化を議論した。本章の内容は副論文 1. Yamamoto and Watanabe (1994), 3. 山本・ほか (1994) と 4. Yamamoto and Watanabe (1995) の一部により構成されている。

第5章では，第2章から第4章に示されている結果に基づいて，東北日本新第三系珪藻質岩類の堆積した古海洋環境を復元した。また太平洋東縁のモンテレー層との比較に基づく議論を行なった。本章の内容は副論文 1. Yamamoto and Watanabe (1994) と 4. Yamamoto and Watanabe (1995) の一部により構成されている。

本研究の独自の成果のうち特筆される点は，地質学的な観点においては，女川層の古海洋環境（表層水の栄養塩環境，第一次生産者の種類，底層水の酸化還元環境，底棲バクテリア群集の組成等）が，海洋循環形態の変化により説明されることを示した点にある。また分子地球化学的手法の観点においては，これまで取り扱うことの難しかった表層水の栄養塩環境に関して有機化合物を用いて推測する可能性を示した点と，表層水と底層水を独立に解析することにより，海洋循環に関する議論を試みた点にある。これらの成果は主として，第4章と第5章に示されている。

1) はじめに

富有機物珪藻質岩が形成される主要な条件としては、(1) 碎屑物の流入が制限され、それによる有機物や珪藻殻の希釈が少ないことと、(2) 底層水が溶存酸素に乏しく好気性バクテリアによる有機物の酸化分解が制限されることが挙げられる。

(1)の碎屑物の流入量に関しては、本研究の対象としているような細粒堆積物の場合、碎屑物に起源を持つ無機元素の含有量を用いて議論されることが多い。Tada (1986) は津軽堆積盆の鯨ヶ沢地域の女川層について、仮想的な平均碎屑物組成を求め、碎屑性と生物源のシリカ含有量を算出し、その時代的な変動を追跡している。

(2)の底層水の溶存酸素濃度に関しては、近年、生物擾乱の発達様式を用いた解析が盛んになりつつある(Wignall and Meyers, 1988; Sageman, 1989; Savdra and Bottjer, 1991; Bottjer and Savdra, 1993)。特に、細粒堆積物の生物擾乱の様式を決定する要因として、底層水だけでなく堆積物の表層直下の溶存酸素濃度が重要であること、また季節的変動も重要であることが指摘されるようになった(Savdra and Bottjer, 1991)。

本章では、矢島・能代・鷹巣地域の新第三系の元素組成と岩相(葉理構造の保存度)を記載し、陸源碎屑物の流入量と底層水の酸化還元環境の時代的・地域的变化を議論した。

2) 試料および分析方法

東北日本秋田含油新第三系堆積盆の矢島、能代、鷹巣地域に分布する女川層(中新世)、船川層(中新世-鮮新世)、天徳寺層(鮮新世)から採取

した総計29個の露頭岩石試料を分析に供した。試料の採取位置と岩石学的性質をそれぞれ図2.1と表2.1に示す。矢島ルートの試料採取柱状図を図2.2に示す。

試料は約200メッシュ以下の粒径に粉碎した。センチメートルオーダーでの試料の不均質による影響を取り除くため、1 kg以上の塊りを同時に粉碎することにより均質性を保った。

有機炭素量は、3規定塩酸を添加し、110℃で乾燥することにより炭酸塩を除去した後、柳本製MT-2 CHNコーダ及び国際電気製IRマッチク VK-111AS CS分析機を用いて測定した。全硫黄量及び全窒素量はそれぞれ堀場製EMIA-520 CS分析機及び柳本製MT-2, MT-5 CHNコーダを用いて測定された。

主要元素及び金属元素組成は今井(1987)とImai (1990)の方法に従い、 $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{HF}(3/4/5)$ による酸分解の後、セイコー製SPS-1200 ICPシステム、横河電気製PMS-200 ICP-MSシステム、日本Jarrell-Ash製AA-781原子吸光光度計に導入して測定した。生物源シリカ量と碎屑性シリカ量は、Tada (1991)の式：生物源 SiO_2 (%) = SiO_2 (%) - Al_2O_3 (%) x 4.2, 碎屑性 SiO_2 (%) = Al_2O_3 (%) x 4.2 により算出した。

葉理構造の保存度は、Tada (1991)の分類を参考にして、試料の切断面を観察することにより決定した。葉理構造の保存度は次の4段階に区分した。

B (bioturbated; Tada (1991) のClass Eに相当)；葉理構造は完全に破壊され、堆積物は均質化されている。底棲動物の遺跡が頻繁に観察される。

SL (slightly laminated; Class D)；葉理構造は部分的に保存されているが、生物擾乱は顕著である。現地性の二枚貝化石を産する。

L (laminated; Classes B, C)；葉理構造は保存されているが、一部で生物擾乱が認められる。

WL (well laminated; Class A)；葉理構造は完全に保存され、生物擾乱は認められない。

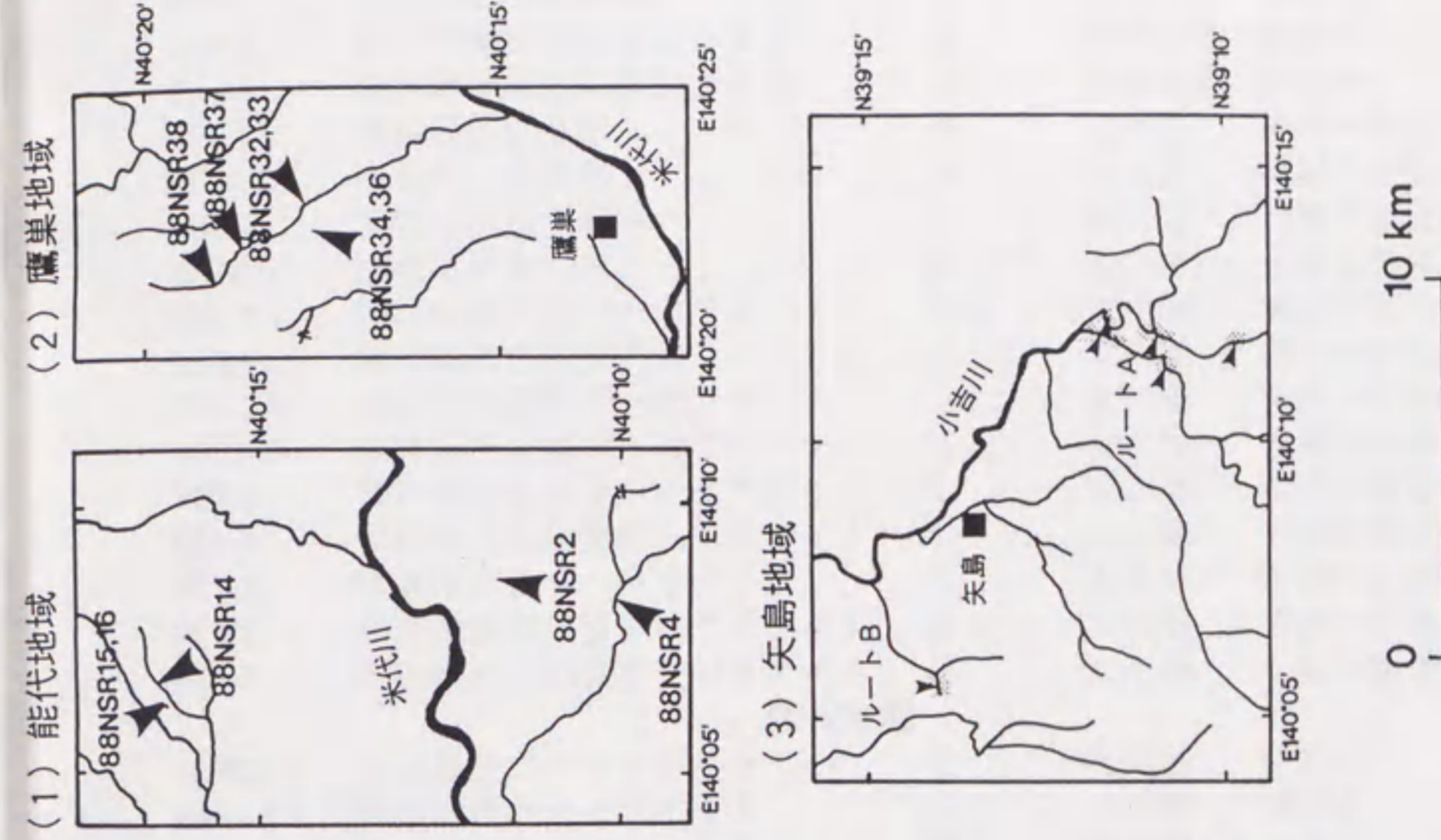
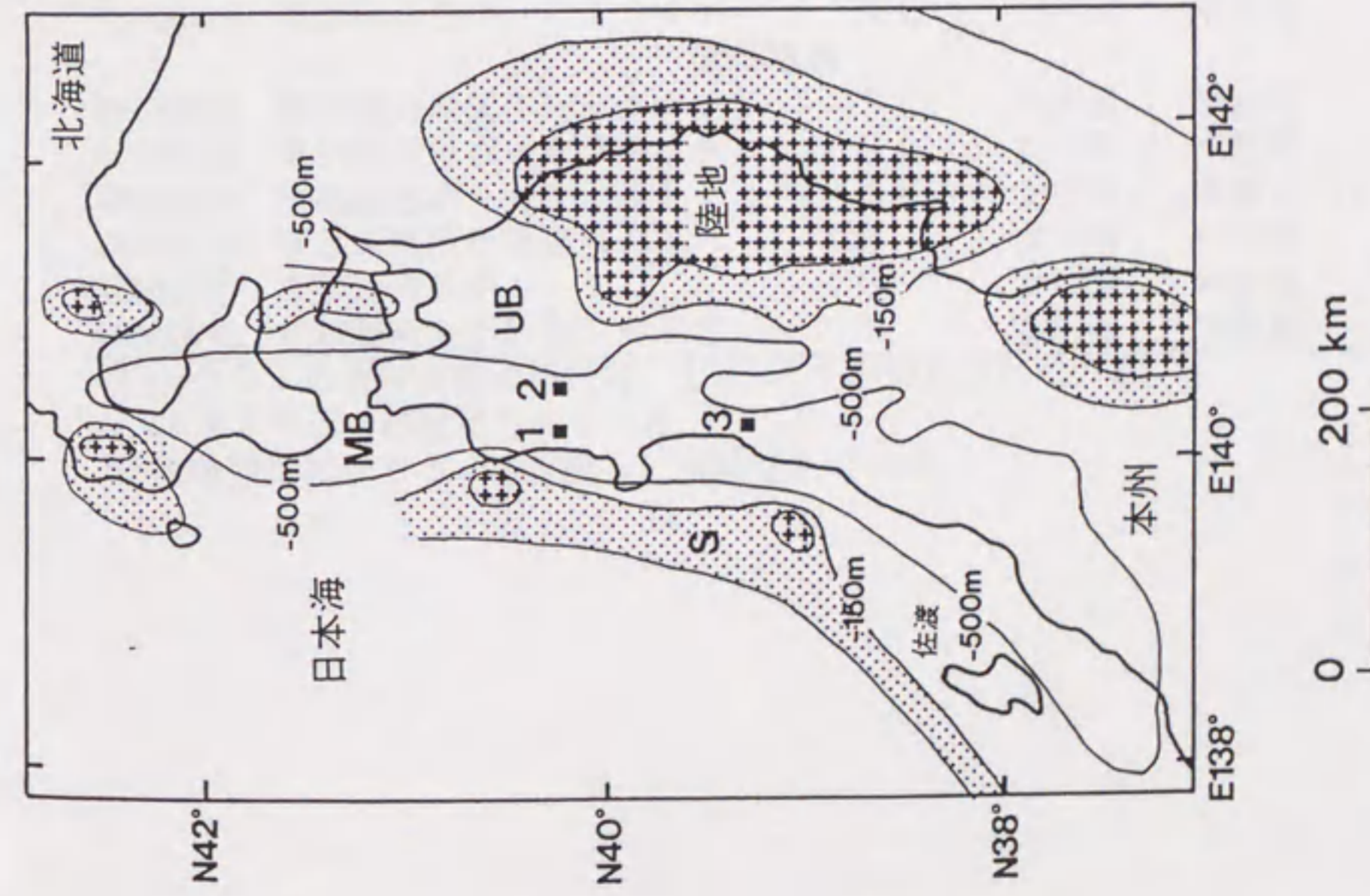


図 2.1 東北日本の中期中新世の古水深図と本研究地域. 古水深図はIijima et al. (1988)より. S = 浅海 (0 から -150 m), UB = 上半深海 (-150 から -500 m), MB = 中部深海 (-500 から -2000 m).

表 2.1. 分析試料一覧

試料名	岩質	生物擾乱 の程度	地層名	時代
矢島地域				
814-5	塊状暗緑灰色砂質シルト岩	B	天徳寺層	鮮新世
814-4	塊状暗緑灰色砂質シルト岩	B	天徳寺層	鮮新世
814-3	塊状暗緑灰色砂質シルト岩	B	天徳寺層	鮮新世
814-2	塊状暗緑灰色砂質シルト岩	B	天徳寺層	鮮新世
814-1	塊状暗緑灰色砂質シルト岩	B	天徳寺層	鮮新世
1020-1	塊状暗灰色泥岩	B	船川層	後期中新世-前期鮮新世
1020-2	塊状暗灰色泥岩	B	船川層	後期中新世-前期鮮新世
1004-3	塊状暗灰色泥岩	B	船川層	後期中新世-前期鮮新世
1020-3	塊状暗灰色泥岩	B	船川層	後期中新世-前期鮮新世
927-3	塊状灰色泥質ポーセラナイト	SL	女川層	後期中新世
1003-1	塊状暗灰色珪質泥岩	SL	女川層	後期中新世
927-2	塊状灰色泥質ポーセラナイト	SL	女川層	後期中新世
1003-2	塊状灰色泥質ポーセラナイト	SL	女川層	後期中新世
927-1	板状暗灰色泥質ポーセラナイト	L	女川層	中期中新世
923-4	板状暗灰色泥質ポーセラナイト	L	女川層	中期中新世
921-3	板状暗灰色ポーセラナイト	L	女川層	中期中新世
921-1	板状暗灰色泥質ポーセラナイト	SL	女川層	中期中新世
808-1	塊状暗灰色泥質ポーセラナイト	B	女川層	中期中新世
能代地域				
88NSR2	板状黒色ポーセラナイト	L	女川層	中新世
88NSR4	板状黒色ポーセラナイト	SL	女川層	中新世
88NSR14	板状暗灰色泥質ポーセラナイト	WL	女川層	中新世
88NSR15	板状暗灰色ポーセラナイト	WL	女川層	中新世
88NSR16	板状暗灰色ポーセラナイト	WL	女川層	中新世
鷹巣地域				
88NSR32	板状黒色泥質ポーセラナイト	SL	女川層	中新世
88NSR33	板状暗灰色ポーセラナイト	SL	女川層	中新世
88NSR35	板状黒色ポーセラナイト	SL	女川層	中新世
88NSR36	塊状暗緑灰色珪藻岩	B	女川層	中新世
88NSR37	板状暗灰色チャート	B	女川層	中新世
88NSR38	板状暗灰色凝灰質シルト岩	B	女川層	中新世

WL=ラミナの保存が極めて良好, L=ラミナが保存されている,
 SL=ラミナが一部破壊されている,
 B=生物擾乱によりラミナが完全に破壊されている。

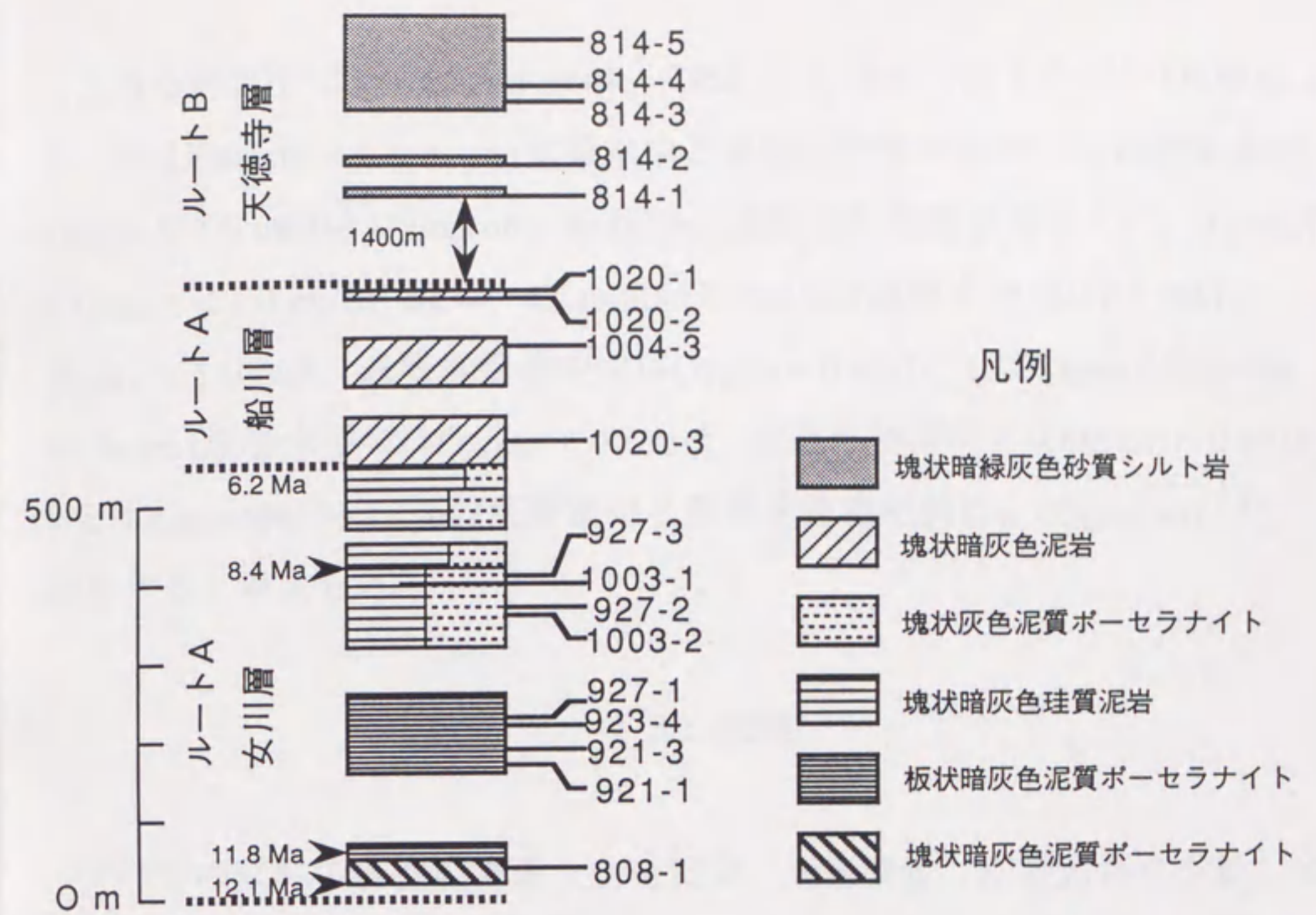


図 2.2 矢島地域の女川層，船川層，天徳寺層の模式的柱状図と試料位置。
年代データは辻・ほか(1991)より。

これらの区分はSavdra and Bottjer (1991)の生物相 (図 2.3) との比較により, BはAnaerobic biofacies (底層水中と表層堆積物中共に, 溶存酸素濃度 $O_2(\text{dis}) > 1.0 \text{ ml/l}$)とDysaerobic biofacies (底層水と表層堆積物共に, $0.1 \text{ ml/l} < O_2(\text{dis}) < 1.0 \text{ ml/l}$), SLは Exaerobic biofacies (底層水中では $0.1 \text{ ml/l} < O_2(\text{dis}) < 1.0 \text{ ml/l}$, 表層堆積物中では $O_2(\text{dis}) = 0 \text{ ml/l}$), LはQuasi-Anaerobic biofacies (底層水中では $O_2(\text{dis}) < 0.1 \text{ ml/l}$, 表層堆積物中では $O_2(\text{dis}) = 0 \text{ ml/l}$), WLはAnaerobic biofacies (底層水中と表層堆積物中共に, $O_2(\text{dis}) = 0 \text{ ml/l}$)に相当すると考えられる.

3) 結果

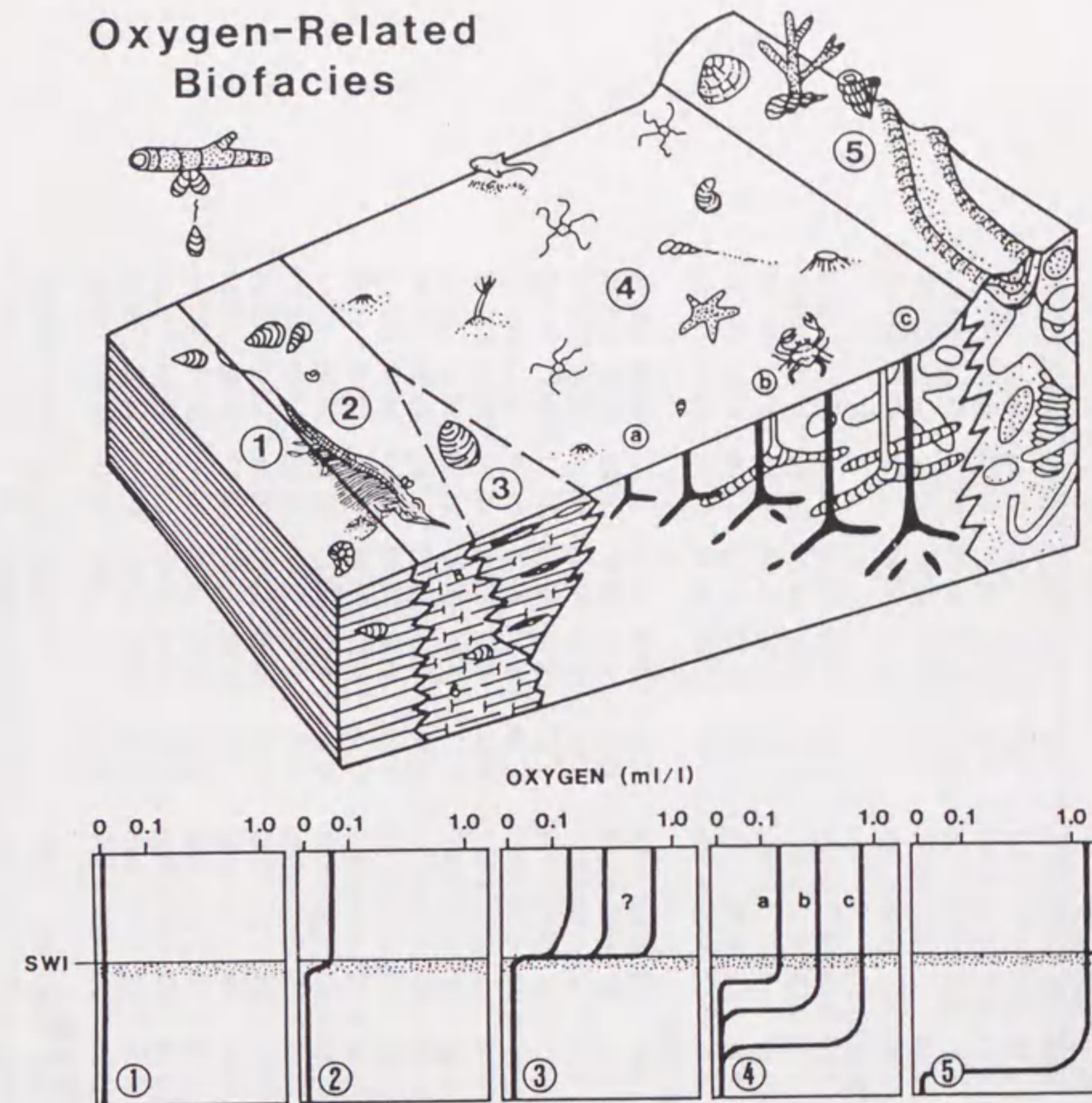
すべての試料の有機炭素量, 全硫黄量, 全窒素量, 主要元素含有量, 金属元素含有量を表 2.2 に示す.

主要元素及び金属元素組成

図 2.4 に女川層, 船川層, 天徳寺層のアルミナ量に対する各主要元素の挙動を示す. 図から明らかなように, Al_2O_3 に対して TiO_2 , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , MgO は正の相関を示す, これらの元素は碎屑物に由来すると考えられる. 一方, 有機炭素量, 全窒素量, 全硫黄量, MnO , P_2O_5 , CaO は Al_2O_3 と有意な相関を示さない. また SiO_2 と Al_2O_3 の間にみられる負の相関関係は, 今回分析した試料が SiO_2 に代表される生物源物質と Al_2O_3 に代表される碎屑物を端成分とする 2 成分の混合系で表されることを示す.

図 2.5 に示されるように, アルミニウムに代表される碎屑物起源元素は女川層のほうが船川層及び天徳寺層よりも総じて少ないことが指摘される. 生物源シリカ量と碎屑性シリカ量の割合においては, 女川層と船川層・天徳寺層の間に顕著な違いが認められる. すなわち女川層の生物源シリカ量は相対的に高く, 船川層・天徳寺層では碎屑性シリカ量が高い.

