

## 講演要旨\*

### コンピューターコントロールしたEPMA による珪酸塩鉱物の分析(その1)

曾屋龍典・奥村公男・河内洋佑

EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyser) は、一言でいうと、きわめて細く絞った電子線束(ビーム)を試料表面に照射し、その部分から放射された特性X線の波長と強度を測定し、その部分に含まれている元素の定性または定量分析をする機器である。EPMAの原理・構成などについては、嶋崎・小玉(1971)によって所内研究発表会で報告されている。

EPMAは、他の分析方法と比較して、試料の前処理が簡単であること、ミクロン単位の微小部分の分析が可能であること、試料が非破壊でくり返しの測定が可能であること、試料が研磨された薄片または研磨片であるため光学顕微鏡で測定部分を選択できることなど地学、とりわけ岩石学的の研究にとって有利な特徴をもっている。しかし反面、安定したビームを長時間保持することや、そのための操作が複雑なこと、ピーク位置へX線検出器(スペクトロメーター)をあわせることや試料の焦点あわせなど測定条件の設定にかなりの習熟を要すること、測定された各元素のX線強度を、各元素の濃度に補正する計算が複雑なくり返し計算を要求されるなどの欠点がある。

#### 焦点あわせとスペクトロメーター位置との関係

試料表面の焦点あわせは、光学顕微鏡で試料台を上下に移動させて行う。この焦点あわせは、単に試料を観察するために焦点をあわせるだけでなく、X線放射の位置がブラッグの条件を満足するローランド円上に正しく設定させるためである。焦点を正しく合せた上で、測定すべきX線、分光結晶の位置、スペクトロメーターの位置がブラッグの条件を満足すれば、X線の強度は、最も強くなる(ピーク位置にスペクトロメーターが調整される)。

普通、標準試料は未知試料と同一平面上にはない(高さが異なる)。そのため、それぞれの焦点あわせが必要とされる。EPMAの光学顕微鏡のレンズは、焦点深度をあさくするように設計されている。しかし、実際には、眼の調整能力が働いてレンズの焦点深度を拡大して、ピントの合っている状態が数ミクロン以上の範囲にわたる。

一方、試料に焦点を合せ、ピークにスペクトロメーター位置を設定し、その位置を一定にしたまま、試料を上または下に移動させるとピーク位置は移動する。それにともなってX線強度は、低下する。また試料が、焦点から上または下にずれている場合、その位置でピークを探し、スペクトロメーターを設定しなおすとX線強度の低下は、前の場合よりも小さい。

すなわち、スペクトロメーターを一定にしたまま、同一試料で焦点が10ミクロンずれている場合のX線強度は、焦点の合っている場合のそれと比較して、測定する元素と使用する分光結晶によって異なるが、数%から10%以上低下する。試料位置の高さが異なっていることを前提に、それぞれの試料位置でピーク位置にスペクトロメーターを設定しX線強度を測定すると、試料が焦点にある場合と上または下に10ミクロンずれている場合とのX線強度の差は、1~2%以内にすぎない。したがって試料中の各元素の濃度を正しく反映したX線強度を測定するためには、とくに焦点あわせに測定者によるバラツキや測定者個人のバラツキがさけられない以上、スペクトロメーターを一定にして標準試料と未知試料を測定するより、それぞれで、スペクトロメーターを移動させてピークを決定し測定することが望ましい。(地質部)

### コンピューターコントロールしたEPMA による珪酸塩鉱物の分析(その2)

奥村公男・河内洋佑・曾屋龍典

#### オンライン化したシステム

オンラインしたコンピューターは、12 K wordsのミニコンピューターで、使用する言語は会話型 FOCALである。テレタイプライターからの指令によって、このコンピューターは、スペクトロメーターの移動、試料台の移動など EPMA 本体の操作、X線の測定、補正計算、鉱物分子式の計算等を行う。このシステムの導入の目的の一つは、その1で述べた焦点あわせに個人的バラツキや個人内のバラツキがあることを前提に分析の精度をあげることである。あらかじめ設定した条件にしたがって自動的に測定元素のピーク位置をさがさせることは、標準試料と未知試料の両者で行い、焦点あわせによって生じる精度の低下を最少限にすることができる。

分析結果の良否は、補正計算と鉱物分子式計算の結果で判定する。結果が不満足な場合は再測定させることが

\* 昭和48年9月26日日本所において開催

可能である。

このシステムの完成は間近い。

応用

コンピューターコントロールによって、試料台をマイクロン単位で移動させることができる。測定した位置、測定すべき位置を印字させることや記憶させることができる。

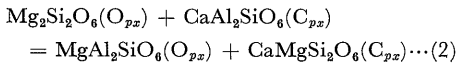
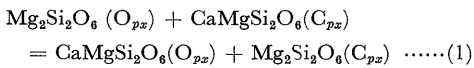
試料を、一定間隔ごとに一方向に移動させたり、格子点状に測定させ、測定範囲に含まれる元素濃度を記号化して印字させれば、その元素の濃度図ができる(コンテンツ・マップ)。適当な3元素を組合せて同時に測定すれば、それらの量比によって、鉱物を同定することができ変成岩や火山岩の基質のモード分析に利用できる。また3成分を同時に測定し、それぞれの成分を頂点とする三角図上のどの領域の組成かを記号化して示すプログラムを作成した(ターナリ・プロッター)。コンテンツ・マップでは、隕石中のバリウム、火山岩中の斜長石、輝石、オリビンについて、ターナリ・プロッターでは、火山岩中の輝石を例に述べた。(地質部)

