

## 縞状チャートと互層する黒色泥岩中のダイヤモンドイド組成\*

萩原成騎\*\*・角和善隆\*\*\*

(2007年6月19日受付, 2007年7月13日受理)

### Abstract

Diamondoid hydrocarbons have been identified in Toarcian black shale alternated with bedded chert from Unuma-Hosekiji, Gihu, central Japan. The thickness of the black shale was 60 cm, and seven samples were collected vertically. 73 adamantanes, 21 diamantanes and 6 triamantanes were identified in this black shale. Five diamondoid hydrocarbon ratios have been used as maturity and source rock parameter to compare each sample. These parameters indicate that the maturity levels of the black shale were increased with depth, and the influence of marine and carbonate source material were also increased with depth, although all samples were expected to indicate same values. The reason of the change of parameters is not clear, but the causes seem to be (1) the difference of contents of catalysis such as clay minerals and zeolites, (2) the migration of organic matter from radiolarian mud during early diagenesis, (3) the change of oxic/anoxic environment during the black shale accumulation.

### 1. はじめに

アダマンタンに代表されるダイヤモンドイドは、籠状の構造を呈する熱的に安定な炭化水素である。ダイヤモンドイドの炭素-炭素結合は、ダイヤモンド結晶構造のサブユニットと同じ構造であり、一般組成は  $C_{4n+6}H_{4n+12}$  で示され、 $n=1$  から 5 について、それぞれ、アダマンタン、ジアママンタン、トリアマンタン、テトラマンタン、ペンタマンタンが知られている。これらのダイヤモンドイドは生体中には存在せず、原油中から検出され、特に 200℃ 以上のコンデンセートから高濃度で検出される。ダイヤモンドイドは、石油発生帯にお

いて粘土などの触媒作用によって環状構造をもつ炭化水素のリアレンジメントによって形成される。一般のバイオマーカーに比べて、著しく熱分解、微生物分解に対して安定な為、熟成度（オイルガスクラッキングの範囲、オイルレッドラインの決定）および微生物分解の指標として用いられる (Dahl et al., 1999)。ただし、根源岩や原油中では濃度が低いため、無視されることが多い (Wingert, 1991)。

本研究では、愛知県と岐阜県の県境付近の美濃・丹波帯に属するトアルシアン世の無酸素事件に対比できる厚さ 60 cm の有機物に富む黒色頁岩から多量のダイヤモンドイドを検出した。僅か 60

\*The composition of diamondoid in the black shale alternated with bedded chert

\*\*東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学理学部 1 号館

e-mail; ogi@eps.s.u-tokyo.ac.jp, Tel: 03-5841-4524, Fax 03-5841-4555

Shigenori Ogiwara: Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-003

\*\*\*東京大学大学院総合文化研究科広域システム科学系, 〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

Yoshitaka Kakuwa: Department of General System Studies, The University of Tokyo 3-8-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8902

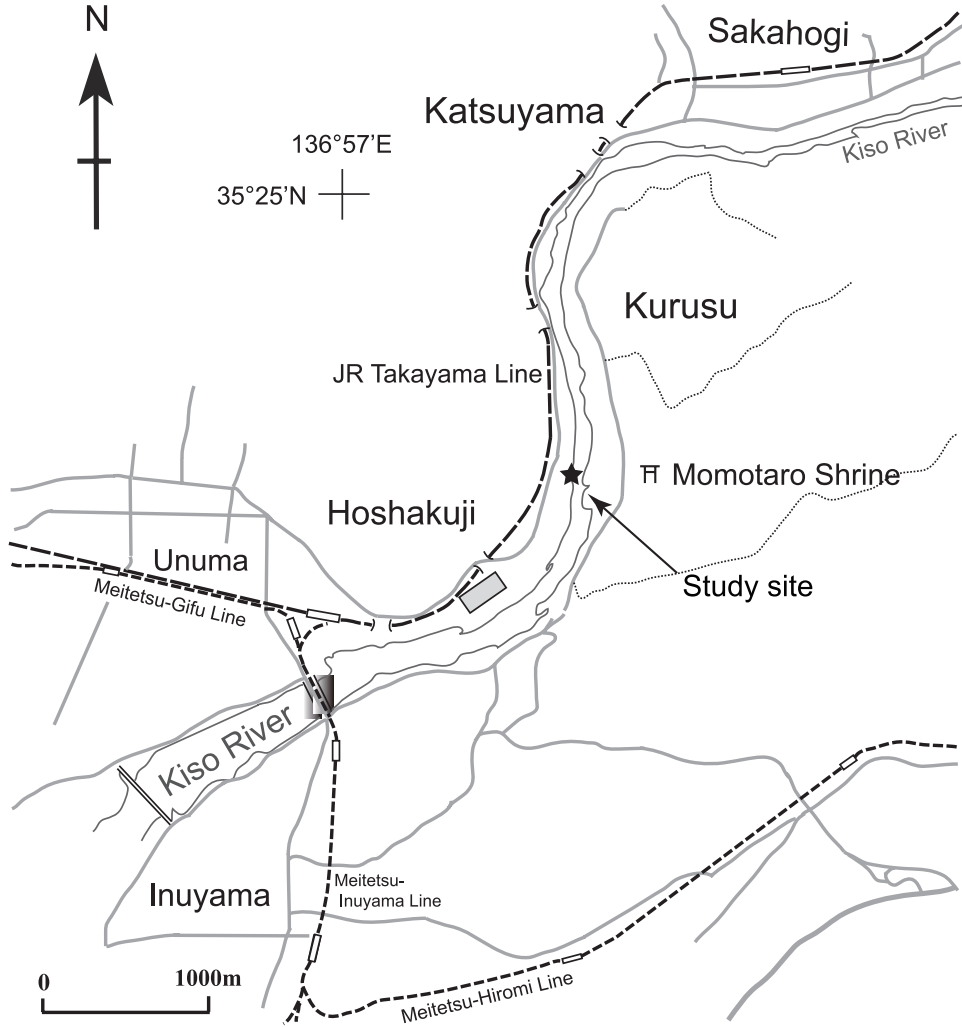


Fig. 1. Locality map showing the sampling site (modified after Kamuwa (2006)).

