

# 宇宙地球科学 I (第六回目)

## 地球資源・エネルギー

東京大学総合文化研究科:

小宮 剛 准教授

2017/11/9

komiya@ea.c.u-tokyo.ac.jp

http://www43.tok2.com/home/isua/

### 化学沈殿岩(縞状鉄鉱層、縞状Mn層など)

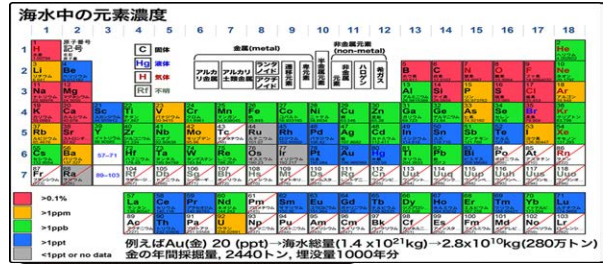
堆積性が主要な鉱床形成である有用元素

- (1) 砂鉱: Sn, Au, Pt, REE, Zr, K, Na, Ba, S, Ca, Mg
- (2) 残積鉱床: Al, Ni(ラテライト, ボーキサイト)
- (3) 堆積性鉱床: Pb, Fe, Zn, Mn, U, Pd, P, Rh(ロジウム), Os, Si, Al, Ca, Mg

(1) 砂鉱(placer): 後背地に特殊な鉱物が多く含まれていて、それが川や風によって運ばれ堆積したもの

- (1) 鉱物が化学的に安定
  - (2) 後背地に多く存在
  - (3) 多くの場合、その鉱物は比重や硬度が大きい。
- 例: Au, Pt, イリドスミン(Ir, Os), 磁鉄鉱, チタン鉄鉱  
錳石, クロム鉄鉱, 鉄マンガン重石(Fe,Mn)WO<sub>4</sub>  
ザクロ石Me<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, モナス石(Ce,La,Nd,Th)PO<sub>4</sub>, シルコン, ダイヤモンド, 石英

(1) 残積鉱床: 一般に風化によって、鉱物の一部が水に溶解する。この時、水に溶けにくい元素は残り粘土鉱物を形成する。  
e.g. NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+H<sub>2</sub>O→NaAl<sub>3</sub>Si<sub>11</sub>O<sub>30</sub>(OH)<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>O(含NaやSi)  
NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+H<sub>2</sub>O→Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O(含NaやSi)  
そのようにして生じた粘土鉱物が、運搬され、再堆積する(ラテライト, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に富む)。さらに、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が溶脱され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に濃集(ボーキサイト)。

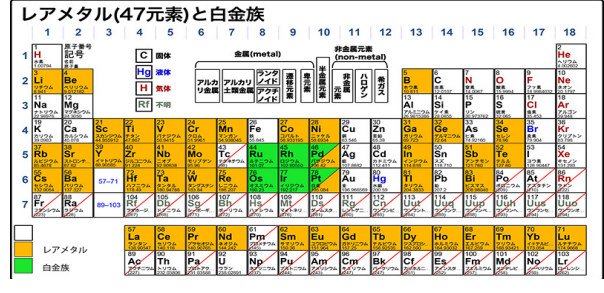


海水中の微量元素の濃度の平均値の変遷 (海洋地球化学, 蒲生俊敏 編)

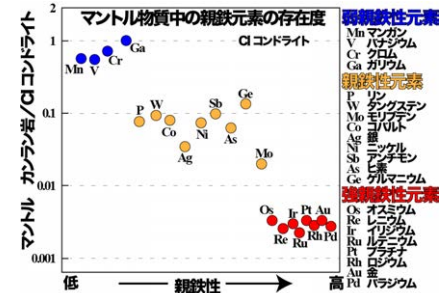
元素名	1960年代	1970年代	1980年代	1990年代
鉄	180	36	0.7	0.6
銅	50	8	2	2
銀	3	0.3	0.03	0.02
金	0.02	0.02	0.06	0.00015
鉛	0.2	0.2	0.005	0.005
ヒスマス	0.1	0.1	0.05	0.00015