共存する斜方輝石—単斜輝石間の Al, Ca, Mg, Si 分配

平野 英雄・松本 隆

2種の輝石間に分布する表題元素の含有量から、鉱物が平衡に共存した時の温度・圧力を推定する方法について検討した。

これらの元素の分配を次の交換平衡式であらわした。



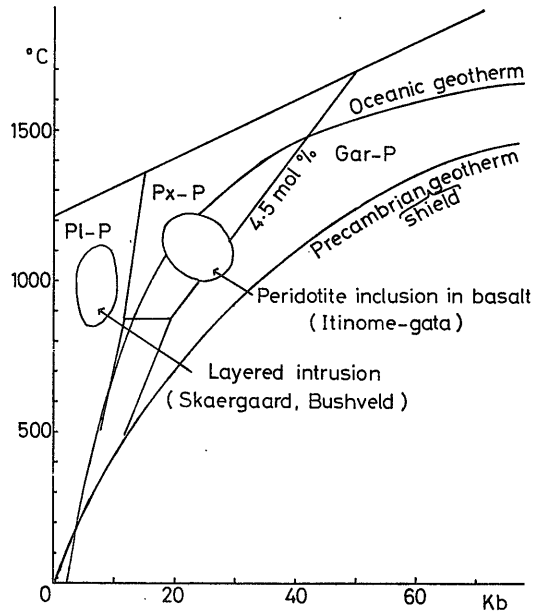
2, 3の仮定のもとに、玄武岩溶融実験データから、上式の平衡定数を温度・圧力に換算した。原理的には2つの交換平衡定数から温度圧力がまとまるが、天然輝石の化学組成から計算した(1), (2)式の平衡定数は温度—圧力図上で勾配がほぼ等しくなり、解(温度圧力値)が不安定となった。そこで以下の条件をつけ加えて平衡条件を推定した。

(1)層状分化貫入岩体 (Skaergaard, Bushveld)

固結時の圧力を5~10 kbと仮定すると、その平衡温度は850—1100°C。

(2)一目瀾のかんらん岩ノジュール

かんらん石—斜方輝石間の Mg, Mn の交換平衡条件 (Nishizawa and Matsui, 1972) と(1), (2)式の平衡条件と



の解。平衡な温度・圧力は、1000~1200°C, 20-30 kbである。(鉱床部・岡山大学温泉研究所)

二次電子放射ラジオグラフィによる鉱石組織の研究—第1報：基本的手法およびγ線照射量・線質の検討—

小尾 五明・岸本文男

手標本サイズの鉱石・母岩表面における、特定の重金属鉱物の分布を知る目的で、RIのγ線源を照射線源とするマクロラジオグラフィの手法を開発した。この目的のためには理・工学関係で工業的に多用されているγ線透過法は、線質と、試料、線源、感光材の相互の幾何学的配置の両面で適当でない。これらの点について検討を加えた結果、本実験では線源に向き合った試料の研磨面に、感光材を密着させて遮光紙に包みセットする。つまり、感光材の位置が透過法とは逆の幾何学的配置を採用することとした。この場合、感光材に潜像が形成されるのは直接のγ線によるものではなく、それがいったん試料研磨面に当たった際に、重金属中の原子と相互作用を起こした結果、入射γ線とは逆方向に放射される二次電子ないし電磁線的作用によるものと推定され、当然、線源となるRIの線量・線質の選定が実験の成否に大きく影響する。今回の実験では、数次の予備実験の結果、実用性の最も良好だった<sup>75</sup>Se, 10mCiの密封線源を採用することとした。γ線が試料面に入射したとき、試料を構

成している重金属の原子の電子軌道から電子が放出される現象には、光電効果、コンプトン散乱、電子対生成（ただし、入射エネルギーが1.02 Mev 以上の場合のみ）の3つの型があるが、演者らの得たラジオグラフは、使用した<sup>76</sup>Seのγ線エネルギーからおいて、それらの中の光電効果が大部分であると考えられる。

今回の実験では、原子番号80以上の重金属元素として、Hg, Pb をそれぞれ辰砂と方鉛鉱の形で含む水銀鉱石、黒鉛鉱石に対して、<sup>76</sup>Seによる照射は特に有効で、鉱石組織に対応する鮮明なラジオグラフを得た。水銀鉱石の場合、肉眼では不明瞭な微細な辰砂粒も明瞭に識別でき、試料全体としても辰砂、黄鉄鉱、方解石の分布が一目で解る。黒鉛鉱石の場合、方鉛鉱は鮮明で識別できるが、同じ試料中に含まれる黄銅鉱、閃亜鉛鉱、赤鉄鉱等のように原子番号が接近している金属からなる鉱物間では、黒化度の差がなく識別できない。潜像を得るための総照射線量は、感光材の種類によって多少異なるが、本実験では1.3~1.5R（レントゲン）で良い結果を得た。

現在までの結果から推定すると、原子番号がそれぞれ50以下、30以下の金属元素について鮮明な潜像を得るためには、<sup>76</sup>Seより低エネルギーのR I線源、X線装置等が必要になると考えられる。

