

## 堆積学(夏学期, 水曜2限(10:30~12:00)

### 堆積性鉱床とエネルギー

①4月10日	堆積学史、堆積粒子の起源
②4月17日	風化・浸食・運搬過程
③4月24日	碎屑性堆積物（浅海成相）
④5月1日	碎屑性堆積物（深海成相）
⑤5月8日	河川成相
⑥5月15日	風成相・氷河成相
⑦5月29日	碎屑岩の統成作用
⑧6月5日	蒸発岩・化学沈殿岩
⑨6月12日	堆積成鉱床
⑩6月19日	炭酸塩堆積物1（浅海成相）
⑪6月26日	炭酸塩堆積物2（深海成相）
⑫7月3日	炭酸塩岩の統成作用
⑬7月17日	試験, ⑭7月10日 予備日

### 資源（鉱床とは）

- (1) 地球の資源（鉱床、エネルギー、木材、環境）
- ①生物も含め、何にでもほぼ全ての元素が含まれている。
- ②鉱床（経済的に成り立つ）として扱えるには、それらの元素が“濃集”させる必要がある（金でさえ3ppm必要）。

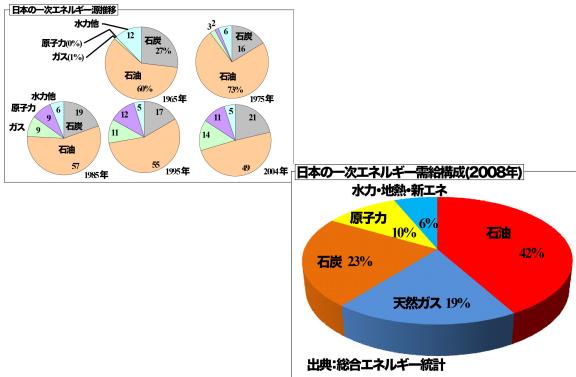
### （2）鉱床と地球史

- ①形成時期が地球史の特定の時代に限定  
～鉄鉱床, Mn鉱床, 磷岩型金～ウラン鉱床, コマチアイトに伴うNi
- ②形成に長い時間が必要  
～石油、石炭、木材
- ③特定の場所と時期でのみ形成  
～白金属（南ア）、ダイヤモンド
- ④その他  
～金

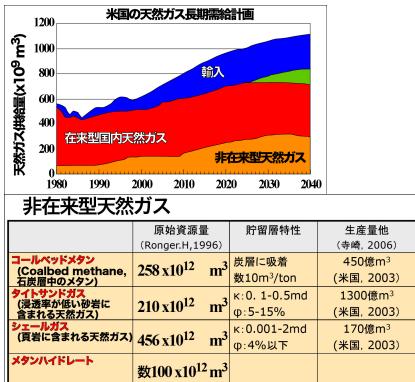
### 資源・鉱床

(1)鉱産資源 :ベースメタル: 鉄,Mn :レアメタル: 白金族, 希土類元素
(2)エネルギー :石油, (石炭), 天然ガス(メタンハイドレート)
ベースメタル(Fe,Al,Cu,Zn,Pb): 採掘が容易。埋没量, 生産量が多い。 精錬が容易。
レアメタル: 埋没量, 生産量が少ない。 天然で濃集しない(鉱床にならない) 精錬が困難。

### 日本の第一次エネルギー構成



### (米国)天然ガス長期需給計画



### メタンハイドレート

⇒ 水分子とメタンガス分子とからなる氷状固体結晶。

⇒ 水分子は内部に5~6Åの空隙を持つ立体網状構造(クラスレート)を作り、その空隙にメタンガスが入り込む。

⇒ メタンハイドレートの酸素同位体値は周囲より高くなる。

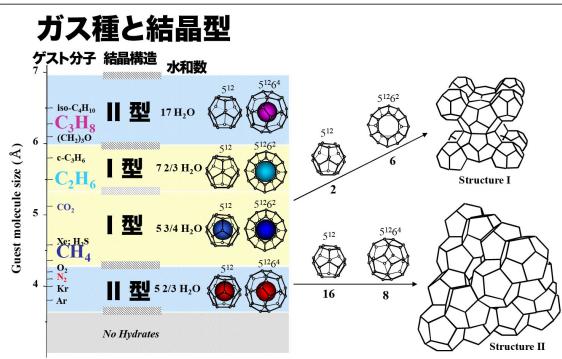
⇒ メタンハイドレートには塩素などは含まれない

メタンハイドレート (Type-I) の構造図

水の酸素分子 (水分子) が六角柱の空隙 (6面体) に存在する。メタン分子 (メタン分子) が八面体の空隙 (8面体) に存在する。等軸晶系水 (46): メタン (8) = 5.75:1 = 1kg(1L):9.66mol = 1L:216L (c.f. メタンの溶解量は水の体積の2~5倍)