### 資源・鉱床

- (1) 鉱床資源: 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。精錬が困難。

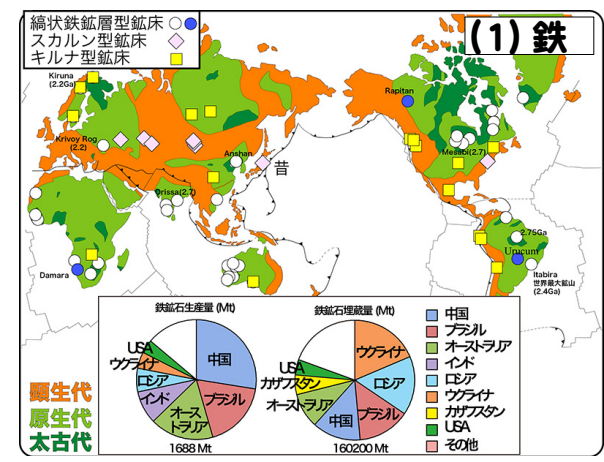
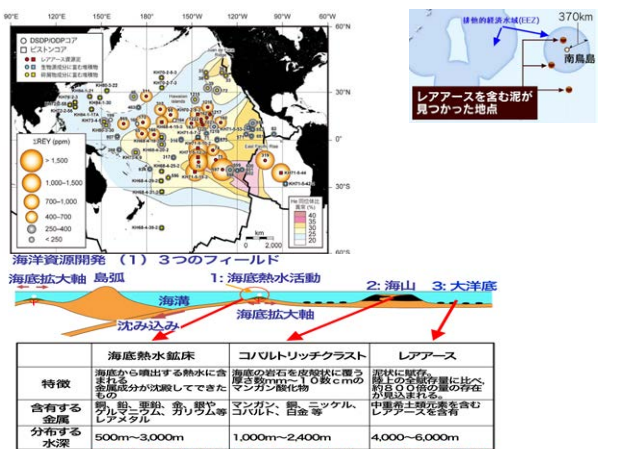
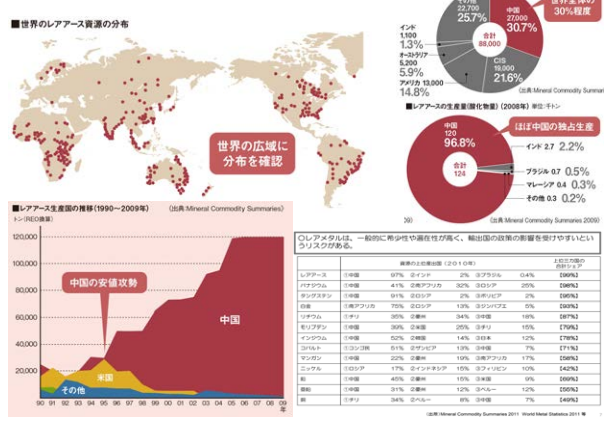


### マントルの組成 (親鉄元素)



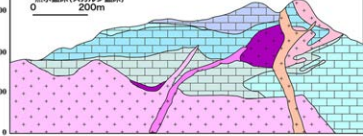
- ① 親鉄性元素はマントルに少ない
- ② 強親鉄性元素もマントルに含まれる
- ③ 強親鉄性元素濃度は一定

### レアメタルの問題点



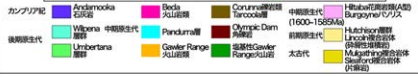
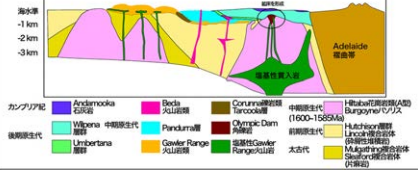
### スカルン型