モノクロフィルムを用いたラジオグラフは、黒化度の差で判定するので、上述のように原子番号の接近した元素の識別は困難であり、デントメータを用いたとしても限界があると思われる。適用範囲を拡大するためには、直観的に微細な色調の差で識別できるカラーフィルムを用いたラジオグラフの手法を開発することが必要である。この問題については現在放射線専用のカラーフィルムは製造されていないので、市販のカラー感光材が使用可能か否かについて検討中である。（鉱床部）

## 黒鉛鉱床の生成環境と鉛石構成元素の起源

佐藤 壮郎

### 1. はじめに

黒鉛鉱床は第三紀中新世の酸性火山岩類中に胚胎される硫化物—硫酸塩鉛床である。鉛石の大部分は当時の海底に沈殿した一種の堆積鉛床であるが、鉛石中の重金属は海水から直接沈殿したのではなく、海底火山活動に伴う高温の“温泉”によってもたらされたものである。

### 2. 鉛物沈殿条件

<温度> 鉛石中の石英・閃亜鉛鉱中の液体包有物の充填温度は200-250°Cの範囲内にあるものが多い。

共生する硫化鉛物間の硫黄同位体温度も200-300°Cを示す。

<硫黄のフュガシティー> Zn-Fe-S系, Au-Ag-S系の実験データを利用して鉛石中の閃亜鉛鉱の鉄の含有量、自然金（エレクトラム）の組成から、鉛物生成時の硫黄のフュガシティーを推定することができる。温度を150-300°Cとすると $f_{S_2}$ は $10^{-16} \sim 10^{-7}$  atmとなる。

<酸素のフュガシティー> 方鉛鉱と共生する重晶石の鉛含有量から、温度を200-250°Cとした時の、黒鉛生成時の酸素フュガシティーは $10^{-38} \sim 10^{-34}$  atmと推定された（KAJIWARA and HONMA, 1972）。この結果は、KAJIWARA (1971)の黒鉛鉱石中の硫黄同位体組成の解釈とよく一致している。

<pH> 鉛床生成時の溶液のpHを明確に推定する材料はないが、鉛床に伴う変質帯中や鉛石中の粘土鉛物の組合せから、中性から大きくはなれていなかったであろうと信じられている。

### 3. 鉛化溶液の組成

鉛床をもたらした熱水溶液の組成に関しては、鉛石そのものからはなにもデータが得られていない。わずかに液体包有物の研究から全塩濃度は海水と同じか、それよりやや濃いことがわかっているにすぎない。他方、熱力学的な計算から次のようなモデル鉛化溶液が考えられている。

<SATOのモデル鉛化溶液> SATO (1971)はある組成の溶液が海水と混合することによって、物理化学条件がある変化をたどれば、実際に黒鉛鉱床中にみられる鉛物組合せや鉛物の帯状分布を定量的に再現できることを示した。このモデル鉛化溶液と海水との比重の差を考慮にいれて鉛物の沈殿機構を考えると、黒鉛鉱床の形態や鉛物組合せのちがう鉛石の分布は合理的に説明できる（SATO, 1972）。

<KAJIWARAのモデル鉛化溶液> KAJIWARA (1973a)は、黒鉛の沈殿環境が $T=250^\circ\text{C}$ ,  $f_{S_2}=10^{-10}$  atm,  $f_{O_2}=10^{-34}$  atm,  $\text{pH}=5\sim 6$ であるという仮定の下に、黒鉛の構成鉛物と平衡に共存し得る溶液の組成を推定し、それが現在の海水の組成に類似したものであると指摘した。

### 4. 鉛床構成元素の起源

この問題に関する定量的な議論は最近始まったばかりである。例えば、鉛同位体の研究からは、鉛床中の鉛と玄武岩中の鉛の類似性が認められている（SASAKI and SATO, 1973）が、一方、鉛床中の重金属元素の量比は基盤の岩石中のそれと相関することが指摘されている（ISHIHARA, in press）。また KAJIWARA (1973b)は上に述べた彼のモデルを布行して、地殻中を循環した海水が鉛床

をもたらしたと主張している。

KAJIWARA and HONMA: Mining Geol., **22**, 457-466. (1972).

KAJIWARA: Geoch. J., **4**, 157-181 (1971).

SATO: Soc. Mining Geol. Japan, Spe. Issue 2, 137-144 (1971).

SATO: Mining Geol., **22**, 31-42 (1972).

KAJIWARA: Geoch. J., **6**, 141-149 (1973a).

SASAKI and SATO: Econ. Geol. (in press) (1973).

ISHIHARA: Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue 5 (in press)

KAJIWARA: Geoch. J., **6**, 193-209 (1973b)

(鉱床部)

### 宮崎ガス田北部地域の地下水および天然ガス

比留川 貴・大場 信雄

宮崎市および日南市の周辺地域には従来多数のガス兆候が知られており、かつ、この地域に分布する古第三紀日南層群および新第三紀宮崎層群はともに海成層で、その広範囲にわたる分布は、わが国における天然ガス鉱床の重要地域の一つにあげられていた。