cm の泥岩中でダイヤモンドイドの組成に多様性が見られたことから、これまでの研究で確立されたダイヤモンドイドの熟成指標、根源岩指標について比較を行った。

## 2. 試料および地質概説

日本列島の基盤をなす美濃・丹波帯は砂岩・泥岩を主とし、石灰岩や層状チャートを特徴的に伴う。砂岩・泥岩は大陸から供給された碎屑物であり、石灰岩は遠洋の海山上に堆積したサンゴ礁を起源とする。これに対して層状チャートは原生動物の放散虫殻からなり、長期間にわたりゆっくりと放散虫殻が堆積し続けていることから、遠洋深

海底に堆積したものと考えられている。美濃・丹波帯は、これらの岩石が後期ジュラ紀に海溝において、大陸に押し付けられて形成されたジュラ紀付加体である。木曾川の中流、愛知県と岐阜県の県境付近の河岸には、美濃・丹波帯に属する前期三畳紀から中期ジュラ紀にかけての7000万年以上に亘る層状チャートと、その上位の砂岩が広く露出している(堀, 1986)。本研究に用いた試料は、鵜沼宝積寺付近の灰色、灰緑色の層状チャート中に分布する黒色頁岩から採取した(Fig. 1)。Fig. 2 に黒色泥岩採取地点付近の柱状図を示す。下位より約6.5 mの灰緑色層状チャートの上位に約2.4 mの灰色チャート、更に上位は約46 cmの

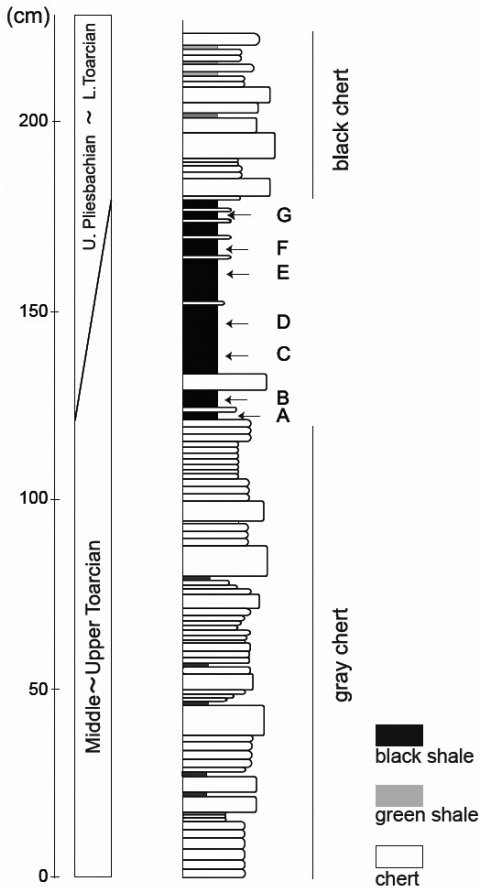


Fig. 2 Columnar section of the black shale and bedded chert at Unmuna-Hosekiji. Alphabets(A to G) are showing the sampling position.

黒色チャートが続く。黒色チャートと上位の灰緑色チャートの間には試料を採取した約 60 cm の黒色頁岩層を挟む。黒色頁岩層下部には約 1.5 cm と約 4 cm の 2 枚のチャートを挟み、上部には約 1~2 cm のチャート 6 枚が認められる。これらのチャートは側方へ 1 m 以上追跡できる。チャートは全て黒色で黄鉄鉱を伴う。層理面に直行する方向に切断、研磨し、フッ酸処理した面の観察では、保存の良くない球形の放射虫化石が認められる。すなわち、このチャートは黒色泥岩の下位と同じ黒色放射虫チャートである。生痕化石は見られず、一部に平行葉理が発達する。上位の灰緑色層状チャートは約 40 cm でチャート中に赤色のレンズを伴うようになる。黒色頁岩の下位のチャートは *Parahsuum simplum* 群集、上位のチャートは

“*Parahsuum* sp. D” 群集と呼ばれる放射虫化石を産し(堀, 1986), 黒色頁岩の堆積した時代は前期ジュラ紀トアルシアン世である(Hori, 1997)。本研究では、60 cm の黒色頁岩を堆積方向に 7 等分し、それぞれ採取し分析に用いた。

### 3. 分析方法

分析に用いた黒色泥岩試料は、表面をジクロロメタン/メタノール(50:50/v:v)にて洗浄した後、ハンマーで粗砕し、風化面が付着していない破片のみを採集し、パイブレーションミルを用いて粉末化した。1 M 塩酸によって脱炭酸塩処理した粉末試料は、LECO CNS-2000 によって、有機炭素量と硫黄量を分析した。バイオマーカー分析は、以下の手順で行った。粉末試料約 5 g を 50 ml テフロン製遠沈管にジクロロメタン/メタノール(93:7/v:v) 40 ml と共に投入し、60 分間超音波抽出を行った。抽出操作は 3 回繰り返した。抽出溶媒はロータリーエバポレーターによって濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって炭化水素画分を分取した。分析に用いた GC/MS は ThermoQuest 社製 Voyager であり、インジェクターはオンカラム、使用カラムは HP-5 MS (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 $\mu$ m) である。分析条件は 40 $^{\circ}$ C で 1 分保持し、4 $^{\circ}$ C/分で 300 $^{\circ}$ C まで昇温した後、30 分保持した。質量分析計は全イオンスキャンモード( $m/z$  50-520)、イオン化電圧は 70 eV に設定した。