Oxygen-Related Biofacies



①	Anaerobic	Well-laminated strata lacking <i>in situ</i> macro- and microbenthic body fossils and microbioturbation; may contain well-preserved remains of nektonic vertebrates, planktonic, epiplanktonic, or otherwise transported invertebrates, and faecal material of planktonic and/or nektonic origin.
②	Quasi-Anaerobic	Laminated strata containing microbenthic body fossils (e.g., foraminifera), but lacking <i>in situ</i> macrobenthic body fossils; transported vertebrates and invertebrates and faecal material may be common; laminae disrupted slightly by microbioturbation.
③	Exaerobic	Laminated strata similar to that of the anaerobic or quasi-anaerobic biofacies but containing <i>in situ</i> epibenthic macroinvertebrate body fossils (e.g., bivalve molluscs and brachiopods).
④	Dysaerobic	Bioturbated strata characterized by a low diversity assemblages of relatively small, poorly calcified macrobenthic body fossils or absence of body fossils altogether; diversity, size, and depth of penetration of burrows decrease systematically with declining oxygenation within this realm.
⑤	Aerobic	Bioturbated strata (where physical processes do not dominate) containing diverse assemblages of relatively large, heavily calcified macrobenthic body fossils; trace fossils and ichnofabric are variable as a function of environmental energy, substrate consistency, salinity, etc.

图 2.3 溶存酸素濃度と生物相 (Savdra and Bottjer, 1991).

表 2.2 秋田堆積盆新第三系堆積岩試料の元素組成

試料名	TOC (%)	TS (%)	TN (%)	MnO (%)	Fe2O3T (%)	MgO (%)	CaO (%)	TiO2 (%)	Al2O3 (%)	K2O (%)	Na2O (%)	P2O5 (%)	TOC/(TSTOC) (%)	TN/SiO2* (%)	V (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)
814-5	0.97	1.08	0.10	0.04	4.68	1.70	2.17	0.44	12.57	2.00	1.34	0.075	0.90	9.70	72.83	27.93	92.23
814-4	0.93	0.86	0.09	0.04	3.73	1.73	1.53	0.50	13.09	2.35	1.60	0.087	1.08	10.00	73.47	28.05	96.44
814-3	0.98	0.98	0.10	0.04	4.31	1.74	1.92	0.52	13.16	1.95	1.37	0.096	1.00	9.80	72.85	21.99	88.78
814-2	0.98	1.12	0.09	0.03	4.46	1.75	1.36	0.50	12.78	1.81	1.26	0.087	0.88	10.89	73.78	23.73	94.67
814-1	0.95	0.86	0.09	0.04	4.00	1.78	1.53	0.50	13.80	2.18	1.56	0.093	1.10	10.56	72.62	26.07	95.36
1020-1	0.66	1.10	0.10	0.04	4.50	1.31	1.24	0.50	14.65	1.94	1.30	0.048	0.60	6.60	72.62	22.71	95.76
1020-2	0.76	0.93	0.07	0.01	2.70	0.81	0.90	0.41	13.03	1.95	0.81	0.068	0.82	10.41	77.55	17.73	108.62
1004-3	0.69	1.19	0.12	0.04	4.46	1.05	1.22	0.48	13.70	1.85	1.93	0.142	0.58	5.75	73.12	20.70	90.87
1020-3	0.66	0.86	0.16	0.04	2.63	0.88	0.54	0.30	7.34	1.58	1.38	0.071	0.77	4.13	83.56	20.69	91.48
927-3	1.53	1.33	0.18	0.04	2.68	0.62	3.68	0.32	7.08	1.26	0.67	0.139	1.15	8.50	80.48	36.12	104.77
1003-1	1.34	1.39	0.20	0.03	3.17	0.80	1.41	0.38	10.06	1.62	1.17	0.097	0.96	6.70	78.33	33.90	91.87
927-2	1.13	0.95	0.18	0.03	2.05	0.53	0.64	0.21	5.62	0.96	0.59	0.086	1.19	6.28	87.03	28.70	79.40
1003-2	1.23	1.40	0.19	0.03	2.58	0.80	0.81	0.30	8.59	1.37	0.80	0.085	0.88	6.47	81.81	35.95	125.11
927-1	1.59	1.02	0.16	0.02	1.75	0.54	0.53	0.26	6.01	1.33	0.52	0.070	1.56	9.94	86.21	45.97	153.74
923-4	1.38	0.91	0.13	0.02	1.54	0.60	1.34	0.22	6.14	1.31	0.62	0.563	1.52	10.62	85.23	70.37	40.22
921-3	1.05	0.71	0.10	0.01	1.24	0.42	0.38	0.17	4.23	0.76	0.42	0.071	1.48	10.50	90.42	37.44	121.64
921-1	1.09	1.39	0.12	0.02	3.17	1.37	0.89	0.35	7.70	1.32	0.67	0.088	0.78	9.08	81.82	56.42	104.46
808-1	1.16	1.64	0.10	0.02	3.07	1.36	0.69	0.36	7.91	1.50	0.88	0.086	0.71	12.08	81.23	43.54	130.89
88NSR2	1.80	0.34	0.08	0.01	0.80	0.64	0.26	0.13	4.31	0.77	0.28	0.204	5.29	22.50	90.38	86.98	57.66
88NSR4	1.22	0.97	0.08	0.02	1.53	0.58	0.11	0.17	4.50	0.77	0.26	0.069	1.26	15.25	89.73	51.00	150.36
88NSR14	1.69	1.23	0.11	0.02	1.76	0.72	0.05	0.31	7.11	2.76	0.34	0.049	1.37	15.36	83.84	136.89	434.51
88NSR15	1.94	1.39	0.11	0.07	1.94	2.80	4.93	0.18	4.70	1.00	0.43	0.514	1.40	17.64	79.99	156.58	47.42
88NSR16	1.20	0.65	0.08	0.04	0.79	1.53	2.79	0.08	1.90	0.33	0.25	0.034	1.85	15.00	90.32	114.33	38.12
88NSR32	0.96	0.84	0.07	0.02	1.50	0.81	0.58	0.18	5.02	0.91	0.38	0.084	1.14	13.71	88.64	62.05	42.72
88NSR33	1.37	0.97	0.09	0.03	1.98	0.99	0.23	0.21	4.94	1.17	0.33	0.066	1.41	15.22	87.61	72.16	51.16
88NSR35	1.31	0.53	0.08	0.01	0.76	0.22	0.22	0.09	2.14	0.33	0.13	0.020	2.47	16.38	94.16	32.11	25.17
88NSR36	2.18	1.01	0.14	0.01	1.36	0.50	0.20	0.17	4.13	0.53	0.34	0.055	2.16	15.57	89.38	69.63	49.36
88NSR37	1.04	0.75	0.07	0.01	1.13	0.47	0.44	0.12	3.10	0.63	0.33	0.061	1.39	14.86	91.85	33.47	79.82
88NSR38	1.22	1.44	0.07	0.02	3.26	1.67	1.49	0.35	8.06	1.60	1.00	0.116	0.85	17.43	79.70	111.15	57.08

TOC = 有機炭素量, TS = 全硫黄量, TN = 全窒素量, Fe2O3T = FeO+Fe2O3.

100%-total (%) = 100%-(TOC+TS+TN+MnO+Fe2O3T+MgO+CaO+TiO2+Al2O3+K2O+Na2O+P2O5)=SiO2+H2O+CO2=SiO2*.

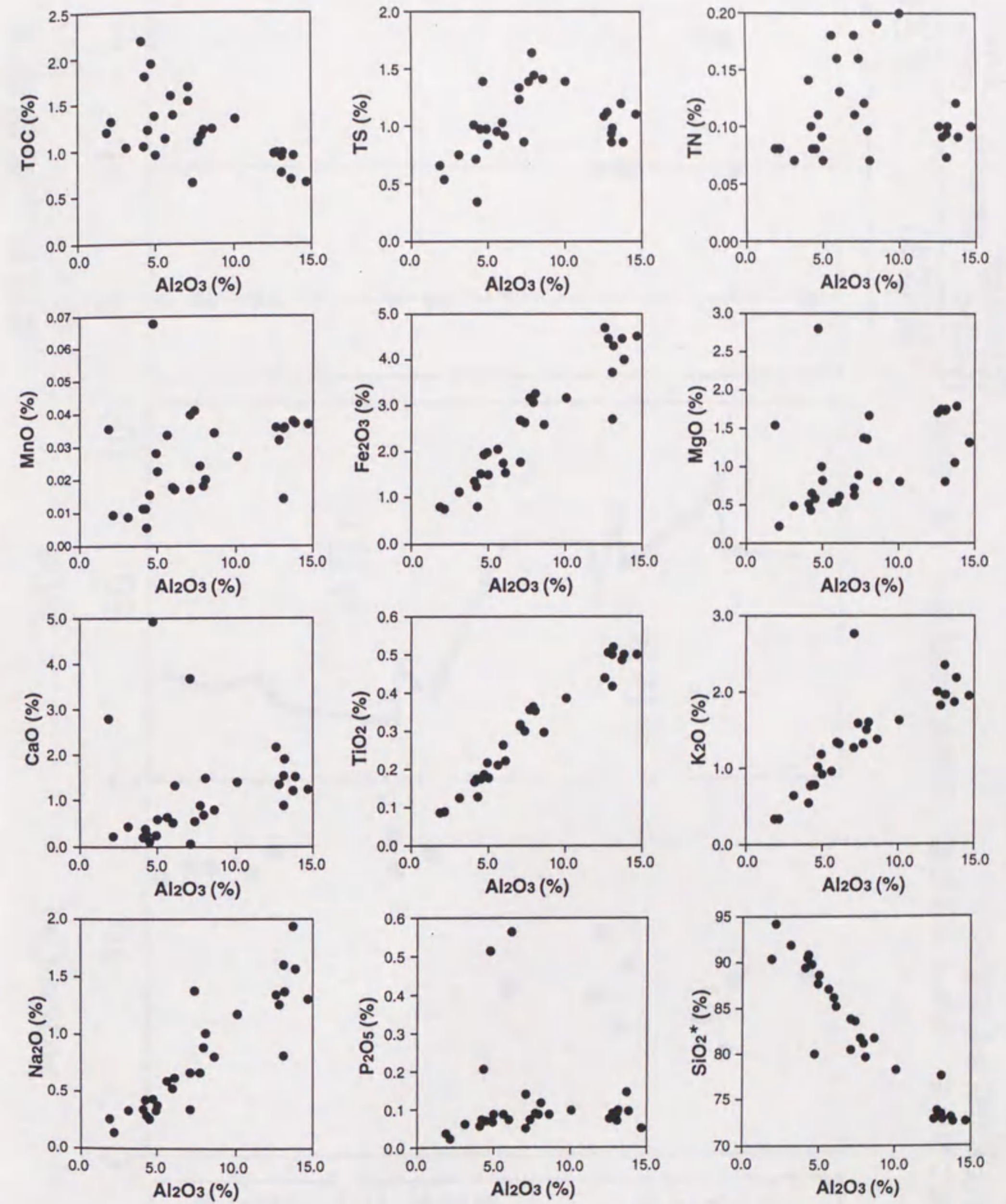


図 2.4 各種主要元素量のアルミナ含有量に対するプロット。

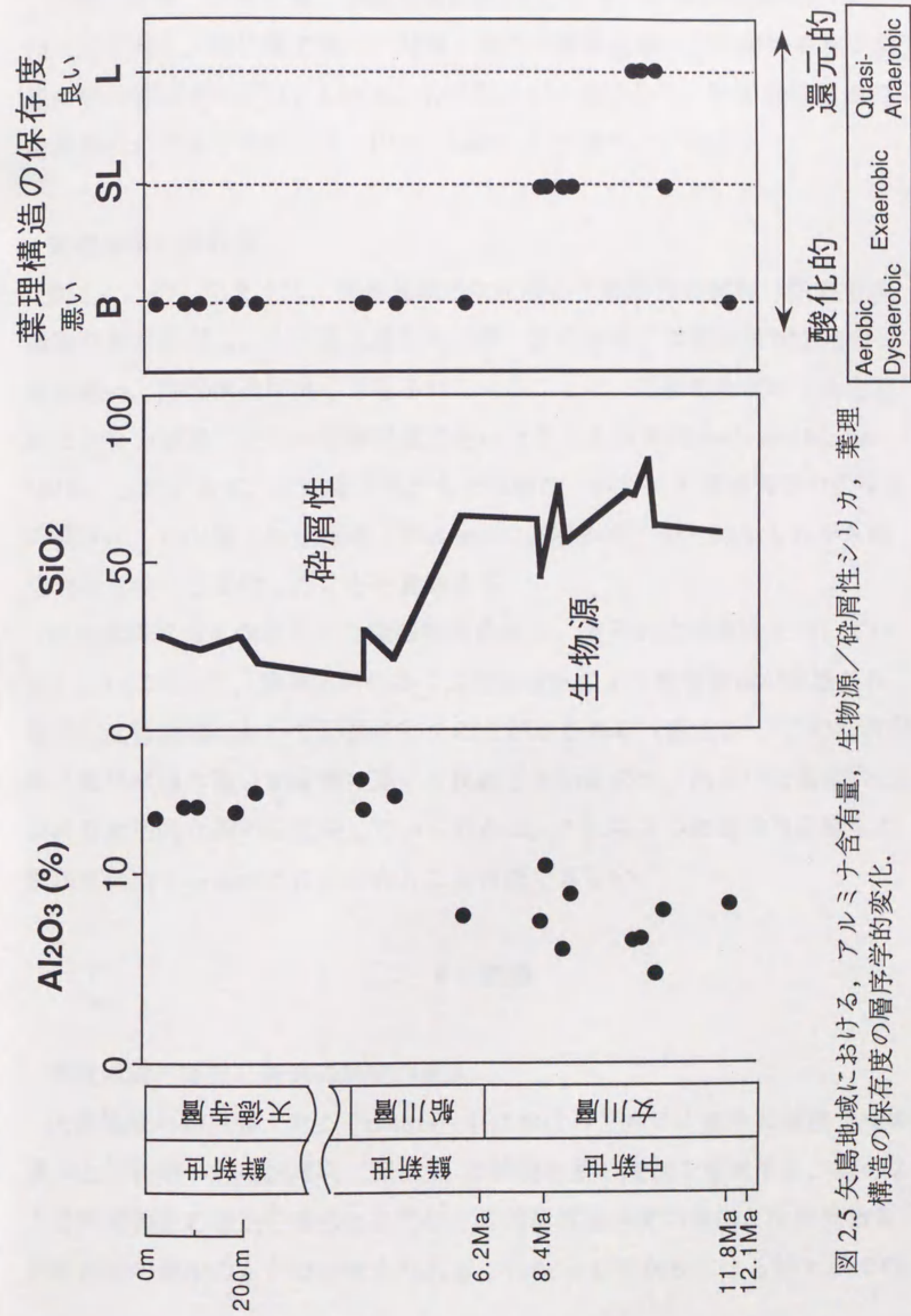


図 2.5 矢島地域における, アルミナ含有量, 生物源/碎屑性シリカ, 葉理構造の保存度の層序学的変化.

有機炭素量，全硫黄量，全窒素量を図2.6に示す．有機炭素量は女川層で相対的に高く，船川層で低い．矢島・能代・鷹巣地域の女川層の有機炭素量の平均値はそれぞれ，1.28%，1.57%，1.35%であり，秋田堆積盆地の中軸部における平均的な値（山本，1990）に一致している．

葉理構造の保存度

図2.4に示したように，矢島地域の女川層の下部層準の試料は微細葉理構造を良く保存し，女川層上部と船川層・天徳寺層では微細葉理構造の保存が悪い．葉理構造が良く保存されていることは，底棲動物がほとんど生息できない酸素に乏しい堆積環境であったことを示す(Rhoads and Morse, 1971)．したがって，女川層下部から上位層準へ向けての葉理構造の保存度の減少は，女川層上部沈積時（10-6 Ma）の底層水が，還元的なものから酸化のものへと変化したことを意味する．

能代試料の良く保存された微細葉理構造は，還元的沈積環境を示している．これに対して，鷹巣試料の多くは生物擾乱により堆積構造が破壊され，酸化的沈積環境において形成されたことが示される（表2.1）．この能代試料と鷹巣試料の違いが層準の違いを反映しているのか，あるいは海盆内における地形的な違いを反映しているのかは，これら2つの地域の生層序の情報が欠けているために現在のところ判断できない．

4) 議論

脊稜地域の隆起と陸源碎屑物の流入

矢島地域の船川層（およそ6-4Ma）中におけるアルミナ量や碎屑性シリカ量の上位層準への増加傾向（図2.5）は碎屑物量の増加を意味する．このような碎屑物量の増加の要因としては，碎屑物供給速度の増加と生物源物質供給速度の減少のふたつが考えられる．Tada et al. (1986)による鱒ヶ沢での

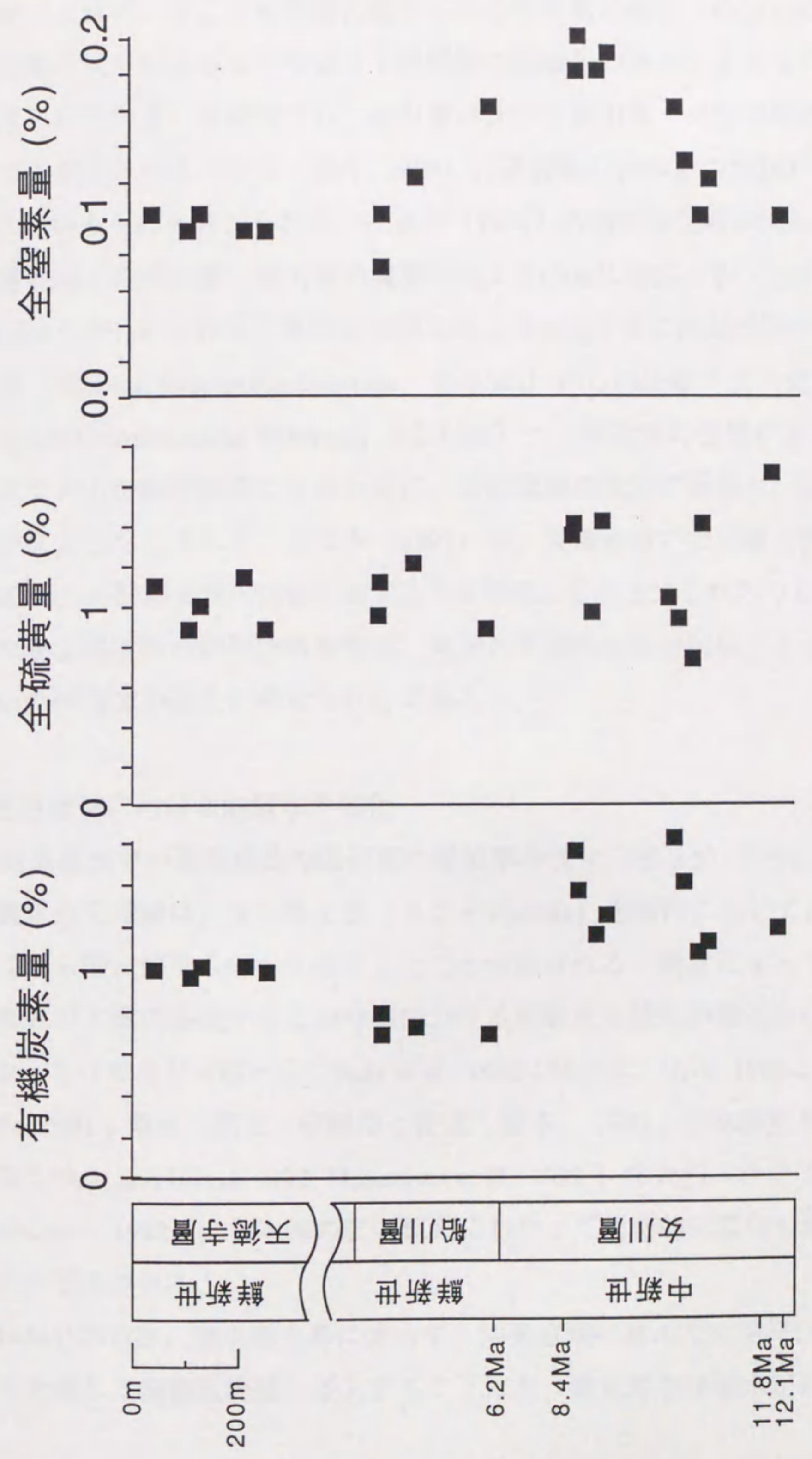


図 2.6 矢島地域における、有機炭素量、全硫黄量、全窒素量の層序学的変化。

研究によれば、そこでも同様に認められる碎屑物の割合の増加は、生物源物質の減少によるものではなく碎屑物の供給量の増加によるものと結論づけられている。本地域でも、女川層に比べて船川層・天徳寺層の堆積速度の方が大きいことから（鈴木, 1989）、碎屑物の供給量の増加が主に反映されているものと考えられる。辻ほか（1991）の放散虫化石年代によれば、矢島地域での女川層と船川層の境界はおよそ6Maに相当する。Sato and Amano (1991)によれば、東北日本弧はおよそ8Maを境に冷却沈降サブステージ（Thermal Subsidence Substage, 13-8 Ma）から弱圧縮サブステージ（Incipient Compressional Substage, 8-2.4 Ma）へと構造場の性格が変わり、カルデラ火山活動が活発になると共に、脊梁地域の隆起が開始し、徐々に陸域が拡大したとされる。辻ほか（1991）は、矢島地域の女川層上部（約9 Ma以降）の碎屑物が火山性であることを指摘している。これらのことから、女川層上部以降の碎屑物の増加は、東方の脊梁火山弧の形成とそこからの火山性碎屑物の流入に帰せられるであろう。

古日本海における底層水の酸化

矢島地域での葉理構造の保存度の層位学的変化（図 2.5）から、底層水の酸化還元環境は、女川層上部（およそ10-6Ma）堆積時において還元的なものから酸化的なものへと変化したことが示される。最近になって、本州北部と日本海の各地からこの時期における底層水の酸化が報告されるようになってきており（鱒ヶ沢：Tada et al., 1986；佐々木・山本, 1986；五城目：Tada, 1991；南外：萩原, 印刷中；佐渡：坂本, 1992；日本海盆及び大和海盆：Tada and Iijima, 1992; Masuzawa et al., 1992；北大和トラフ：Matsumoto, 1992）、日本海の広い範囲にわたって同時的に酸化が進行したことが示唆される。

Tada (1991)は、海水準上昇に伴って、栄養塩類に富んだ太平洋OMZ水がシルを通じて閉鎖型海盆へ侵入することになり、還元的な底層水が形成され

るというモデルを提案した。このモデルに従えば、後期中新世の海水準低下による太平洋OMZ水の流入の制限が、古日本海全体の生物生産の総量を減少させ、底層水の還元性を維持できなくなったという説明が導かれる。しかし一方で、この時期には大和海盆 (Akiba and Yanagisawa, 1986) と能登半島 (渡辺, 1992) において8.5-6.6Maの期間にわたる海底ハイエイタスが報告されており、この時期の古日本海における底層流の強化が示唆される (渡辺, 1994)。この底層流の強化に伴う底層水の攪拌作用が底層水の酸化に寄与した可能性もまた推測される。

5) まとめ

アルミニウムに代表される陸源碎屑物起源元素の含有量や碎屑性シリカ量は船川層 (およそ6-4Ma) から上位方向に急増する。これは、この時期に東方の脊稜火山弧が形成され、そこからの火山性碎屑物の流入が増加したことを反映していると考えられる。

葉理構造の保存度の層位学的変化に基づくと、底層水の酸化還元環境は女川層上部 (およそ10-6Ma) 堆積時に還元的なものから酸化的なものへと変化しはじめたことが示される。後期中新世の海水準低下による太平洋OMZ水の流入の制限が、古日本海全体の生物生産の総量を減少させ、底層水の還元性を維持できなくなったとする可能性と、底層流の強化に伴う底層水の攪拌作用が底層水の酸化に寄与した可能性が考えられる。

第3章 矢島地域新第三系堆積岩の各種結合型脂質の組成とその起源

1) はじめに

堆積岩中の脂質は、有機溶媒により抽出される遊離態脂質と化学分解によって不溶性有機物から放出される”結合態脂質”とに分けられる。同一試料内において異なる結合形態、例えば、遊離態、エステル結合態、アミド結合態、グリセリド結合態、硫黄結合態の間には脂質の分布に大きな相違のあることがしばしば認められている（例えば、Ishiwatari and Kawamura, 1978; Cranwell, 1978; Goossens et al., 1986; Nishimura and Baker, 1987; Kohlen et al., 1992）。

本章では、矢島地域の新第三系女川層、船川層、天徳寺層から4試料を選択し、遊離態、エステル結合態、アミド結合態、グリセリド結合態、硫黄結合態の脂質の分布を報告し、検出された有機化合物の起源と各種結合態別の分布の違いを議論する。

2) 試料および分析方法

試料

東北日本秋田含油新第三系堆積盆の矢島地域に分布する女川層（中新世）、船川層（中新世-鮮新世）、天徳寺層（鮮新世）から採取した総計4個の露頭岩石試料を分析に供した（表 3.1）。これらの試料の記載は第2章に示されている。

抽出

分析方法の概略を図 3.1 に示す。抽出性有機物（抽出物）は岩石粉末試料（約10g）からTacator社製改良型ソックスレー抽出器（ソクテックス

表 3.1. 分析試料一覧

試料名	岩質	生物擾乱 の程度	地層名	時代
814-3	塊状暗緑灰色砂質シルト岩	B	天徳寺層	鮮新世
1004-3	塊状暗灰色泥岩	B	船川層	後期中新世-前期鮮新世
927-3A	塊状灰色泥質ポーセラナイト	S L	女川層	後期中新世
921-3	板状暗灰色ポーセラナイト	L	女川層	中期中新世