本地域に分布するおもな地層は、下位より未詳中生代四万十層群、新生代古第三紀日南層群および新第三紀宮崎層群である。

四万十層群は、ほぼ青島以北の西側山地に、日南層群は青島以南の西側山地に広く分布し、それぞれ、宮崎層群に顕著な不整合を以て被覆されている。

四万十層群は、砂岩および泥質岩を主とする厚い地層で、岩相の変化にとぼしく、化石の産出もまれであり、その地質構造は明らかでない。

日南層群は硬砂岩、硬質泥岩～シルト岩および砂岩と泥岩の互層からなり、その地質構造は明らかでない。

宮崎層群は、その基底から細粒～粗粒砂岩、シルト岩、砂岩・泥岩互層と累重し、岩相の側方変化(南は粗粒部が多く、北は泥質)が著しい。層厚は1,000～3,000 mとされ、清武川流域および大淀川中流域に基盤岩のたかまりが見られる。地質構造は大局的に南北走向、東緩傾斜の単斜構造で、断層系の著しいものは見られない。

本地域のガス鉱床についての調査研究は、1948年の伊田氏の報文などを参考にして本格的に実施された。すなわち、1950～1965年の間にわたり、宮崎県、九州電力、麻生産業、帝国石油、貝島炭鉱および住友石炭などが相次いで試掘を含む調査を行なったが、いずれも開発するまでには至らなかった。

これらの調査と時を同じくして、1952年および1961年には、九大の首藤氏による宮崎層群の地質学的な研究結果が発表された。

1957年および1961年には、地質調査所による地質および地化学の調査研究が行なわれ、大淀川以南のガス鉱床について総括がなされた。この論文の末尾に「宮崎市北方地域に対しては、大淀川以南と若干異なった、通常の水溶性ガス鉱床の観点から検討するための調査を計画すべきと思われる」とのべられている。

この指摘にそったような形で、1972～1973年にわたり、伊勢化学による佐土原町付近の試掘作業が進められた。この試掘は、1973年9月現在で4基地5坑井におよび、宮崎層群の上部層に対する多くの情報をもたらした。すなわち、宮崎層群上部の佐土原部層、都於郡部層および瓜生野部層中には、ほぼ水溶型の産状を示す天然ガスが胚胎し、東部の海岸地域では、海水なみの塩分濃度を持つ付随水が共存することが明らかになった。

本地域の堆積岩の有機物については、牧、永田による研究が進められ、次表に示すような平均値が公表されている(地球化学討論会講演要旨集, 1973, p.74)。

採取層	地質時代	Org. C%	HyR ppm	試料数
日南層群	古第三紀	0.91	144	6
宮崎層群	新第三紀	0.48	117	17

本研究発表は、佐土原地域の結果を主として、それに大淀川以南の資料を加えて、地球化学的な面からの考察を行なったものである。

佐土原地域でえられた資料の大略は次の通りである。

坑井位置	西側	東側
産出層位	都於郡部層 ～瓜生野部層	佐土原部層 ～都於郡部層
産出状況	自噴せず	自噴
ガス量	不明	500～1,000m <sup>3</sup> /日
ガス水比	不明	2～2.5
水質	Cl <sup>-</sup>	14～17 g/l
	I <sup>-</sup>	52～63 mg/l
ガス質	CH <sub>4</sub>	97%
	N <sub>2</sub>	1.8%
	CO <sub>2</sub>	0.9%
		97～99%
		0.6～1.8%
		0.1%≧

上述の資料を、宮崎平野全体の資料と比較し、列挙す

坑井位置	北 部	中 部	中～南部	
産出層位	宮崎層群 上部	宮崎層群 中部	宮崎層群下部 ～日南層群	
ガス水比	ほぼ飽和	不飽和	飽和～不飽和	
水 質	pH	7.2～7.9	7.4～9.4	6.9～7.4
	全アルカリ度	3～4 m.eq/l	4～16 m.eq/l	36～72 m.eq/l
	Cl <sup>-</sup>	14～19 g/l	14～4,800mg/l	2.4～6.4 g/l
	I <sup>-</sup>	50～90 mg/l	0.0～22 mg/l	4～30 mg/l
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25～70 mg/l	0.4～3.0 mg/l	1～10 mg/l
ガ ス 質	HBO <sub>2</sub>	30～120 mg/l	17～335 mg/l	450 < mg/l
	CH <sub>4</sub>	97～99%	42～96%	1.8～80%
	CO <sub>2</sub>	1% >	0.1～3.8%	17～97%
	N <sub>2</sub>	0.7～1.8%	0.7～54%	0.3～2.4%
	He	不検出	0.00 n %	0.00 n %
	Heavy H. C	0.1% <	0.0 n %	0.00 n ~ 0.0 n %

れば次の通りである。

(技術部)

### 日南層群と四万十累層群の堆積岩の可溶性および不溶性有機物について

牧 真 一・永 田 松 三

東北および北海道地域の産油地帯の堆積岩については堆積岩の有機物の研究が進み資料も多い。しかし西南日本地域については堆積岩の有機物に関する資料はきわめて少ない。このため我々は沖縄県下の島尻層群、宮崎県下の宮崎層群および島根県下の新第三系の各堆積岩の可溶性有機物（ピチューメン）について研究を行ってきた。また堆積岩の有機物の進化には中新世から白亜紀の時代に一つのステップが考えられるので、古第三系の日南層群の堆積岩ならびに古第三系から白亜系にわたる四万十累層群の堆積岩（四国西南部）の可溶性有機物と不溶性有機物（ケロゲン）について研究を行なった。

可溶性有機物は T. V. SMITH 法による液体クロマトによる n-paraffin + naphthene, aromatic hydrocarbon, O-N-S compd, および残さの 4 成分に分け、n-paraffin + naphthene と aromatic hydrocarbon を合せて炭化水素量とする。