ダイヤモンドイドの GC 保持指標は、各ダイヤモンドイドの保持時間の前後に湧出する  $n$ -アルカンの保持時間を比例配分して求めた。すなわち、保持指数 = [ダイヤモンドイドの直前に湧出する  $n$ -アルカンの炭素数 + (ダイヤモンドイドの保持時間 - 直前に湧出する  $n$ -アルカンの保持時間) / (ダイヤモンドイドの直後に湧出する  $n$ -アルカンの保持時間 - 直前に湧出する  $n$ -アルカンの保持時間)]  $\times$  100 である。また、ダイヤモンドイド保持指数測定のための GC 条件は、4 $^{\circ}$ C/分で昇温であった。

### 4. 分析結果

#### 4.1. 有機炭素量とダイヤモンドイド

Fig. 3 に黒色泥岩の有機炭素量と硫黄量の鉛直

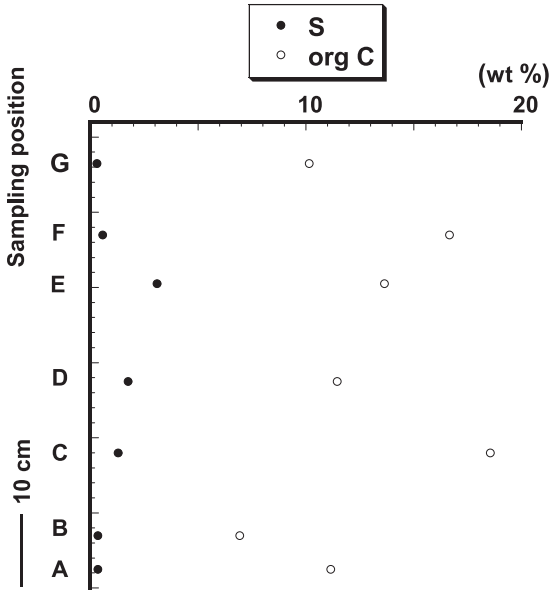


Fig.3. Depth profile of the organic carbon and total sulfur in the black shale. Alphabets indicate the sampling point in Fig. 2.

変化を示す。有機炭素量は6.9%から18.6%、硫黄は0.30%から3.09%と泥岩としては高い値を示す。有機炭素は泥岩中の位置によって大きく変化する。相対的に上部が高く、下部が低い傾向が認められるが、深度との相関はよくない。このように黒色頁岩は有機炭素量が多いが、鉛直方向にばらつきが認められる。硫黄は上部で低い値を示し、下部に向かって一旦増加した後、減少する傾向が認められる。

ダイヤモンドの分析結果について、試料A（黒色泥岩最下部）の炭化水素画分のトータルイオンクロマトグラム（TIC）と  $m/z$  85 のマスクロマトグラムを Fig. 4 に示し、TIC の拡大図を Fig. 5 に示す。アダマンタン、ジアママンタンが主成分として、トリアマンタンが微量成分として検出された。アダマンタン、ジアママンタンは、 $n$ -アルカンと比べて、圧倒的に多量である。全  $n$ -アルカンは、全アダマンタン量の100分の1以下であった。トリテルパン、ステランなどのバイオマーカーは検出されなかった。Table 1 および Table 2

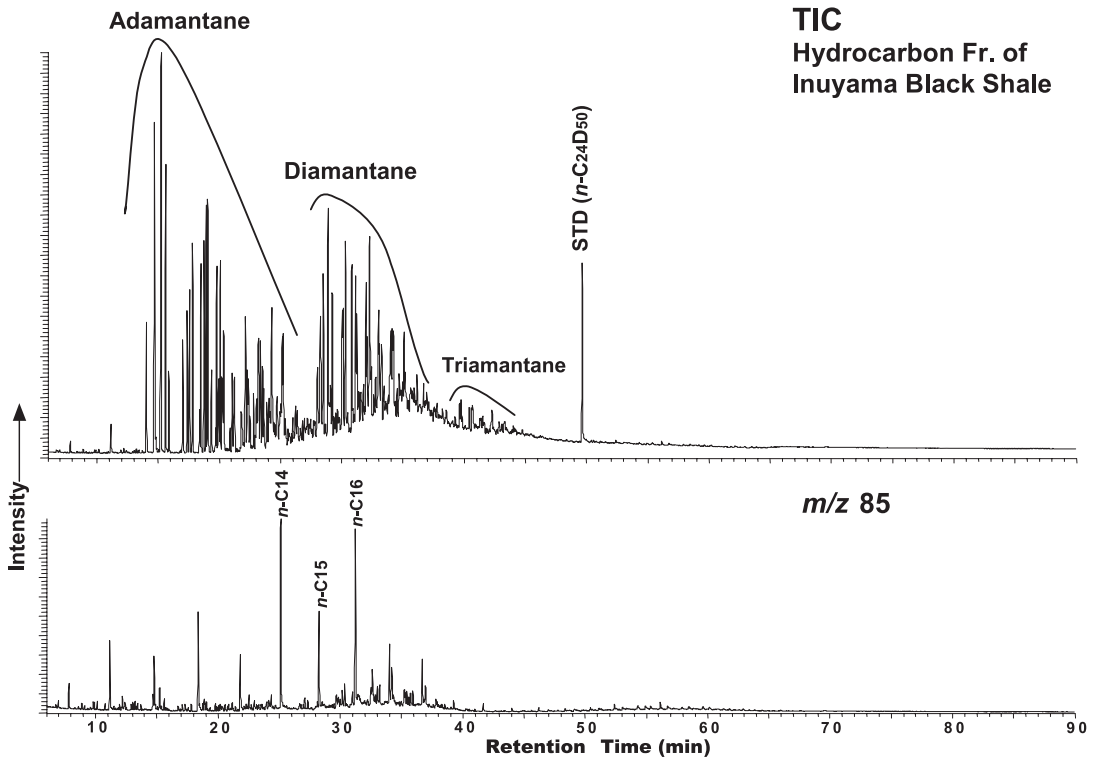


Fig. 4. Total ion chromatogram and  $m/z$  85 mass chromatogram of the hydrocarbon fraction of black shale.