メタンハイドレート 約160-170m³ + 水 約0.8m³

### メタンハイドレート

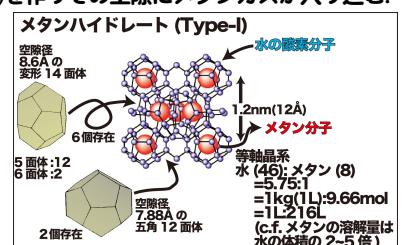


### メタンハイドレート

(1) メタンハイドレート：

⇒ 水分子とメタンガス分子とからなる氷状固体結晶。

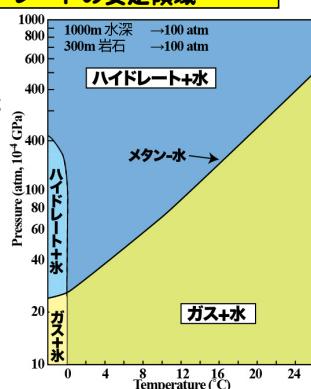
⇒ 水分子は内部に5~6Åの空隙を持つ立体網状構造(クラスレート)を作り、その空隙にメタンガスが入り込む。



## メタンハイドレートの安定領域

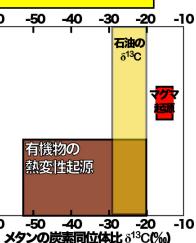
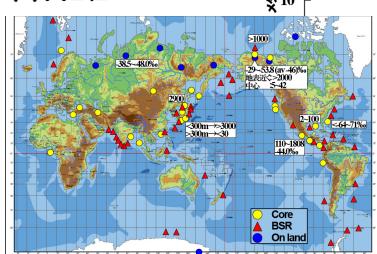
### (1) メタンハイドレートの相図:

- ハイドレートは高圧低温で安定。
- 深海4°Cなら →水深400m以深。
- (2) 不純物の混合の効果**
- 塩濃度(35‰)
- 少し低温・高圧に
- 硫化水素・二酸化炭素 →高温・低圧に拡大



## メタンの起源

- 生物発酵起源のガス (メタン生成)
- 有機物の熱分解起源のガス
- 火山性ガス



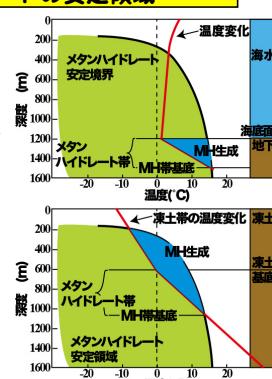
## メタンハイドレートの安定領域

### (1) 海底の場合

- 400m以深の海底下で安定
- 右図の場合 →1200~1500mで安定。

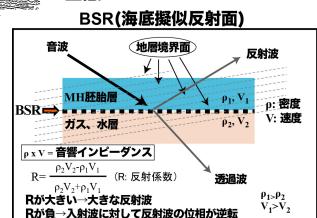
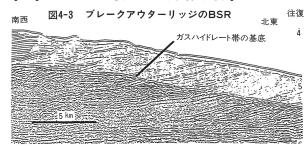
### (2) 永久凍土地帯

- 右図: 表面温度-12°Cの時
- 200~1000mで安定。



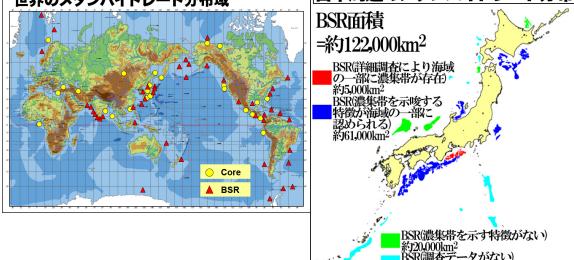
## メタンハイドレートの探索とBSR

### (1) BSR: 海底擬似反射(Bottom Simulating Reflector)



## メタンハイドレートの分布

### 世界のメタンハイドレート分布域



### 日本周辺のメタンハイドレート分布

BSR面積 約122,000km<sup>2</sup>

BSR洋縫合帯による海域の一帯に濃集帯が存在 約54000km<sup>2</sup>

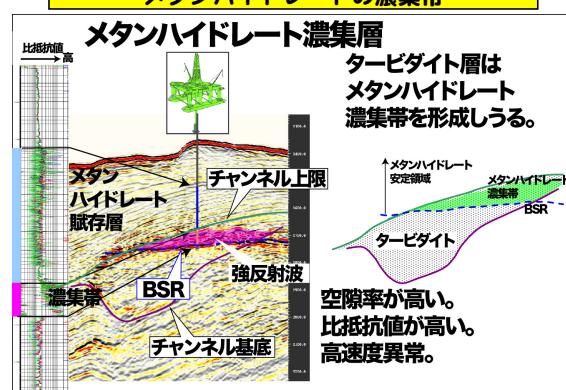
BSR濃集帯を示唆する特徴的な一部の海域 約67000km<sup>2</sup>

