

講演要旨

現世たい積物に胚胎する天然ガスの組成

——とくに低級脂肪族炭化水素ガスについて——

米谷 宏

たい積物やたい積岩中の有機物が、環境の変化や地質時間の経過によって、どのように変わるかを解明することは、有機地球化学における中心的課題の一つである。

上記の目的で演者は、たい積物やたい積岩中の有機物から生成したと考えられる低級脂肪族炭化水素ガス成分と、地質時代的に古い天然ガス成分との関連性を追及している。

今回は、現世たい積物に胚胎する天然ガス組成と、より古い天然ガス組成との比較考察した結果について述べた。

現世たい積物のガス組成については、EMERY, HOGGAN (1958), TURKEL' TAUB (1958), 米谷(1967)および SWINERTON, LINNENBOM (1969)らによって発表されている。これら一連の研究から、現世たい積物中に、C₁-C₄の低

級脂肪族炭化水素の存在が確認された。演者は、さらに現世ガスの特徴を一般化するため、1970~1971年に、これまで Data の欠けていた泥炭地の天然ガス組成をあくまにた。

1) 不飽和脂肪族炭化水素ガス

地質時代的に古い天然ガスのなかには、不飽和脂肪族炭化水素が存在しないか、あるいは存在してもきわめて少ない。一方、現世ガスのなかには、これら不飽和の脂肪族炭化水素がきわめて多い特徴がある。

2) 天然ガス中の H₂

湖水・底質中のガスおよび地質時代的に古い天然ガスの H₂ は、きわめて少ない。一方、同じ現世ガスでも、泥炭地に胚胎するガスに、H₂ 含量のきわめて多いものがみられる。

3) $\frac{CH_4}{C_2-C_4}$ と地質時代の関係

天然ガス中の CH₄ と C₂-C₄ 脂肪族炭化水素の含量の比は、つぎの関係にある。

現世ガス < 第四紀水溶性天然ガス > 第三紀水溶性天然

尾瀬ヶ原泥炭地地下水に溶存するガス組成

成分 試料	深度 (m)	水 量 ml/d	水温 °C	溶存ガス 量 ml/l	← 単位 ml/l →				← 単位 μl/l →								
					H ₂	O ₂	N ₂	Ar	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	1-Bu- tene	i-Bu- tylem
C-1	1	200	16.1	22.94	tr.	7.46	14.96	0.32	0.20	0.005	0.893	0.018	0.006	tr.	0.000	0.000	0.211
-2	2	450	12.3	25.20	0.350	1.68	11.90	0.31	10.96	tr.	0.021	0.053	0.007	0.037	0.012	tr.	0.446
-3	3	370	11.0	25.70	0.210	3.87	11.75	0.29	9.58	tr.	0.061	0.051	0.051	0.017	tr.	0.000	0.596
-4	4	170	—	25.05	0.310	2.45	10.93	0.36	11.00	tr.	0.046	0.053	0.058	0.013	tr.	tr.	0.826

宮床泥炭地地下水に溶存するガス組成

B-1	1	660	18.0	22.71	0.032	0.69	10.84	0.19	10.69	0.031	0.222	0.024	0.408	0.030	0.015	0.010	0.316
-2	2	800	14.5	21.16	0.001	2.22	7.14	0.19	11.61	0.010	0.101	0.020	0.368	0.060	0.001	0.016	0.162
-4	4	800	13.8	25.96	0.011	0.82	10.05	0.28	14.81	0.006	0.140	0.031	0.171	0.019	0.002	0.023	0.080
-5	5	1,200	12.8	24.40	0.016	1.11	4.79	0.16	18.33	tr.	0.010	0.015	0.020	0.011	0.001	0.021	0.164

天然ガス組成の例

成分 試料	He	H ₂	O ₂	Ar	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	2, 2-di- methylp- ropane	1- Butene	i- C ₅ H ₁₂	n- C ₅ H ₁₂
第四紀	0.000	0.000	0.12	0.04	1.96	10.04	87.84	3.8×10^{-4}	$< 10^{-4}$	0.102×10^{-4}	0.010×10^{-4}	0.108×10^{-4}	0.062×10^{-4}	$< 10^{-4}$	0.007×10^{-4}	0.080×10^{-4}	0.012×10^{-4}
第三紀	0.001	0.019	0.02	—	2.89	0.77	96.30	0.01	$< 10^{-4}$	0.384×10^{-4}	0.001×10^{-4}	0.380×10^{-4}	0.081×10^{-4}	6.185×10^{-4}	$< 10^{-4}$	0.093×10^{-4}	0.008×10^{-4}
炭田 ガス	0.022	0.005	0.49	0.09	5.10	0.31	93.74	0.25	$< 10^{-4}$	93.4×10^{-4}	$< 10^{-4}$	0.914×10^{-4}	0.217×10^{-4}	0.950×10^{-4}	$< 10^{-4}$	3.35×10^{-4}	0.339×10^{-4}
油田 ガス	0.000	0.000	0.42	0.01	0.42	1.41	79.18	12.32	$< 10^{-4}$	3.17	$< 10^{-4}$	0.91	1.23	0.009	$< 10^{-4}$	0.54	0.39
古期岩	0.026	0.020	0.18	0.15	14.65	0.06	84.91	0.01	$< 10^{-4}$	29.4×10^{-4}	0.032×10^{-4}	2.90×10^{-4}	2.10×10^{-4}	8.7×10^{-4}	$< 10^{-4}$	4.310×10^{-4}	0.431×10^{-4}

(単位 %)

水月湖 St. 1 における 溶 存 ガ ス ・

成分 深 度	← 単 位 ml/l →					← 単 位				
	溶存ガス量	H ₂	O ₂	N ₂	Ar	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
0 m	21.57	0.001	7.47	12.89	0.31	0.90	0.017	0.049	0.000	tr.
2.5 m	21.20	0.002	6.70	13.29	0.31	0.90	0.461	0.827	0.000	0.054
5 m	20.88	0.001	5.98	13.17	0.35	1.38	0.018	0.029	0.000	0.063
10 m	14.91	—	0.31	12.15	0.31	2.14	0.156	0.166	—	0.290
27 m	22.21	0.001	0.21	10.51	0.30	11.19	0.055	0.077	0.001	5.890
湖底より13 cm 上	21.10	0.001	0.10	10.40	0.30	10.30	0.031	0.031	0.001	0.509
Core 20 cm	100.12	0.005	0.12	11.90	0.33	87.77	0.010	0.110	0.000	0.837