Total Ion Chromatogram  
Hydrocarbon Fr.

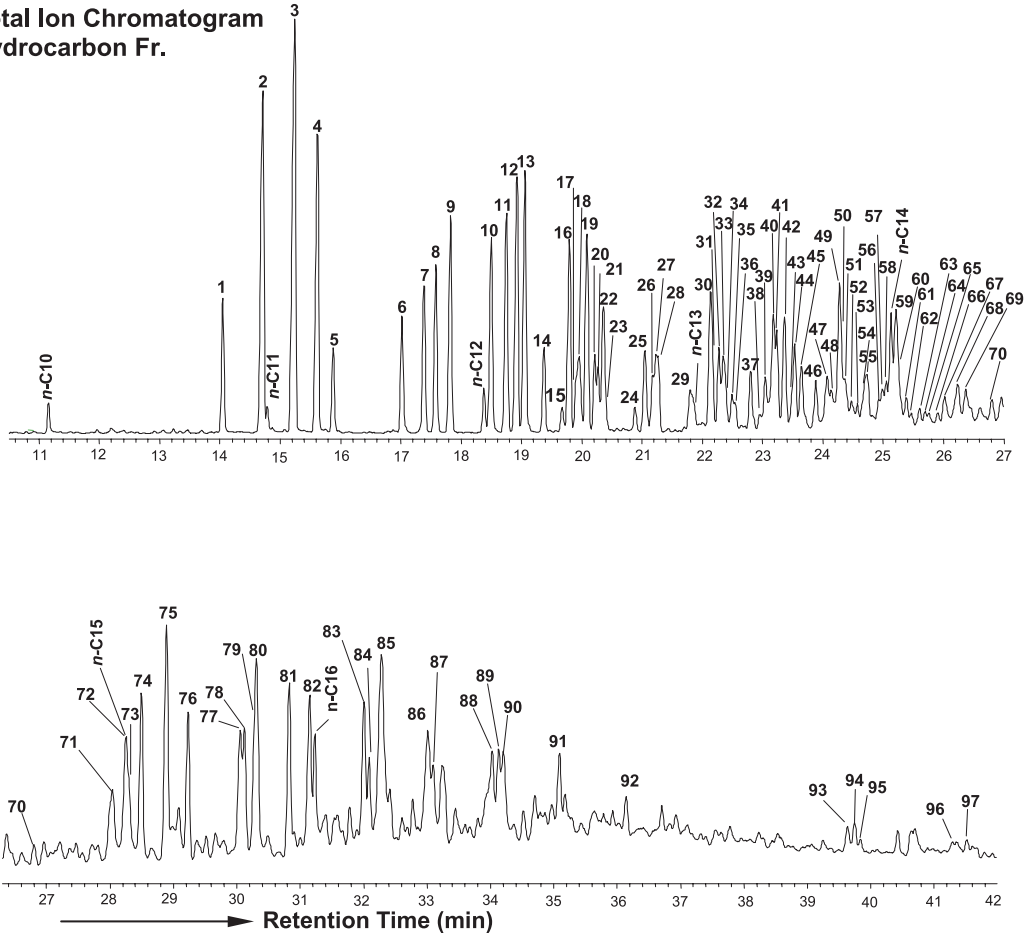


Fig. 5. Expanded total ion chromatogram of the hydrocarbon fraction of black shale. The analyzed sample was collected from (A) in Fig. 1. Peak numbers given in Table 1 and 2.

に検出されたアダマンタン，およびジアママンタンとトリアマンタンの分子イオン，ベースピーク，GC 保持指数を示した。化合物番号に\*を付けた化合物は Wingert (1992) で示されたマススペクトルデータと湧出順序に基づいて決定した。数字のみの化合物はそれぞれのマススペクトルから推定した構造である。この結果，アダマンタン 73 種，ジアママンタン 21 種およびトリアマンタン 6 種をマススペクトルから同定した。

#### 4.2. ダイヤモンドイドを用いた熟成および根源岩指標

##### 4.2.1. 熟成指標

ダイヤモンドイドは，熱的に他の炭化水素と比べて安定な炭化水素である。そのため，安定な高

熟成領域における熟成，起源指標としての有効性を持つ。メチルダイヤモンドイドの中で最も安定な構造は，“bridgehead position” にメチル基が置換されたメチルダイヤモンドイドである (Wingert, 1992)。よって 1-メチルアダマンタンは 2-メチルアダマンタンより安定なことが予想される。同様に 4-メチルジアママンタンは 3-および 4-メチルジアママンタンより安定である。この性質を利用して，Chen et al. (1996) は，中国産原油 80 試料の分析結果から，アダマンタン，ジアママンタンを用いた熟成指標を提唱した。

メチルアダマンタンインデックス (MAI) =  $1\text{-メチルアダマンタン} / (1\text{-メチルアダマンタン} + 2\text{-メチルアダマンタン})$

メチルジアママンタンインデックス (MDI) =  $4\text{-メチルジアママンタン} / (4\text{-メチルジアママンタン} + 3\text{-メチルジアママンタン} + 4\text{-メチルジアママンタン})$