BSR調査データがない海域 約36500km<sup>2</sup>

BSR濃集帯を示す特徴がない海域 約23000km<sup>2</sup>

BSR調査データがない海域 約36500km<sup>2</sup>

## メタンハイドレートの濃集帯

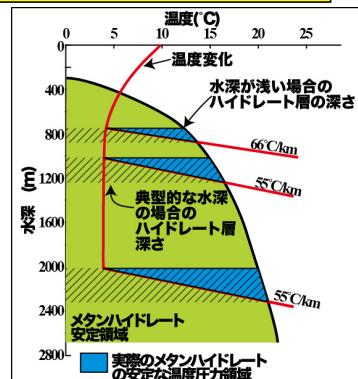


ターピタイト層はメタンハイドレート濃集帯を形成しうる。

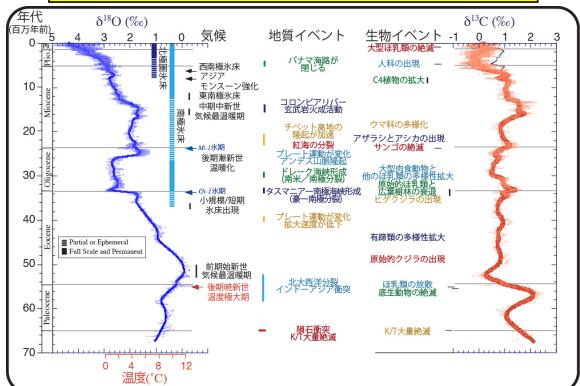
空隙率が高い。  
比抵抗値が高い。  
高速度異常。

## メタンハイドレート帯の厚さ

一般に水深が深い方が、より厚いメタンハイドレート層を形成しやすい



## メタンハイドレート分解と地球史



## 石油とは

**石油：**炭化水素類を主成分とし、非炭化水素化合物であるN, S, Oの化合物、微量の金属を副成分とした混合物である。温度圧力条件などにより、気体、液体、固体として産する。

**オイル：**常温・常圧で液体の石油。

**ガス：**常温・常圧で気体の低分子量炭化水素(C<6)を主成分とする石油成分。

**貯留型石油：**鉱床を形成する石油

**非貯留型石油：**分散し堆積岩中に存在しているビチュメン。微量に堆積物、天水や生物中に含まれる炭化水素を分散型炭化水素。

## 炭化水素

炭素と水素が結合してできた化合物。

動植物ポリフェノールと石油ポリフェノール(N,O,金属元素)

不飽和炭化水素

直鎖(ノルマル)・ブラン

側鎖 イソブタン

シクロアルカン

シクロヘキサン

アルケン

エチレン

プロピレン

シクロアルカン(環状、二重結合あり) イソブレン

1,3-メチルシクロヘキセン

アセチレン

ヘンゼン

トルエン

アレン(芳香族)

ナフタレン

アンソラセン

族(系) ならびに 一般式	例	構造式
アルカン	メタン	$\text{CH}_4$
直鎖(ノルマル)・ブラン	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
側鎖 イソブタン	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
シクロアルカン	シクロブタン	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
シクロヘキサン	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
アルケン	エチレン	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
エチレン	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$
プロピレン	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
シクロアルカン(環状、二重結合あり)	イソブレン	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
シクロアルカン(環状、二重結合あり)	1,3-メチルシクロヘキセン	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
アセチレン	アセチレン	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
ヘンゼン	ヘンゼン	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
トルエン	トルエン	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
アレン(芳香族)	アレン	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$
ナフタレン	ナフタレン	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
アンソラセン	アンソラセン	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

図1 主な炭化水素の種類 万国命名法。( )内は慣用名

## 石油の分布、年代

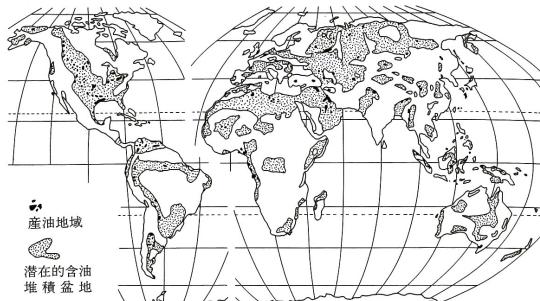


図11 世界の堆積盆地と主な油田の分布 (Fernow, 1970 による)

## 石油の分布、年代

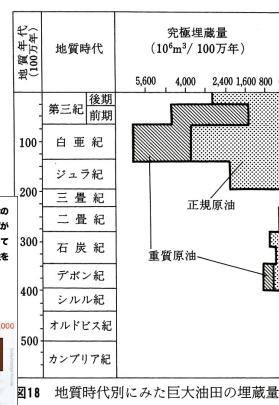


図18 地質時代別にみた巨大油田の埋蔵量 (Tissot & Welte, 1984 による)