石灰岩と火成岩の間での熱水鉱床



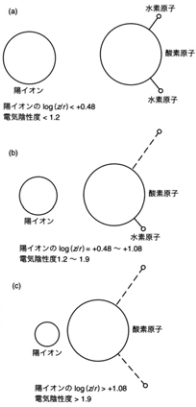
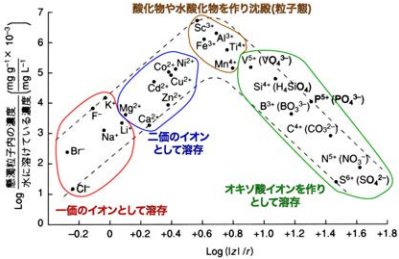
### キルナ型

堆積岩とアルカリ花崗岩の間での熱水鉱床



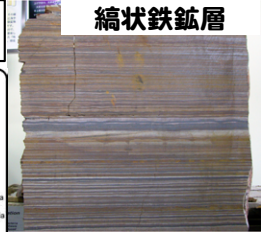
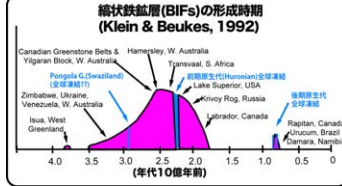
### (1) 堆積性鉱床: Fe, Mn, U, Pについて

→水溶液(海水, 河川, 地下水)への溶け易さと、そこからの沈殿



18億年前以前  
海水中のFe<sup>2+</sup>が酸化されて、Fe<sup>3+</sup>になり、沈殿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO(OH))

### 縞状鉄鉱層



### 縞状マンガン層



23億年前  
海水中のMn<sup>2+</sup>が酸化されて、Mn<sup>3+</sup>またはMn<sup>4+</sup>になり、沈殿

$pH$  の定義:  $pH = -\log a(H^+)$   
 $pe$  の定義:  $pe = -\log a(e^-)$   
 $E$  の定義:  $E = -RT/F \ln a(e^-) = -(RT/F) \log(e^-) \cdot \log a(e^-) = 0.059pe$

$Ox + mH^+ + ne^- \rightleftharpoons Red + H_2O$   $m, n$  は係数  
 (酸化体) (還元体)  
 $E = E^0 - (RT/nF) \ln [a(Red)/a(Ox) \cdot a(H^+)^m]$   
 $E = E^0 - (0.059/n) \log [a(Red)/a(Ox) \cdot a(H^+)^m]$

$H_2O$  が安定に存在する為の条件  
 (上限)  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$   $E = 1.23$   
 (下限)  $2H^+ + 2e^- = H_2$   $E = 0$  (定義)

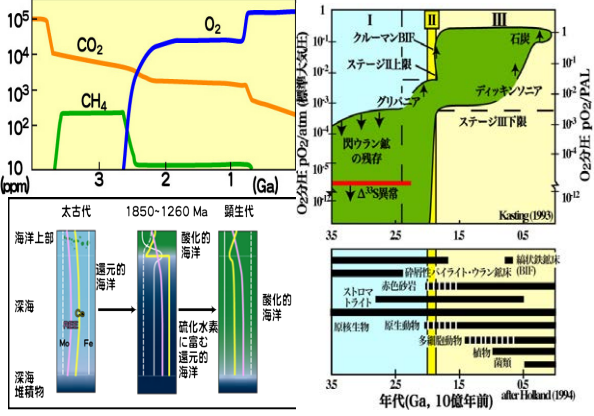
気体や液体中の量をそれぞれ、 $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  のみとする  
 (上限)  $E = 1.23 - (0.059/4) \log p_{H_2} = 1.23 - 0.059pH$   
 (下限)  $E = -(0.059/2) \log p_{H_2} = -0.059pH$

(1)  $FeO_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Fe^{2+} + 3H_2O$   $E = 0.728$   
 $E = 0 - (0.059/2) \log [Fe^{2+}]^2 / [FeO_3][H^+]^6$   
 $= 0.728 - 0.059 \log [Fe^{2+}]^2 / [FeO_3] - 6 \cdot 2 \log [H^+]$   
 $= 0.728 - 0.059 \log [Fe^{2+}]^2 - 1.177pH$