ガス・炭田ガス>油田ガス<白亜紀のガス。日本の場合、白亜紀で $\frac{CH_4}{C_2-C_4}$ 値が小さくなる傾向を示すことは、興味ある現象である。

4) ガス成分と供給源物質との関係

$\frac{i-C_4H_{10}}{n-C_4H_{10}}$ および $\frac{i-Butylene}{1-Butene}$ とのたい積環境を対比した結果、これらの値を現世ガスについてみると、泥炭地のガス>海成ガスの一般的傾向がみられる。また古いガスの $\frac{i-C_4H_{10}}{n-C_4H_{10}}$ 値についてみると、あまりはっきりした分布形態を示さないが、炭田ガス>油田ガスの傾向を示すようである。演者はこれらの現象を、ガス発生の源物質と考えられる海成あるいは陸性供給物の相違に由来すると考えた。(技術部)

本邦産原油類の炭素同位体組成と

その意義について

安藤 直行

天然に存在する炭素の同位体には第1表に示すように3種類があり、それぞれ表に示した平均存在量を持っている。¹⁴Cのβ放射能を利用して第四紀の編年・考古学的年代の測定を行なうことはよく知られている。ここで問題にするのは¹³Cと¹²Cの2種類の同位体であり、そ

第1表 炭素の同位体と存在量

同位体の種類	存在量(%)	備 考
¹² C	98,893	
¹³ C	1,107	
¹⁴ C	<0.01	β 放射性 (半減期 57.6年)

の存在量比 (¹³C/¹²C) は天然において数%の偏りがある。炭素の同位体を論ずる場合にも他の場合と同じく、上述の同位体存在量比をある標準物質のそれと比較したいわゆるδ値が用いられるが、いうまでもなくこの値は

$$\delta = \left[\frac{R(\text{試料}) - R(\text{標準})}{R(\text{標準})} \right] \times 1,000 \quad (\%)$$

で表わされる。Rはこの場合¹³C/¹²Cの比である。そして標準としてPDB標準が世界的に用いられている。これは北米白亜紀のPeedee Formationから産するBelemniteの殻の炭酸カルシウムである。δが大きいのことはその試料の炭素は¹³Cを多く含むということであり、これを炭素が同位体的に「重い」という。

上に述べたPDB標準の性格から、海成の炭酸塩のδ値はPDB標準に近く、O付近に分布し、地球上の炭素の中で重いグループを作っている。これに反し陸上植物の炭素は-27付近の値を持ち、軽いグループを作っている。

DEGENS (1969) によると北米大陸の原油の炭素のδ値は第1図の中程に示すような時代別分布をしている。またVYSHEMIRSKIY (1968) によればヨーロッパ大陸の原油もほぼこれと同じ値を持っている。

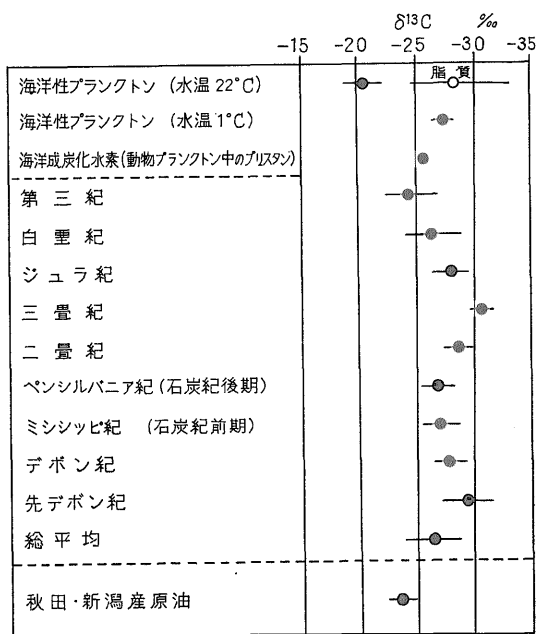
色々な時代の堆積物・現世堆積物、あるいは現生の色々な生物体の炭素のδ値を測定して石油の「親探し」を行なってみると、今のところ海洋性プランクトンしかもその構成有機物の中で脂質と呼ばれる部分が石油の起源物質として最も可能性が大きい。

今回本邦産の原油類を用いて炭素の同位体組成を測定した。用いた試料は、秋田県申川・福米沢の両油田の原油、新潟県見附・南阿賀両油田の原油と、東新潟・松崎・雲出の各ガス田のコンデンセートである。測定結果をまとめて第1図の最下段に示した。本邦産の原油類も、世界の石油とくに第三紀のものとはほぼよく似た炭素同位体組成を持っていることがわかる。このことはわが国の石油も、世界の他の大部分の石油と似通った成因を持つのではないかと思われる。

第1図の結果を横軸を大きく拡大し、油田・ガス田ごとに示したのが第2図である。これを見ると、秋田地方と

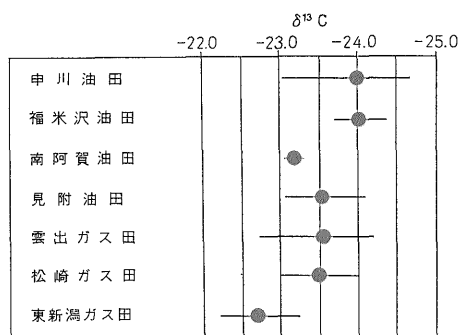
水質の組成 (水深32.2m)

$\mu\text{l/l}$					← 単位 mg/l →					
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-Butene}$	$i\text{-Butylene}$	水温 °C	pH	HCO_3^-	Cl^-	$\text{NH}_4\text{-N}$	SO_4^{2-}	H_2S
0.000	0.000	0.000	0.000	10.0	7.0	68.5	3,450	0.0	498	0.0
0.000	3.050	4.960	0.006	9.9	6.9	78.7	3,480	0.0	502	0.0
0.000	4.275	6.635	0.056	11.3	6.9	78.7	3,530	0.0	506	0.0
—	—	—	—	16.2	8.6	206	7,410	2.76	1,030	3.8
0.001	0.990	0.710	0.000	15.1	8.2	853	9,040	17.0	765	135
0.001	0.126	0.053	0.000	15.0	7.5	1,080	9,140	26.9	616	136
0.000	0.020	0.000	0.000	13.0	7.0	—	—	—	—	—