## 石油の地層

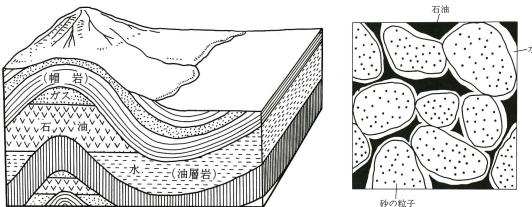


図12 地層の背斜構造での石油のたまわり方

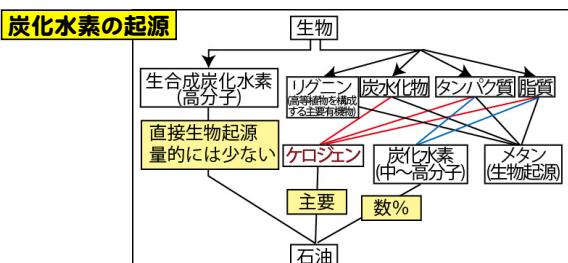
貯留岩中の構成粒子は表面張力の大きな水で覆われ、石油は水の間に存在。水は通常塩水(油田鹹水)で、海水起源とされているが、 $\text{SO}_4^{2-}$ やアルカリ土類に枯渇、ただし、若い時代の油田鹹水は特に海水に似る

## 石油の起源

(1) 炭化水素の起源 (有機説 vs. 無機説)。

(2) 炭化水素の熟成(熟成してから、濃集するのか、濃集してから、熟成するのか?)。

(3) 炭化水素の濃集。



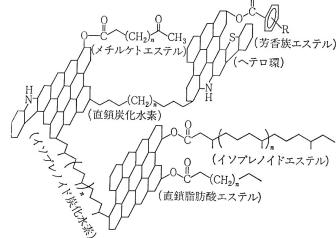
## ケロジエンとは

① 堆積物中に存在する有機溶媒やアルカリ水溶液に不溶な有機物

② C,H,Oを主成分とし、少量のN,Sを含んだ複雑な非晶質高分子有機物で、一定の化合物ではない。

③ 核の部分は芳香族構造からなり、アルキル鎖によって、網状構造。

④ 加水分解や酸化を受け易い種々の側鎖を持つ。→熟成によりなくなる



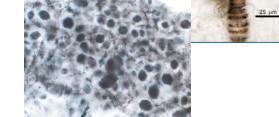
## ケロジエンとは

① 堆積物中に存在する有機溶媒やアルカリ水溶液に不溶な有機物

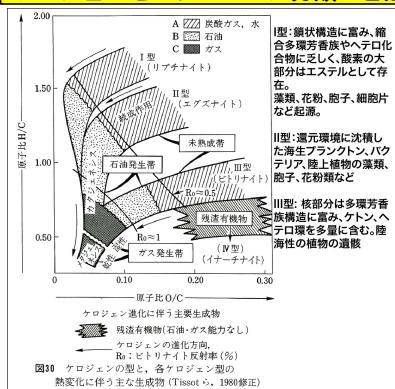
② C,H,Oを主成分とし、少量のN,Sを含んだ複雑な非晶質高分子有機物で、一定の化合物ではない。

③ 核の部分は芳香族構造からなり、アルキル鎖によって、網状構造。

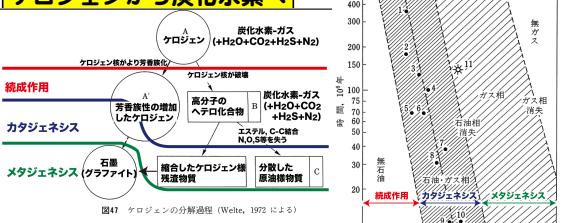
④ 加水分解や酸化を受け易い種々の側鎖を持つ。→熟成によりなくなる



## ケロジェンを4グループに分類と石油生成との関係



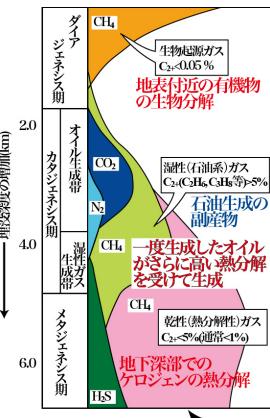
## ケロジェンから炭化水素へ



- ①官能基が取り除かれる  $O \rightarrow H_2O, CO_2, N_2$  や  $CH_4$ などのガスも
  - ②ケロジェン核が分離。ケロジェン核はより芳香族に富む
  - ③一部の分離したものは有機溶媒に溶解するNOS化合物となる
- カクジェネシス期**
- ①結合がより多く切れ、小さくなる。
  - ②NOS化合物はエスチルやC-C結合が破壊され、かつNOSなどのヘテロ原子もなくなる。 $\rightarrow$ 炭化水素(低~中分子量化)
- メタジェネシス期**
- ①C-C結合の破壊②メタンガスの生成③芳香族性を増し、縮合、石墨へ