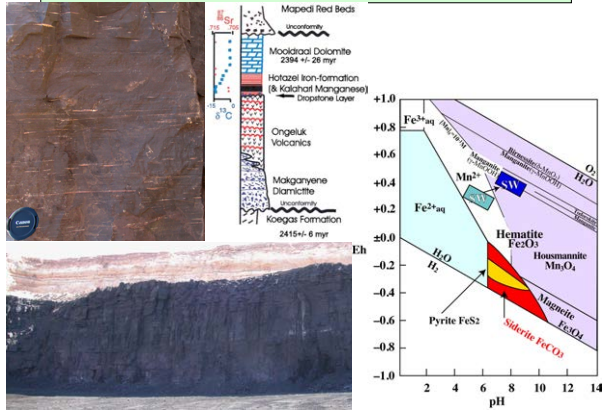
(2)  $FeO_3 + 8H^+ + 2e^- = 3Fe^{2+} + 4H_2O$   $E = 0.980$   
 $FeO_3 + 6H^+ = 2Fe^{2+} + 2H_2O$   $K = 0.720$

$F$ : Faraday 定数  $= 96,485 \text{ C/mol}$   $R = 8.3147 \text{ J/Kmol}$   
 $T = 298.15 \text{ (K)}$   
 $RT/F \cdot \log(e^-) = 0.059$

### 大気・海洋の酸素濃度の上昇



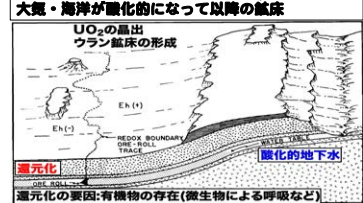
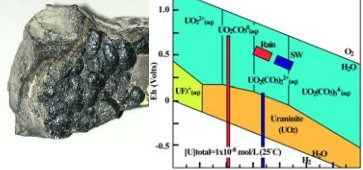
### 縞状マンガン層の形成と酸素濃度



### ウラニナイト

#### UO<sub>2</sub>の黒色の鉱物

Uについて  
 +3, +4, +5, +6が存在  
 ①酸化的～少し酸化した状態  
 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>やU<sup>4+</sup>が最も安定  
 ②還元的な状態  
 UO<sub>2</sub>(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<sub>2</sub><sup>+</sup>をつくり、結局  
 6価や4価になってしまう。



**リン鉱床堆積物の埋定存在量 (トン)**  
**鉱床の分布 (10<sup>9</sup>トン)**

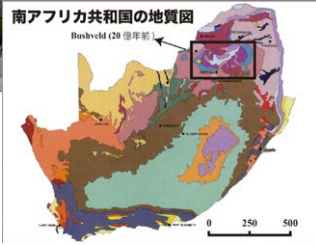
① 多細胞生物の出現(顕微鏡)  
 ② 酸素発生型光合成の発達  
 ③ 大規模な氷河期(カンブリア大爆発)  
 ④ 後生動物出現

Carbonate fluoapatite  
 $C_{10}Na_8Na_6(PO_4)_6(CO_3)_2(CO_2)F_2$

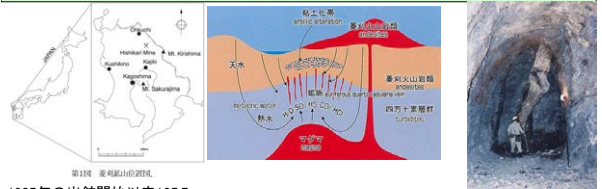
## (2) 白金属鉱床



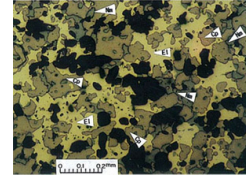
南アフリカのBushveld  
(20億年前)  
巨大火山岩体の結晶化の  
時に白金属が濃集



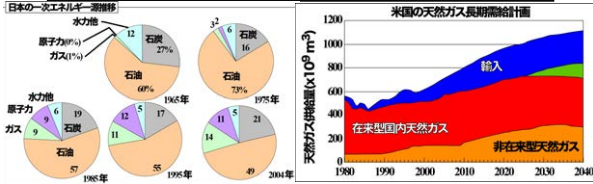
## (3a) 現在の日本の金山 (菱刈鉱山)