日南層群の 5 試料と四万十累層群の 17 試料の有機炭素量、炭化水素量、炭化水素の炭素に対する有機炭素比（石油化度）の各層群の平均値と島尻層群、宮崎層群、島

根県下の新第三系の堆積岩および柳下秀晴(1962)の新潟県下の含油新第三系の堆積岩のそれぞれの平均値と比較検討した。その結果特徴的なことは日南層群のものは有機炭素量が 0.86% と比較的多く、新潟の新第三系のものの平均値に等しい。しかし抽出量が 396 ppm と少なくしたがって炭化水素量も 151 ppm と島根 (209 ppm)、新潟 (208 ppm) の新第三系に対して少ない。また四万十累層群の堆積岩は有機炭素量が 0.68% であるが抽出量が 110 ppm と少なく、したがって炭化水素量は 45.7 ppm と最も少ない。石油化度は日南層群のものが 0.0142、四万十累層群のものが 0.0075 で、島根、新潟のものと比較して日南層群のものは約半分、四万十累層群のものは約 1/4 と小さい。ただ抽出量に対する炭化水素の割合はそれぞれ 39.15%、41.20% と他の平均値よりも多い。

炭化水素、O-N-S 化合物および残さの三角座標図にそれぞれの値を表わすと日南層群と四万十累層群の古第三系の堆積岩の値は白亜系の堆積岩の値より炭化水素の多い位置に分布する。このことからピチューメンの進化の方向は新第三系の堆積岩の場合と逆方向の残さの増加の方向になる。工藤修治 (1962) の北海道石狩一日高地域の白亜系の堆積岩の分布は O-N-S 化合物の多い位置に分布するので、進化の方向は O-N-S 化合物の増加の方向と考えられている。しかし四万十累層群の堆積岩の場合は残さの方向に進むと考えられるので、ピチューメンの進化は中新世の時代以後は O-N-S 化合物増加の方向と残さの増加する方向の 2 通りがあるように思われる。

堆積岩の不溶性有機物（ケロゲン）の分離は濃沸酸、塩酸、アンモニヤの繰返し操作により粘土、石英を除き、次に水素酸ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>)、塩酸の繰返して硫化鉄を除去して濃縮ケロゲンが得られる。硫化鉄の除去は X 線分析により確認する必要がある。堆積岩のケロゲンは元素分析を行なった。主成分である水素、炭素、酸素を三角座標 (FORSMAN の図) に表示すると、日南層群と宮崎層群の堆積岩のケロゲンの大部分は coal band に分布し、四万十累層群と島根県下の堆積岩のケロゲンは coal band より水素の割合の少ない位置に分布した。また日南層群のものは石炭の褐炭から瀝青炭相当の位置に、宮崎層群のものは褐炭相当の位置に、島根県下のものは褐炭から瀝青炭、四万十累層群のものは瀝青炭から無煙炭相当の位置に分布した。

堆積岩のケロゲンの脱水素反応は、石炭が炭素 85% 付近から石炭化作用によってはじまるのに対し、炭素 70% 付近ではじまる。

堆積岩の可溶性有機物と不溶性有機物の相互の関係では、不溶性有機物であるケロゲンの H/C (atomic ratio)

と可溶性有機物の抽出量および炭化水素量との関係を調べた結果、ケロゲンのH/Cの減少とともに抽出量が減少する相関を示したが、H/Cと炭化水素量とは良い相関を示さない。しかし大局的にはH/Cの減少とともに炭化水素量も減少する傾向が見られる。このことからケロゲンの脱水素は液状炭化水素の生成よりもCH<sub>4</sub>を主とするガス状炭化水素の生成によると思われる。またO/C (atomic ratio)と炭化水素量の間にはほとんど相関を示さない。このことから脱酸素反応は石炭の場合と同様に主として炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)と水(H<sub>2</sub>O)の放出によるためと解される。

今回は不溶性有機物であるケロゲンの分析数が少なくまた本邦におけるケロゲンの資料もきわめて少ないため充分な考察が困難である。とくに産油地域と非産油地域の堆積岩のケロゲンを比較検討することが急務と思われる。(技術部)

堆積岩中の有機物の熱的変質  
—炭化水素生成に関するモデル実験について—

米谷 宏・大場 信雄

堆積岩中の有機物の変成メカニズムをあきらかにするため、最近、有機物、粘土鉱物および熱の組合せによる研究が注目されてきた。この種の研究では、すでにEISMA(1964)、GALWAY(1972)、SHIMOMYAMA(1972)およびJOHNS(1972)らが、アルコール化合物あるいは脂肪酸を粘土鉱物に加え、200~300°Cの加熱で炭化水素の生成を認めている。

演者らは、粘土鉱物のかわりにシルト岩を用い、官能基別、より低温、より長期間の加熱条件下でモデル実験を行った。

1. 実験

4~5 meshのシルト岩粒に、各種の有機化合物0.0 nμ Mol.を加え、これを第1図に示すようなガラス管に入れ、管中の空気をArでバージ、両端を熔封。ガラス管を80°C、150°Cおよび190°Cの3段階で、数カ月~1年加熱。C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>、C<sub>10</sub>~C<sub>30</sub>の炭化水素の生成について検討した。なお今回の実験では、エタノール、イソブタノール、コレステロール、D-キシロース、マルトース、カプロン酸、ステアリン酸、L-セリン、リグニンおよびC<sub>10</sub>H<sub>22</sub>を用いて行った。