## 天然ガス

- (1) 不燃性天然ガス~ $CO_2, N_2$ など  
 (2) 可燃性天然ガス~炭化水素,  $C_1 \sim C_4$ 脂肪族炭化水素  
 ①生物起源ガスと熱分解性ガス  
 ②貯留岩ガス：貯留岩に濃集した有用ガス



## 石炭の分布、年代

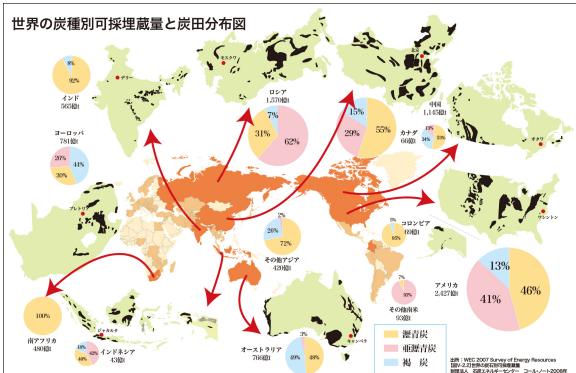
(1) 年代はデボン紀以降。  
 陸上植物はオルドビス紀(450Ma~)、シルル紀に多様化、デボン紀後期には巨大な森林を形成

### (2) 主要鉱床の時代:

- ①石炭紀~二疊紀前半：管束綸花植物陸上植物
- ②ジュラ紀~白亜紀前半：裸子植物やシダ植物
- ③白亜紀後半~古第三紀：被子植物

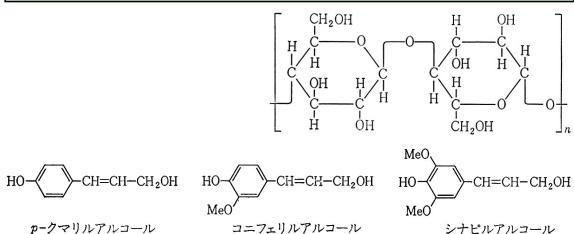


## 石炭の分布、年代

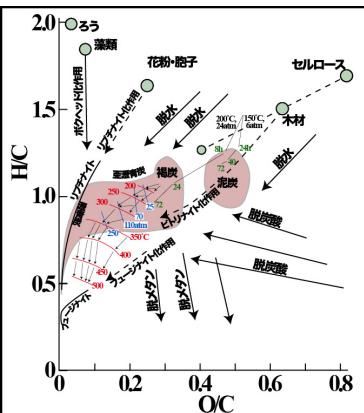


## 石炭の起源物質

(3) 石炭の起源物質:  
 ①陸上植物のセルロース(陸上植物, >50%)vsリグニン(ca.30%)  
 セルロース:細胞膜の主要成分  
 リグニン:セルロースで構成された植物組織の結合



## 石炭の形成プロセス



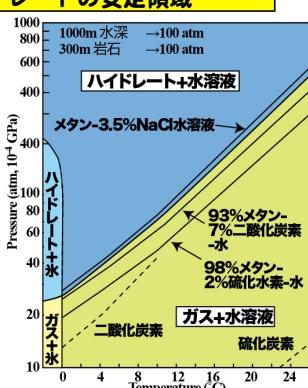
## メタンハイドレートの安定領域

### (1) メタンハイドレートの相図:

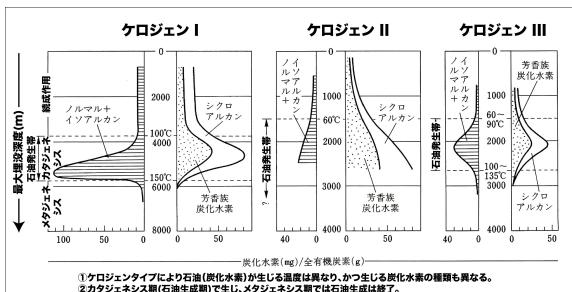
- ⇒ハイドレートは高圧低温で安定。
- ⇒深海4°Cなら →水深400m以深。

### (2) 不純物の混合の効果

- ⇒塩濃度(35%)
- ⇒少し低温・高压に
- ⇒硫化水素・二酸化炭素
- ⇒高温・低压に拡大



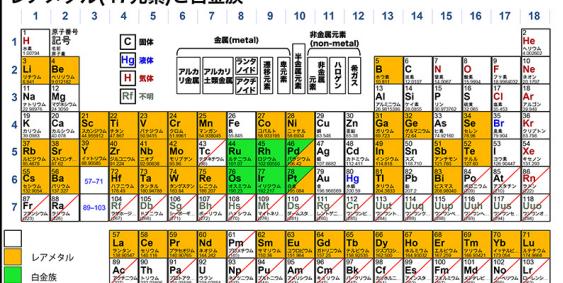
## カタジェネシス期と炭化水素形成(石油生成)