1985年の出鉱開始以来165.7  
トン(2008年3月末現在)の金  
を産出。  
菱刈鉱山は鉱石1トン中に  
含まれる平均量が40グラム  
を超えるという高品位(世界  
の主要な金山の平均品位は  
約5グラム)を誇っており、現  
在も1年間に7.5トンの金を産  
出しています。商業規模で操  
業が行われている国内の唯  
一の金属鉱山。



## 日本の一次エネルギー構成



日本の一次エネルギー需給構成(2008年)



非在来型天然ガス

資源名	原始資源量 (Ronger, H, 1996)	貯留層特性	生産量他 (参考, 2006)
コールベドメタン (Coalbed methane, 石炭層中のメタン)	258 x 10 <sup>12</sup> m <sup>3</sup>	奥層に吸着 約1.0m <sup>3</sup> /ton (米国, 2003)	450億m <sup>3</sup>
タービッドメタン (Turbidite methane, 陸域沖積層・沖積層に蓄積する天然ガス)	210 x 10 <sup>12</sup> m <sup>3</sup>	q: 0.1-0.5md p: 5-15% (米国, 2003)	1300億m <sup>3</sup>
シムルメタン (Simular methane, 陸域に蓄積する天然ガス)	456 x 10 <sup>12</sup> m <sup>3</sup>	q: 0.001-2md p: 4%以下 (米国, 2003)	170億m <sup>3</sup>
メタンハイドレート	数100 x 10 <sup>12</sup> m <sup>3</sup>		

## 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の空隙を持った立体網状構造(クラステート)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)

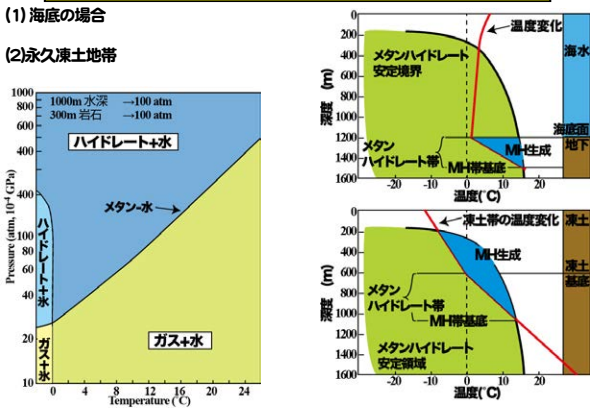
水の結晶分子  
メタン分子

空隙径 5.8Åの五角14面体  
空隙径 7.8Åの五角12面体

等軸晶系 水(46); メタン(8) = 5:1  
= 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 1m<sup>3</sup> = メタンガス 約160-170m<sup>3</sup> + 水 約0.8m<sup>3</sup>

## メタンハイドレートの安定領域



## 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)

①地層の境界面とは斜交し、海底面に平行に強い反射面が存在する  
②メタンハイドレート層の基底

BSR(海底擬似反射面)