第1図 各時代の石油の炭素同位体組成

新潟地方の原油類の炭素同位体には、いわゆる地域差といったものがあるかも知れない。またガス田のコンデンセート、とくに雲出ガス田のそれが若干大きい δ 値を示すことはその成因と関連があるのかも知れない。すなわち原油を作った起源物質（おそらくはかなり高分子の色素な有機化合物の集合体）から比較的分子量の炭化水素類が分離し集まって原油となるが、この時生ずる炭化水素類は元の物質よりも δ 値が小さいので、残された物は δ 値が大きいということになる。このような物質からコンデンセートが改たてて生ずると考えればうまく説明がつけられるようである。しかしいづれにしても未だ測定数が決定的に少ないので、結論めいたことは少し先に



第2図 原油類の炭素同位体組成

延ばすべきであろう。(技術部)

石狩炭田空知地区における 第三系泥質岩の化学組成

狩 武・横田 節哉

石狩炭田の北東にあたる空知地区芦別に試掘された、石狩原料炭25, 32, 34, 49, 50および51号井の6坑井から採取した、泥質岩試料（古第三紀：赤平層～登川層）について主成分および微量成分の分析継続中である。現在まで得られた結果について報告する。

1) 水溶性塩素の含有量を第1表に示す。

最低 128 mg/l から最高 8,839 mg/l にわたり、その含有量に大きな開きがある。

2) 石狩34号井から得られた98個の泥質岩の MnO, TiO₂, S, Ni, Co 含有量を第2, 3表に示す。

MnO は、0.005 ~ 1.214% と広い範囲に分布している。全堆積岩の MnO 平均含有量^{注1)} 0.056% と比較すると、赤平、美唄、若鷗層は、ほぼ近い数値を示し、夕

注1) ZB. L. SUJKWSKI (1952) が РЕТИЦОНН の求めた頁岩、砂岩、石灰岩の存在比から計算した全堆積岩中の平均含有量。

第 2 表 石狩層群各層の化学組成分布 (%)

成分名 地層名	MnO	TiO ₂	S	Ni	Co
赤平層	0.022~0.316	0.30~0.94	0.02~2.95	0.0034~0.00124	0.0015~0.0050
美唄層	0.015~0.062	0.58~0.80	0.04~0.89	0.0034~0.0078	0.0021~0.043
若鍋層	0.012~0.078	0.44~0.80	0.04~1.03	0.0026~0.0067	0.0018~0.0033
夕張層	0.005~0.108	0.40~0.90	0.02~0.10	0.0026~0.0096	0.0011~0.0038
幌加別層	0.028~1.214	0.20~0.86	0.02~0.33	0.0014~0.0074	0.0018~0.0038
登川層	0.087	0.64	0.04	0.0024	0.0024
全体	0.005~1.214	0.20~0.94	0.02~2.95	0.0014~0.00124	0.0011~0.0050

第 1 表 石狩層群各層の水溶性塩素含有量 (mg/l)

地層名	坑井名		
	25 号井	32 号井	34 号井
赤平層(海成)	1,071~5,334	280~3,545	128~1,743
美唄層(半淡)	828~4,105	1,111~2,826	207~2,338
若鍋層(海成)	1,667	473~5,906	993~8,839
夕張層(半淡)		1,276~3,052	653~5,274
幌加別層(海成)		1,581~4,401	881~3,935
登川層(半淡)		1,129~2,488	1,143
全体	828~5,334	280~5,906	128~8,839

第 3 表 石狩層群各層の化学組成平均 (%)

成分名 地層名	MnO	TiO ₂	S	Ni	Co
赤平層	0.0695	0.70	0.31	0.0062	0.0034
美唄層	0.0628	0.72	0.37	0.0051	0.0031
若鍋層	0.0439	0.65	0.43	0.0046	0.0027
夕張層	0.1099	0.71	0.04	0.0044	0.0025
幌加別層	0.2457	0.64	0.08	0.0032	0.0029
登川層	0.093	0.64	0.04	0.0024	0.0024
全体	0.0990	0.69	0.27	0.0052	0.0031

張, 幌加別, 登川層は多い数値を示す. とくに幌加別層は 5 倍である.

TiO₂ は, 0.20 ~ 0.94% の範囲に分布する. 全堆積岩の TiO₂ 平均含有量^{注1)}0.53% と比較すると多い.

S は, 0.02 ~ 2.95% と広い範囲に分布する.

全堆積岩の S 平均含有量^{注1)}0.40% と比較すると, 赤平, 美唄, 若鍋層は, ほぼ平均含有量に近い数値を示す. 夕張, 幌加別, 登川層は^{1/5 ~ 1/10}と少ない.

Ni は頁岩の平均含有量^{注2)}0.0068% と比較すると幾分少ない. また各地層の平均値を比較すると, 古い地層ほど少なくなる傾向を示す.

Co は, 頁岩の平均含有量^{注2)}0.0019% と比較すると, ほぼ 1.5 倍である. (技術部・北海道支所)

注2) TUREKIAN と WEDEPOHL が求めた頁岩の平均含有量.

岩シヨウ分化過程にみられる酸素同位体分別について

松久幸敬*・松葉谷 治**・酒井 均**

はじめに

今までの研究 (TAYLOR and EPSTEIN, 1963; GARLICK, 1966; TAYLOR, 1968) によれば, マグマの結晶分化作用の過程での酸素同位体分別はほとんどないといわれている. たしかに, 自然界の他の過程にくらべると, 火成岩類の初生的な酸素同位体比の変動は小さいといえるが, 分析精度があがり, 岩石学的によく研究された試料を用いれば, マグマの生成, 分化の過程での酸素同位体分別について, 意味のある結果が得られるものと思われる.

本研究では, 島弧—海溝系として, また, 大陸前縁部として, 地質学的に重要な位置を占める日本の第四紀火山岩類について, その酸素同位体比を分析し, 各々の岩石系列の分化の過程での酸素同位体分別の特徴をあきらかにし, さらにマグマの生成時の同位体比を見積ることによってマグマの起源について考察することを目的とした.