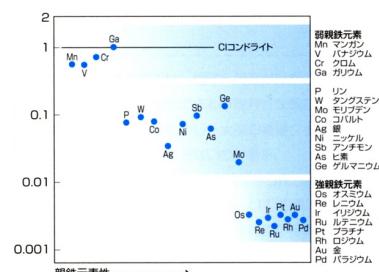
①特に、I型は安定なC-C結合が主な化学結合のため、オイル生成は比較的高温で始まり、狭い温度範囲で起る。

## レアメタル: 白金族、希土類元素

### レアメタル(47元素)と白金族



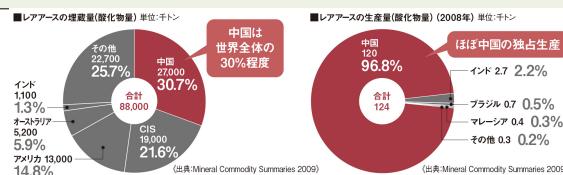
## マントルの組成(親鉄元素)



- ①親鉄性元素はマントルに少ない
- ②強親鉄性元素もマントルに含まれる
- ③強親鉄性元素濃度は一定

## レアメタルの問題点

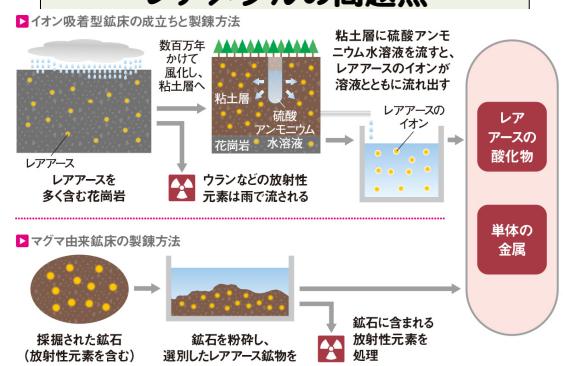
### 寡占状態になり易い →地政学問題



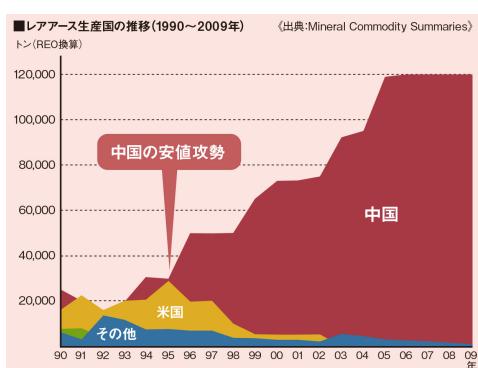
## レアメタルの問題点



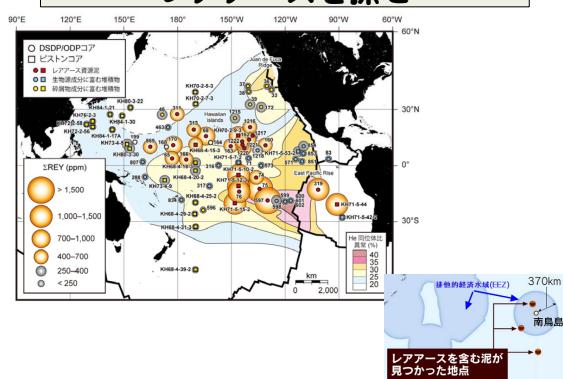
## レアメタルの問題点



## レアメタルの問題点

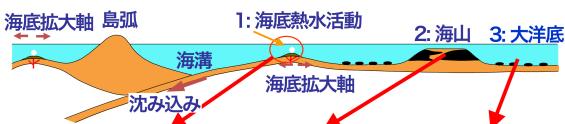


## レアースを探せ

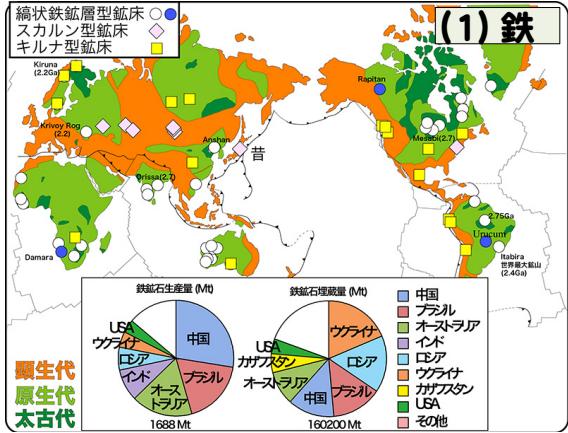


## レアアースを探せ

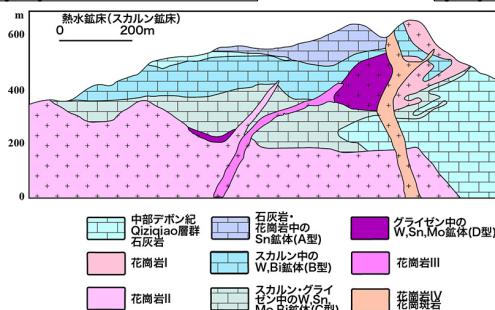
海洋資源開発 (1) 3つのフィールド



	海底熱水鉱床	コバリトリッチクラスト	レアアース