**Table 1.** Adamantanes identified in the Toarcian black shale alternated with bedded cherts.

Peak No.	Compound	Chem Abstr. Registry No.	Base Peak	M+ (m/z)	RT-Index	Formula
1*	Adamantane	281-23-2	136	136 (100%)	1080	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
2*	1-Methyladamantane	768-91-2	135	150 (82%)	1098	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>
3*	1,3-Dimethyladamantane	702-79-4	149	164 (78%)	1113	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
4*	1,3,5-Trimethyladamantane	707-35-7	163	178 (57%)	1123	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
5*	1,3,5,7-Tetramethyladamantane	1687-36-1	177	192 (7%)	1130	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
6*	2-Methyladamantane	700-56-1	135	150 (78%)	1162	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>
7*	1,4-Dimethyladamantane cis	24145-89-9	149	164 (36%)	1172	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
8*	1,4-Dimethyladamantane trans	24145-88-8	149	164 (44%)	1178	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
9*	1,3,6-Trimethyladamantane	24139-37-5	163	178 (44%)	1184	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
10*	1,2-Dimethyladamantane	16207-81-1	149	164 (44%)	1203	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
11*	1,3,4-Trimethyladamantane cis	24145-90-2	163	178 (38%)	1211	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
12*	1,3,4-Trimethyladamantane trans	24145-91-3	163	178 (45%)	1216	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
13*	1,2,5,7-Tetramethyladamantane	34946-70-7	177	192 (35%)	1220	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
14*	1-Ethyladamantane	770-69-4	135	164 (12%)	1228	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
15	Dimethyladamantane		149	164 (62%)	1239	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
16*	1-Ethyl-3-methyladamantane	1687-34-9	149	178 (23%)	1241	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
17	Dimethyladamantane		149	164 (68%)	1245	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
18	Trimethyladamantane		163	178 (17%)	1247	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
19*	1-Ethyl-3,5-dimethyladamantane	1687-35-0	163	192 (13%)	1249	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
20	Tetramethyladamantane		177	192 (8%)	1255	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
21	Diethylmethyladamantane		177	206 (3%)	1256	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
22	Ethyltrimethyladamantane		177	206 (4%)	1259	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
23*	2-Ethyladamantane		135	164 (4%)	1259	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>
24	Trimethyladamantane		163	178 (14%)	1275	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
25	Ethylidimethyladamantane		177	192 (10%)	1280	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
26	Tetramethyladamantane		177	192 (10%)	1284	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
27	Tetramethyladamantane		177	192 (10%)	1285	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
28	Trimethyladamantane		163	178 (15%)	1286	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
29	Trimethyladamantane		149	178 (7%)	1290	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
30	Adamantane-C 4		163	192 (11%)	1309	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
31	Pentamethyladamantane		191	206 (8%)	1310	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
32	Ethylmethyladamantane		163	192 (8%)	1310	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
33	Ethyltrimethyladamantane		177	206 (6%)	1316	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
34	Trimethyladamantane		161	176 (30%)	1317	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>
35	Tetramethyladamantane		177	192 (10%)	1320	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
36	Tetramethyladamantane		177	192 (9%)	1322	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
37	Ethylidimethyladamantane		161	176 (18%)	1329	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>
38	Diethylmethyladamantane		163	192 (6%)	1334	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
39	Diethylmethyladamantane		163	192 (6%)	1336	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
40	Tetramethyladamantane		175	190 (15%)	1341	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
41	Diethylmethyladamantane		177	206 (4%)	1342	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
42	Propylethyladamantane		177	206 (3%)	1347	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
43	Ethyltrimethyladamantane		177	206 (5%)	1351	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
44	Tetramethyladamantane		175	190 (68%)	1352	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
45	Ethyltrimethyladamantane		191	206 (7%)	1355	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
46	Pentamethyladamantane		189	204 (9%)	1362	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
47	Diethylmethyladamantane		163	192 (5%)	1366	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>
48	Tetramethyladamantane		175	190 (74%)	1370	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
49	Ethyltrimethyladamantane		177	206 (4%)	1374	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
50	Pentamethyladamantane		189	204 (26%)	1374	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
51	Diethylmethyladamantane		177	206 (5%)	1377	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
52	Tetramethyladamantane		175	190 (25%)	1392	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
53	Triethyladamantane		191	220 (3%)	1383	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub>
54	Pentamethyladamantane		189	204 (67%)	1383	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
55	Hexamethyladamantane		175	190 (58%)	1387	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
56	Ethyltrimethyladamantane		189	204 (15%)	1388	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
56	Adamantene-C 6		203	218 (8%)	1394	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>
57	Tetramethyladamantane		175	190 (13%)	1396	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
58	Pentamethyladamantane		189	204 (10%)	1397	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
59	Adamantene-C 6		203	218 (7%)	1403	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>
60	Ethyltrimethyladamantane		189	204 (10%)	1404	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
61	Pentamethyladamantane		107	204 (45%)	1408	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
62	Tetramethyladamantane		175	190 (22%)	1411	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
63	Pentamethyladamantane		189	204 (15%)	1415	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
64	Adamantene-C 5		175	204 (17%)	1418	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
65	Pentamethyladamantane		189	204 (14%)	1420	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
66	Tetramethyladamantane		175	190 (45%)	1425	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>
67	Adamantene-C 6		121	218 (34%)	1428	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>
68	Adamantane-C 5		177	206 (5%)	1436	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>
69	Adamantene-C 6		189	218 (17%)	1440	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>
70	Adamantene-C 6		203	218 (14%)	1453	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>
71	Adamantene-C 6		189	218 (4%)	1493	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>
72	Adamantene-C 6		203	218 (16%)	1500	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>
73	Adamantene-C 6		189	218 (20%)	1501	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>