実験法

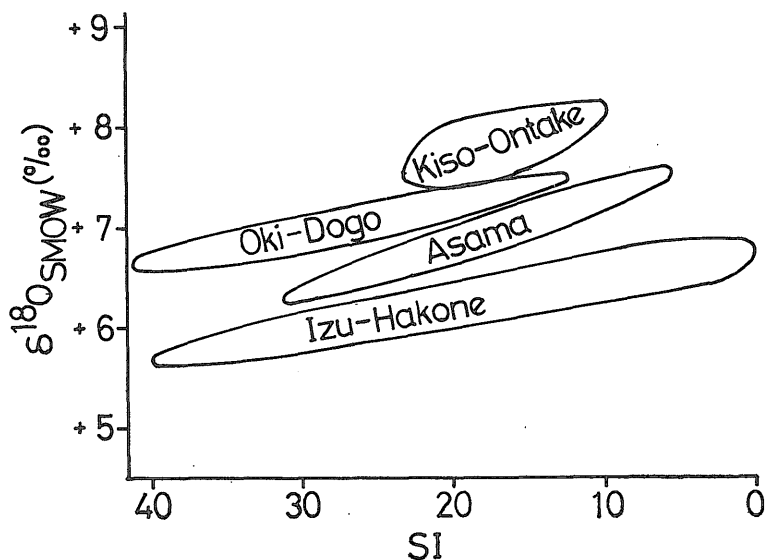
岩石試料からの酸素の抽出は BrF₅ 法により, 酸素をさらに二酸化炭素に変換して質量分析に供した (松久ら, 1971). 酸素同位体比は標準平均海水 (SMOW) に対する千分率偏差値によって表現した:

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (\%)$$

実験誤差は ± 0.2% 以内である.

結果

伊豆・箱根, 隠岐島後, 浅間, 木曾御岳の火山岩類の分析結果を第 1 図に模式的に示す. 図の横軸は KUNO の SI 値 (Solidification Index) で, マグマの分化の進行度をあらわしている. いずれの岩石系列の場合も, 分化の進行につれて ¹⁸O が増加することがみとめられる.



伊豆・箱根地域の火山岩類では、酸素同位体比に関してはピジオン輝石岩系とシソ輝石岩系との間に差がみとめられない。最も未分化の岩石の $\delta^{18}\text{O}$ 値は +5.7% で、最も末期の分化物までに ^{18}O は 1% ほど増加している。

隠岐島後の玄武岩からミュージアライトへの分化過程の $\delta^{18}\text{O}$ vs. SI の傾きは伊豆・箱根の岩石系列とほぼ同じであるが、 $\delta^{18}\text{O}$ 値そのものが高いのは注目すべき特徴である。末期の分化物のトラカイトや流紋岩の $\delta^{18}\text{O}$ 値は著しくばらつく。浅間の火山岩類の $\delta^{18}\text{O}$ 値は全体に伊豆・箱根の火山岩類より ^{18}O にとんでいて、かつ $\delta^{18}\text{O}$ vs. SI の傾きが大きい。木曾御岳の火山岩類は、他の岩系にくらべてばらつきが大きく、かつ全体に $\delta^{18}\text{O}$ 値が +7% 以上で最も高い。その中で、stage I は比較的直線に沿って、その傾きは浅間とほぼ等しい。

考 察

$\delta^{18}\text{O}$ vs. SI の傾きは、分化作用の過程での固相と液相との間の同位体分離定数 (α) の大きさに依存しており、これが正の傾きを持つということは、液から、液よりも ^{18}O 濃度の小さな固相が連続的にとり去られていることを意味する。また、傾きの差は、晶出鉱物の組合せの違いか、晶出温度の違いに依存していると考えられる。

もし、マグマの分化の経験的尺度である SI 値と、真の液の fraction の割合 (f) との間に一定の関係がみいだされれば、Rayleigh distillation のモデルを適用して上記の問題を定量的に論ずることができる。Skaergaard 分化岩体のデータから、 $\ln f = a(\text{SI}) + b$ の関係がみいだ

されるので、この関係を伊豆・箱根の岩石系列にそのまま適用すると、マグマの出発時の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_0$) は +5.7%、 α は 0.9997 となる。これは、ANDERSON ら (1971) が Kilauea Iki lava lake で得た結果とほぼ一致する。また、海嶺の tholeiite の $\delta^{18}\text{O}$ 値は +5.5~+5.9% で (TAYLOR, 1968; MUEHLENBACHS and CLAYTON, 1972)、伊豆・箱根の岩石系列の本源マグマは、これらマントル起源の物質と同じ酸素同位体比を持っていると考えられる。

隠岐島後のマグマの $\delta^{18}\text{O}_0$ 値は +6.7% で、伊豆・箱根のそれより 1% 高く、一見、より分化が進んだ段階か、 ^{18}O にとんだ物質の contamination を示している。しかし、この岩石はカンラン石玄武岩で、岩石学的には最も未分化の、また堆積物の同化の可能性の少ない岩石である。この ^{18}O の富化を生みだした機構については、日本海側のアルカリ岩系が一般に ^{18}O にとんでいるかどうかの検証とともに、今後に残された課題である。

浅間の火山岩類では SI = 40 近くの岩石はないが、もし上記のモデルがそのまま適用できるとすると、 $\delta^{18}\text{O}_0$ 値は伊豆・箱根とほぼ一致する。その場合、酸素同位体的には伊豆・箱根の本源マグマと同じ起源物質を想定することができる。浅間で α は 0.9994 で、伊豆・箱根におけるより 0.3% 大きく、両者の間で晶出鉱物の組合せが異なっていることを反映していると考えられる。むしろ、 f と SI 値との関係がカルク・アルカリ岩系では異なっているために生じた、みかけ上の違いである可能性

もある。同じカルク・アルカリ岩系である木曾御岳の火山岩類が、浅間より¹⁸Oにとんでいることが東日本弧と西日本弧のマグマの起源の違いをあらわしているとする、今後興味ある課題である。

文 献

ANDERSON, A. T., CLAYTON, R. N. and MAYEDA, K. T. (1971): Oxygen isotope geothermometry of mafic igneous rocks. *J. Geol.*, vol. 79, p. 715-729.

GARLICK, G. D. (1966): Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 1, p. 361-368.

松久幸敬・松葉谷治・酒井 均 (1971): BrF₅法によるケイ酸塩、水の酸素同位体比の分析。質量分析, vol. 19, p. 124-133.

MUEHLENBACHS, K. and CLAYTON, R. N. (1972): Oxygen isotope studies of fresh and weathered submarine basalts. *Can. J. Earth Sci.*, vol. 9, p. 172-184.

TAYLOR, H. P., JR. (1968): The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contr. Mineral. Petrol.*, vol. 19, p. 1-71.

TAYLOR, H. P., JR. and EPSTEIN, S. (1963): O¹⁸/O¹⁶ ratios in rocks and coexisting minerals of the Skaergaard Intrusion, East Greenland. *J. Petrol.*, vol. 4, p. 51-74.