2. 結果

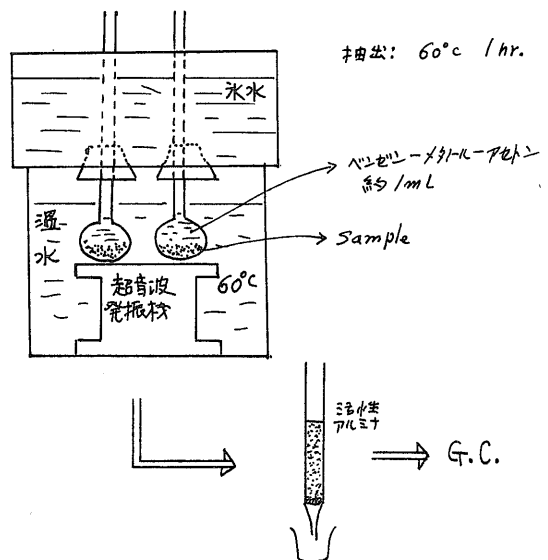
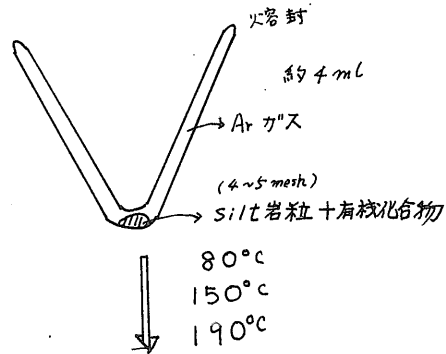
A) 低級脂肪族炭化水素 (C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)

①80°Cの加熱では、すべての試料について、有意義な炭化水素ガスの発生はみとめられなかった。

- ②(シルト岩粒+有機化合物)とブランク(有機化合物のみ)を平行して行った結果についてみると、150°C、190°Cに加熱した(シルト岩粒+アルコール類および炭水化物)からは、明瞭なC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>炭化水素ガスの生成をみとめた。これに対して、同温度のブランク実験については、有意義な炭化水素ガスの生成をみとめることができなかった。
- ③生成した炭化水素ガスの組成は、天然ガスのそれと比較して、きわめてオレフィンに富む特徴がある。

B) 高級炭化水素 (C<sub>10</sub>~C<sub>30</sub>)

①検出されたピークが小さく、全体として明瞭を欠くが、一応検出されたピークについてみると、C<sub>20</sub>~C<sub>30</sub>のn-パラフィンおよびi-パラフィン、シク



H<sub>2</sub> と低分子量炭化水素の分析例

単位 μL (\*印はオレフィン)

	条 件	* * * *													
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1-But.	i-Buty.	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Cis-Buten	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,3-Buta.	2, 2-Dim.
D-キシロース	80°C	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D-キシロース+Silt	402日	20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	100
"	80°C225日・150°C181日	80	5	26	1	40	"	"	"	16	10	8	"	"	1200
D-キシロース	80°C・225日	140	15	35	1	140	"	"	"	n.d.	n.d.	n.d.	"	"	100
D-キシロース+Silt	190°C・181日	350	70	175	15	350	43	1	50	116	350	116	"	"	4500
マルトース	80°C	40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	"	"	n.d.
マルトース+Silt	463日	40	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
マルトース	80°C・304日	47	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
マルトース+Silt	150°C・160日	100	1	86	"	390	"	"	"	780	"	"	"	"	500
マルトース	80°C・304日	170	8	21	"	15	"	"	"	n.d.	"	"	"	"	100
マルトース+Silt	190°C・160日	200	27	95	3	237	9	1	47	47	190	95	"	"	2000
エタノール	80°C	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	"	"	n.d.
エタノール+Silt	442日	20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	80°C223日・150°C161日	40	2	22	"	184	"	"	880	80	880	784	"	1950	4500
エタノール	80°C・297日	40	1	1	"	n.d.	"	"	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	"	n.d.	n.d.
エタノール+Silt	190°C・140日	80	880	6820	90	3910	52	182	7610	88	18151	14820	"	344	13000
イソブタノール	80°C	40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	"	n.d.	n.d.
イソブタノール+Silt	402日	60	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
イソブタノール	80°C・227日	30	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
イソブタノール+Silt	190°C・181日	160	28	80	177	3200	4320	130	260	940	2981	500	"	"	2900
コレステロール	80°C	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	"	"	n.d.
コレステロール+Silt	469日	15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
コレステロール	80°C・259日	90	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
コレステロール+Silt	150°C・210日	30	"	30	1	300	60	1	1	113	63	"	"	"	620
コレステロール	80°C・259日	70	"	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	"	"	"	n.d.
コレステロール+Silt	190°C・210日	580	50	154	20	282	826	"	"	23	1030	"	"	"	3670

ロパラフィン(未同定)の生成があったようである。特徴的なことは、コレステロールの場合で、i-パラフィン、シクロパラフィンと推定されるピークの数が多い。

②今回の実験に限ってみると、高級炭化水素の生成に関与する温度、シルト岩の触媒効果は、低級炭化水素の生成の場合ほど明瞭でない。

### 3. まとめ

① C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>炭化水素生成に関与するシルト岩の触媒能がみとめられた。