WL=ラミナの保存が極めて良好, L=ラミナが保存されている,

S L=ラミナが一部破壊されている,

B=生物擾乱によりラミナが完全に破壊されている。

試料927-3Aは表2.1の試料927-3と同層準から採取された。

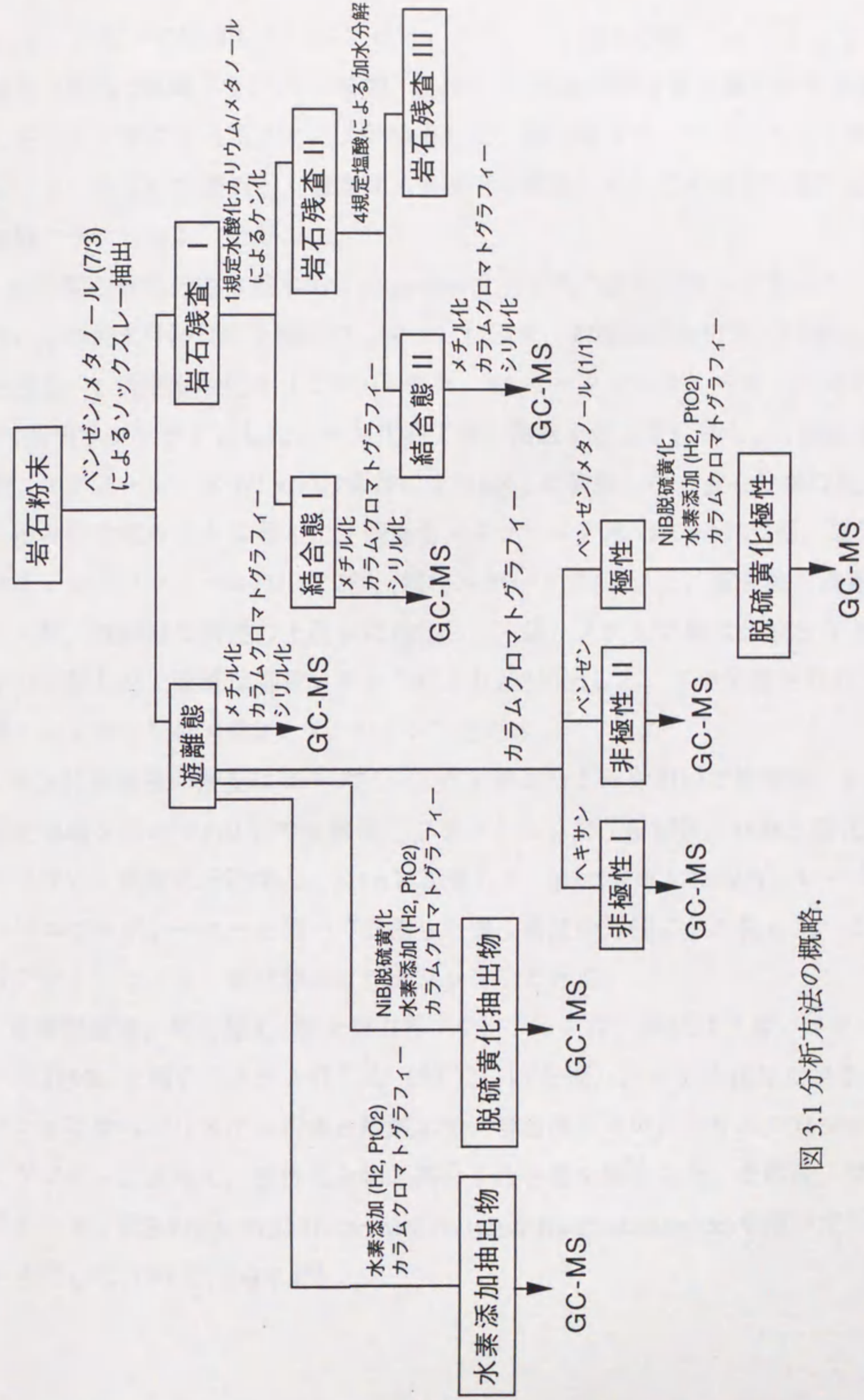


図 3.1 分析方法の概略.

HT-2) を用いて抽出した (ベンゼン/メタノール混合溶媒 (7/3 v/v) , 15 時間 (煮沸 2 時間, リンス 13 時間, 2-3 回) . 元素硫黄は還元銅小片を沸騰したフラスコに加えることにより除去した. 抽出物はロータリーエヴァポレーターを用いて濃縮し, 窒素ガス気流下で乾固した. この抽出物を”遊離態フラクション” と呼ぶ.

結合態脂質の分離は基本的に Ahmed et al. (1995) の方法に従って行った. これらの加水分解反応を模式的に図 3.2. に示す. 溶媒抽出後の岩石残査は, 乾燥後, 1 規定水酸化カリウム (4 % 水, 96 % メタノール) を用いて 90 °C で 2 時間リフラックスした. ケン化終了後, 溶液を遠沈管に移し, 2 規定塩酸 (メタノール/水 1/1 v/v) の添加により pH 3 に調整した. 遠心分離の後, 上澄みは分液ろうとに移した. 残査をメタノール/水 (1:1 v/v) で 2 回, 塩化メチレン/メタノール (1/1) で 2 回, 塩化メチレンで 3 回以上, 超音波で洗浄した後, 洗浄液は前述の上澄みに添加した. 塩化メチレン層は分液ろうと中で分離した. 残液は塩化メチレンにより 2 回抽出した. この分離されたフラクションを”結合態 I フラクション” と呼ぶ.

ケン化処理後の残査はロータリーエヴァポレーターを用いて乾燥後, 4 規定塩酸を用いて 110 °C で 6 時間リフラックスした. 冷却後, 16M 水酸化カリウム/蒸留水を添加し, pH 6 に調整した. 加水分解した溶液をロータリーエヴァポレーターを用いて濃縮した後, 前述の方法でケン化した. このフラクションを”結合態 II フラクション” と呼ぶ.

遊離態脂質, 結合態 I, 結合態 II 各フラクションは三沸化ほう素/メタノール (14%) を用いてメチル化した (80 °C, 15 分間) . メチル化したフラクションからシリカゲル担体と酢酸エチル溶出液を用いたカラムクロマトグラフィーによって, 極性化合物と高分子化合物を除去した. その後, フラクションは BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide) を用いてシリル化した (70 °C, 30 分間) .

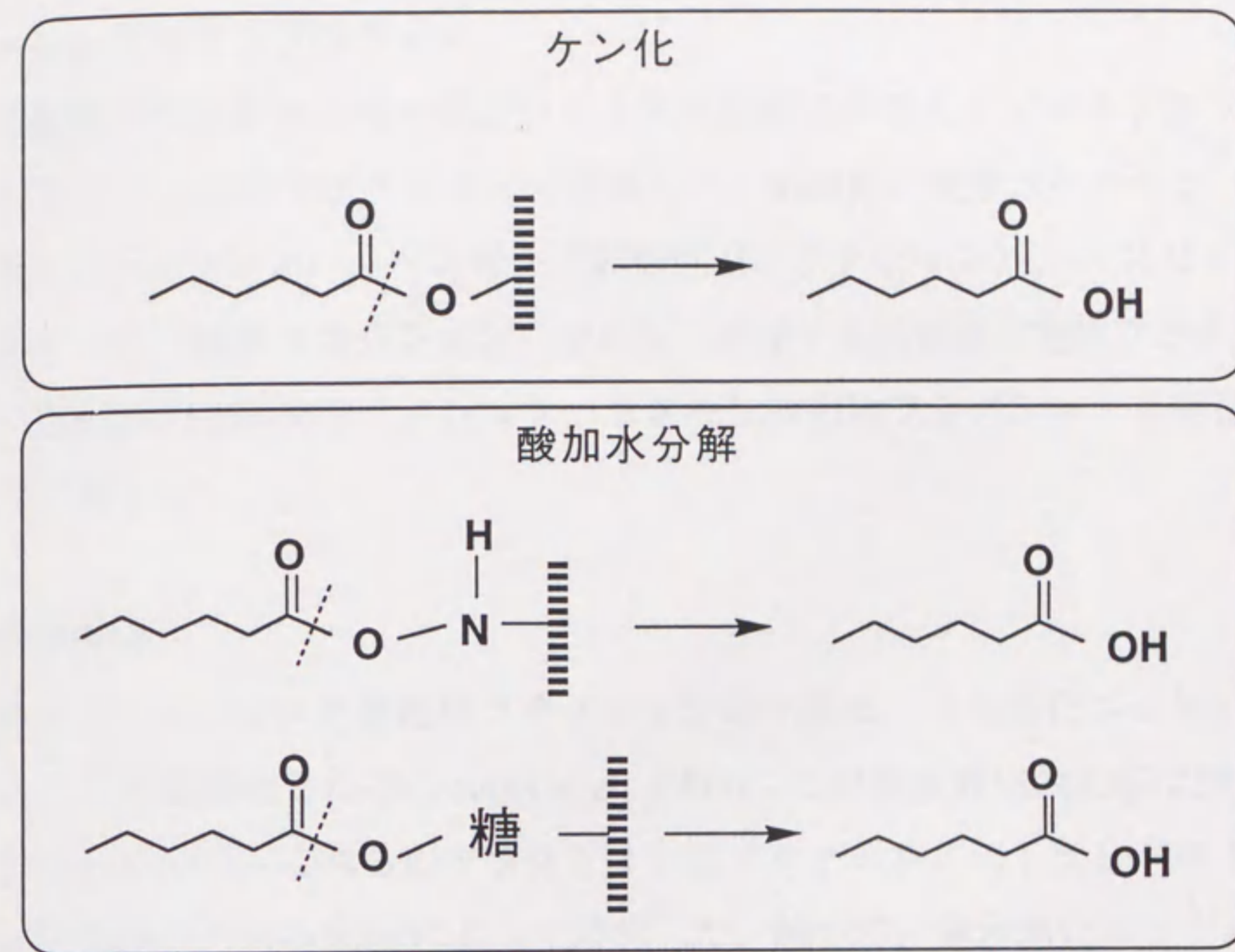


図 3.2 化学分解による生分子中のエステル結合, アミド結合, グリセリド結合の開裂.

カラムクロマトグラフィー

遊離態フラクションの一部はシリカゲル担体のカラムクロマトグラフィーによって3つのフラクションに分画した。溶出液の順序はヘキサン（非極性Iフラクション），ベンゼン（非極性IIフラクション），ベンゼン/メタノール（極性フラクション）である。後述する脱硫黄化極性フラクション，脱硫黄化抽出物フラクション，水素添加抽出物フラクションも同様に分画した。

脱硫黄化

極性フラクションと遊離態フラクションの一部は，ほう素化ニッケル法によって脱硫黄化した (Schouten et al., 1993)。この脱硫黄化の反応は図 3.3 に示されている。これらのフラクションはメタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒 (1/1 v/v) 50mlによって溶解した。続いて，無水塩化ニッケル (NiCl_2) 500mgを窒素気流下で加えた。さらに静かに攪拌しながら，水素化ほう素ナトリウム (NaBH_4) 500mgを徐々に加えた。この溶液は窒素気流下で2時間リフラックスし，冷却後，溶液は遠心分離した。上澄みを分液ろうとに移した。残渣を塩化メチレン/メタノール混合溶媒 (1/1 v/v)により2回抽出し，抽出液を前述の上澄みに加えた。集められた塩化メチレン層はロータリーエヴァポレーターを用いて濃縮した。

水素添加

脱硫黄化極性フラクション，脱硫黄化抽出物フラクション，遊離態フラクションは酢酸エチル（約3ml）により溶解し，ごく少量の酸化プラチナ粉末を添加した。続いて，この溶液中に約1時間，水素ガスを静かに泡立たせた。その後，溶液を密閉し，一晚攪拌した。水素添加された炭化水素類はシリカゲル担体とヘキサン溶出液を用いたカラムクロマトグラフィーにより分離した。

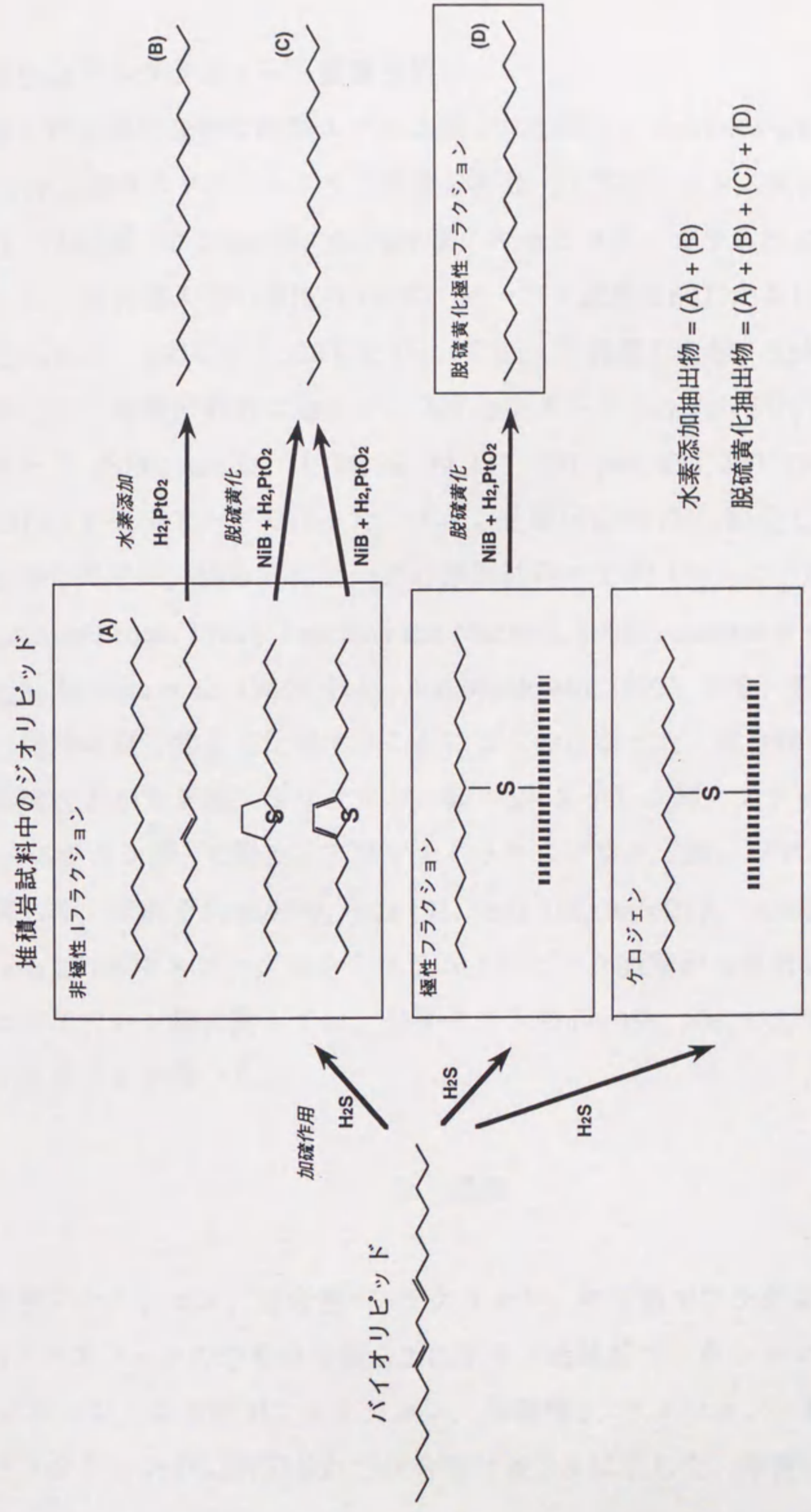


図 3.3 抽出物中の含硫黄結合の開裂と飽和炭化水素類の生成.

ガスクロマトグラフィー・質量分析

分離した有機化合物は酢酸エチル溶媒中に溶解し、Hewlett-Packard社製 5890+5970B型ガスクロマトグラフ質量分析計（スプリットレス試料導入部，Ultra-1（25m長，0.20mm径，0.33 μ m厚）キャピラリーカラム）に導入して分析した。試料導入部の温度は320 $^{\circ}$ C，オープン温度は60 $^{\circ}$ Cから150 $^{\circ}$ Cまでは20 $^{\circ}$ C/min.で，150 $^{\circ}$ Cから320 $^{\circ}$ Cまでは4 $^{\circ}$ C/min.で昇温した後，320 $^{\circ}$ Cで20分間保持した。質量分析計は全イオンスキャンモード(m/z 50 - 550)と選択イオンモード (SIM; m/z 58, 73, 74, 98, 99, 117, 130, 146, 175, 177, 191, 205, 217, 231)の2つのモードで行った。イオン化電圧は70 eVに設定した。

化合物の同定は，得られたピークと標準試料や文献（例えば，Philp, 1985; Brassell et al., 1986b; Peakman and Maxwell, 1988; Peakman et al., 1989; Sinninghe Damste et al., 1989a; Peters and Moldowan, 1993）とを，質量スペクトルと保持時間に関して比較することによりおこなった。化合物の相対量は，非環式アルカン類，トリテルパン類， Δ 5-ステレン類，ステラン類，4-メチルステラン類，C環モノアロマトイックステロイド類，ジアステレン類に関して，それぞれ m/z 99, m/z 191, m/z 215, m/z 217, m/z 231, m/z 253, m/z 257のマスフラグメントグラム上のピーク面積から算出した。またスピロステレン類に関しては，分子イオンのm/z 192, 206, 220, 234のマスクロマトグラムを用いた。

3. 結果

遊離態フラクション，結合態 Iフラクション，結合態 IIフラクション，非極性 Iフラクションの含有量を表 3.2 に示す。遊離態フラクション，結合態 Iフラクション，結合態 IIフラクション，非極性 Iフラクション，脱硫黄化極性フラクション中に同定された化合物は表 3.3 に示した。非極性 IIフラ

表 3.2 遊離態, 結合態 I, 結合態 II, 非極性 I
フラクションの含有量

試料名	遊離態 ppm	結合態 I ppm	結合態 II ppm	非極性 I ppm
814-3	810	n.d.	n.d.	50
1004-3	1050	n.d.	n.d.	32
927-3A	3080	1300	390	145
921-3	5630	270	160	184

ppm = parts per milion, n.d. = 未測定.

表 3.3.3.(1) 矢島地域新第三系堆積岩中に検出された主要化合物の一覧と炭素数分布

化合物種	特徴的なイオン	女川層下部		女川層上部		船川層	天徳寺層
		フラクシオン	no. 921-3	no. 927-3A	no. 1004-3		
ノルマル脂肪酸							
	74	12-36 (24)	9-38 (24)	10-38 (24)	11-32 (24)		
イソプレノイド脂肪酸							
	74	11-36 (16) 12-26 (16) 15,20 (20) 15,19,20 (15) 15,19,20 (15)	9-40 (16) 9-38 (16) 15,19,20 (20) 15,19,20 (15) 15,19,20 (15)	n.d. n.d. 15,19,20 (15) n.d. n.d.	n.d. n.d. 15,19,20 (20) n.d. n.d.		
イソ脂肪酸	74	14-16 (15) 12-17 (15) 14-17 (16)	11-17 (15) 12-17 (15) 14-16 (14)	11-18 (15) n.d. n.d.	13-17 (16) n.d. n.d.		
アンテナイン脂肪酸	74	u.d.l. 14-17 (15) 15	12-16 (15) 13-16 (15) 15-16 (15)	12-16 (15) u.d.l. u.d.l.	13-16 (15) u.d.l. u.d.l.		
ホバノン酸	191	u.d.l. 31-33 (32)	28-33 (29) 28-34 (29)	28-33 (32) 28-33 (32)	28-33 (32) n.d.		
ノルマル- α,ω -ジカルボン酸	98	8-23 (12) 8-23 (12)	10-22 (15) 10-28 (15)	n.d. n.d.	n.d. n.d.		
α -ヒドロキシ-ノルマル脂肪酸	M-57	22	22,24 (22)	18-27 (22)	18-28 (24)		
ω -ヒドロキシ-ノルマル脂肪酸	146	22	22,24 (22)	22-24 (22)	20-27 (22)		
ノルマルアルカン		u.d.l. u.d.l. 15-35 (22) 16-41 (31)	7-31 (25) 22-29 (25) 14-35 (16) 14-30 (18)	n.d. n.d. 14-33 (29) 17-22 (17)	n.d. n.d. 14-31 (29) 17-21 (17)		
イソプレノイドアルカン	99	18-20,25,30 (20) 19,20,25,30 (25)	16,18-20,25,30 (20) 16,18-20,25,30 (25)	16,18-20,25,30 (20) 19,20,25 (20)	16,18-20,25,30 (20) 16,18-20,25,30 (20)		

数字：最小炭素数-最大炭素数（最大量を示す炭素数），n.d.=未測定，u.d.l.=検出限界以下。

表 3.3.(2) 矢島地域新第三系堆積岩中に検出された主要化合物の一覧と炭素数分布

化合物種	特徴的なイオン				女川層下部		女川層上部		船川層		天徳寺層	
	フラクシヨン	no. 921-3	no. 921-3	no. 921-3	no. 927-3A	no. 927-3A	no. 1004-3	no. 1004-3	no. 814-3	no. 814-3	no. 814-3	no. 814-3
ステラン	非極性 I	217	26-30 (28)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)
4-メチルステラン	脱硫酸化極性		26-30 (28)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)
	非極性 I	231	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)	27-30 (30)
ジアステラン	脱硫酸化極性		27-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)	28-30 (30)
	非極性 I	257	26-30 (28)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)	26-30 (27)
Δ5-ステレン	非極性 I	215	27-29 (28)	27-29 (27)	27-29 (27)	27-29 (27)	27-29 (27)	27-29 (27)	27-29 (27)	27-29 (27)	27-29 (27)	27-29 (27)
スピロステレン	非極性 I	M-164	27-29 (28)	26-29 (27)	26-29 (27)	26-29 (27)	26-29 (27)	26-29 (27)	26-29 (27)	26-29 (27)	26-29 (27)	26-29 (27)
C環モノアロマトキシクロイド	非極性 I	253	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)	26-29 (28)
	非極性 I	191	27-35 (35)	27-32 (28)	27-32 (28)	27-32 (28)	27-31 (31)	27-31 (31)	27-31 (31)	27-31 (31)	27-31 (31)	27-31 (31)
ホパン	非極性 I		27,29-35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)	27,29-31,35 (35)
	脱硫酸化極性		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Δ17(21)-ホペン	非極性 I	191	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
他のトリテルペノイド	非極性 I		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	脱硫酸化極性		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
多環芳香族炭化水素	非極性 I	M+	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)	15,20 (20)
	脱硫酸化極性		u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.
イソプレノイドチオフェン	非極性 I	308,378	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)	20,25 (25)

数字：最小炭素数-最大炭素数（最大量を示す炭素数），n.d. = 未測定，u.d.l. = 検出限界以下。

クションは本研究では対象としなかった。

遊離態フラクションの化合物

女川層上部の試料(no. 927-3A)の全イオンクロマトグラムを図 3.4 に示す。検出された化合物の種類は、基本的に各試料に共通であるが、その含有量は多様である。主要化合物はノルマル脂肪酸、イソプレノイド脂肪酸、ホパン酸、 ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸、炭化水素類である。イソ脂肪酸、アンテイソ脂肪酸、アルキルチオフェン、 α -ヒドロキシノルマル脂肪酸が微量成分として検出された。

結合態 I フラクション (エステル結合態) の化合物

女川層2試料 (nos. 927-3A, 921-3) に関して分析を行なった。両試料はほぼ同一の分子組成を示す。女川層上部の試料(no. 927-3A)の全イオンクロマトグラムを図 3.4 に示す。主要化合物はノルマル脂肪酸、イソプレノイド脂肪酸、イソ脂肪酸、アンテイソ脂肪酸、ノルマル- α,ω -ジカルボン酸、ホパン酸である (図 3.4)。

”結合態 II” フラクション (アミド結合態およびグリセリド結合態) の化合物

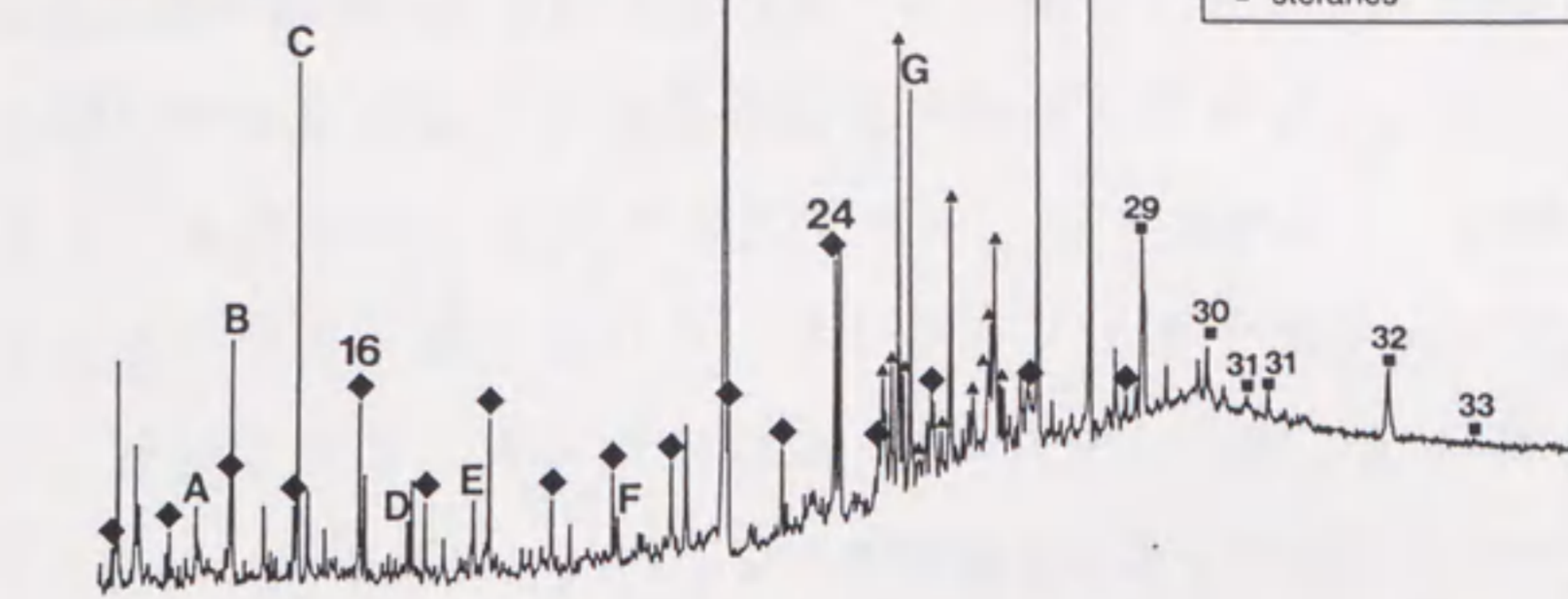
女川層2試料 (nos. 927-3A, 921-3) に関して分析を行なった。両試料はほぼ同一の分子組成を示す。女川層上部の試料(no. 927-3A)の全イオンクロマトグラムを図 3.4 に示す。主要化合物はノルマル脂肪酸、イソプレノイド脂肪酸、イソ脂肪酸、アンテイソ脂肪酸、ノルマル- α,ω -ジカルボン酸である (図 3.4)。極く微量のホパン酸が女川層上部の試料(no. 927-3A)で検出された。