**Table 2.** Didamantanes and triadamantanes identified in the Toarcian black shale.

Peak No.	Compound	Chem Abstr. Registry No.	Base Peak	M+ (m/z)	RT-Index	Formula
74*	Diamantane	2292-79-7	188	188 (100%)	1508	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>
75*	4-Methyldiamantane	28375-86-2	187	202 (78%)	1521	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>
76*	4,9-Dimethyldiamantane	70459-27-7	201	216 (36%)	1533	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>
77*	1-Methyldiamantane	26460-76-4	187	202 (25%)	1560	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>
78*	1,4-Dimethyldiamantane	74340-66-8	201	216 (22%)	1563	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>
	2,4-Dimethyldiamantane	74340-68-0	201	216 (22%)		C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>
79*	4,8-Dimethyldiamantane	70340-68-0	201	216 (24%)	1568	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>
80*	Trimethyldiamantane		215	230 (17%)	1570	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>
81*	3-Methyldiamantane	30545-28-9	187	202 (95%)	1587	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>
82*	3,4-Dimethyldiamantane	70340-69-1	201	216 (52%)	1597	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>
	Dimethyldiamantane		201	216 (35%)	1628	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>
	Diamantane-C 3		201	230 (14%)		C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>
84	Diamantane-C 3		201	230 (8%)	1631	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>
85	Diamantane-C 3		215	230 (40%)	1638	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>
86	Ethyldiamantane		187	216 (75%)	1664	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>
87	Ethyldimethyldiamantane		229	244 (10%)	1667	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>
88	Trimethyldiamantane		215	230 (27%)	1700	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>
89	Trimethyldiamantane		215	230 (24%)	1704	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>
90	Trimethyldiamantane		215	230 (18%)	1706	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>
91	Propylmethyldiamantane		201	244 (16%)	1740	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>
92	Diethyldiamantane		215	244 (16%)	1779	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub>
93	Triamantane	13349-10-5	240	240 (100%)	1916	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>
94	Methyltriamantane		239	254 (35%)	1921	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>
95	Triamantane-C 3		253	268 (35%)	1924	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub>
96	Methyltriamantane		254	254 (100%)	1984	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>
97	Methyltriamantane		254	254 (100%)	1994	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub>

メチルジアマンタン/(1-メチルジアマンタン+3-メチルジアマンタン+4-メチルジアマンタン)

各指標の初期値となる 50% および 30% が、ビトリナイト反射率 0.9% に相当し、過熟成までの領域 (Ro=2.0% 程度まで) で有効であるとしている (Chen et al., 1996)

これらのダイヤモンドイドを用いた熟成指標である MAI および MDI について、黒色泥岩中での位置による差異を Fig. 6 (a) に示した。本研究において、MDI は上部から下部に向かって増加する傾向が認められる。60 cm の泥岩層の中で上部の 0.35 から下部の 0.5 付近まで大きな増加となり、上部から下部に向かって熟成度の増加を示している。試料 B については、このトレンドから外れ高い値を示す。Chen et al. (1996) による MDI からビトリナイト反射率への換算式 ( $\%Rc\ 3 = 2.4389 \times MDI + 0.4364$ ) を用いると、上部の 1.29 から下部における 1.54 の値が得られた。試料 B について

は、1.95 と過熟成領域の値が得られた。

MAI については、試料 C を除いて、上部から下部に向かって緩やかに増加する傾向が認められる。本研究では、トレンドから外れる試料 C の 0.49 を除くと 0.77 から 0.84 の範囲の高い値が得られた。Chen et al. (1996) は、MAI について 0.7-0.8 および 0.8-0.9 が、ビトリナイト反射率 1.3-1.6 および 1.6-1.9 に対応するとしている。

#### 4.2.2. 根源岩指標

Schulz et al. (2001) は、北海油田の原油とコンデンサートの分析結果から、ダイヤモンドイドの根源岩起源指標としての有効性を示し、以下の指標を提唱した。

- (1) ジメチルジアマンタンインデックス 1 (DMDI -1) = 3, 4-ジメチルジアマンタン / (3, 4-ジメチルジアマンタン + 4, 9-ジメチルジアマンタン)
- (2) ジメチルジアマンタンインデックス 2 (DMDI -2) = 4, 8-ジメチルジアマンタン / (4, 8-ジメチルジアマンタン + 4, 9-ジメチルジアマンタン)

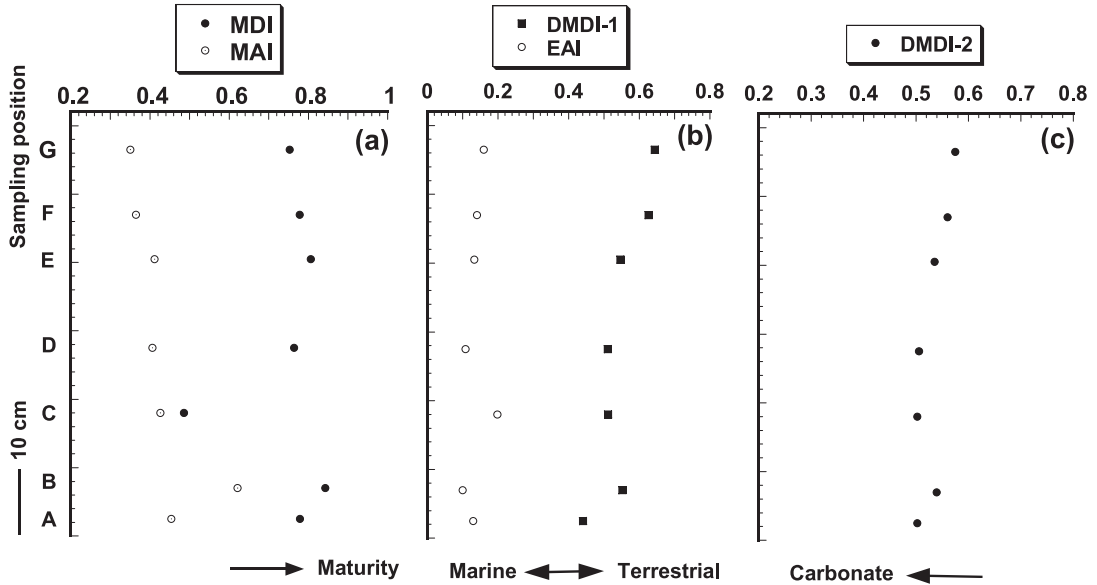


Fig. 6. Depth profiles of the MDI, MAI, DMDI-1, EAI and DMDI-2 in the black shale. Alphabets indicates the sampling point in Fig. 2.  
 MDI= Methyladamantane Index, MAI= Methyladamantane Index, DMDI-1=Dimethyldiamantane Index 1, DMDI-2=Dimethyldiamantane Index 2, EAI=Ethyladamantane Index.