② 同温度の条件では、脂肪酸類よりもアルコール系の方が、より低級炭化水素を生成しやすい。

③ モデル実験で生成したガス中に、オレフィンが多量に存在することは、油田ガスと比較して、きわめて対照的である。すなわち、今回演者らが行ったモデル実験から、比較的高温の地層に胚胎する炭化水素の生成機構を解明するには、当面 H<sub>2</sub>およびオレフィンの挙動に関する研究に焦点をしばって進めたい。(技術部)

## アミノ酸の地球化学

寺島 美南子

アミノ酸は周知のごとく、動物の支持組織である蛋白質の構成成分である。現世堆積物中の有機窒素の約3分の1以上はアミノ酸態窒素であり、アミノ酸は窒素の地球化学サイクルを考える上で重要である。つい最近まで、化石中に残っているアミノ酸組成を調べれば、アミノ酸の残存率より古蛋白質が復原できると考えられていた。最近の研究により、蛋白質やアミノ酸は続成作用や変成作用を受けて次第に化学的に変化していることがわかった。したがって、続成作用や変成作用による有機物の変化の過程を追跡することが、有機地球化学の重要な研究課題であると考ええる。

化石中で蛋白質はペプチドを経てアミノ酸まで加水分解される。したがって時代が古くなるにつれて遊離のアミノ酸の占める割合が多くなる。たとえばホタテ貝の殻についてみると、遊離アミノ酸が結合アミノ酸に対して占める割合は、洪積世で約1/3、白亜紀で約1/2となる(AKIYAMA, 1971)。

堆積物中においては、蛋白質からペプチドを経て加水分解したアミノ酸は、一部は遊離のアミノ酸として存在し、一部は粘土鉱物の層間に吸着される。そして、大部分は他の有機化合物と縮合してフムスを形成して安定化する。フムスは続成作用によりさらにケロジェンに変化

すると考えられている。

堆積時に蛋白質またはペプチドとして存在していたアミノ酸は、最初は主にバクテリアの作用により急速に分解されるが、埋没深度1m以深では埋没深度による熱的経年変化をうける。アミノ酸の安定性に関する実験室の結果は、アラニンの場合250°Cで数時間、120°Cで1000年、室温で100億年存在することを示している。アミノ酸の分解には温度のほかに、pH、水分、粘土鉱物の存在が複雑に影響するので、これらの結果は野外の試料にはあてはまらないが、アミノ酸の安定性に関する参考資料となりうる。

堆積岩中に含まれるアミノ酸の残存曲線を求めた研究例は数多くある。それらによるとアミノ酸は埋没深度の増加にともなって指数関数的に減少し、ある一定深度以下ではほぼ一定値になることを示している。これを片対数方眼紙x軸に深度、y軸にアミノ酸濃度(対数目盛)にプロットすると直線関係が得られ、 $\log y = \log b - ax$ の式が得られる。分解速度に関する定数aは、還元性環境、酸化性環境の違いによって大きく異なってくる(市原, 1972; RITTENBERG et al., 1963)。

堆積物中のアミノ酸含有量やアミノ酸組成は、堆積環境の違いを反映して変化しているものと思われる。Swainはアミノ酸が両性化合物であるため、酸性環境ではacid salt formが安定であり、アルカリ性環境ではbase salt formが安定である。したがって、酸性環境では塩基性アミノ酸が安定であり、反対にアルカリ性環境では酸性アミノ酸が安定であると述べている。

秋山(1972)によると、ワイオミング州ピエレ頁岩中では、非海成相・沿岸堆積層相に酸性アミノ酸の含有量が高く、沖合堆積相で低い、還元環境では酸性アミノ酸含有量が高く、酸化環境下でほとんど検出されない。したがって、酸性アミノ酸は陸成起源を指示する有機化合物になりうる。

$\beta$ -アニラン、 $\gamma$ -アミノ酪酸などの非蛋白質構成アミノ酸は陸源有機物に含まれ、非海成堆積物中に多く含まれている(佐々木, 1973)。また、これらのアミノ酸は埋没深度が増大すると増加するなどから、微生物の代謝または続成作用により生成したとも考えられている。

アミノ酸組成より古環境を解析する試みは多くの研究者によって試みられているが、(1)有機物の供給量、(2)堆積速度、(3)保存条件、(4)続成作用などが複雑に関連して非常にむづかしい問題を含んでいる。

天然に存在するタンパク質中のアミノ酸は $\alpha$ -アミノ酸であって、グリシンを除けば全部 $\alpha$ 位の炭素原子が不整合である。これらのアミノ酸はすべてL型に属すが、加熱



すると光学活性を失いラセミ化する。化石や堆積岩中に含まれるアミノ酸は続成作用の過程でラセミ体になると考えられる。アミノ酸のラセミ化が一次反応とすると、理論的には、温度と年数の関数となり絶対年代が計算できる。しかし、実際には、ラセミ化の速度は、タンパク質、ペプチド、アミノ酸で異なる。しかも、地質学試料はこれらの混合物であることが多い。ラセミ化より絶対年代を推定する場合は、アミノ酸のラセミ化が一次反応になるよう条件を選定しなければならない。