非極性 I フラクションの化合物

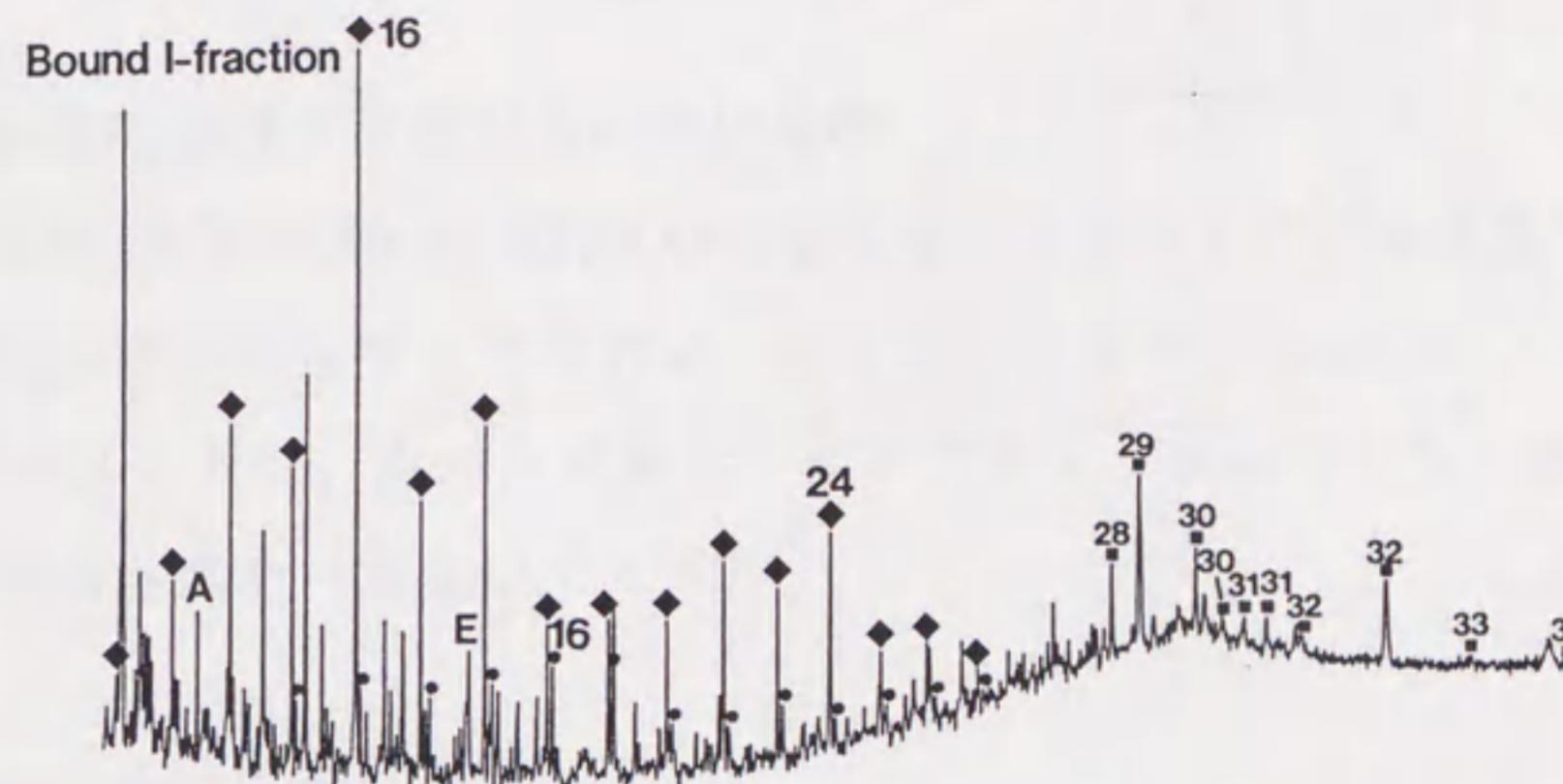
TIC (m/z 50-550)

Free-fraction

LEGEND
 ◆ n-alkanoic acids
 ● n-alkan- α,ω -diacids
 ■ hopanoic acids
 ▲ steranes



Bound I-fraction



Bound II-fraction

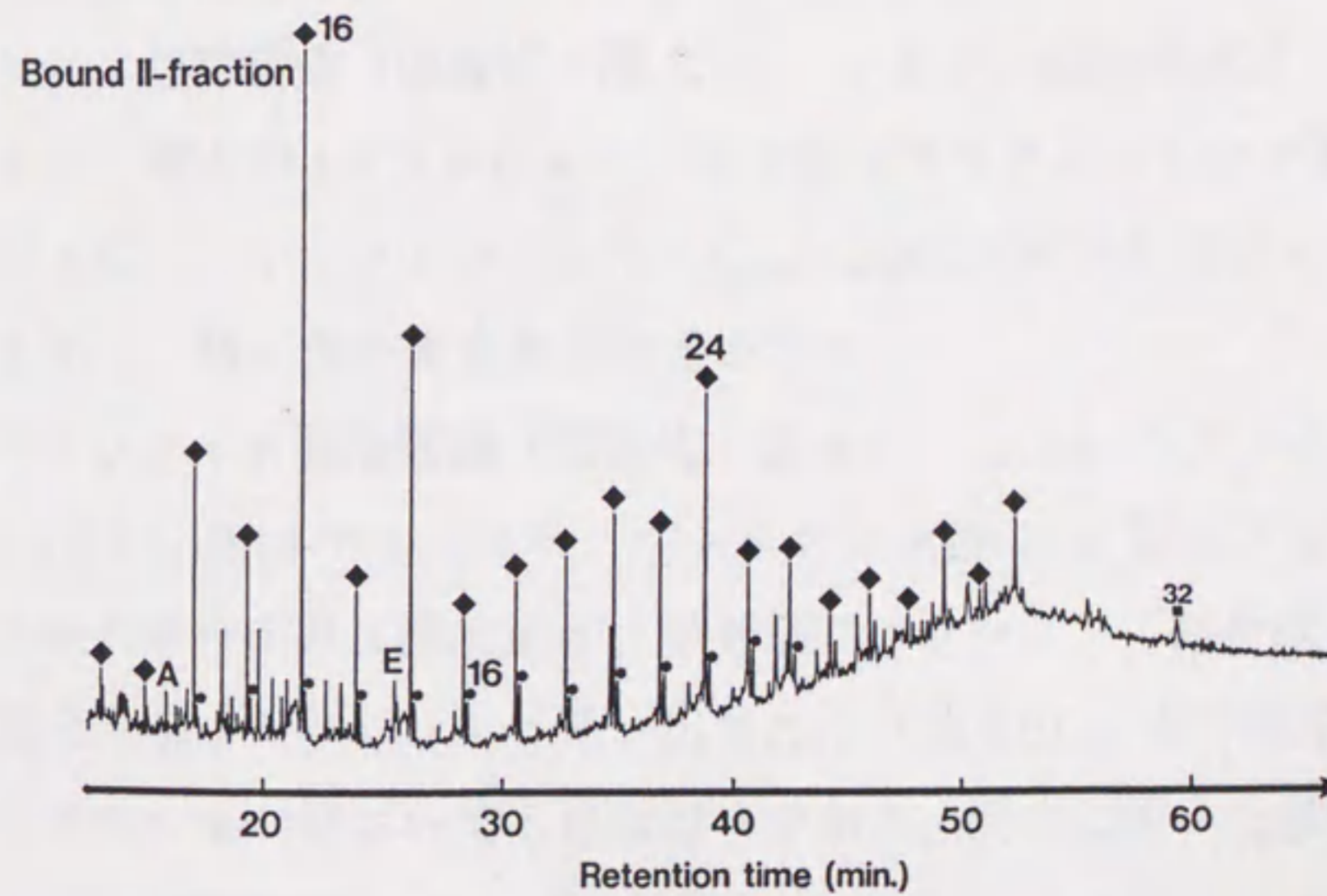


図 3.4 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の遊離態 (Free-), 結合態 I (Bound I), 結合態 II (Bound II) 各フラクションの全イオンクロマトグラム. 図中の番号は炭素数を示す. A: 3,7,11-トリメチルデカン酸, B: プリスタン, C: フィタン, D: 2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン酸, E: 3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸, F: C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン, G: ω -ヒドロキシ-n-ドコサン.

女川層上部の試料(no. 927-3A)の全イオンクロマトグラムを図 3.5 に示す。図から明らかなように、主要化合物はノルマルアルカン、イソプレノイドアルカン、ステラン、4-メチルステラン、ジアステレン、C環モノアロマティックステロイド類、ホパン、イソプレノイドチオフェンである。またホペン、オレアナ、ガンマセラン、 Δ^5 -ステレン類、 Δ^{14} -ステレン類、スピロステレン、カダレン、ペリレンが微量成分として検出された(図 3.5)。

脱硫黄化極性フラクションの化合物

女川層上部の試料(no. 927-3A)の全イオンクロマトグラムを図 3.5 に示す。主要化合物はノルマルアルカン、イソプレノイドアルカン、ステラン、4-メチルステラン、ホパンである。オレアナとガンマセランが微量成分として検出された(図 3.5)。

各化合物の分布

ノルマル脂肪酸類(構造式:図 3.7):ノルマル脂肪酸類は、遊離態フラクション、結合態 I フラクション、結合態 II フラクション中で見いだされる(図 3.6)。3 フラクションとも、 C_{16} と C_{24} にピークを持つバイモーダル分布を示し、強い偶数炭素数優位性を示す。

イソプレノイド脂肪酸類(構造式:図 3.7):3,7,11-トリメチルドデカン酸(C_{15})、2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン酸(C_{19})および3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸(C_{20})が、遊離態フラクション、結合態 I フラクション、結合態 II フラクションで見いだされた(図 3.6)。分子組成は異なる試料やフラクションにおいてもほぼ同一である。同定に用いた参考文献:

Boon et al. (1975b).

イソ脂肪酸類(構造式:図 3.7):イソ脂肪酸類は、遊離態フラクション、結合態 I フラクション、結合態 II フラクションで見いだされた(図 3.6)。イソ脂肪酸類の同族体は C_{11} から C_{18} にわたり、 C_{15} にピークを持つモノモ-

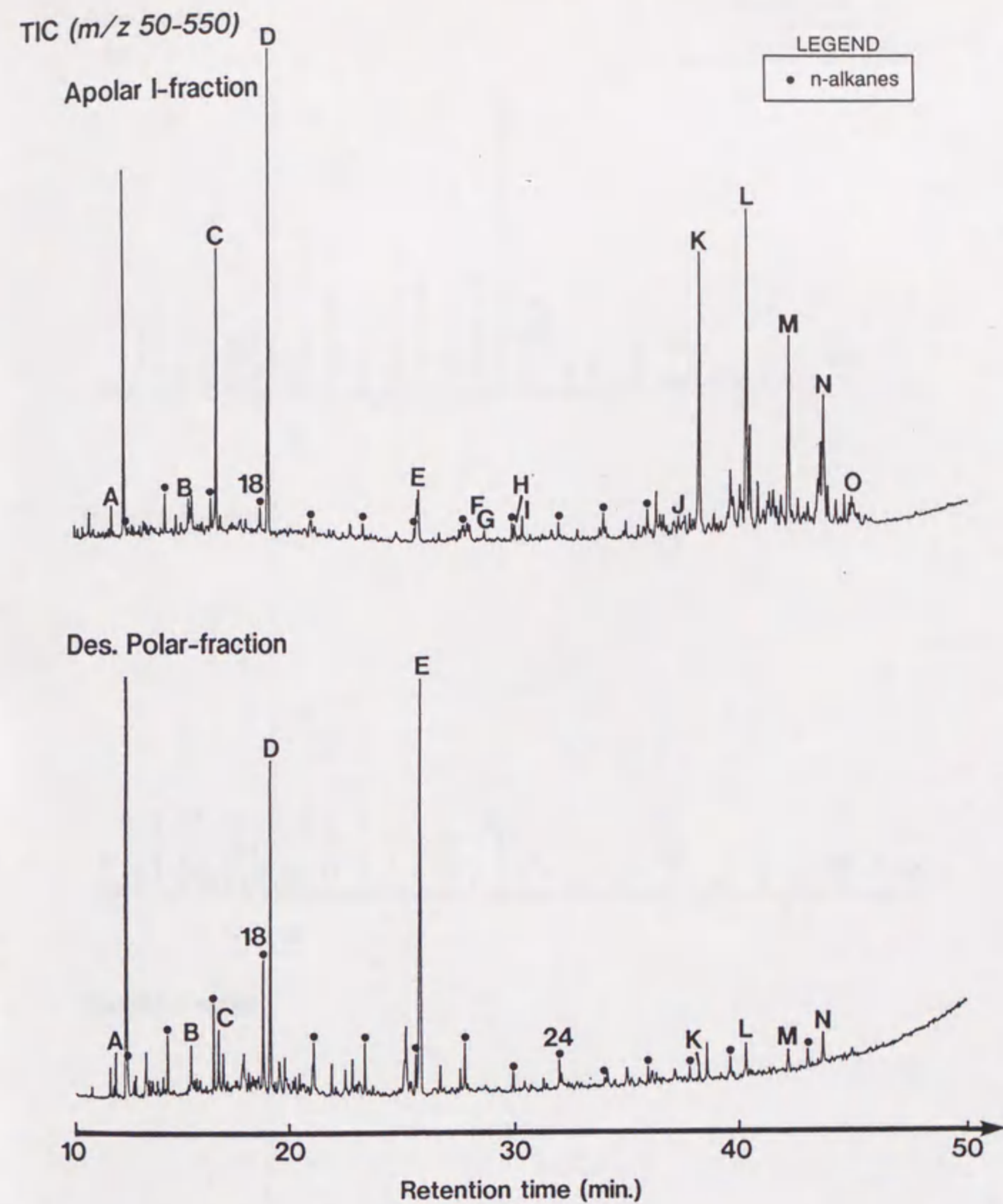


図 3.5 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の非極性 I (ApolarI), 脱硫化極性 (Des. Polar) フラクシヨンの全イオンクロマトグラム. A: 2,6,10-トリメチルトリデカン, B: 2,6,10-トリメチルペンタデカン, C: プリスタン, D: フィタン, E: C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン, F: 2-(2-メチルブチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1,5-ジメチルヘキシル)チオフエン, G: 2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン(PME), H及びI: 2,3-ジメチル-5-(7'-(2',6',10',14'-テトラメチルペンタデシル))チオフエン, J: スクアラン, K: 20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-ノルコレスタン, L: 20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-コレスタン, M: 20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-メチルコレスタン, N: 20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-エチルコレスタン, O: 20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-プロピルコレスタン.

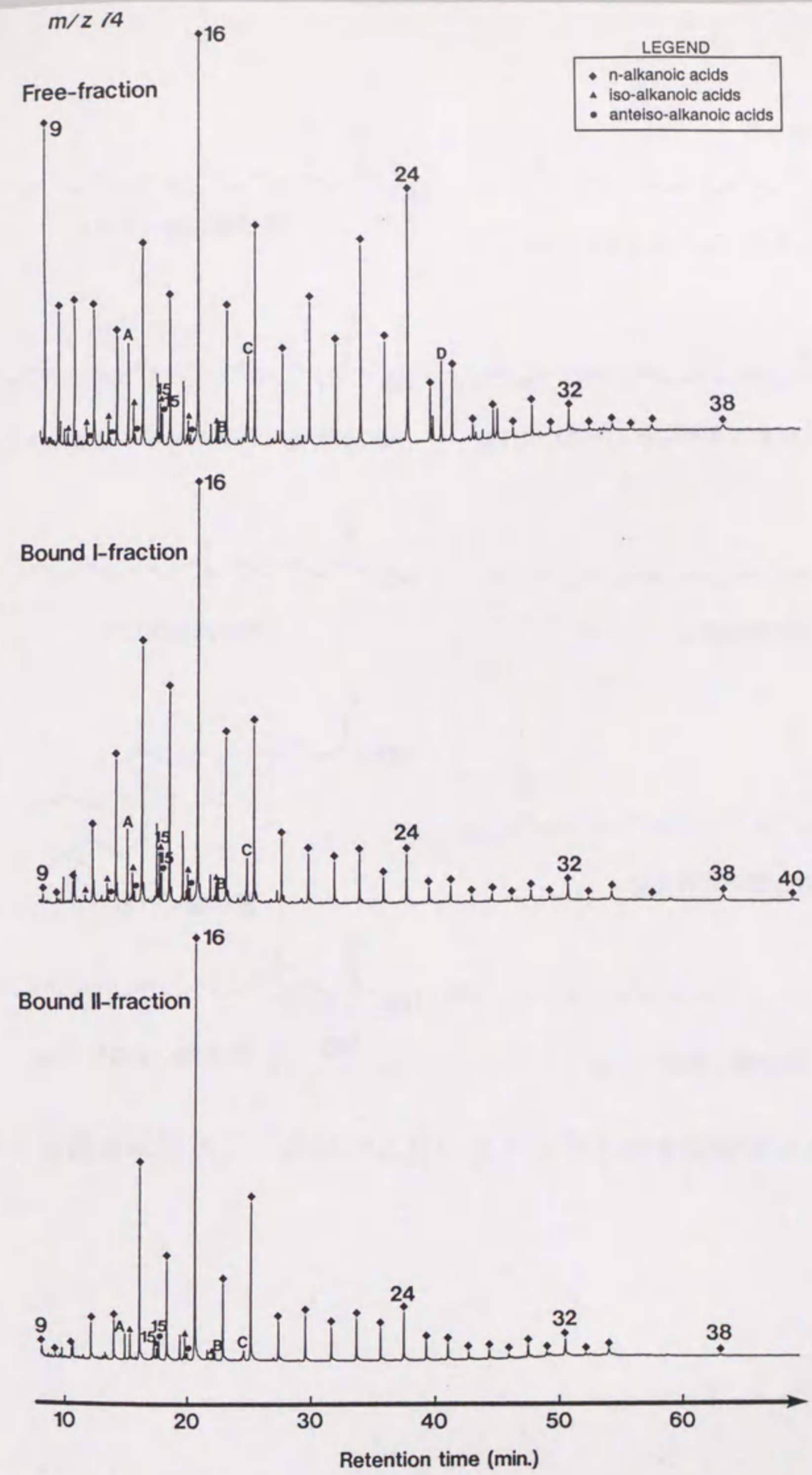
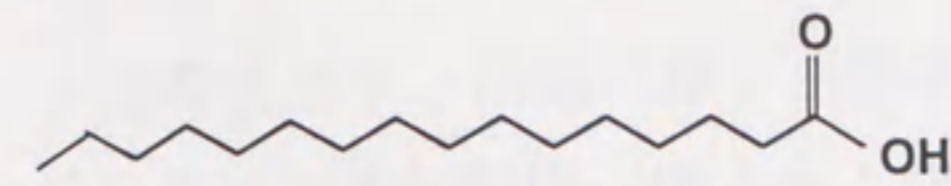
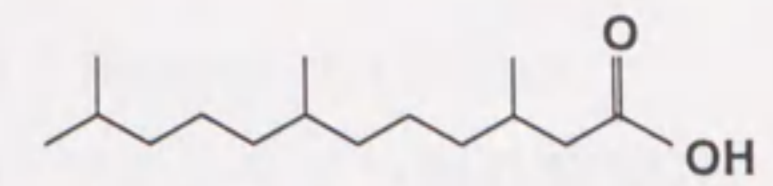


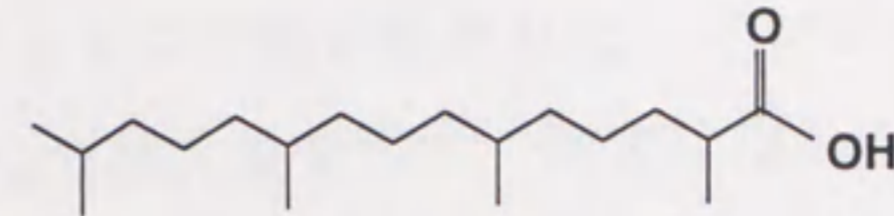
図 3.6 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の遊離態 (Free-), 結合態 I (Bound I), 結合態 II (Bound II) 各フラクションの m/z 74 マスフラグメントグラム. 図中の番号は炭素数を示す. A: 3,7,11-トリメチルドデカン酸, B: 2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン酸, C: 3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸, D: ω -ヒドロキシ-n-ドコサン.



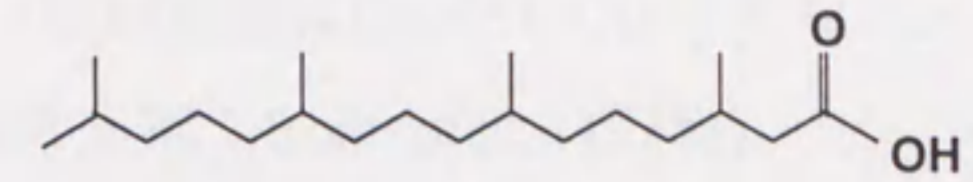
ノルマル脂肪酸の例



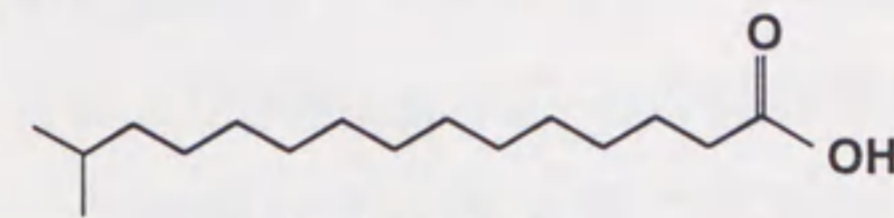
3,7,11-トリメチルドデカン酸



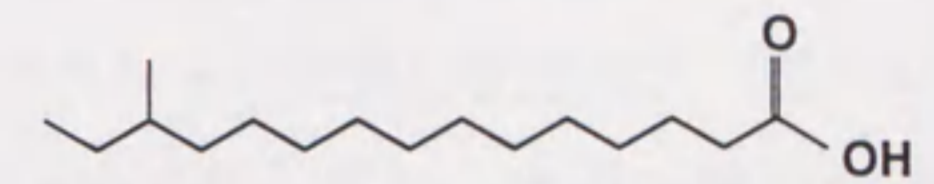
2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン酸



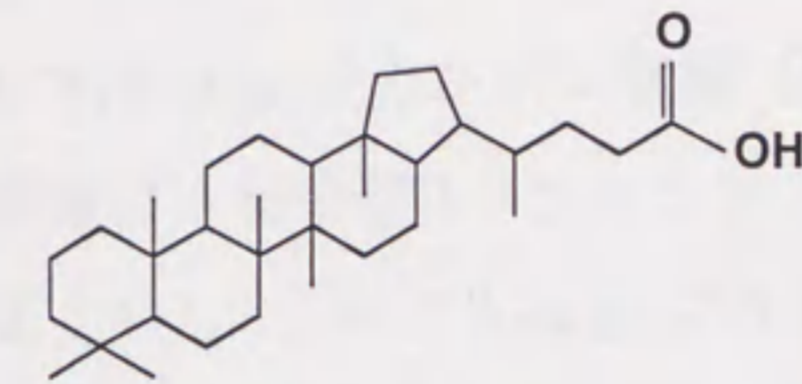
3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸



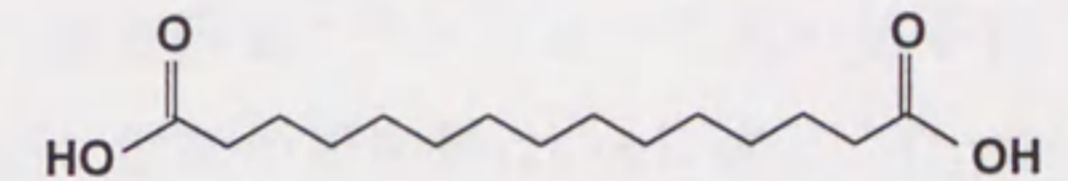
イソ脂肪酸の例



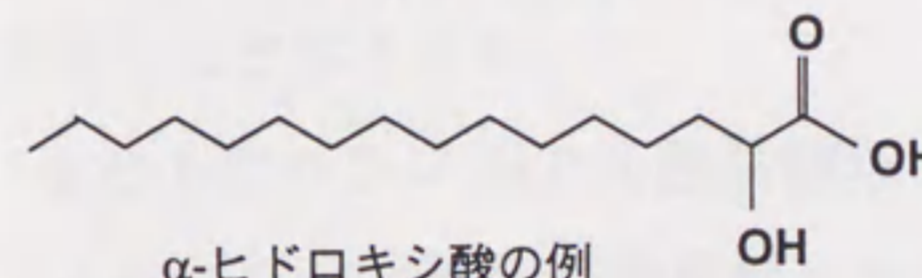
アンテイソ脂肪酸の例



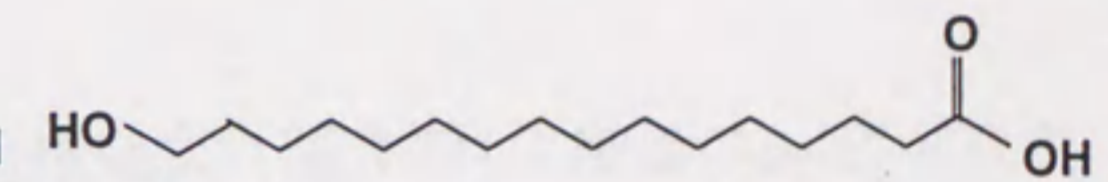
ホバン酸の例



ジカルボン酸の例



α-ヒドロキシ酸の例



ω-ヒドロキシ酸の例

図 3.7 矢島地域新第三系試料中に見いだされた各種有機酸類の分子構造.