(*鉱床部 **岡山大学温泉研究所)

インド・デカン高原玄武岩類のストロンチウム同位体組成

倉 沢 一

昭和44年度海外学術調査によって調査、採集された試料として、ソレイアウト (Mahabaleshwar, Amboli) とアルカリ岩系岩石 (Bombay, Pavagarh Hill) の K, Rb, Sr および (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) 比を測定した。

ソレイアウトは高アルカリソレイアウトである。このソレイアウトは、デカン高原西部の ghat (大きな崖) で平均25mの溶岩の厚さをもち、40枚以上観察された。ソレイアウトは、K = 1,280 ~ 4,670 ppm, Rb = 3.5 ~ 15 ppm, Sr = 175 ~ 283 ppm, Rb/Sr = 0.0165 ~ 0.0739, K/Rb = 190 ~ 665, (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ = 0.7045 ~ 0.7077 の成分範囲を持っている。デカン・ソレイアウトの平均値は次のようになる (assuming age = 60 m.y.).

Mahabaleshwar Tholeiites

Sr	Rb	K	Rb/Sr	K/Rb	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) ₀
(ppm)					
204	6.52	2790	0.0320	428	0.7057 ₈

この平均値は、(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) 比を含めて、大陸地域のソレイアウトの値の一つの代表として提出しておく。

アルカリ岩系岩石は、かんらん石玄武岩、ピクライト質岩石、アンカラマイト、粗面岩、ムージェ岩、ハワイ岩、アルカリ流紋岩—ピッチストーンなどである。それらの成分範囲は非常に広く、welded tuff を除いて、それぞれ K, Rb, Sr は 51,000 ppm, 257 ppm, 1,350 ppm に達する。(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) は、ピクライト質岩石で 0.7034 ~ 0.7044, かんらん石玄武岩とアンカラマイトでは 0.7073 ~ 0.7095, さらに上記分化物では 0.708 ~ 0.717 と変化に富む。

これらの関係をグラフで考察すると、デカントラップスの大部分を占めるソレイアウトは、いわゆる海洋地域の玄武岩とはちがった特徴、つまり大陸地域の属性もっている。ピクライト質岩石は海洋地域の特徴である低い ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比もっている。

玄武岩類の、これらの特徴は、magma source のちがいが、あるいは inhomogenities をあらわしている。一方アルカリ岩系にともなう分化物は、基盤の先カンブリア紀の何らかの影響を考えざるをえない。すなわち、それらは地殻物質の部分溶融か、あるいは玄武岩マグマと地殻物質との混成作用の生成物かであろう。(技術部)

Allende 隕石の異なった構成体中の微量元素存在度について

田中剛*・増田彰正**・B. MASON***

緒 言

Allende 隕石は 1969年2月メキシコに隕石シャワーとして落下したもので、総量2,000キログラムが回収された。この隕石は炭素質コンドライトのタイプⅢに属し、各種の inclusion が多いことにより特徴づけられる。おもな構成物は matrix 60%, chondrule 30% および irregular aggregate 10% である。本論ではいくつかの隕石構成物について行なった微量元素の定量結果にもとづき、その成因を考察する。

試 料

- 1) 全岩 2 fraction それぞれ約 1 g
- 2) olivine chondrule 3 個 179.9 mg
- 3) Ca-Al rich chondrule^{注1)} 1 個 92.5 mg

注1) gehlenite, fassaite, anorthite, spinel

- 4) inclusion O^{注1)} 49.3 mg
 5) inclusion G^{注2)}
 white aggregate 97.9 mg
 pink aggregate 29.6 mg
 6) matrix
 200メッシュ以上に粉碎したものから比重 3.32 の
 ヨードメチレンにより chondrule 物質をとり除いたもの。 約 1 g

分析法

Sr, Ba および希土類元素は安定同位体希釈法により定量した。標準溶液の調整およびピークの読み等による誤差は 1~2% 以下である。ブランクテストによればほとんどの希土類元素、Ba の場合には薬品等の汚染は全く無視できる。Ca, Al の測定には、同一の試料からイオン交換法で希土類元素、Ba および Sr を分離した溶離液を用いた。Ca, Al の回収率は JB-1 を用いて検討したが、公表値 (Ando et al., *Geochem. J.*, 1971) とよく一致し、100% 溶離液に回収されたと考えられる。測定は原子吸光度法によった。

結果および考察

① 測定結果を普通コンドライトのうちでもっとも平均的組成をもつと考えられる Leedey コンドライトの値で規格化したパターンは大きく 3 つに分類することができる。

A: inclusion O, Ca-Al rich chondrule

測定されたほとんどの元素にわたり Leedey の 10~20 倍の濃縮度を示し、Eu および Yb の異常を示す。

B: inclusion G

鉱物組成および化学組成は前記の A グループに似るが、重希土類元素の含有量が非常に少なく、軽希土類元素と Lu の間には約 100 倍の fractionation がある。また、Yb の正の異常と Eu の負の異常を示す。

C: 全岩, matrix, olivine chondrule

すべての希土類元素含有量がほぼ Leedey に等しいもの。全岩および matrix については Ba の含有量が多いことを特徴とする。

② グループ A および B は鉱物、化学組成とも相似しているが、希土類元素存在度パターンのみが大きく異なることから、重希土類元素にみられる両グループの差はわずかな生成環境の差を反映しているものと考えられる。

③ A, B の両グループでは Eu, Yb, すなわち 2 価になり易い元素の異常がみられ、かつ Eu, Yb はほぼ等しい濃縮度を示すことから、Eu, Yb の少なくとも一部は 2 価のイオンとして行動したと考えられる。

注2) Spinel, fassaite, anorthite, sodalite, nepheline

④ 全岩および matrix 中の希土類元素存在度は、普通コンドライトに Ba が加わったパターンを示し、かつ全体のパターンは下に凸である。

⑤ このようなパターンをもつ構成物は同じ隕石の中に共存しているが、それらが同一の溶融体から結晶分化により生じたとは考えられない。またそれぞれ異なった温度条件での凝縮による差としても、inclusion G にみられるような大きな fractionation を説明することは困難である。

⑥ われわれは一つの仮説として、これらの構成体にみられる微量元素存在度パターンはそれらの元素の volatilization, transportation, condensation の過程における行動の差により作られたと考える。すなわち、原始太陽系において中心星をとり囲んでいた雲が中心星のフレアアップ (林フェイズの I 時期) 等の現象によりその周辺に吹き飛ばされた時、すべての希土類元素に対して volatilization, transportation, condensation が等しく起こった時は、グループ A のようなパターンをもつ物質が生じ、それがほとんど nothing^{注3)} であった時がグループ C のような物質に反映されているのであろう。そして inclusion G はそのグループ A にみられるような中心星による作用が衰微しつつある微妙な一瞬間を反映した物質であると考えられる。この変化にはイオン化エネルギー、酸化物の融点、イオンと電場との関係、格子エネルギーなど多くの要素が関係していると考えられる。この inclusion G が隕石においてその存在が稀少であるのと同様に、その希土類元素存在度もきわめて特殊なもので、それは大陽系の発展初期におけるダイナミックプロセスをこと細かく記憶し、保存しているものだといえよう。