発表者の未公表の分析例によると、第三紀の石灰岩(喜界ヶ島)よりD-アロイソロイシンが検出されているが、中生代の小池石灰岩および古生代葛生石灰岩中からは検出されていない。ABELSON, HARE (1968)によると、これらの古い岩石より検出されたイソロイシンはすべてD型でなければならぬはずで、小池石灰岩や葛生石灰岩から検出されたL型イソロイシンはすべて現世の汚染によるものということになる。古期の岩石から検出されたL型アミノ酸が本来含まれていたものであるか、汚染によるものかは今後の研究課題である。(技術部)

### 最近の石油・ガス鉱床の地球化学的研究

本島公司・工藤修治・藤田嘉彦・浅川 忠

石油・ガス鉱床の地球化学的研究は、大きく次の3つにわけられる。①石油・ガスの成因と熟成に関する研究 ②石油・ガス鉱床の成立すなわちその移動と集積・消失に関する研究 ③石油・ガス鉱床に関する主として探鉱面にかかわる応用地球化学的研究。

石油・ガスは各種に炭化水素を主成分とする天然の物質であり、それらに種々の混雑物が加わるがそれは本質的なものではない。炭化水素類は常温常圧で気状のもの( $C_3$ 以下)と液状のものがあり、化学的にはパラフィン系  $C_nH_{2n+2}$ 、ナフテン系  $C_nH_{2n}$ 、芳香族系  $C_nH_{2n-6}$  を主軸とし、さらに複雑なものが混じる。パラフィン系は最も安定であり、ときに不飽和炭化水素も含まれる。

現世の堆積物は、意味をもつほどの  $C_2 \sim C_8$  を含有しないので、石油・ガス中に普通に含まれるこれらの炭化水素は、続成作用の過程でつくられる。

各種の石油成因説がある。たしかにソ連のコラ半島のように、古生代のアルカリ岩体がガスとビチューメンをもち、無機成因説を支持するフィールド徴候はあるが、石油類の産状から、また含まれるものの化学成分から、有機成因説が有力である。中国大陸の巨大油田(8,000万kl以上)が非海成層中に成立していることなどからすると、石油の水棲生物起源説をとることが、現在のとこ

る最も妥当であろう。

堆積初期に生物起源の微量の炭化水素が存在する。さらに、高分子量の石油様物質が生成する。これがいわゆる protopetroleum ないし acid bituminoid で、熟成していない石油様物質であり、O, N, S などのヘテロ元素を多量に含む。これらはやがて熟成して石油類へ転化する。

蛋白質、フミン類、リピッドなどは分解変成して溶媒不溶の Kerogen (油母)をつくる。この油母は主として地下の熱の影響で、acid bituminoidや炭化水素をつくり出す。アーレニウスの一次反応方程式における活性化エネルギー (activation energy, E) はおよそ 50 kcal/mole である。60°Cの地温に達すると、炭化水素が Kerogenの分解によって多く生成される。

この60°Cの前に、40°Cあたりから  $C_2H_6$  の発生が、新潟市のガス田で見られている。

60°C前後は、含水粘土鉱物が層間水を放出しはじめる温度である。この水は重く、サラリとしているといわれ、この脱水によってすでに生成している熟成した石油 (neutral bituminoid) が一次移動する。さらに、発生した炭化水素ガスは石油の移動を助ける。水に対する石油の溶解度は数 ppm 以下であるが、コロイド状(ミセル)ならば数 100 ppm をとかしうる。

石油の生成は130°C前後まで続く。そして160°C~177°C以上の地温のもとでは、石油は thermal gasに分解して、コンデンセートあるいはガスになる。

したがって、含油層がどのような thermal historyをたどったか、を知ることは、広域の石油・ガス探鉱にとって重要なことといえる。

このために、古くは有機物 (Kerogen)の炭化度を調べたが、最近ドイツ、アメリカ、ソ連、オーストラリアで有機物 (vitrinite)の反射率を用いる。オーストラリアではその値が0.5~1.3の間を含油帯とし、0.5以下は未熟帯、1.3~1.5をコンデンセート帯としている。一方、温度そのものは、E S R (電子スピン共鳴装置)を用いて Kerogen を測定することから求められ、1973年に PUSEY がこれをまとめ、liquid window concept を出した。

石油とその根源岩との関連づけには、ポルフィリンや多環芳香族化合物であるペリレンなどが用いられている。さらに、石油の熟成度をn-アルカンに対するCPI (Carbon preference index)を用いて決定し、これを前記の関連づけに活用することもある。泥岩中の油(sh)と油層中の油(R)の比、sh/Rはわが国では4/1~15/1程度であり、平均約石油の水への溶解度は数 100 ppm と計算される。

炭素、水素、いおうの同位体研究も石油・ガス鉱床の地球化学的研究の重要な一環をなしている。ことに、根源岩の決定には、陸の生物に  $^{13}\text{C}$  が少ないこと、などの理由で非常に大切な資料を提供する。重水素(D)の研究は、根源岩の堆積環境や炭化水素生成のメカニズムの決定などにより資料を提供する。

鉱床探査法に含まれる地球化学的問題も多い。とくに根源岩の評価、炭化水素ガスの地下における移動、地下

水の変質、石油の移動による酸化還元電位の配列を利用した地電流 (Electro telluric current) の強さと方向による問題などいろいろ重要なものがある。地球化学的諸問題は、地球物理学と地質学の諸問題と非常に密着した現象として把握されるところから、新しい応用地球化学が開かれようとしている。

(技術部・石油開発技術センター・帝石技研・石資技研)