ダル分布を示す。同定に用いた参考文献：Boon et al. (1975a).

アンテイス脂肪酸類（構造式：図 3.7）：アンテイス脂肪酸類は、多くの試料の遊離態フラクション、結合態 I フラクション、および結合態 II フラクションで見い出された。アンテイス脂肪酸類は C₁₂ から C₁₆ にわたり、C₁₅ で最大量を示す。同定に用いた参考文献：Boon et al. (1975a).

ホパン酸類（構造式：図 3.7）：ホパン酸類は、試料(nos. 927-3A, 1004-3, 814-3)遊離態フラクション、試料(nos. 921-3, 927-3A)の結合態 I フラクション、および試料(no. 927-3)の結合態 II フラクションで見い出された（図 3.4）。ホパン酸類は女川層上部の試料(no.927-3A)で最も多い。ホパン酸の炭素数は C₂₈ から C₃₄ にわたる。同定に用いた参考文献：Boon et al. (1978).

ノルマル- α,ω -ジカルボン酸類（構造式：図 3.7）：ノルマル- α,ω -ジカルボン酸類は、結合態 I フラクションと結合態 II フラクションで見い出された（図 3.4）。ノルマル- α,ω -ジカルボン酸類の炭素数は C₂₈ に達し、C₁₂ から C₁₅ 付近で最大となるモノモーダル分布を示し、偶数/奇数炭素数優位性をほとんど示さない。

α -ヒドロキシノルマル脂肪酸類（構造式：図 3.7）：微量の α -ヒドロキシノルマル脂肪酸類が遊離態フラクションで検出された。 α -ヒドロキシノルマル脂肪酸類の炭素数は C₁₈ から C₂₈ にわたり、C₂₂ 付近で最大となるモノモーダル分布を示し、強い偶数炭素数優位性を示す。同定に用いた参考文献：Boon et al. (1977).

ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸類（構造式：図 3.7）： ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸類は遊離態フラクションで検出された。 ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸類は船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)で多く、女川層試料(nos. 921-3, 927-3A)で少ない。 ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸類の炭素数は C₂₀ から C₂₇ にわたり、強い偶数炭素数優位性を示し、C₂₂ 同族体が卓越する。同定に用いた参考文献：Boon et al. (1977).

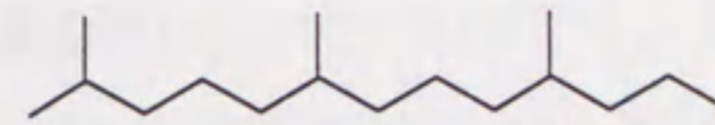
ノルマルアルカン類（構造式：図 3.8）：ノルマルアルカン類は非極性 I

ノルマルアルカンの例

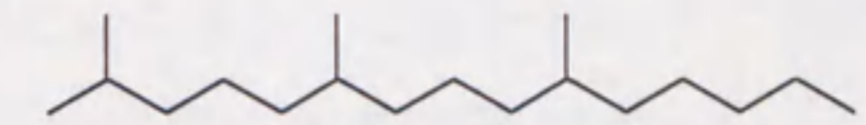


n-ヘニコサン

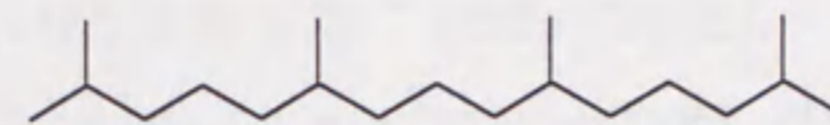
イソプレノイドアルカン



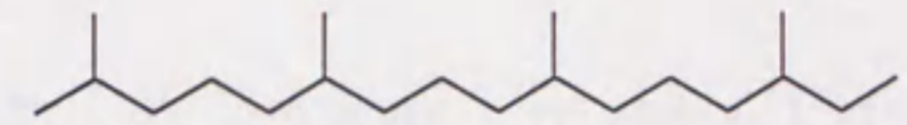
2,6,10-トリメチルトリデカン



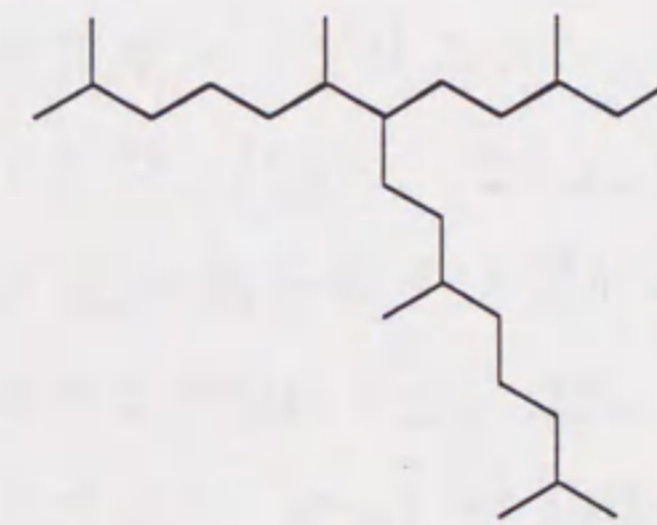
2,6,10-トリメチルペンタデカン



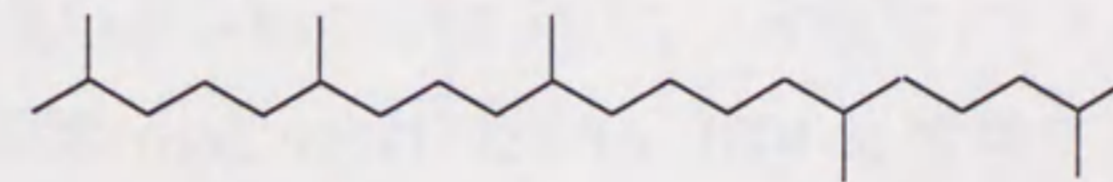
2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン (プリスタン)



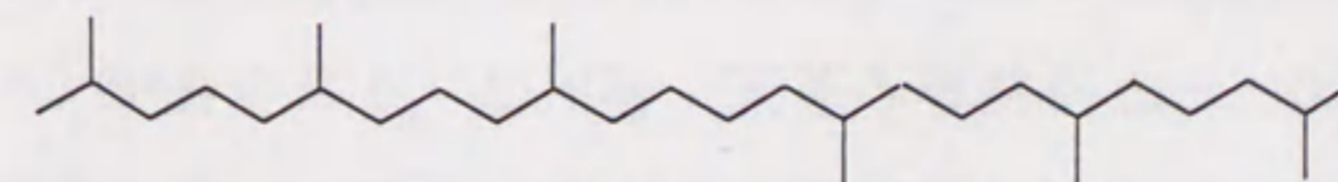
2,6,10,14-テトラメチルヘキサデカン (ファイタン)



2,6,10,14-テトラメチル-7-(3-メチルペンチル)ペンタデカン
(C₂₅高分岐イソプレノイドアルカン)



2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン



2,6,10,15,19,23-ヘキサメチルトトラコサン (スクアラン)

図 3.8 矢島地域新第三系試料中に見いだされた非環式炭化水素類の分子構造。

フラクションと脱硫黄化極性”フラクションで見い出される。非極性Iフラクションでは、ノルマルアルカン類の炭素数分布はC₁₄からC₃₅に達し、C₁₆とC₂₉にピークを持つバイモーダル分布を示し、高分子同族体の領域で奇数炭素数優位性を示す(図 3.9)。脱硫黄化極性フラクションでは、多様なノルマルアルカン類の分布を示す。女川層下部試料(no. 921-3)では、ノルマルアルカン類の炭素数分布はC₄₁に達し、C₁₈とC₃₁にピークを持つバイモーダルな分布を示し、弱い偶数炭素数優位性を示す(図 3.10)。女川層上部試料(no. 927-3A)では、炭素数分布はC₃₀に達し、C₁₈をピークに持つ強い偶数炭素数優位性を示す(図 3.9)。船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)では、低分子同族体(C₂₂以下)のみが検出された。同定に用いた参考文献：Philp (1985)。

イソプレノイドアルカン類(構造式：図 3.8)：2,6,10-トリメチルトリデカン(C₁₆)，2,6,10-トリメチルペンタデカン(C₁₈)，2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン(プリスタン，C₁₉)，2,6,10,14-テトラメチルヘキサデカン(フィタン，C₂₀)，2,6,10,14-テトラメチル-7-(3-メチルペンチル)ペンタデカン(C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン)，2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン(PME, C₂₅)，および2,6,10,15,19,23-ヘキサメチルテトラコサン(スクアラン，C₃₀)が非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションで見い出された(図 3.9)。非極性Iフラクション中では、女川層・船川層試料(nos. 921-3, 927-3A, 1004-3)ではフィタンが最も多く、一方、天徳寺層(no. 814-3)ではプリスタンが最も多い。脱硫黄化極性フラクション中では、女川層試料(nos. 921-3, 927-3A)ではC₂₅高分岐イソプレノイドアルカンが最も多く、船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)ではフィタンが最も多い。同定に用いた参考文献：Philp (1985), Rowland et al. (1985)。

ステラン類(構造式：図 3.11)：ステラン類は、非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションで見い出され、炭素数はC₂₆からC₃₀にわたる(図 3.12, 表 3.4)。ステラン類は女川層試料(nos. 921-3, 927-3A)では最も

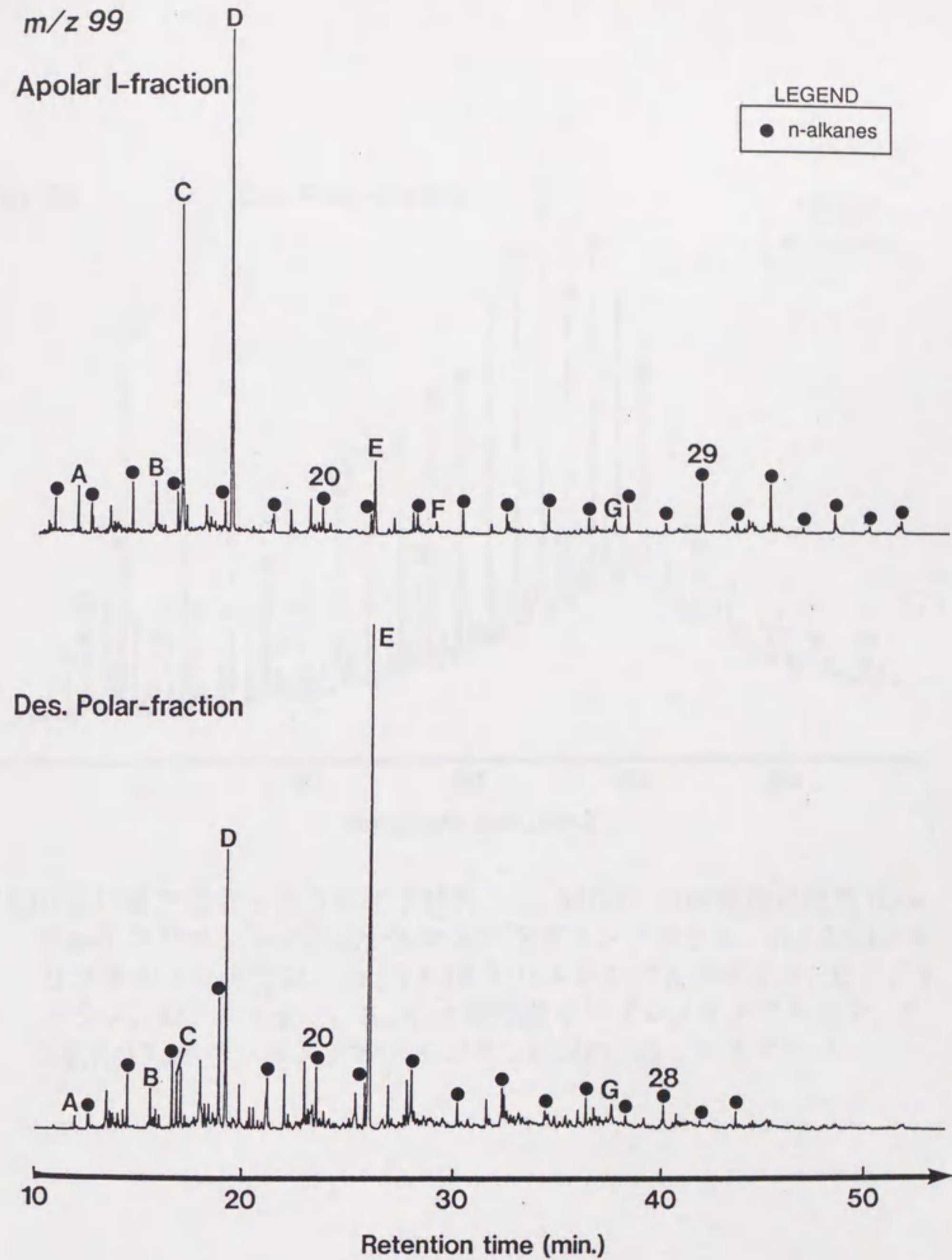


図 3.9 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の非極性 I (Apolar I), 脱硫化極性 (Des. Polar) フラクシヨンの m/z 99 マスフラグメントグラム。A: 2,6,10-トリメチルトリデカン, B: 2,6,10-トリメチルペンタデカン, C: プリスタン, D: フィタン, E: C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン, F: 2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン (PME), G: スクアラン。

m/z 99

Des. Polar-fraction

31

LEGEND

● n-alkanes

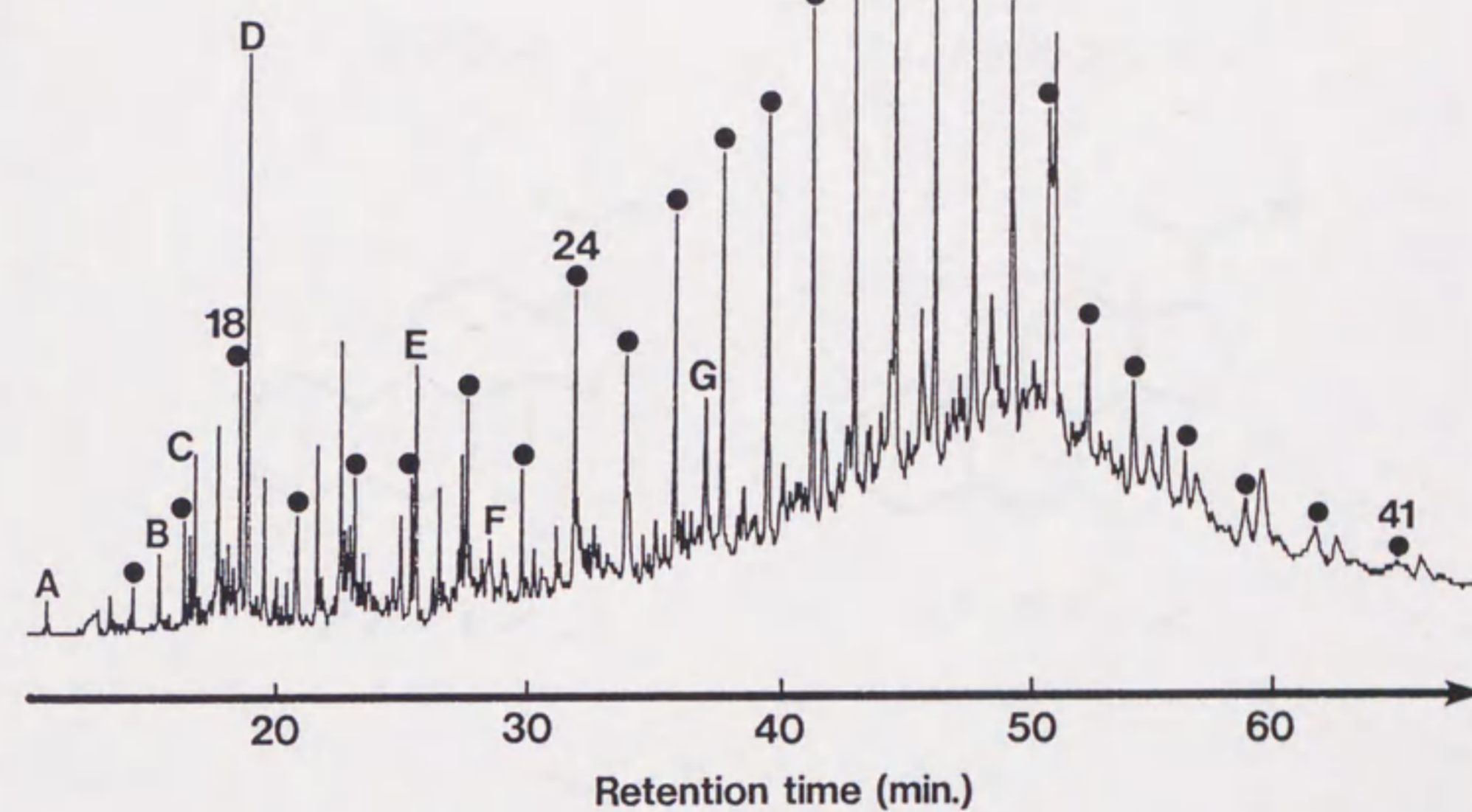
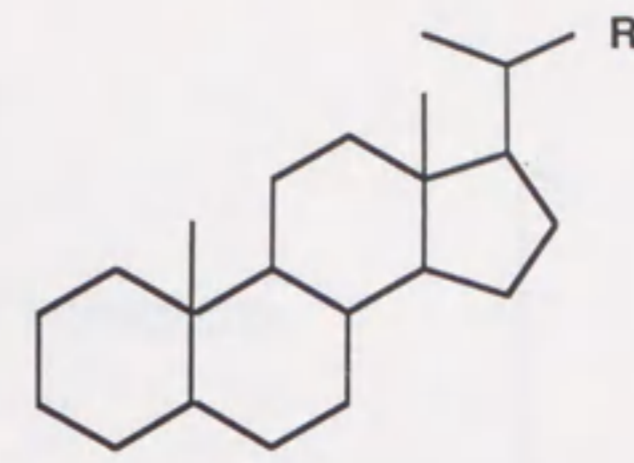
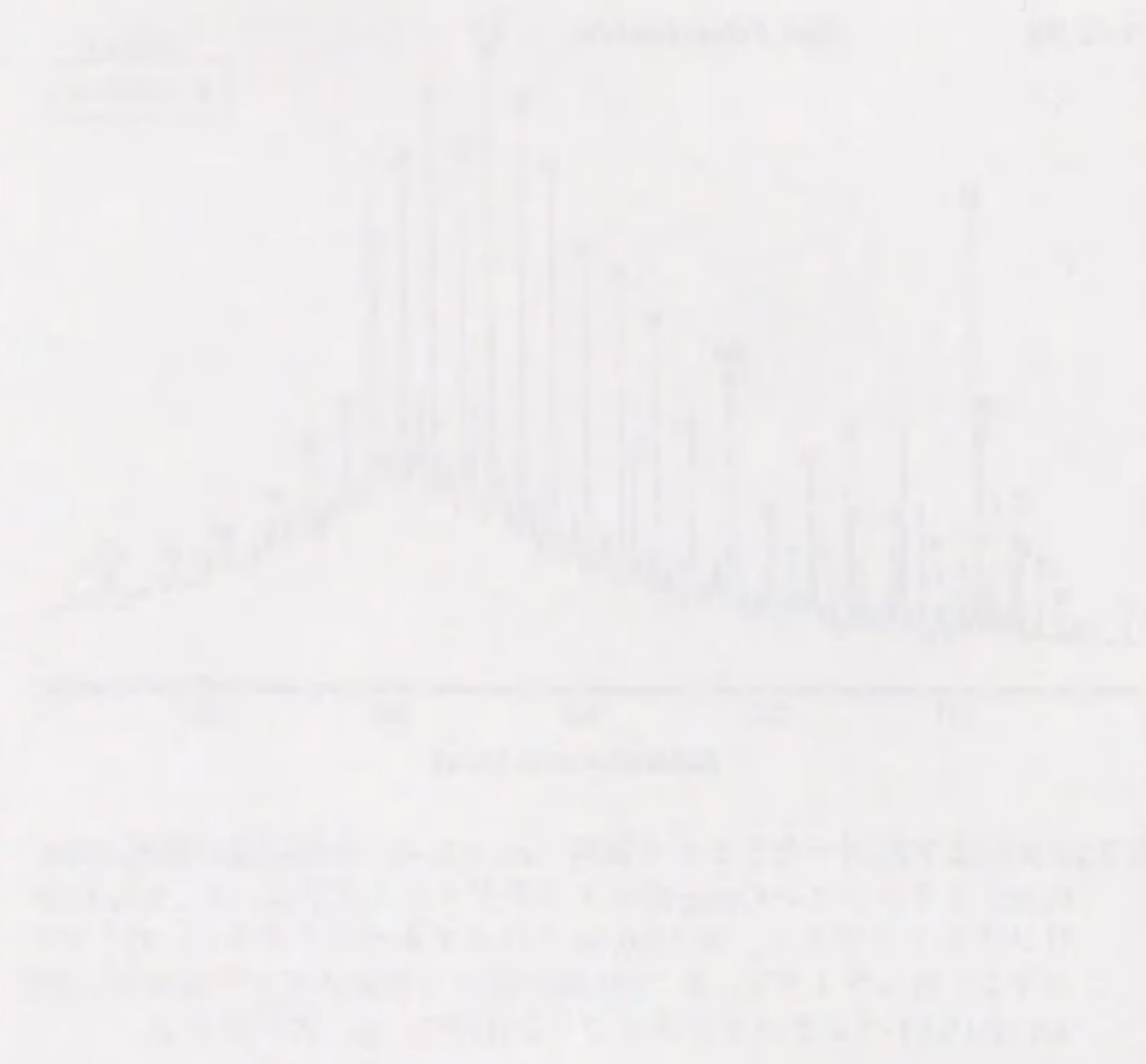
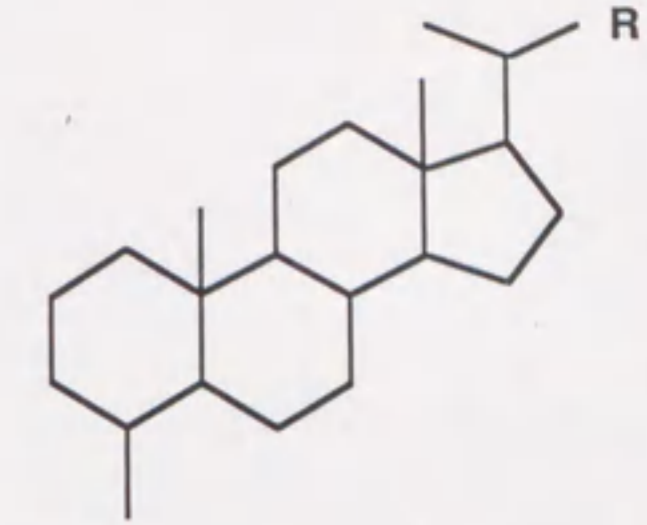


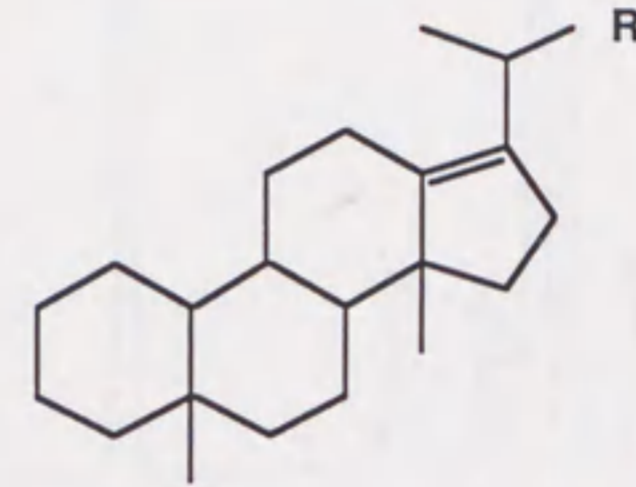
図 3.10 女川層下部ポーセラナイト試料 (no. 921-3) の脱硫黄化極性 (Des. Polar) フラクシヨンのm/z 99マスフラグメントグラム. A: 2,6,10-トリメチルトリデカン, B: 2,6,10-トリメチルペンタデカン, C: プリストタン, D: フィタン, E: C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン, F: 2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン(PME), G: スクアラン.