なお、本論の詳細は別に公表の予定である。

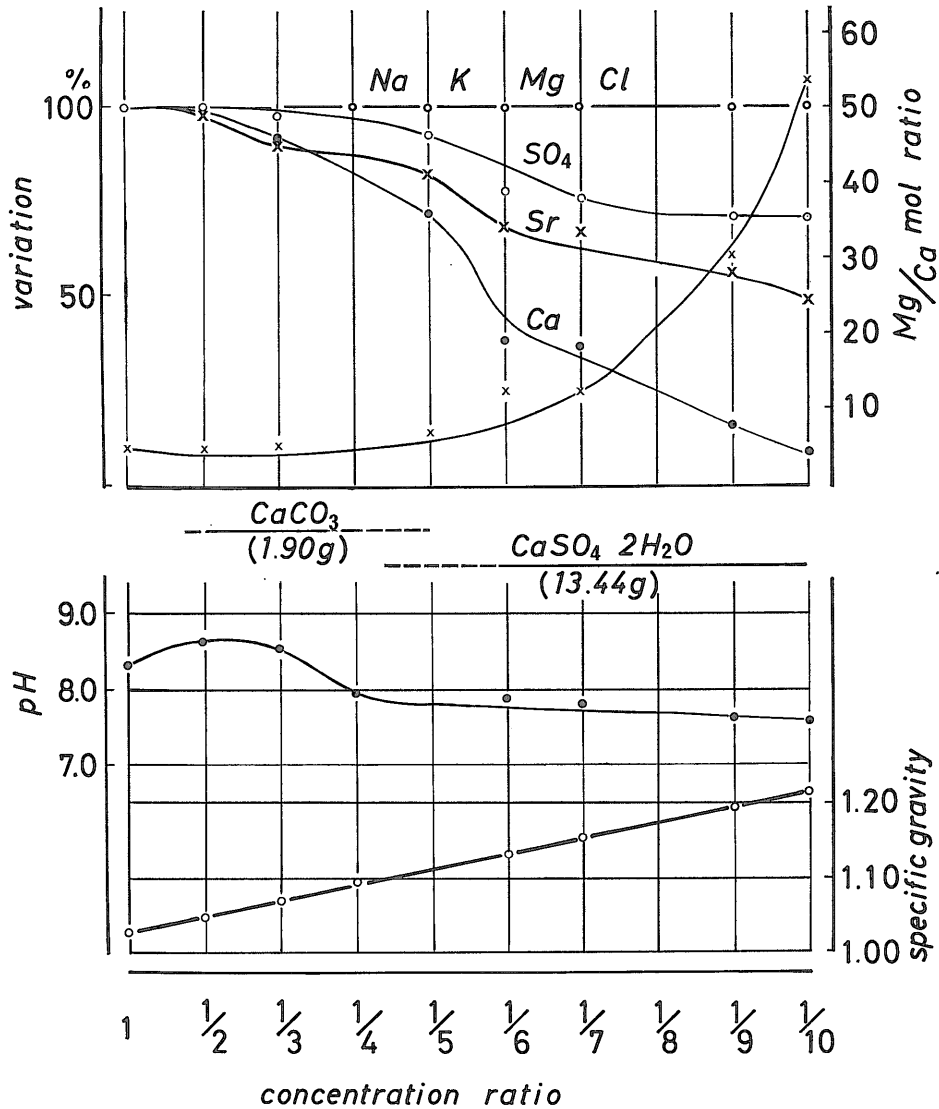
(*技術部 **東京理科大学 ***スミソニアン自然科学博物館)

Evaporite 生成機構の実験的観察

藤貫 正・五十嵐 俊雄

堆積性ドロマイトの成因については、決定版といわれるような定説はまだ確立されていない。しかしながら INGERSON, E. (1962) の論文にもみられるように、現在の主流をなす考え方は、炭酸カルシウムで構成されている軟泥が続成作用の過程で変質交代されたとするものである。この続成作用の過程において、とくに初期の段階で堆積物に種々の変化をもたらす第一義的な要因は溶液

注3) この場合には普通コンドライト (Leedey) のような宇宙の平均的物質がおもに集積し、それからほとんど分化していない状態を意味する。



であり、ドロマイトの生成もマグネシウムを含む溶液の働きのなしには不可能であろう。このマグネシウムの供給源にはいろいろのものが考えられるが、海水もしくはさらに濃度の高い塩水 (brine) は最も身近な存在である。

そこで天然の evaporite 生成環境に近似した条件下で海水を蒸発し塩水を作り、pH, 化学組成, 比重などの変化の様子を調べるとともに、折出する塩類の状態を調べた。

従来この種の実験は、いくつか行なわれているが、絶えず一定量を保ちつつ蒸発を行なった例はない。温度は赤外線ランプを取りつけ30~35℃になるように調節し

た。また扇風機により送風を行ない、蒸発作用を効果的にした。

まず濃縮率が1/2になると炭酸カルシウムが折出しはじめる。この沈殿は非常に微粒で米粒状をなし、ミクライト質炭酸カルシウムで鉱物組成はストロンチウム 9,620 ppm を含むアラゴナイトのみからなる。濃縮率1/4付近になると粒子が凝集するが、炭酸カルシウムはlime mud として沈殿することが確かめられた。1/5 ~ 1/10の濃縮率にかけて硫酸カルシウムが沈殿する。これは2倍の結晶水をもつ石膏で、天然には石こうとして折出後、無水石膏に変化するものと思われる。顕微鏡による観察では六

角形の針状結晶で、一部に双晶も観察された。 $^{1/10}$ より濃縮率が低下すると塩化ナトリウムの折出が始まる。

塩水において一つの問題点は、pHがどう変化するかである。これには RIEKE and CHILINGAR (1962) の低下説と ADAMS and RHODES (1960) の上昇説とがあるが今回の実験では RIEKE らの結果と酷似した。

このほか海水中の各成分の変化の割合を第1図に示した。25 lの海水を2.5 lに濃縮($^{1/10}$)した場合、カルシウムは90%が炭酸塩または硫酸塩として沈殿する。そして Mg/Ca モル比は4.86から53.17と増加する。ストロンチウムは折出した炭酸カルシウム、硫酸カルシウムに含まれる量よりも多く減少しており、多分硫酸ストロンチウム(天晴石)が直接沈殿しているものと推察される。

今後、このようにして得られた各種濃度の塩水と鉱物との反応を検討して行くつもりである。

文献

ADAMS, J. E. and RHODES, M. L. (1960): Dolomitization by seepage refluxion, *Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists*, vol. 44, p. 1912-1920.