(3) エチルアダマンタンインデックス (EAI) = 2-エチルアダマンタン / (2-エチルアダマンタン + 1-エチルアダマンタン)

これらの指標は、Type II の炭酸塩岩、Type II の海成珪質碎屑岩および Type III の石炭を区別するために考案されたものである (Schulz et al., 2001)。DMDI-1 は、海成根源岩では低い値を示し、陸源有機物の影響により高い値を示す。Type II の海成根源岩で 0.65、Type III の石炭で 0.80 の平均値を持つ。炭酸塩岩の影響がある場合には、熟成度の上昇に伴って DMDI-1 は増加する傾向がある。これに対して、炭酸塩根源岩指標である DMDI-2 は、熟成度の変化に対して安定であり、炭酸塩根源岩では高い値を示す。EAI は DMDI-1 と同じく海成根源岩では低い値を示し、陸源有機物の影響で高い値を示す。Type II の海成根源岩で 0.70、Type III の石炭で 0.85 の平均値を持ち、熟成度の影響を被る (Schulz et al., 2000)。

Fig.6 (b) に黒色泥岩中での位置と DMDI-1 および EAI の鉛直変化を示す。DMDI-1 は上部から下部へ向かって減少する傾向が認められた。最上部の試料 G で 0.64、最下部の試料 A で 0.44 である。EAI は 0.1 から 0.2 の範囲で変化し、上部の 4

試料では上部から下部に向かって緩やかに減少している。試料 C が傾向から外れて最大値は 0.20 を示し、最小値は試料 B の 0.10 である。

Fig.6 (c) に本試料の泥岩中での位置と DMDI-2 の変化を示す。DMDI-2 は上部から下部に向かって減少し、最上部の試料 G が最大値 0.57、最下部の試料 A が最小値 0.50 を示す。

## 5. 考 察

一般にオイルレッドラインは、深度 5 km、温度 150-175℃ である。これ以深では根源岩や原油中では微量であったダイヤモンドイドは、クラッキングによりバイオマーカーが分解された後に形成される。具体的には、5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  (H) -24-エチルコレスタンが消滅する温度条件でダイヤモンドイドの濃度が上昇する (Dahl et al., 1999)。ダイヤモンドイドの濃集は、その物性に起因する。1 気圧でのアダマンタンの融点は 270℃ であるに対して *n*-デカン は -29.7℃ であり、ダイヤモンドイドは溶液相から初期に沈殿する物性を持つ (Peters et al., 2005)。本研究で分析した黒色頁岩中では、その付加過程における温度上昇によって、ほとんどのバイオマーカーがクラッキングにより消滅し



た後にダイヤモンドイドが生成し、融点の高いダイヤモンドイドが濃集したと考えられる。

縞状チャートと互層する泥岩について、ダイヤモンドイドを用いた2つの熟成指標、3つの根源岩指標を分析した結果、熟成指標は下位に向かって熟成度の増加を示し、環境指標についても、陸源有機物および炭酸塩岩起源有機物の寄与の変化が認められた。また、研究対象とした泥岩の特徴として、層内で有機炭素量が大きくばらつくことが挙げられる。層内での有機炭素量のばらつきとダイヤモンドイド各指標の層内変化に相関は認められない。

一般的にチャートと互層する泥岩は、主に細粒で粗粒堆積物を含まない。また縞状チャートは炭酸塩鉱物をほとんど含まない。このような鉱物組成上の特徴から炭酸塩補償深度以深の海洋底に堆積したものと考えられている(周藤・牛来, 1997)。縞状チャートの成因として、①海綿骨針や放散虫の遺骸が碎屑粒子として移動し、タービダイトと似た過程によって形成された。②気候変動によって、放散虫が大繁殖し、大量の遺骸が供給された。③放散虫を含む泥が続成作用を受ける過程で、シリカと泥が分離して堆積したなどの考えがある(周藤・牛来, 1997)。何れにせよ、本研究で扱った層状チャートは陸域から離れた遠洋深海堆積物であることは推定できる(Matsuda et al., 1991, Wakita, 1988)。また、層厚 60 cm であることから、続成時の圧密を考慮しても層内で熱履歴に差異はない。

これに対して、本研究で分析を行った黒色泥岩中のダイヤモンドイド指標は、泥岩中の位置によって値が変化した。変化を生じさせた要因を以下に考察する。

遠洋深海堆積物であるチャートと互層する黒色泥岩中のダイヤモンドイドを用いた熟成指標および根源岩指標は、それぞれ、熱履歴または起源となった有機物組成とは別の要因で変化している可能性が認められる。各指標を変動させた要因は明らかでないが、微量の粘土鉱物、ゼオライトなどの触媒作用のある自成鉱物の僅かな含有量の差による可能性が挙げられる。これらの鉱物について、岩石顕微鏡観察などでは差異は認められないため、その差は僅かである。

また、各ダイヤモンドイド指標の変化は、上下方向の変化である。チャート形成時、放散虫を含む泥が続成作用を受ける過程において、下位の灰色チャートから黒色泥岩へ、また黒色泥岩から上位の黒色チャートへ、上下方向への有機物の移動が生じた可能性が考えられる。この時、下位のチャート層から黒色泥岩への移動した有機物の影響で、下位のチャート層からの距離によって各ダイヤモンドイド指標が変化した可能性が挙げられる。チャートの続成過程で Mn が容易に移動することは知られているが(Murray, 1994)、有機物についての定量的な研究は行われていない。続成作用における物質移動についての調査研究は、この分野の大きな課題である。