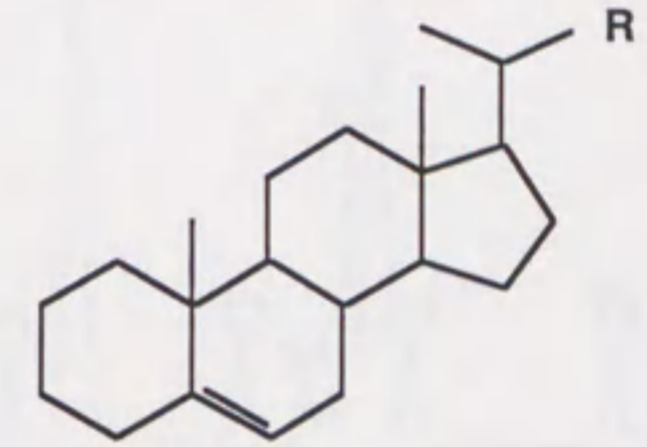
ステラン



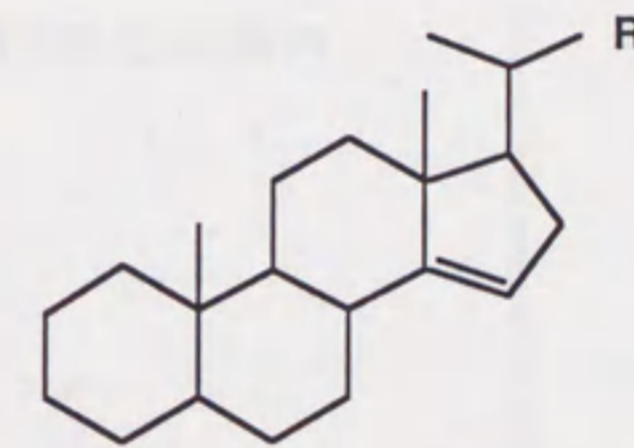
4-メチルステラン



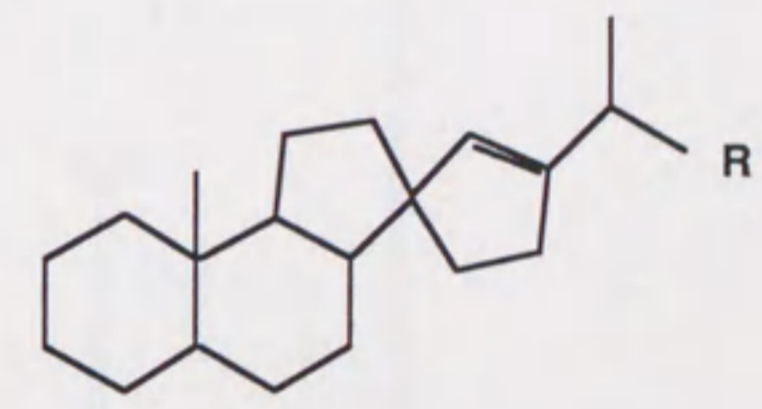
ジアステレン



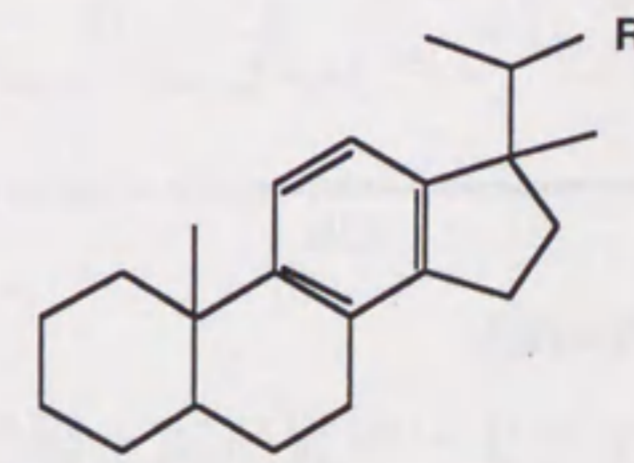
Δ⁵-ステレン



Δ¹⁴-ステレン



スピロステレン

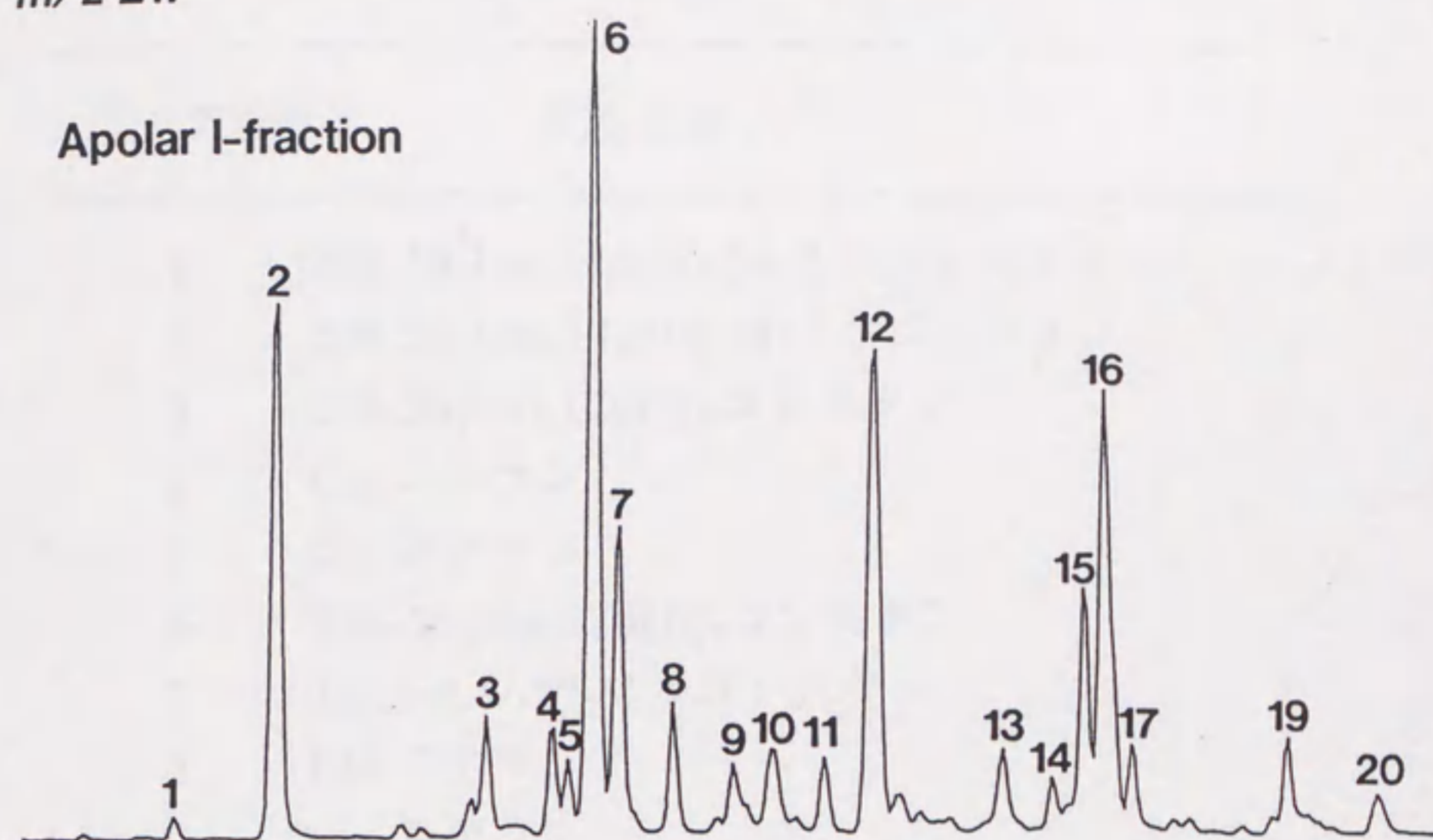


C環モノアロマティックステロイド

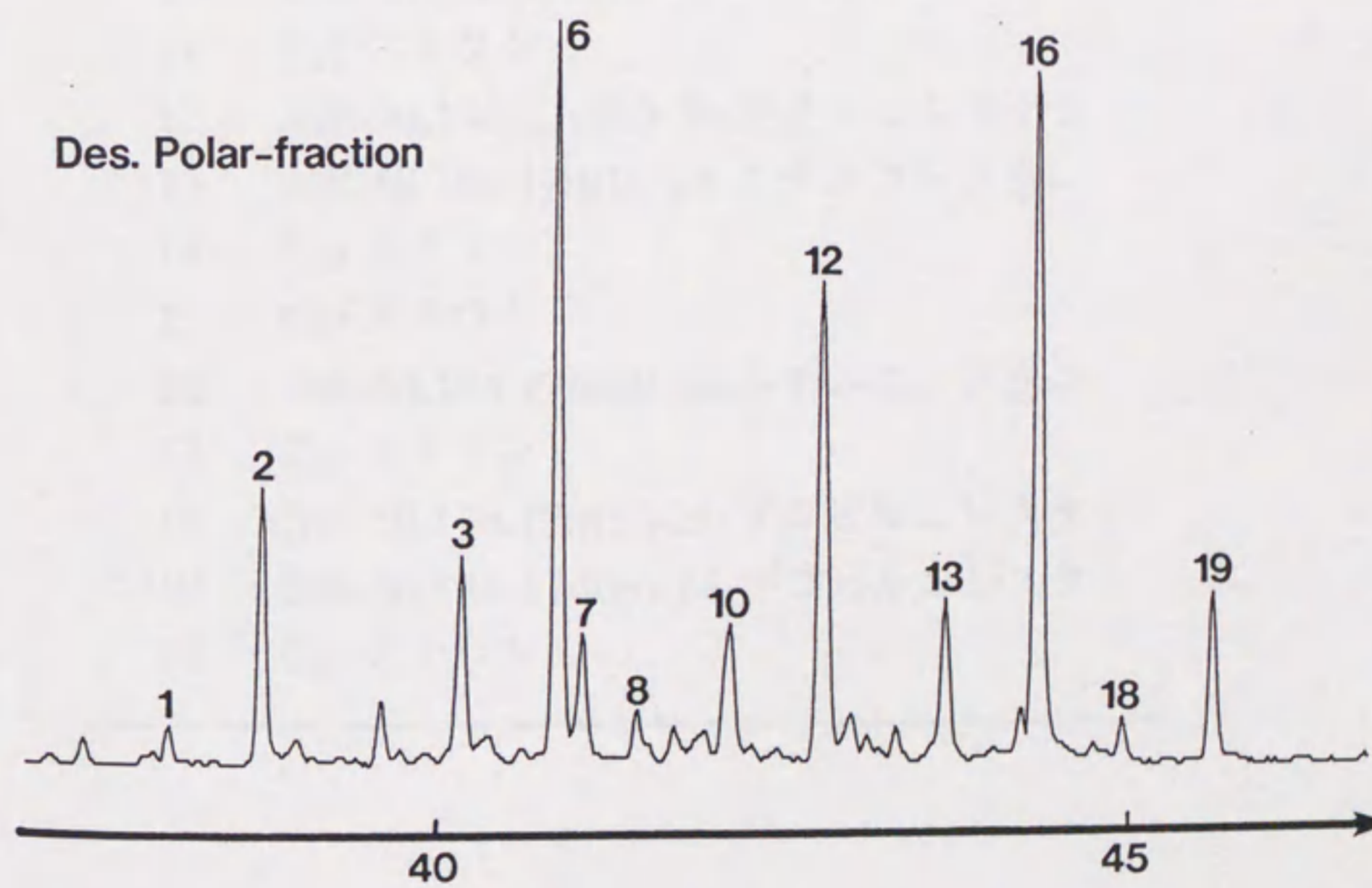
図 3.11 矢島地域新第三系試料中に見出されたステロイド化合物の分子構造.

m/z 217

Apolar I-fraction



Des. Polar-fraction



Retention time (min.)

図 3.12 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の非極性 I (Apolar I), 脱硫化極性 (Des. Polar) フラクシヨンの m/z 217 マスフラグメントグラム. ピークの同定は表 3.4 を参照.

表 3.4. 同定されたステラン類の一覧
 (ピーク番号は図 3.12 に対応)

ピーク番号	化合物名
1	20R-5 β ,14 α ,17 α (H)-24-ノルコレスタン
2	20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-ノルコレスタン
3	20R-5 β ,14 α ,17 α (H)-コレスタン
4	C ₂₇ ステラン
5	C ₂₇ ステラン
6	20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-コレスタン
7	24-メチル-27-ノルコレスタン
8	C ₂₈ ステラン
9	C ₂₈ ステラン
10	20R-5 β ,14 α ,17 α (H)-24-メチルコレスタン
11	C ₂₈ ステラン
12	20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-メチルコレスタン
13	20R-5 β ,14 α ,17 α (H)-24-エチルコレスタン
14	C ₂₉ ステラン
15	C ₂₉ ステラン
16	20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-エチルコレスタン
17	C ₂₉ ステラン
18	20R-5 β ,14 α ,17 α (H)-24-プロピルコレスタン
19	20R-5 α ,14 α ,17 α (H)-24-プロピルコレスタン
20	C ₃₀ ステラン

多い化合物のひとつであり，船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)では相対的に少ない．C₂₆同族体の他の同族体に対する割合は，女川層上部試料と船川層試料(nos. 927-3A, 1004-3)で女川層下部試料と天徳寺層試料(nos. 921-3, 814-3)に比べて顕著に高い．非極性Iフラクションでは，5 α ,14 α ,17 α -立体異性体が卓越する．脱硫黄化極性フラクションでは，5 α ,14 α ,17 α -立体異性体に加えて，5 β ,14 α ,17 α -立体異性体が卓越する．同定に用いた参考文献：Philp (1985), Moldowan et al. (1991), McCaffrey et al. (1994), Schouten et al. (1994).

4-メチルステラン類（構造式：図 3.11）：4-メチルステラン類は，非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションで見い出され，C₂₇からC₃₀にわたり，C₃₀が卓越する（図 3.13, 表 3.5）．C₃₀同族体は，4,23,24-トリメチルコレスタン（ジノステラン）と少量の4-メチル-24-エチルコレスタンからなる．ジノステランの20R-4 α ,23R,24R-立体異性体と20R-4 α ,23S,24R-立体異性体は，20R-4 α ,23R,24S-立体異性体と20R-4 α ,23S,24S-立体異性体に比べて多い．同定に用いた参考文献：Goodwin et al. (1988).

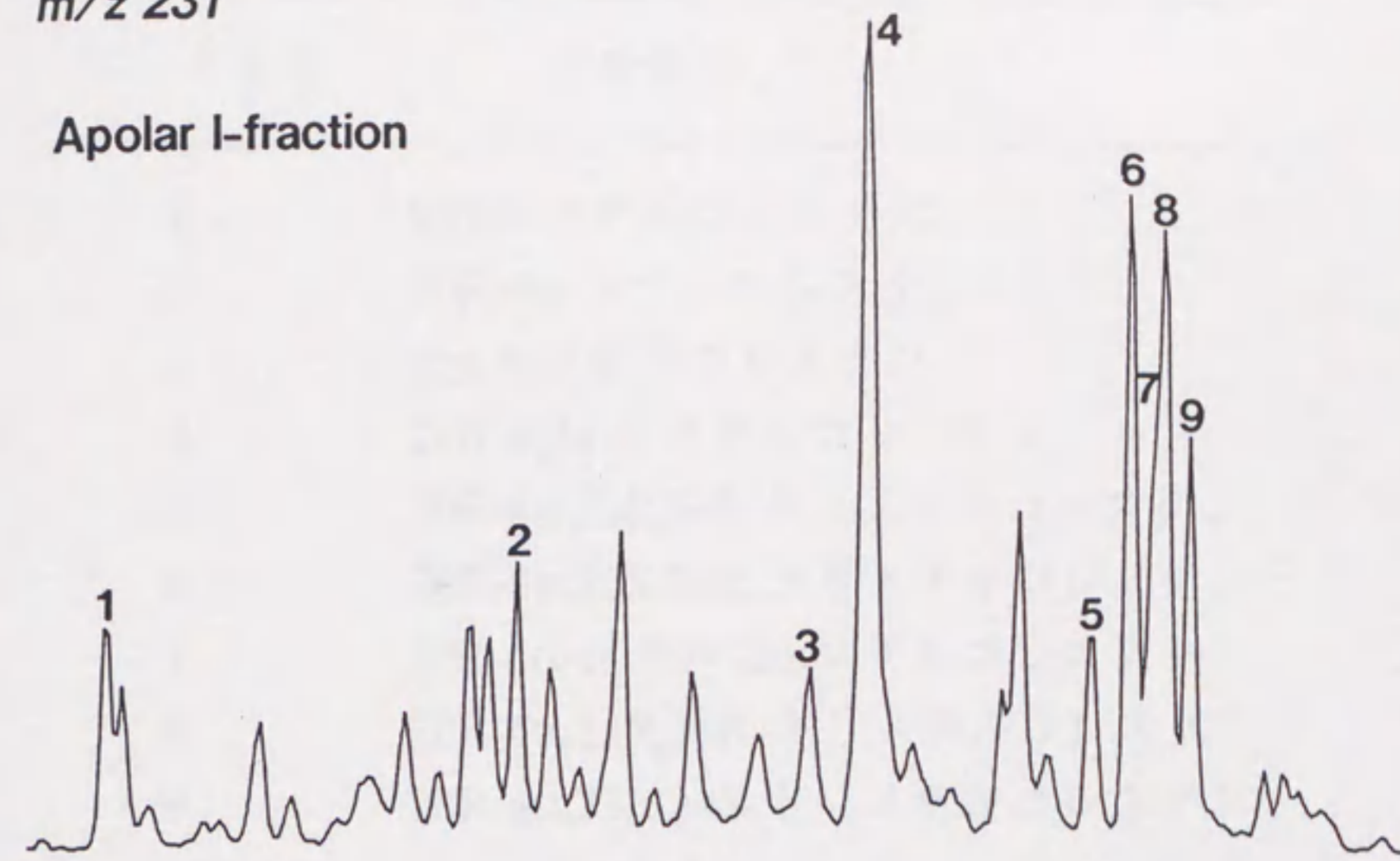
ジアステレン類（構造式：図 3.11）：ジアステレン類は非極性Iフラクション中に見い出され，C₂₆からC₃₀にわたり，C₂₇とC₂₈の同族体が多い．10 α ,20R-立体異性体と10 α ,20S-立体異性体は，10 β ,20R-立体異性体と10 β ,20S-立体異性体に比べて多い．同定に用いた参考文献：Philp (1985).

Δ 5-ステレン類（構造式：図 3.11）：微量の Δ 5-ステレン類は，女川層・船川層試料(nos. 921-3, 927-3 and 1004-3)の非極性Iフラクション中に検出された．炭素数はC₂₇からC₂₉にわたる．同定に用いた参考文献：Peakman (1986).

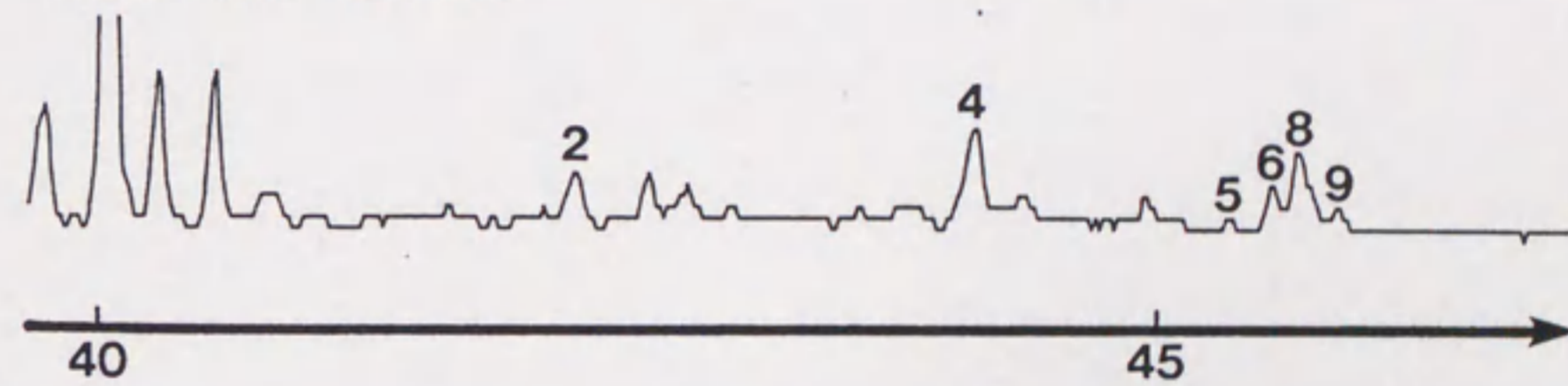
他の4-デスメチルステレン類（構造式：図 3.11）： Δ 14-ステレン類は，非極性Iフラクション中に見い出された．女川層上部試料(no. 927-3A)では，他の試料に比べて， Δ 14-ステレン類の含有量が高い．同定に用いた参考文献：Peakman (1986), Peakman et al. (1989).

m/z 231

Apolar I-fraction



Des. Polar-fraction



Retention time (min.)

図 3.13 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の非極性 I (Apolar I), 脱硫化極性 (Des. Polar) フラクシヨンの m/z 231 マスフラグメントグラム. ピークの同定は表 3.5 を参照.