特徴	海底から噴出する热水に含まれる金属成分が沈殿してきたもの	海底の岩石を皮殻状に覆う厚さ数mm~10数cmのマンガン酸化物	泥状に貯蔵。陸上の全銅存量に比べ約800倍の量の存在が見込まれる。
含有する金属	銅、鉛、亜鉛、金、銀やケルマイト、ガリウム等	マンガン、銅、ニッケル、コバルト、白金等	中重希土類元素を含むレアアースを含有
分布する水深	500m~3,000m	1,000m~2,400m	4,000~6,000m



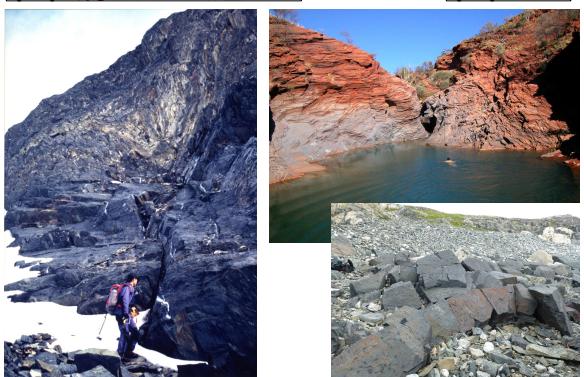
## (1) スカルン型



## 石灰岩と火成岩の間での热水鉱床

## (1) 鉄

## (3) 縞状鉄鉱層型



## (1) 鉄

### 縞状鉄鉱層

18億年前以前

海水中の $\text{Fe}^{2+}$ が酸化されて、 $\text{Fe}^{3+}$ になり、沈殿( $\text{FeO(OH)}$ )



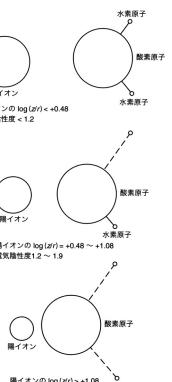
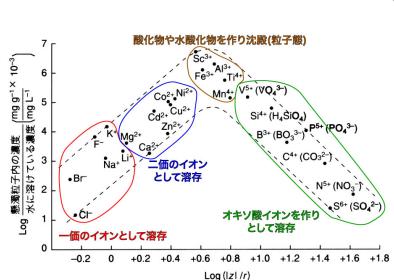
### 縞状マンガン層

23億年前

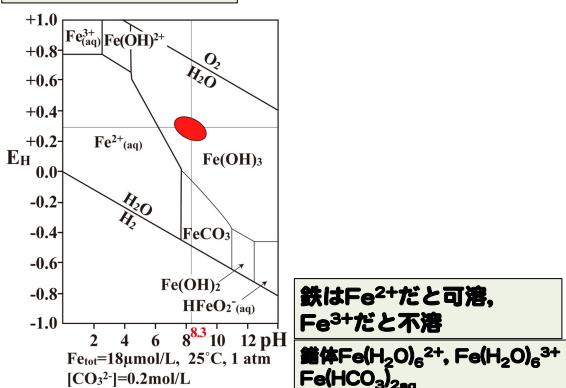
海水中の $\text{Mn}^{2+}$ が酸化されて、 $\text{Mn}^{3+}$ または $\text{Mn}^{4+}$ になり、沈殿