INGERSON, E. (1962): Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 26, p. 815-847.

RIEKE, H. H. III, and CHILINGAR, G. V. (1962): Note on pH of brines, *Sedimentology*, vol. 1, p. 75-79.

(技術部・鉱床部)

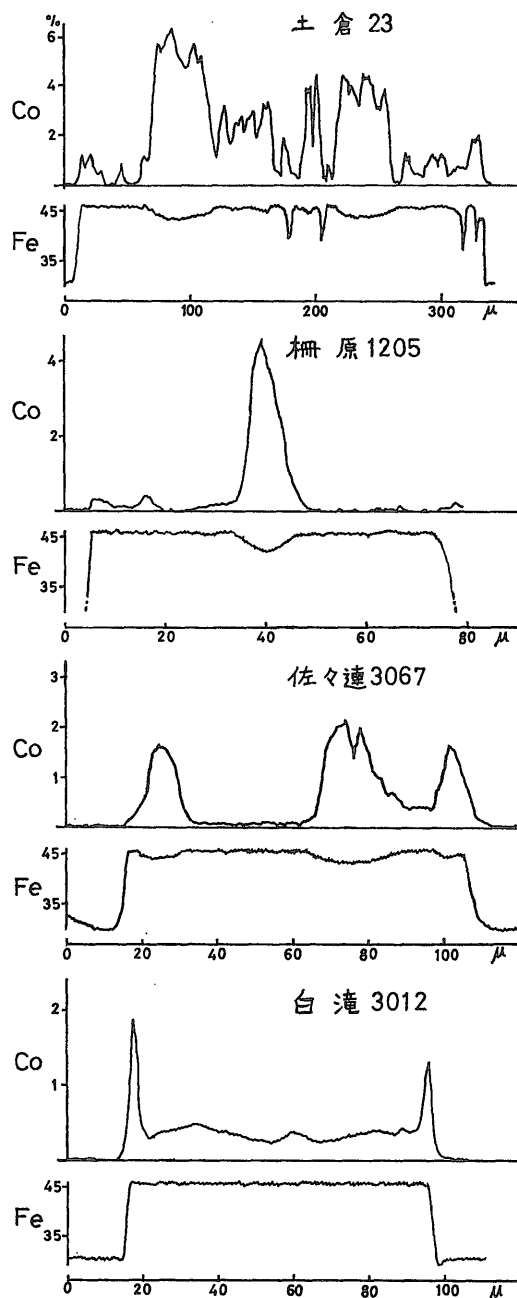
キースラーガーの黄鉄鉱中のコバルト分布

伊藤 司郎

キースラーガーの黄鉄鉱中には、他種の鉱床の黄鉄鉱に比較して、特徴的に Co 含量が高いことはよく知られている。以前、演者は変成度の異なるキースラーガーの分析値を対比して、変成度とともに黄鉄鉱中の Co/Ni 比が増加する傾向があることを示した。このことは、動力変成作用によって黄鉄鉱が再結晶する際に、Co と Ni の挙動に差異があるためであろうと推論した。すなわち、Co も Ni も黄鉄鉱中の Fe を置換して存在するが、再結晶の際には、Ni は黄鉄鉱より押し出され、多分 Mg を主成分とする脈石鉱物(緑泥石など)に取り込まれるのに対して、Co は黄鉄鉱中にとどまっているのであろうと推察した。このような考察の裏づけとなる証拠を得る目

的で、各地のキースラーガーの鉱石試料の EPMA による研究を行なった。しかし、これらの鉱石の Ni 含量は EPMA の検出限界以下であったので、ここでは Co の分布についてのみ得られた結果を報告する。

最近、黄鉄鉱中の Co の分布に関して興味ある研究結



第1図

果がいくつか発表された(加瀬克雄, 1971; BARTHOLOMÉら, 1971; RUDASHEVSKIIら, 1971). これらの研究で, 黄鉄鉱中の Co は不均質に, ある場合には zoning して, 存在することが示された. しかし, 変成作用との関連において, 黄鉄鉱中の Co の分布を検討した例はない.

わが国のキースラーガーは未変成から角閃岩相当までの広域変成作用を受けている. ここで分析に供した試料は, これらの変成度の異なるキースラーガーのうち, 下川, 柵原, 土倉, 白滝, 新宮, 佐々連, 飯盛, 大久喜の各鉱床の鉱石試料のなかから, 分光分析の結果で比較的 Co 含量が高かった試料(12試料)を選んだものである.

得られたEPMA線分析の結果の一部を第1図に示す. ここで土倉と柵原の両鉱床は動力変成作用に関して未変成または低変成であり, 佐々連と白滝の両鉱床はかなりの変成, とくに白滝鉱床はわが国のキースラーガーでは強度の変成(緑簾石-角閃岩相)を受けている. 図中, 縦軸にとった数値は1点の半定量値を根拠にしているにすぎず, 各試料の縮尺度の異なることを示すための値であって, かなりの誤差を含んでいることを断っておかねばならない.

図からも明らかなように, 低変成度の黄鉄鉱はかなりの不規則な Co 分布を示すが, 高変成度のそれは黄鉄鉱周縁部に濃集している. このことは分析に供した他の試料についても一般的にいえることで, 変成度と Co 分布との間には明らかな関係があることを示している. さきに, 黄鉄鉱の再結晶によって, Ni は比較的容易に黄鉄鉱外に押し出されるが, Co は黄鉄鉱内にとどまると推論した. しかし, 上述のような結果によれば, Co も黄鉄鉱外へ押しやられる傾向にある. ただし, Co は Ni の場合と違って受け入れ先がないので黄鉄鉱周縁部にとどまっているものと推定される. わが国で高い変成作用を受けているキースラーガーの一つである白滝鉱床の試料で Carrolite, Co_3CuS_4 , 相当の化学組成をもつコバルト鉱物が見いだされた. この鉱物は, その産状からみても, この鉱物に隣接する黄鉄鉱に含まれていた Co を集めて生じた変成源鉱物である.