表 3.5 同定された4-メチルステラン類
(ピーク番号は図 3.13 に対応)

ピーク番号	化合物名
1	C ₂₇ 4-メチルコレスタン
2	20R-4 α -メチルコレスタン
3	C ₂₈ 4-メチルコレスタン
4	20R-4,24-ジメチルコレスタン
5	20R-4 α ,23S,24S-トリメチルコレスタン
6	20R-4 α ,23S,24R-トリメチルコレスタン
7	20R-4 α -メチル-24-エチルコレスタン
8	20R-4 α ,23R,24R-トリメチルコレスタン
9	20R-4 α ,23R,24S-トリメチルコレスタン

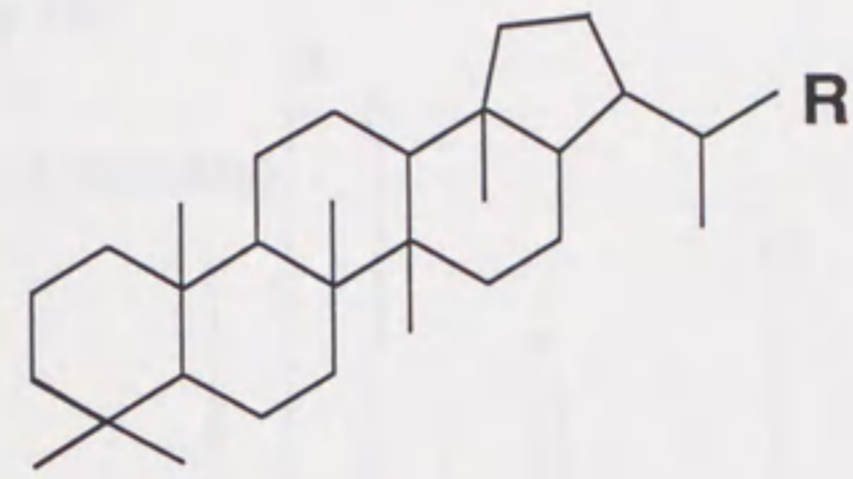
スピロステレン類（構造式：図 3.11）：スピロステレン類は、女川層・船川層試料(nos. 921-3, 927-3A, 1004-3)の非極性 I フラクション中に見い出される。炭素数はC₂₆からC₂₉にわたり、C₂₇とC₂₈同族体が多い。これらは5 α -異性体、10 β -異性体、および4 α -メチル-10 β -異性体からなる。5 α -異性体は他の異性体に比べて多い。同定に用いた参考文献：Peakman (1984)。

C環モノアロマトキシステロイド類（構造式：図 3.11）：C環モノアロマトキシステロイド類は非極性 I フラクション中にのみ見い出された。炭素数分布はC₂₆からC₂₉にわたり、C₂₈で最大となる。5 α (H),10 β (CH₃)-異性体と5 β (H),10 β (CH₃)-異性体は、他の異性体に比べて多い。同定に用いた参考文献：Moldowan and Fago (1986)。

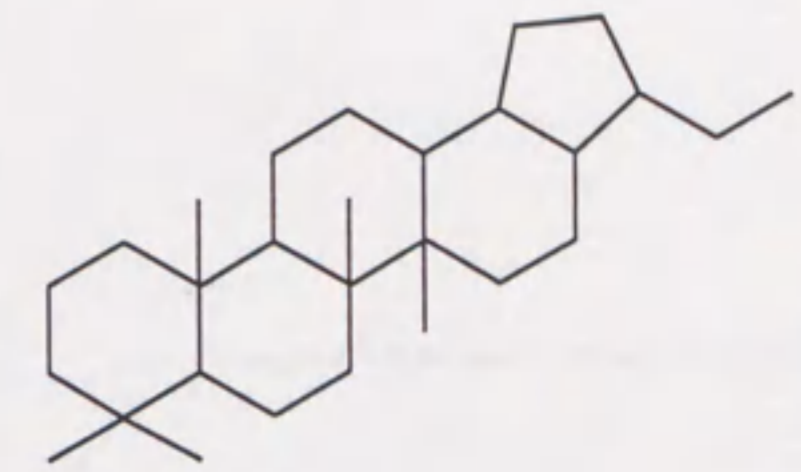
ホパン類（構造式：図 3.14）：ホパン類は、非極性 I フラクションと女川層試料(nos. 921-3, 927-3A)の脱硫酸化極性フラクションで見い出される。非極性 I フラクションでは、それらの炭素数はC₂₇からC₃₅にわたる（図 3.15, 表 3.6）。女川層上部と船川層の試料(nos. 927-3A, 1004-3)では28,30-ビスノルホパンが卓越するが、女川層下部・天徳寺層試料(nos. 921-3, 814-3)では少ない。脱硫酸化極性フラクションでは、炭素数はC₂₇からC₃₅にわたるが、C₂₈同族体は検出されない。C₃₅同族体が卓越する。非極性 I フラクションでは、17 β ,21 β -立体異性体が17 β ,21 α -立体異性体と17 α ,21 β -立体異性体に比べて多いが、脱硫酸化極性フラクションでは、17 α ,21 β -立体異性体が多い。同定に用いた参考文献：Philp (1985)。

ホペン類（構造式：図 3.14）：微量の Δ 17(21)-C₃₀ホペンが非極性 I フラクション中に検出された。同定に用いた参考文献：Philp (1985)。

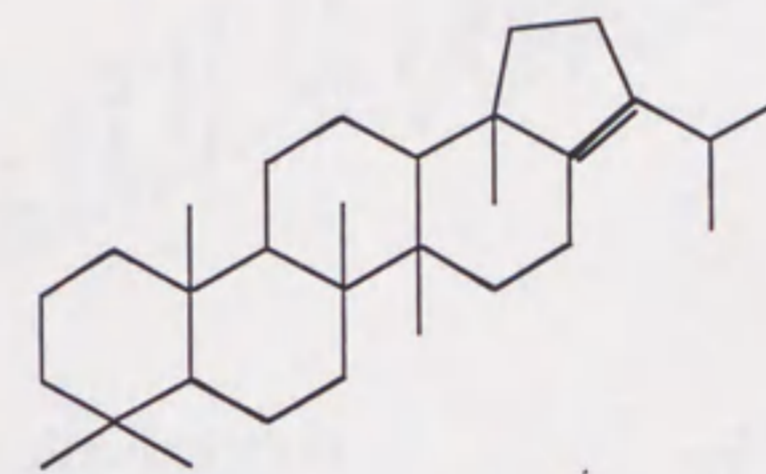
他のトリテルペノイド類（構造式：図 3.14）：微量のオレアナン、ガンマセランが検出された。オレアナンは非極性 I フラクションと女川層下部試料 (no. 921-3) の脱硫酸化極性フラクションに検出された。ガンマセランは、女川層試料 (nos. 921-3, 927-3A) の非極性 I フラクションで検出された。同定に用いた参考文献：Philp (1985)。



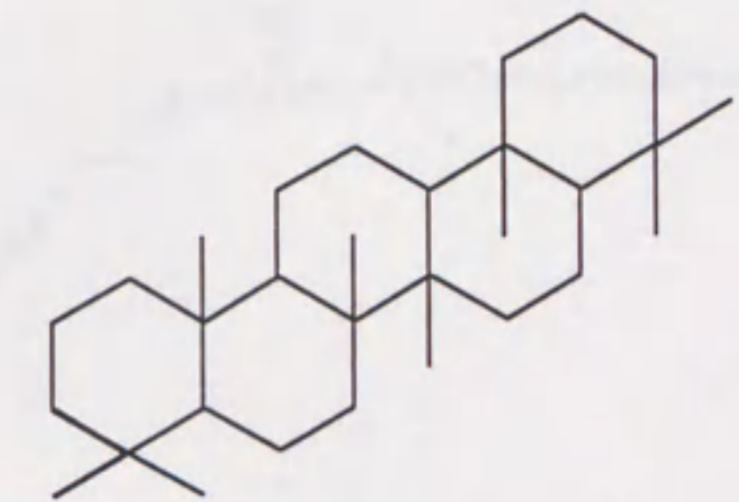
ホパンの例



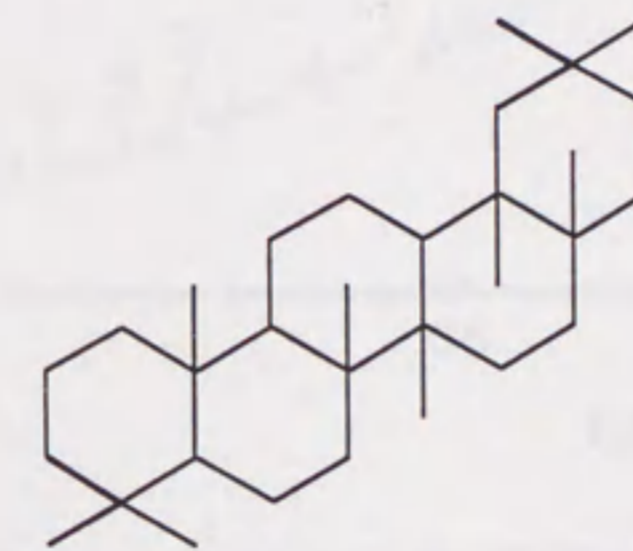
28,30-ビスノルホパン



$\Delta^{17(21)}$ -ホペン



ガンマセラン



オレアナン

図 3.14 矢島地域新第三系試料中に見いだされたトリテルペノイド類の分子構造.

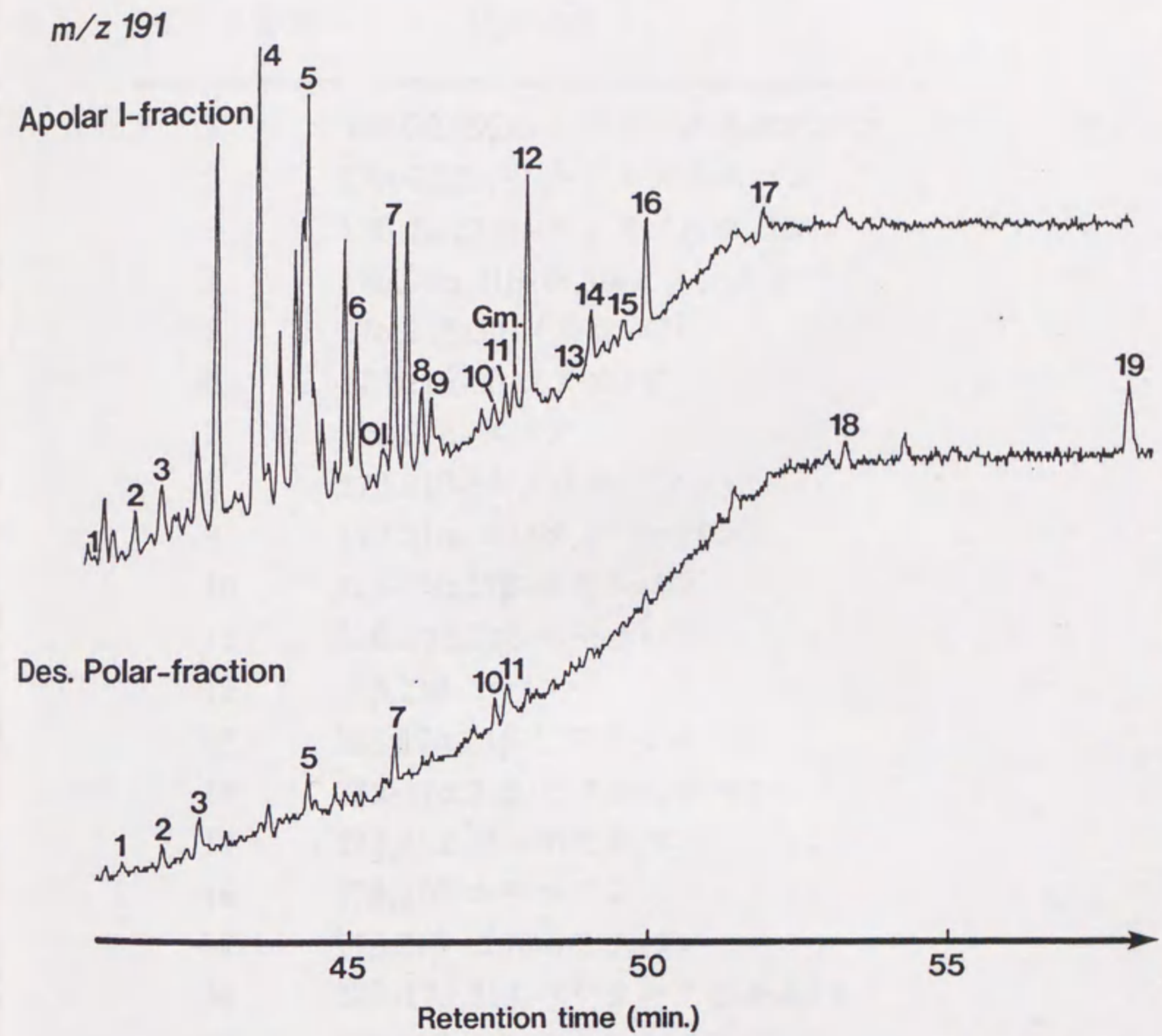


図 3.15 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の非極性 I (Apolar I), 脱硫黄化極性 (Des. Polar) フラクシヨンの m/z 191 マスフラグメントグラム. ピークの同定は表 3.6 を参照. Ol.: オレアナン, Gm.: ガンマセラン

表 3.6. 同定されたホパン類の一覧
 (ピーク番号は図 3.15 に対応)

ピーク番号	化合物名
1	18 α -22,29,30-トリスノルネオホパン
2	17 α -22,29,30-トリスノルホパン
3	17 β -22,29,30-トリスノルホパン
4	17 α ,18 α ,21 β -28,30-ビスノルホパン
5	17 α ,21 β -30-ノルホパン
6	17 β ,21 α -30-ノルホパン
7	17 α ,21 β -ホパン
8	17 β ,21 β -30-ノルホパン
9	17 β ,21 α -モレタン (ホパン)
10	22S-17 α ,21 β -ホモホパン
11	22R-17 α ,21 β -ホモホパン
12	17 β ,21 β -ホパン
13	22S-17 α ,21 β -ビスホモホパン
14	22R-17 α ,21 β -ビスホモホパン
15	17 β ,21 α -ビスホモホパン
16	17 β ,21 β -ホモホパン
17	17 β ,21 β -ビスホモホパン
18	22R-17 α ,21 β -ペンタキスホモホパン
19	17 β ,21 β -ペンタキスホモホパン

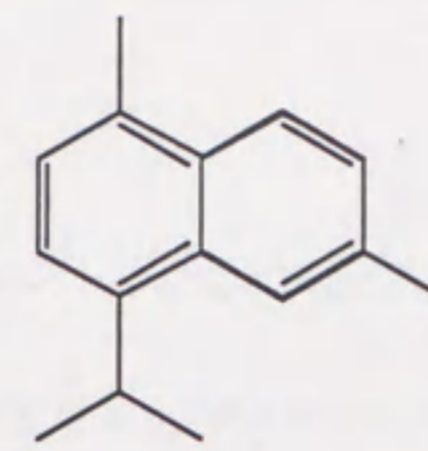
多環芳香族炭化水素類（構造式：図 3.16）：少量のカダレン（1,6-ジメチル-4-イソプロピルナフタレン，C₁₅）とペリレン（C₂₀）が，非極性Iフラクションで見い出された。これらの化合物は女川層上部試料(no. 927-3A)の脱硫黄化極性フラクションでも極少量が検出された。これらは船川・天徳寺試料(nos. 1004-3, 814-3)で多く，女川層試料(nos. 921-3, 927-3A)で少ない。同定に用いた参考文献：Philp (1985)。

イソプレノイドチオフェン類（構造式：図 3.17）：C₂₀とC₂₅のイソプレノイドチオフェン類が非極性Iフラクションで見い出された。C₂₀同族体は，2,3-ジメチル-5-(2,6,10-トリメチルウンデシル)チオフェン，3-メチル-2-(3,7,11-トリメチルドデシル)チオフェン，および3-(4,8,12-トリメチルトリデシル)チオフェンからなる。C₂₅同族体は，2-(2-メチルブチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1,5-ジメチルヘキシル)チオフェン，2-(2,6-ジメチルヘプチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1メチルプロピル)チオフェン，および2,3-ジメチル-5-(7'-(2',6',10',14'-テトラメチルペンタデシル))チオフェンからなる。同定に用いた参考文献：Brassell et al. (1986b), Sinninghe Damste et al. (1986b)。

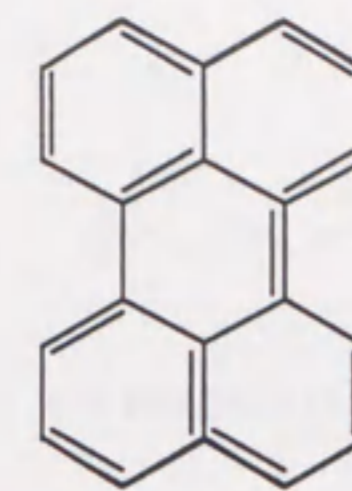
4) 議論

矢島地域の新第三系堆積物の主要根源生物

かなりの量のジノステランが矢島試料中に見い出された。ジノステランは，ジノステロール（4,23,24-トリメチルコレスタ-22-エン-3β-オール）(Shimizu et al., 1976; Boon et al., 1979)の続成生成物であると考えられている（図 3.18）。このステロールは多くの渦鞭毛藻中に高濃度存在する他，淡水生植物 *Utricularia neglecta* と珪藻 *Navicula sp.* にも微量含まれる(Klink et al., 1992)。現在のところ，堆積物中のジノステロールは主として渦鞭毛藻に由来すると考えられている。したがって矢島試料中のジノステランの存在は



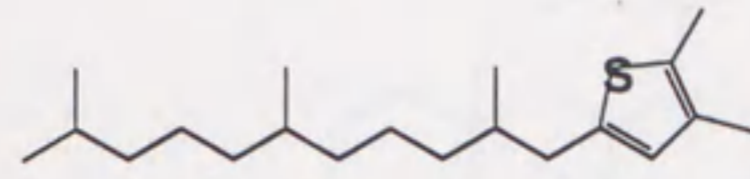
カダレン



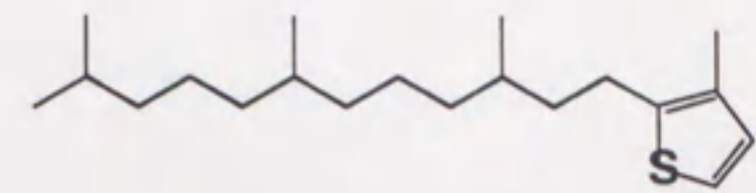
ペリレン

図 3.16 矢島地域新第三系試料中に見いだされた多環芳香族炭化水素類の分子構造.

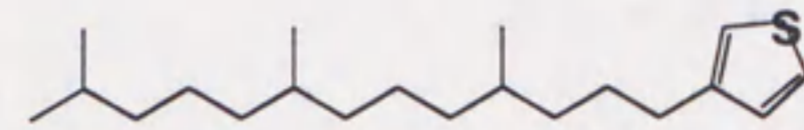
C₂₀イソプレノイドチオフェン



2,3-ジメチル-5-(2,6,10-トリメチルウンデシル)チオフェン

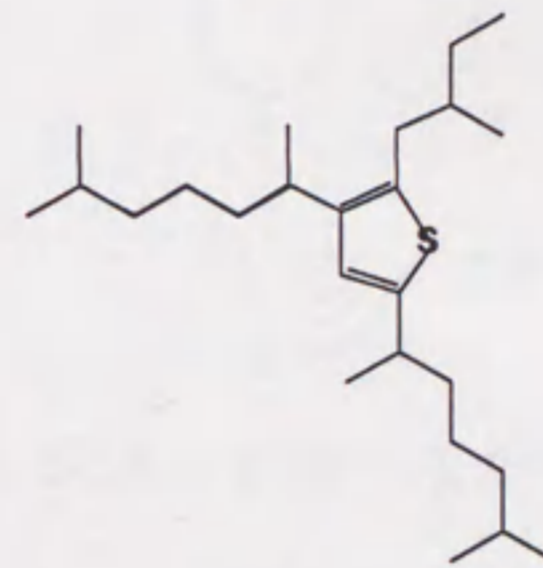


3-メチル-2-(3,7,11-トリメチルデシル)チオフェン

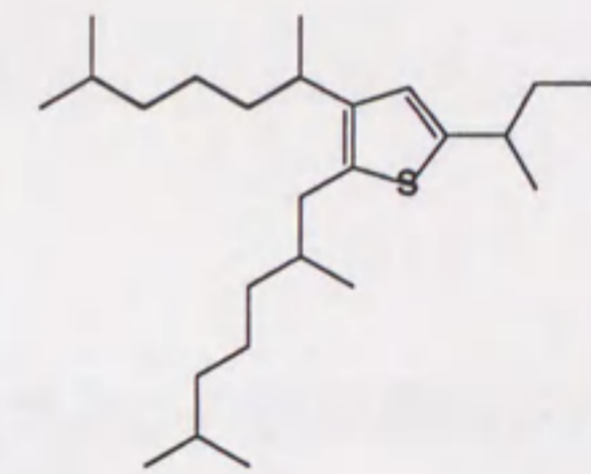


3-(4,8,12-トリメチルトリデシル)チオフェン

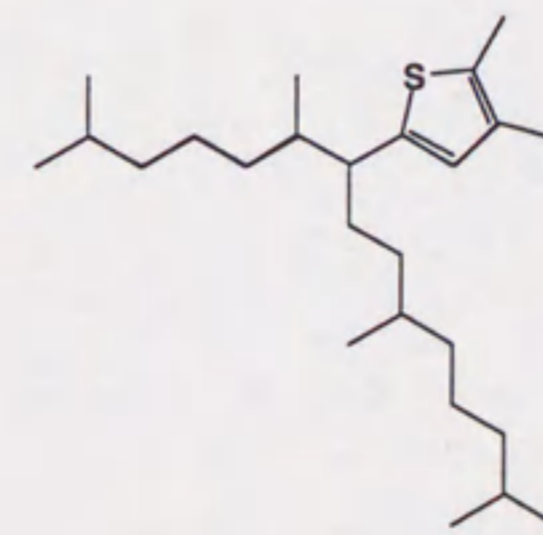
C₂₅イソプレノイドチオフェン



2-(2-メチルブチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1,5-ジメチルヘキシル)チオフェン

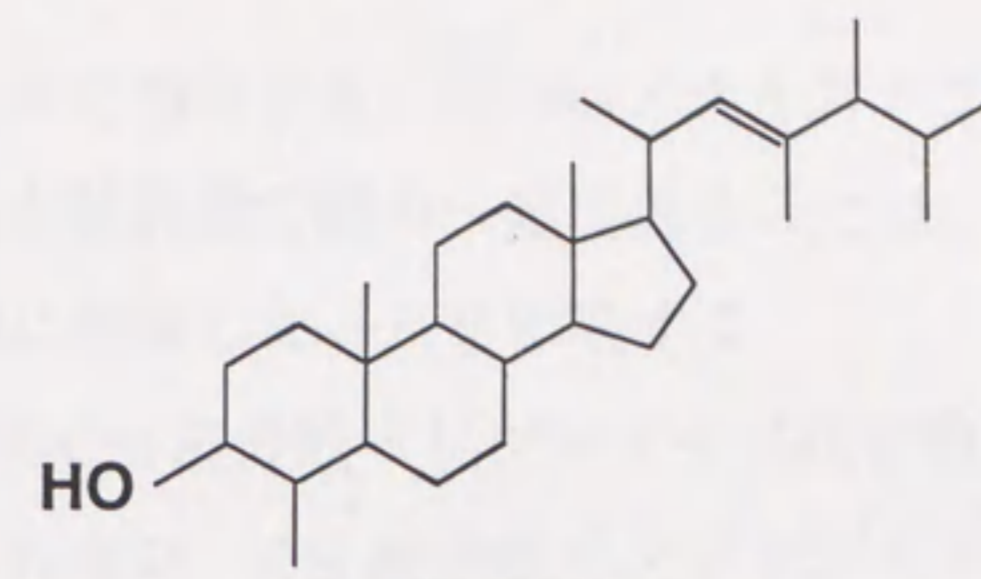


2-(2,6-ジメチルヘプチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1-メチルプロピル)チオフェン



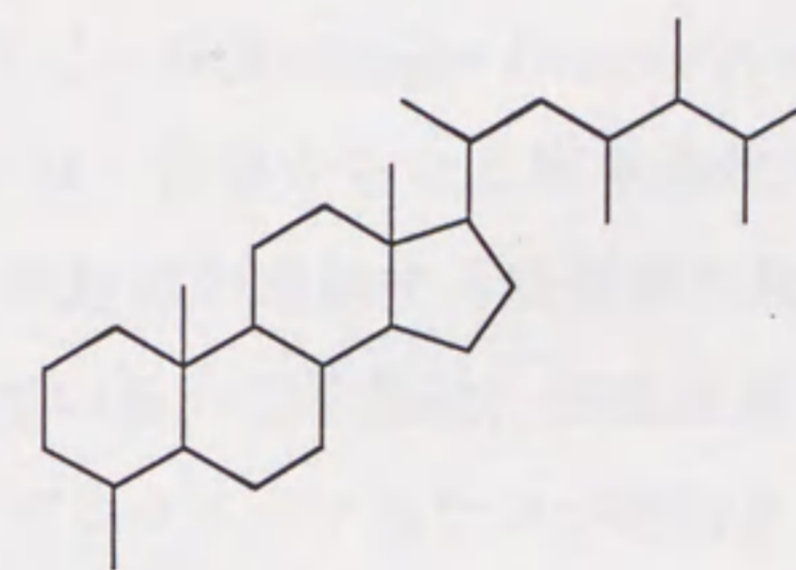
2,3-ジメチル-5-(7-(2,6,10,14-テトラメチルペンタデシル))チオフェン

図 3.17 矢島地域新第三系試料中に見出されたイソプレノイドチオフェン類の分子構造.



ジノステロール

↓ 脱水、水素添加



ジノステラン

図 3.18 ジノステロールからジノステランへの続成構造変化.