### (1) 堆積性鉱床: Fe, Mn, U, Pについて

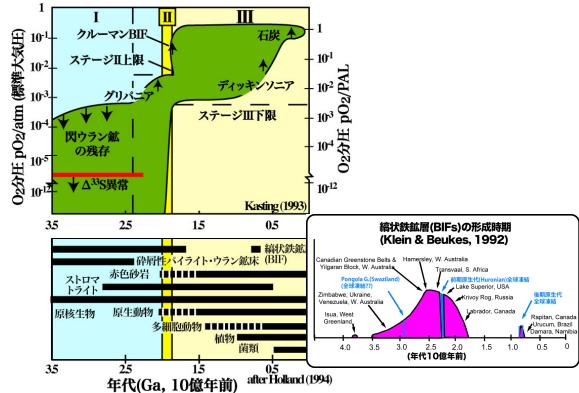
→水溶液(海水、河川、地下水)への溶け易さと、そこからの沈殿



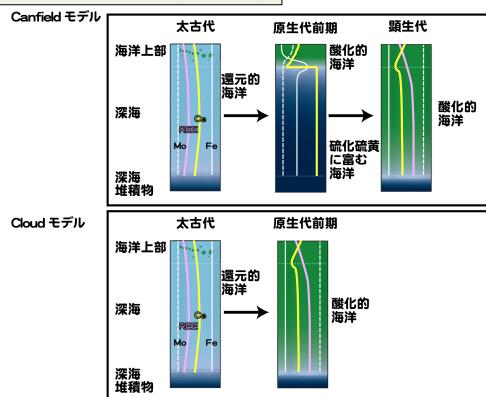
## Feについて



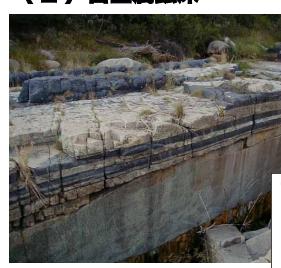
## 大気・海洋の酸素濃度の上昇



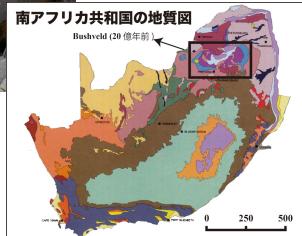
### 大気・海洋の酸素濃度の上昇



### (2) 白金属鉱床



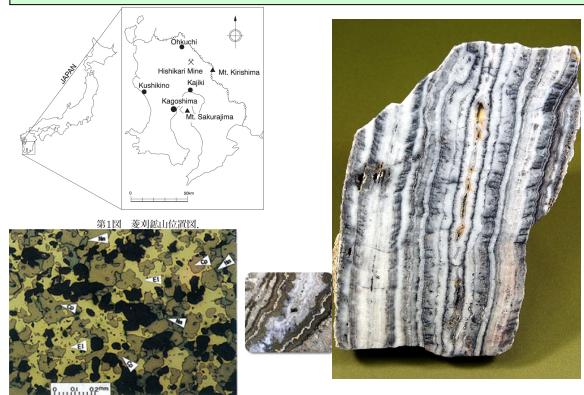
南アフリカのBushveld  
(20億年前)  
巨大火山岩体の結晶化の時に白金属が濃集



### (3a) 現在の日本の金山 (菱刈鉱山)



### (3a) 現在の日本の金山 (菱刈鉱山)



### ウラニナイト

#### $UO_2$ の黒色の鉱物

Uについて  
 $+3, +4, +5, +6$ が存在  
①酸化的～少し酸化的な状態  
 $UO_2^{2+}$ や $U^{4+}$ が最も安定

②還元的な状態  
 $UO_2$ (uraninite)

③他の価数は不安定  
3価はすぐに4価になってしまう。  
5価は $UO_2^{2+}$ をつくり、結果6価や  
4価になってしまう。

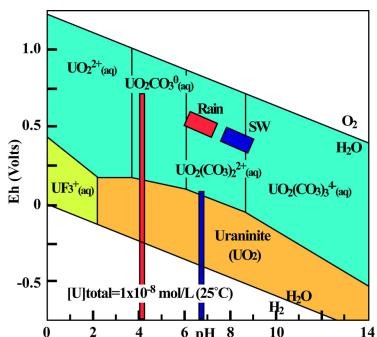


### Witwatersrand conglomerate



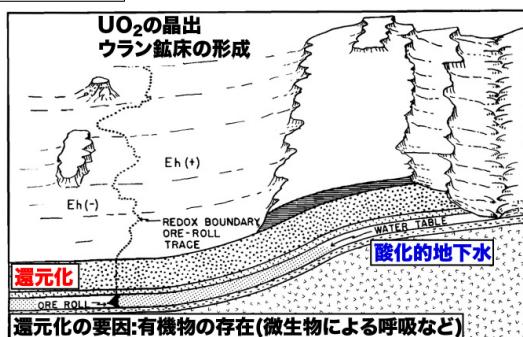
### ウラニナイトの安定領域と $fO_2$

#### $UO_2$ 安定領域

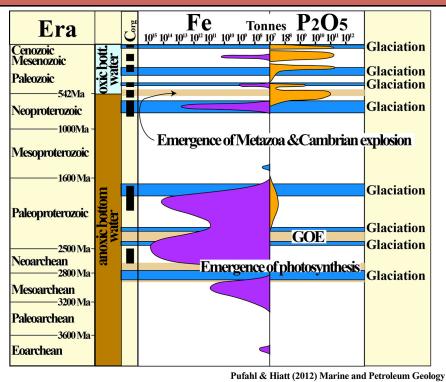


### 大気・海洋が酸化的になって以降の鉱床

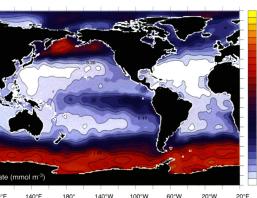
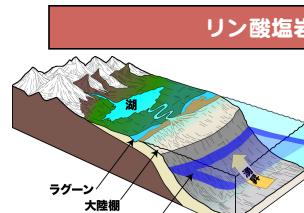
#### ウラン鉱床



### リン酸塩岩の堆積と生命進化



### リン酸塩岩の堆積



### リン酸塩岩の堆積と生命進化