小なくとも分析した試料内では, 黄鉄鉱以外の鉱物の Co 含量は EPMA の検出限界以下である. もちろん, Co の単独鉱物は例外である. このことは鉱床形成に際して Co がほとんど黄鉄鉱へのみ配分されることを示している. また, 図からも観測されるが, Co が大量に濃集している所は Fe の量が明らかに減少している. このことは, Co と Fe の同形置換を意味していると考えられる. (技術部)

秋田県小坂鉱山上向鉱床の岩石中の微量成分と鉱床との関連性について

東野 徳夫

黒鉄鉱床の地化学探査の研究の一環として, 秋田県小坂鉱山上向鉱床第一鉱体について岩石中の微量成分などと鉱床との関係について検討を行なった.

岩石試料としては鉱山側で実施した試錐のコアを譲り受けて用いた.

対象試錐は鉱体に対して直交する位置のもの, すなわち E-W 方向には 484, 414, 407, 416, 420, N-S 方向には 603, 607, 422, 417, 407, 399, 408, 385 の 12 本で 407 で直交する.

試料採取は 10 ~ 300 cm の間隔で行ない, 表面の汚れを除いたのち, 四分法により約 20 g を 200 メッシュ以下に磨砕し分析試料とした.

分析成分は, 銅, 鉛, 亜鉛, 銀, 水銀, モリブデン, タリウム, バリウム, マンガン, 鉄などで, 原子吸光分析および発光分光分析を併用して元素の定量を行なった.

結果の概要

1. Zn, Cu, Pb, Ag, Mo, Tl, Hg, Ba, Mn および Fe の垂直分布について,

鉱体を把握している 407 および 416 の結果によると, Zn + Cu + Pb は, 鉱体上盤側の上向凝灰角礫岩および赤森凝灰岩, 泥岩では 50 ~ 200 ppm の範囲内の試料が多い. 鉱床上盤側 2 m (上向凝灰角礫岩) の範囲内は 222 ~ 452 ppm とやや多い量を示す. 鉱床下盤側の凝灰角礫岩および流紋岩は部分的に 6,000 ppm 以上の値を示し, 網状の鉱化作用を示唆している.

Ag は, 上向凝灰角礫岩ないしその下位の流紋岩にはほとんど例外なく検出され, 量としては 0.4 ~ 20 ppm の範囲である. 赤森層の凝灰岩などはほとんどの試料が 0.0 ppm 以下である.

Mo は, Ag と同様の傾向を示し赤森層の試料は検出限界以下であるのに対して, 上向凝灰角礫岩, 流紋岩は 6 ~ 300 ppm の値を示す.

Tl は, Ag, Mo ほど検出されないが, 鉱体の上盤側 2 m の範囲と下盤側の凝灰角礫岩および流紋岩などは 6 ~ 38 ppm の含有量を示す. 赤森層の試料では検出されない.

Hg は, 赤森層は 60 ~ 295 ppb の含有量であるが, 上向凝灰岩および流紋岩では 90 ~ 1170 ppb の値を示している.

講演要旨

第1表 上向第一鉱床岩石別 Zn, Cu, Pb, Ag, Mn および Fe の平均含有量

岩 石	元 素	試 料 数	Zn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Ag ppm	Mn %	Fe %
赤 森 層	上 部 泥 岩	29	273.1	55.6	58.2	0.26	0.153	2.99
"	凝 灰 岩 類	126	172.5	21.4	70.6	0.04	0.114	1.96
"	下 部 泥 岩	17	150.0	38.0	23.2	0.09	0.088	2.33
上 向 層	凝 灰 角 礫 岩	67	164.3	50.1	69.0	0.94	0.048	2.28
"	流 紋 岩 類	59	5,060.5	475.7	1,236.6	1.92	0.015	1.47

Ba は、赤森層は 50 ~ 3,500 ppm の範囲であるが、泥岩は凝灰岩に比べて多い傾向がある。上向凝灰角礫岩および流紋岩は 250 ~ 10,000 ppm 以上の値を示すが、重金属量の多い試料は Ba も高い値を示す。

Mn は、赤森層、上向層の凝灰岩類は 0.01~0.1% の範囲内の試料が多いが、泥岩は 0.1~0.2% とやや高い。流紋岩類は大部分の試料が 0.01% 以下で、とくに鉱化作用を受けている地点では 0.005% 以下となる。

Fe は、赤森層、上向層とも 1 ~ 2% の範囲の試料が多い。ただし黄鉄鉱化作用を受けている箇所では 3% 以上の含有量を示す。

2. 本地域の Zn, Cu, Pb, Ag, Mn および Fe の岩石別による平均含有量

12本の試錐コアから得られた赤森層の凝灰岩、泥岩、上向層の凝灰角礫岩、流紋岩類の平均含有量を第1表に示す。

全般的にみて Zn, Cu, Pb の含有量値には $Zn > Pb > Cu$ の傾向があり、とくに上向層の流紋岩および凝灰角礫岩において明瞭である。本地域の鉱床の性格 (Zn, Pb が多い) を反映しているものと考えられる。Ag は上向層に多い。Mn は赤森層上部泥岩から上向流紋岩にむけ

て減少の傾向がある。母岩の性格および2次的吸着沈殿に起因するものであろう。

3. 鉱床下盤側の流紋岩類中のアルカリおよび重金属含有量

本地域の流紋岩 (白色化流紋岩) が鉱床と密接な関係を有することは地質鉱床関係者によって指摘されている。ここに各試錐コアから得られた鉱床下盤側の流紋岩について Na, K の含有量と重金属量について検討した。

まず流紋岩類のブランク的値を求める意味で高寺山と鳥越の流紋岩類について上記元素を求めると、 Na_2O は 3.17 ~ 3.40%, K_2O は 1.88 ~ 2.23%, $Zn + Cu + Pb$ は 16.5 ~ 26.8 ppm である。

鉱床下盤側の流紋岩類中の Na は 0.1~0.2% と 2 ~ 4% に分類され、K は 1 ~ 4% に点在する。それらの試料の重金属量についてみると Na が 0.1~0.2% の試料はほとんどが 100 ppm 以上の値を示し、先に述べたブランク的な値よりははるかに高い値を示す。このことは、熱水鉱化変質作用により重金属の添加および Na の溶脱が行なわれたことを示している。従って探査に際しては流紋岩中のアルカリ、重金属などの含有量の検討を行なうことも意義あることと考える。