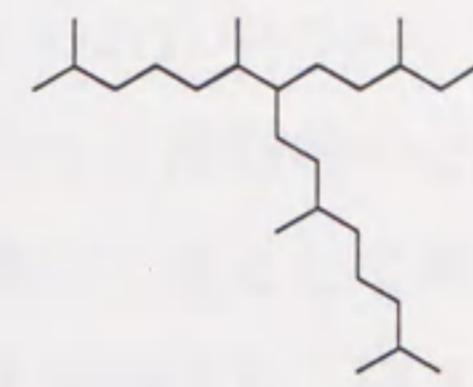
渦鞭毛藻の寄与を指示する。他の4-メチルステラン類のジノステラン類に対する相対量が試料間で概ね一定であることは、これらもジノステランと同じ根源生物に由来したことを示唆する。

様々な形態のC₂₅ 高分岐イソプレノイド化合物、すなわちC₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン、C₂₅ 高分岐イソプレノイドチオフエン、およびチオエーテル結合態C₂₅ 高分岐イソプレノイド炭素骨格が高濃度で女川層試料中に見い出される(図 3.19)。C₂₅ 高分岐イソプレノイドチオフエンはC₂₅ 高分岐イソプレノイドアルケン分子中への硫黄の選択的付加により形成されたと考えられている(Sinninghe Damste et al., 1989a)。C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルケンは、珪藻からなる南極海水中の微生物群集試料(Nichols et al., 1988)や珪藻の卓越する底棲微生物群集試料(Summons et al., 1993)から報告されている。ごく最近、海棲珪藻*Hasslea ostrearia*の培養試料からC₂₅ 高分岐イソプレノイドアルケンが報告された(Volkman et al., 1994)。これらの産状から、ある特定の種の珪藻がC₂₅ 高分岐イソプレノイドアルケンとその続成生成物の根源生物であることが想像される。C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカンが女川層試料中の炭化水素の中でも量的に多いことは、女川層に含まれる珪藻のうち量的に重要な種がこの化合物の先駆物質であることを示唆する。したがって、女川層試料に見られる高濃度のC₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカンとC₂₅ 高分岐イソプレノイドチオフエンは、量的に重要なある特定種の珪藻起源有機物の寄与を反映していると考えられる。

長鎖ノルマル脂肪酸(>C₂₃)と長鎖ノルマルアルカン(>C₂₂) (図 3.6; 図 3.9) は、主として高等植物の表皮ワックスとして生合成される(例えば、Kvenvolden, 1969)。したがって、矢島試料におけるそれらの化合物の存在は、高等植物起源有機物の流入を指示する。

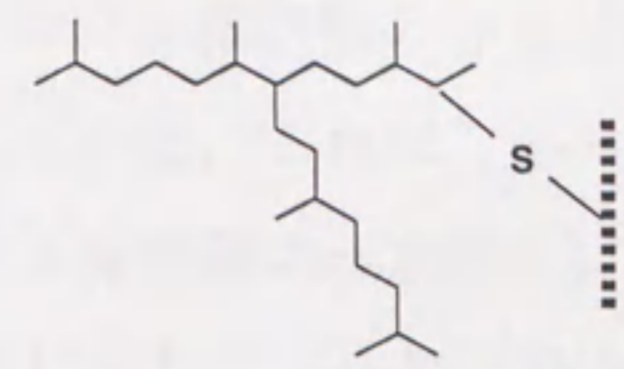
堆積物中の α -ヒドロキシノルマル脂肪酸と ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸の起源として、生物によってそのままの形で生合成される経路と、バクテ

C₂₅高分岐イソプレノイドアルカン



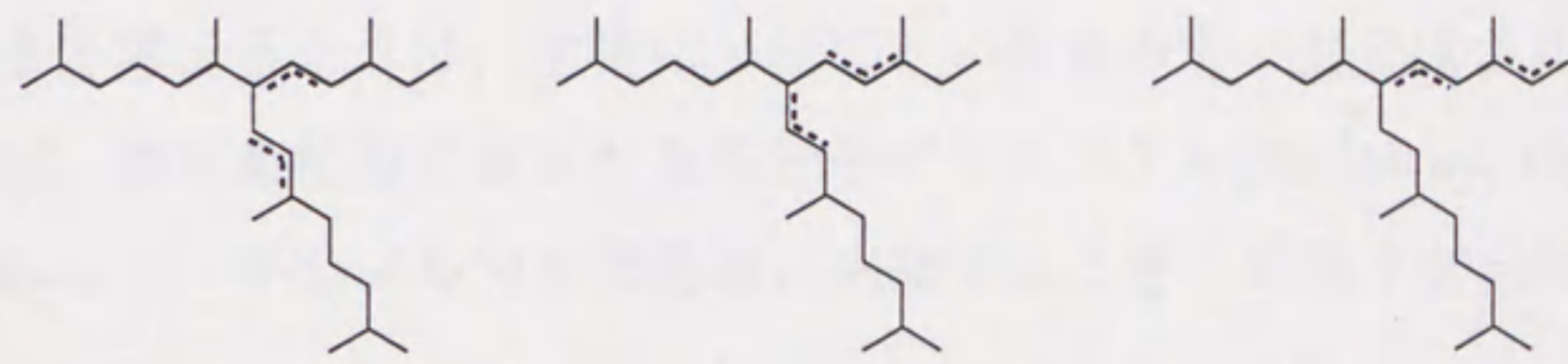
↑ 水素添加

チオエーテル結合型C₂₅高分岐イソプレノイドアルカン



↑ Sの付加

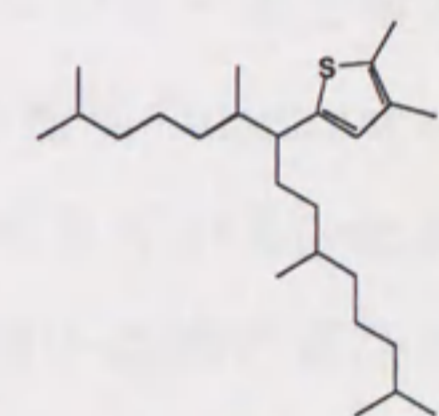
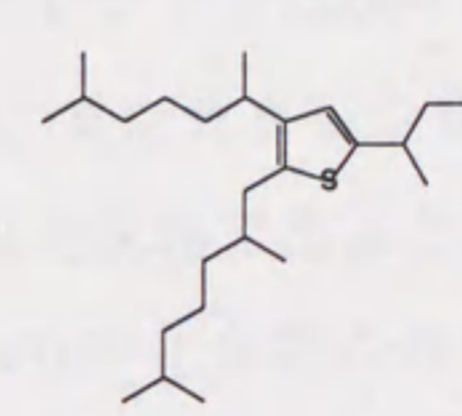
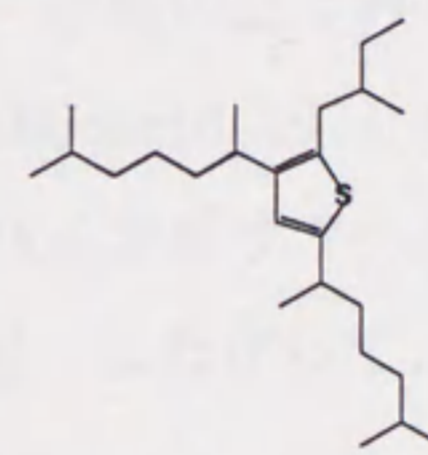
C₂₅高分岐イソプレノイドアルケン



↓ Sの付加

↓ Sの付加

↓ Sの付加



C₂₅高分岐イソプレノイドチオフエン

図 3.19 C₂₅高分岐イソプレノイドアルケンの続成構造変化.

リアや菌類などの好気性生物によって脂肪酸が酸化される経路が考えられている（例えば， Boon et al., 1977; Cranwell, 1981）． 船川層・天徳寺層試料 (nos. 1004-3, 814-3) 中の α -ヒドロキシノルマル脂肪酸の分布は， 同一試料の高分子ノルマル脂肪酸の分布に類似している． これは， α -ヒドロキシノルマル脂肪酸が， 主として高分子ノルマル脂肪酸の α -水酸化によって生成されたことを示唆する（図 3.20）． これに対して， ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸はC22が卓越する特異的な分布を示し， ノルマル脂肪酸とは大きく異なる炭素数分布を示す． それ故， 矢島試料の ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸は， バクテリアや菌類などの好気性生物によるノルマル脂肪酸の変質生成物であると考えより， 生物によってそのままの形で生合成されたもの， 例えば， 維管束植物に含まれる高分子ポリエステル(Holloway, 1984)を構成する ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸に由来すると考えるほうが自然である．

高等植物起源有機物としては， 他にオレアナン（図 3.14）とカダレン（図 3.16）が見い出された． オレアナンは被子植物に由来すると考えられている(Whitehead, 1973; 1974)． またカダレンも被子植物のdammar resinsのカジネンバイオポリマーの続成生成物と考えられている(van Aarssen et al., 1990)． したがって， これらの化合物の存在は被子植物の寄与を指示している．

針葉樹に特徴的とされるジテルペノイド（例えば， Noble et al., 1985; Chaffee et al., 1986）は， 矢島試料では検出限界以下であった． このことは矢島地域の後背地が， 中期中新世から鮮新世にかけて被子植物を主体とする植生を持っていたことを示唆する． これとは対照的に， 男鹿・佐渡両地域の新第三系の花粉組成は， *Pinus*, *Picea*, *Tsuga*, *Abies*などの針葉樹の花粉を主体としている（山野井, 1978a;b）． これは先の分子組成の結果と矛盾する． 深海堆積物の花粉組成においては， 運搬作用時の分別により， 陸上からの距離に比例した針葉樹の花粉の増加がしばしば報告されている

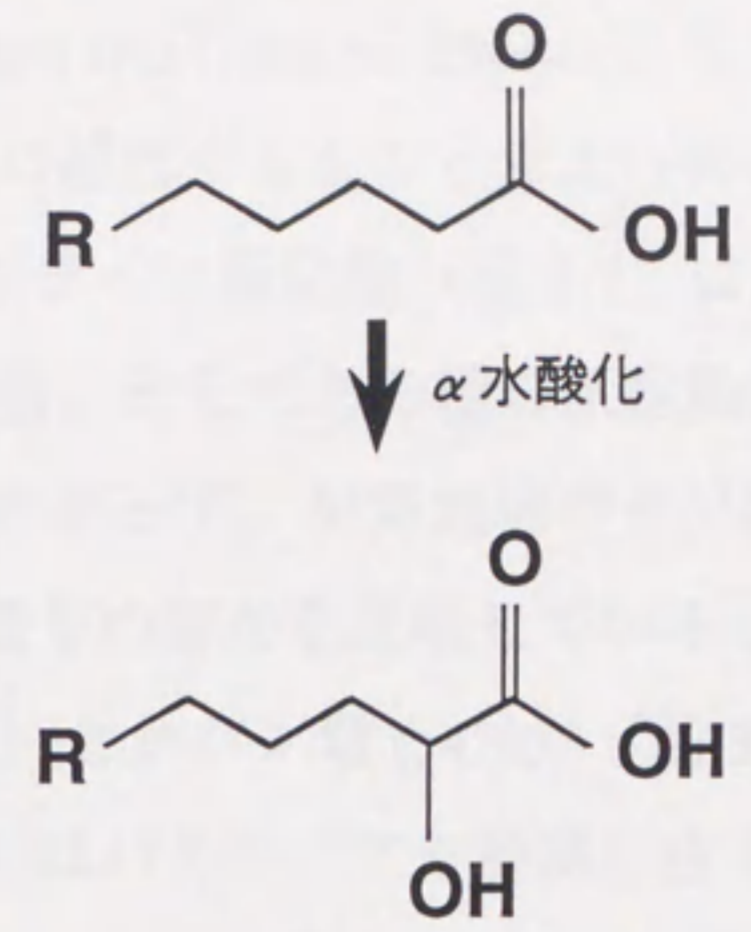


図 3.20 脂肪酸の α 水酸化.

(例えば, Boulouard and Delause, 1966). したがって, この矛盾する結果は花粉組成の分別に起因するものと考えられる.

イソ脂肪酸とアンテイソ脂肪酸 (図 3.7) は, バクテリアといくつかの Entomophthoraceae 菌, そしてある種の原生動物中に認められている (Kaneda, 1977). したがって, 矢島地域のイソ脂肪酸とアンテイソ脂肪酸の存在はバクテリア脂質の寄与を反映していると考えられる.

ホパン酸 (図 3.7) とホパン類 (>C₃₀) (図 3.14) は矢島試料中に広く見出される. これらはバクテリアや藍藻に由来すると考えられている (Ourisson et al., 1979). de Leeuw (1994) は, 堆積物中の高濃度のホパノイド類 (>C₃₀) は他栄養バクテリアよりも藍藻に由来するものとしている. 矢島試料に関しては, 将来的には炭素同位体組成解析によるホパノイド類の起源の特定が必要であろう. 現在のところ藍藻の寄与があったという証拠は得られていない.

遊離態, 結合態 I, 結合態 II フラクシオンの脂質の分布の違い

遊離態フラクションと結合態 I, 結合態 II 両フラクションの間には, ノルマル脂肪酸分布の顕著な違いが認められる. 先述のように遊離態フラクションのノルマル脂肪酸は C₁₆ と C₂₄ にピークを持つバイモーダル分布を示すが, C₂₄ がより卓越する. 結合態 I と結合態 II 両フラクションでは, 同様に C₁₆ と C₂₄ にピークを持つバイモーダル分布を示すが, C₁₆ が多い (図 3.6). 高分子脂肪酸は高等植物に由来すると考えられており, また低分子脂肪酸は藻類, バクテリアに主として由来すると考えられる (Kvenvolden, 1969) ので, 遊離態フラクションは高等植物起源有機物と海生生物起源有機物の混合を, 結合態 I, 結合態 II 両フラクションは, 主として海生生物起源有機物の寄与を反映しているように見える. この現象はしばしば遊離態低分子脂肪酸の選択的分解に帰せられる (Ishiwatari and Kawamura, 1978; Nishimura and Baker, 1987). 本研究では, ω -ヒドロキシ C₂₂ ノルマル脂肪酸は主として

遊離態フラクションに含まれる。前述のように、もしこの ω -ヒドロキシC22ノルマル脂肪酸が維管束植物に含まれる高分子ポリエステルに由来するならば、 ω -ヒドロキシC22ノルマル脂肪酸の存在量が結合態I（エステル結合態脂質）フラクション中で低いことは、 ω -ヒドロキシC22ノルマル脂肪酸の構成する高分子ポリエステルが堆積前後にはほぼ完全に天然の加水分解作用を被り、単分子に遊離させられたことを示唆する。この天然の加水分解作用は、高等植物によって生合成された他のエステル結合態高分子脂肪酸類も開裂させ、高分子脂肪酸などを遊離させたと思像される。したがって、遊離態フラクションは天然の加水分解を被った高等植物起源有機物と水生生物起源有機物の混合を、結合態I、結合態II両フラクションは主として加水分解を被っていない海生生物起源有機物を主体とする有機物の寄与を反映しているようにみえる。すなわち、遊離態フラクションと結合態I、結合態II両フラクションの間に見られる脂質組成の違いは、遊離態低分子脂肪酸の選択的分解によるものとする考えの他に、陸上有機物と海成有機物の堆積前後に被った化学分解の歴史の違いに帰することも可能であるように思われる。

非極性Iフラクションと脱硫酸化極性フラクションの分子の分布の違い
様々な堆積物において、遊離態と硫酸結合態の間で炭化水素類の分子組成が異なることが報告されている（例えば、Schmid, 1986; Kohnen et al., 1992）。本研究でも、遊離態”非極性Iフラクション”と硫酸結合態”脱硫酸化極性フラクション”の間で炭化水素類の分子組成の顕著な違いが観察された。図3.21に幾つかの化合物の量比を非極性Iフラクションと脱硫酸化極性フラクション中のものに分けて示す。プリスタン/フィタン比、プリスタン/ノルマルヘプタデカン比、フィタン/ノルマルオクタデカン比、コレスタン/スティグマスタン比、およびジノステラン/ステラン比は、すべて非極性Iフラクションで、脱硫酸化極性フラクションに比べて顕著

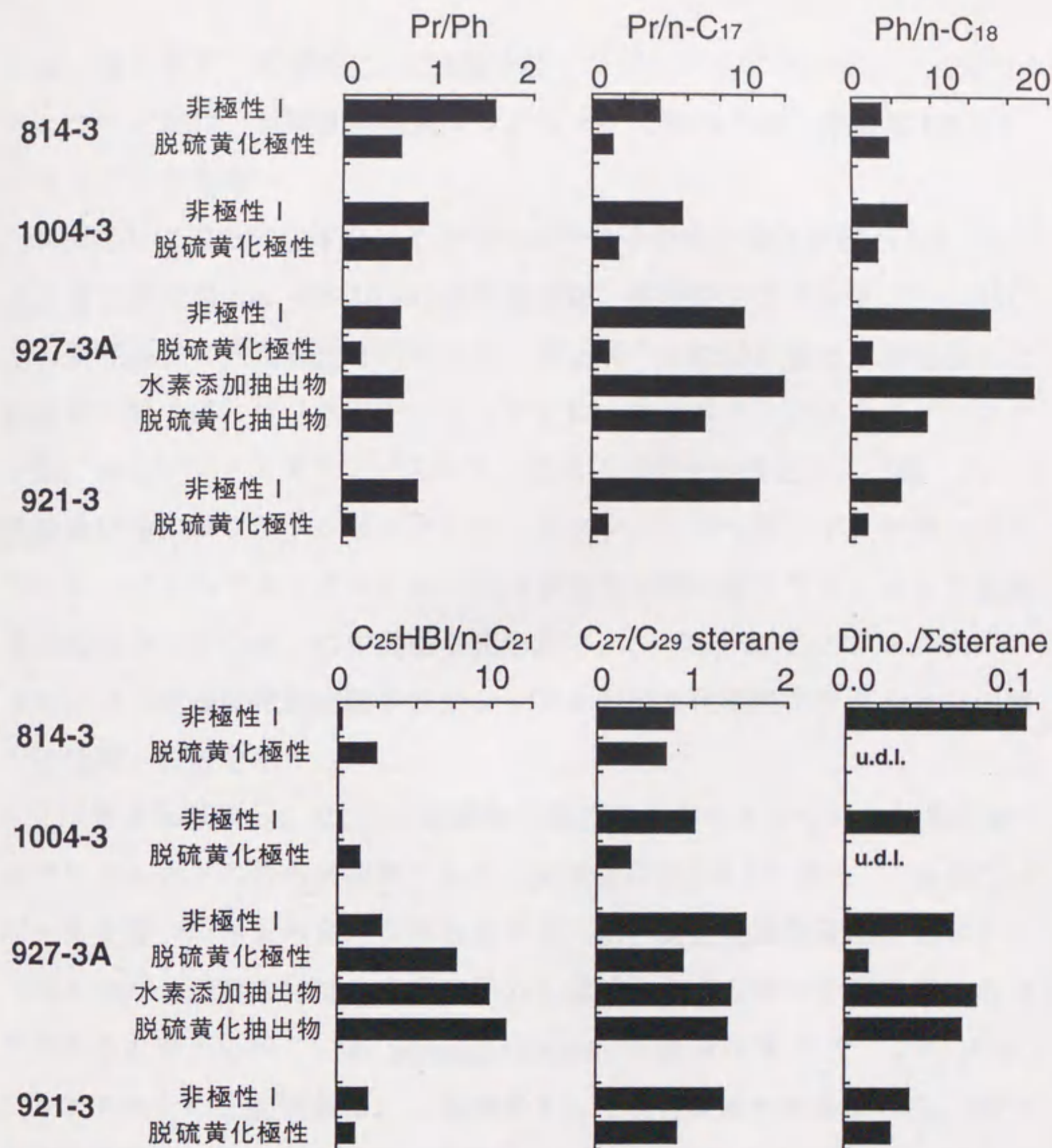


図 3.21 非極性 I フラクション, 脱硫酸化極性フラクション, 水素添加抽出物フラクション, 脱硫酸化抽出物フラクションにおけるプリスタン/フィタン比 (Pr/Ph), プリスタン/ノルマルヘプタデカン比 (Pr/n-C17), フィタン/ノルマルオクタデカン比 (Ph/n-C18), C25 高分岐イソプレノイドアルカン/ノルマルヘニコサン比 (C25 HBI/n-C21), $\alpha\alpha\alpha$ R-コレスタン/ $\alpha\alpha\alpha$ R-ステイグマスタン比 (C27/C29 sterane), 4 α ,23R,24R-トリメチルコレスタン 20R (ジノステラン) / 全 $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類比 (Dino./Σsterane).

に高い値を示す。対照的に、C₂₅高分岐イソプレノイドアルカン/ノルマルヘニコサン比は、脱硫黄化極性フラクションでのほうが、非極性Iフラクションでよりも高い。

本研究では抽出物全体のバイオマーカー分子骨格の量比を調べるために、女川層上部試料 (no. 927-3A) の溶媒抽出物”遊離態フラクション”に対して、脱硫黄化と水素添加を行なった。脱硫黄化した抽出物と水素添加した抽出物の間では、プリスタン/フィタン比、コレスタン/ステイグマスタン比、およびジノステラン/ステラン比はほぼ同一の値を示す (図 3.21)。脱硫黄化抽出物フラクション中のプリスタン/ノルマルヘプタデカン比とフィタン/ノルマルオクタデカン比は水素添加抽出物フラクションと脱硫黄化極性フラクションの中間的な値を示す。C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカンは、脱硫黄化抽出物フラクションと脱硫黄化極性フラクションの間ではほぼ同一の値を示す。

女川層下部試料(no. 921-3)の脱硫黄化極性フラクションでは、特異的なノルマルアルカンの分布が観察された。炭素数はC₄₁以上に達し、C₁₈とC₃₁にピークを持つバイモーダルな分布を示し、弱い偶数炭素数優位性を示す (図 3.10)。硫黄の付加は有機分子の二重結合やある種の含酸素基において起こると考えられている (Sinninghe Damste et al., 1989b) ので、このノルマルアルカンの先駆物質は、二重結合もしくは含酸素官能基を持ち、弱い偶数炭素数優位性を示す鎖状化合物であったと想像される。しかしながら、現在のところ、そのような化合物は生体中からは報告されていない。

ホパン類に関しても、非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションの間で顕著な違いが観察される。28,30-ビスノルホパンは”非極性Iフラクション”では主要な同族体であるが、脱硫黄化極性フラクションでは検出されない (図3.14)。硫黄結合態の28,30-ビスノルホパンが見い出されないことは、この化合物が二重結合や含酸素基を持つ生体化合物から続成作用に伴う構造変化により形成されたものではなく、そのままの形で生合成さ

れたことを示唆する(Schoell et al., 1992; Schouten et al., 1995).

ステラン類の分布に関しても、非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションの間で幾つかの違いが観察される。様々な形態のステロイド化合物の炭素数分布を比較したところ、遊離態、硫黄結合態、ステレン、芳香族ステロイドの間で分布に大きな違いが認められた(図 3.22)。例えば、低分子同族体(C₂₆, C₂₇)の高分子同族体(C₂₉, C₃₀)に対する割合は、非極性Iフラクションで脱硫黄化極性フラクションに比べてかなり高い(図 3.12)。

5) まとめ

矢島地域の新第三系試料の有機物の分子組成は、珪藻と渦鞭毛藻の大きな寄与を示唆する。また高等植物とバクテリアの寄与も示される。

遊離態と結合態の間では、ノルマル脂肪酸と ω -ヒドロキシノルマル脂肪酸の分布に顕著な違いが認められた。この違いは従来解釈されていたような遊離態の低分子脂質の選択的分解によるものとする考えの他に、陸上植物起源有機物と海成生物起源有機物の堆積前に被った化学分解作用の歴史の違いにより説明される可能性が指摘される。

非極性Iフラクションのプリスタン/フィタン比、プリスタン/ノルマルヘプタデカン比、フィタン/ノルマルオクタデカン比、コレスタン/ステイグマスタン比、およびジノステラン/ステラン比は、脱硫黄化極性フラクションのものに比べて顕著に高い値を示す。対照的に、C₂₅高分岐イソプレノイドアルカン/ノルマルヘニコサン比は、脱硫黄化極性フラクションのほうが、非極性Iフラクションでよりも高い。

様々な形態のステロイド化合物の炭素数分布を比較により、遊離態、硫黄結合態、ステレン、芳香族ステロイドの間で分布に大きな違いが認められた。

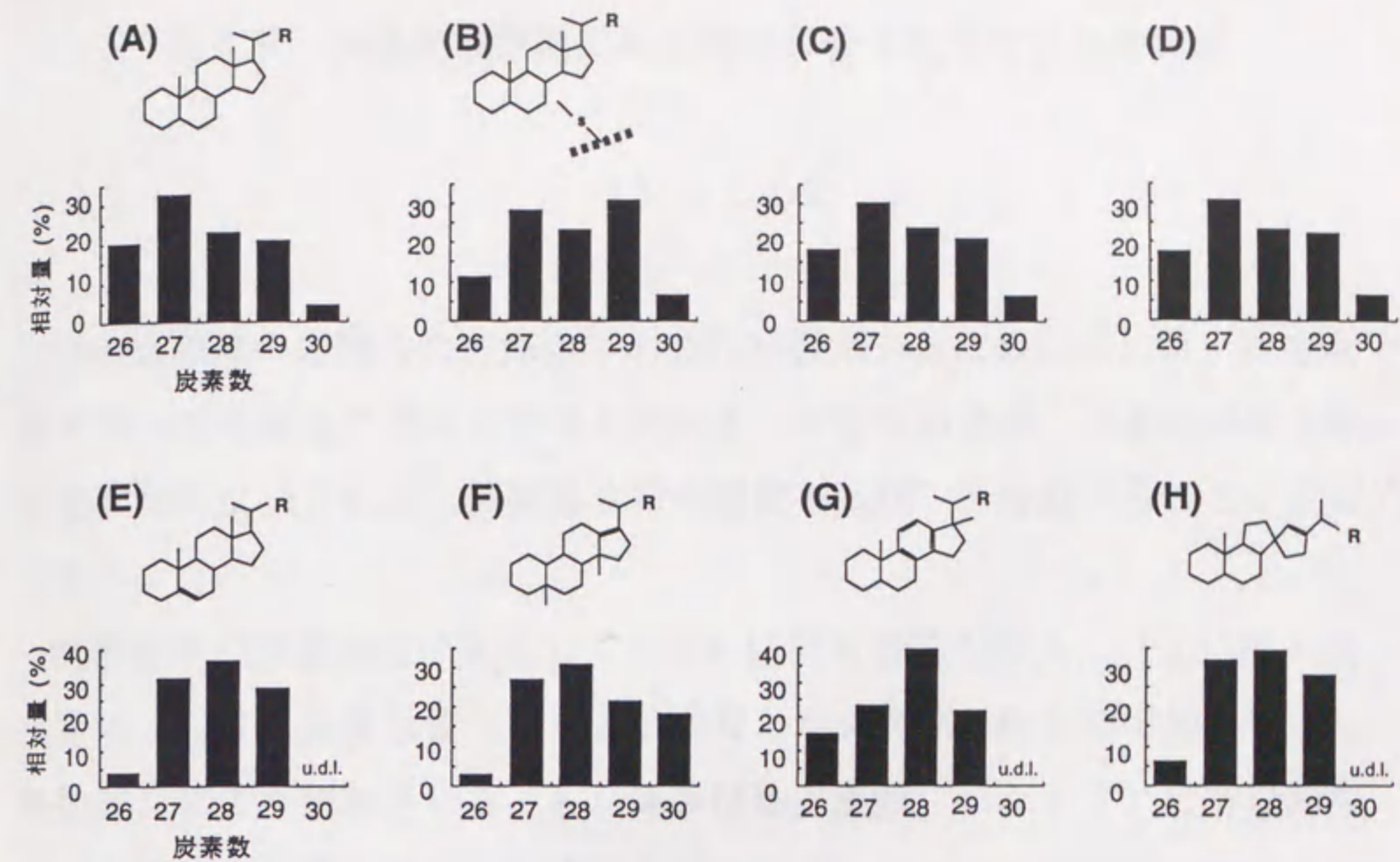


図 3.22 女川層上部泥質ポーセラナイト試料 (no. 927-3A) の非極性 I フラクション中の $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類 (A), 脱硫黄化極性フラクション中の $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類 (B), 水素添加抽出物フラクション中の $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類 (C), 脱硫黄化抽出物フラクション中の $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類 (D), 非極性 I フラクション中の Δ^5 -ステレン類 (E), 非極性 I フラクション中のジアステレン類 (F), 非極性 I フラクション中の $5\alpha(H),10\beta(CH_3)$ -C環モノアロマティックステロイド類 (G), 非極性 I フラクション中の 5α -スピロステレン類 (H) のC₂₆-C₃₀同族体の相対量.