この黒色頁岩の堆積した時代は、前期ジュラ紀トアルシアン世であり(Hori, 1997)、海洋無酸素事変に起因する黒色泥岩である。海洋無酸素事変中の海洋環境の変化によって堆積する海成有機物組成に変化が生じたことによる可能性が挙げられる。Farrimond et al. (1987) は、トアルシアン無酸素事変において、後期に無酸素度が上昇し、有機物の保存が促進されたとしている。本研究で分析した 60 cm の黒色泥岩についても、酸化還元状態の変化が生じていた可能性が考えられる。これによって、海成有機物組成が変化した可能性が挙げられる。

また、有機炭素量が 6.9% から 18.6% の範囲で大きく変動した要因は、シリカによる泥岩の希釈割合の変動による組成変化で説明できる可能性がある。チャート泥岩互層における化学組成の多様性は、それぞれの希釈の度合いによって説明される(松本, 1982)。これは泥岩の無機化学組成を調べることによって明らかにできる課題である。

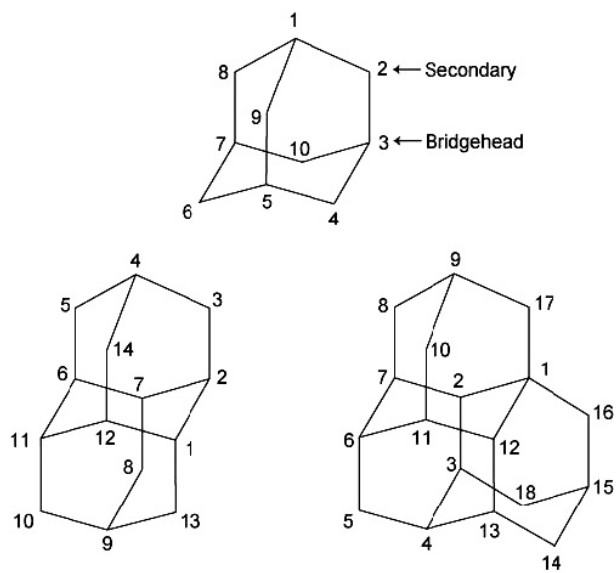
## 6. まとめ

前期ジュラ紀トアルシアン世の縞状チャートと互層する厚さ 60 cm の黒色泥岩から多量のダイヤモンドイドを検出した。Schulz et al. (2001) および Chen et al. (1996) が提唱したダイヤモンドイドを用いた熟成および根源岩指標について深度分布を調べた結果、熟成度は下位に向かって増加、根源岩指標は下位に向かって海洋有機物および炭酸塩根源岩の影響が大きくなることを示した。しか

しながら、研究対象の黒色泥岩はチャートと互層する厚さ 60 cm の遠洋深海性堆積物である。層内で熟成度および有機物の起源に差異があるとは考えにくい。各指標がこのような傾向を示した原因として、(1) 触媒効果を持つ鉱物の含有量の違い、(2) 続成作用における有機物のチャート層からの移動、(3) 黒色泥岩堆積時の酸化還元環境の変化などが考えられる。

### 参考文献

- Chen J., Fu J., Sheng G., Liu D. and Zhang J.R. (1996) Diamondoid hydrocarbon ratio: novel maturity indicators for highly mature crude oils. *Org. Geochem.* **25**, 179-190.
- Dahl J.E., Moldowan J.M., Peters K., Claypool G., Rooney M., Michael G., Mellos M. and Kohnen, M. (1999) Diamondoid hydrocarbons as indicators of oil cracking. *Nature* **399**, 54-56.
- 堀 利栄 (1986) 美濃帯犬山地域の Parahsuum simplum 群集について. 大阪微化石研究会誌特別号 No.7, 45-52.
- Hori R.S. (1997) The Toarcian radiolarian event in bedded cherts from southwestern Japan. *Marine Micropaleontology* **30**, 159-169.
- Farrimond P, Eglinton G., Brassel S.C. and Jenkyns H. C. (1987) The Toarcian shale in northern Italy. *Org. Geochem.* **13**, 823-832.
- Grice K., Alexander R. and Kagi R.I. (2000) Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation levels in Australian crude oils. *Org. Geochem.* **31**, 67-73.
- Kakuwa Y.(2006) Early to Middle Jurassic radiolarian chert succession in the Inuyama area, central Japan: a record of pelagic deep-sea environments before and after a boundary event. Field excursion guide book, *ISC* 2006.
- Matsuda T. and Isozaki Y. (1991) Well-documented travel history of Mesozoic pelagic chert in Japan: from remote ocean to subduction zone. *Tectonics* **10**, 457-477.
- 松本 良 (1982) 層状チャートの堆積環境と堆積機構—地球化学的アプローチ—. 月間地球 **42**, 527-535.
- Murray R.W.(1994) Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sediment. Geol.* **90**, 213-232.
- Peters K.E., Walters C.C. and Moldwan J.M. (2005) The biomarker guide volume 1. Cambridge University Press. 157-162
- Schulz L.K., Wilhelms A., Rein E. and Steen A.S. (2001) Application of diamondoid to distinguish source rock facies. *Org. Geochem.* **32**, 365-375.
- 周藤賢治・牛来正夫 (1997) 地殻・マントル構成物質. 共立出版 330, 182-184
- Wingert W.S. (1992) GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum. *Fuel.* **71**, 37-43.
- Wakita K.(1988) Origin of chaotically mixed rock bodies in the Early Jurassic to Early Cretaceous sedimentary complex of the Mino terrane, central Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan* **39**, 675-757.



**Appendix.** Carbon skeleton structures of the adamantane, diamantane and triamantane.