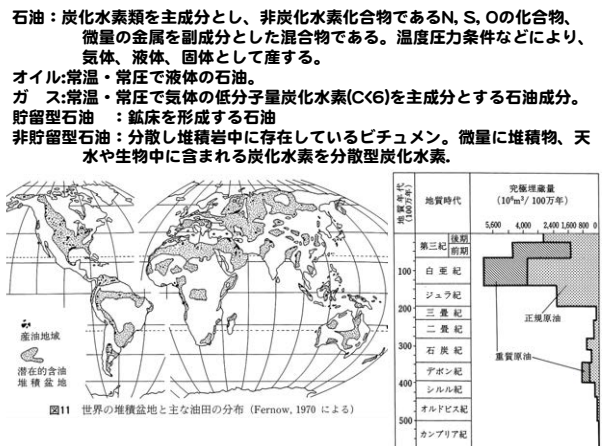
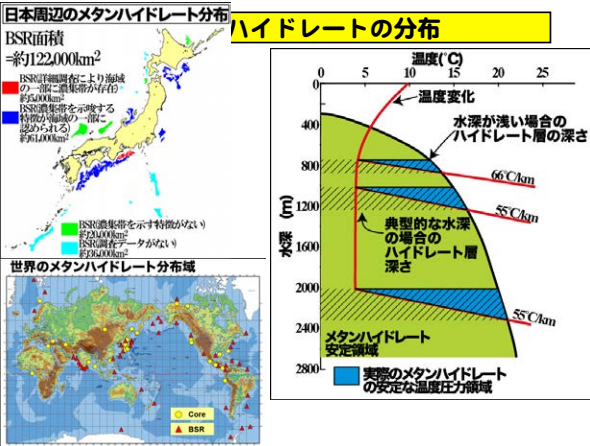
音波  
地層境界面  
反射波  
MH貯留層  
ガス、水層

密度 ρ  
速度 V

音響インピーダンス  
 $R = \frac{\rho_2 V_2 - \rho_1 V_1}{\rho_2 V_2 + \rho_1 V_1}$  (R: 反射係数)  
透過波  
 $\frac{P_1 - P_2}{V_1 > V_2}$

Rが大きい→大きな反射波  
Rが負→入射波に対して反射波の位相が逆転

カナダ北部, Mallik のコア試料



## 石油の地層

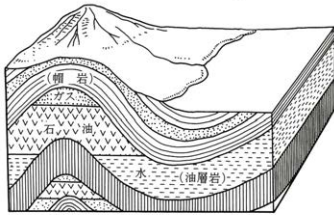


図12 地層の背斜構造での石油のたまり方

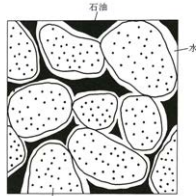


図13 貯留岩中に石油が含まれている状態

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、 $SO_4^{2-}$ やアルカリ土類に枯涸、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

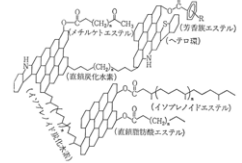
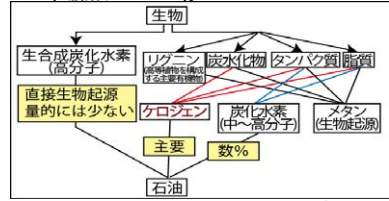
- (1) 炭化水素の起源(有機説 vs. 無機説)。
- (2) 炭化水素の熟成(熟成してから、濃集するの?)。
- (3) 炭化水素の濃集。

## 炭化水素の起源

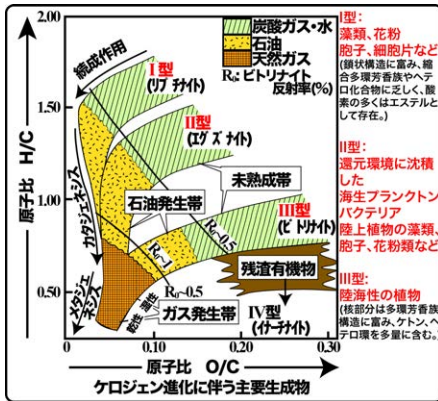
### ケロジェンとは

- 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やす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

### 熟成作用期

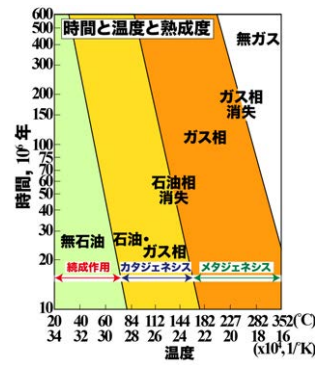
- ① 官能基が取り除かれる  $O \rightarrow H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  や  $CH_4$  などのガスも
- ② ケロジェン核が分離。
- ③ 一部の分離したものは有機溶媒に溶解する  $NOS$  化合物となる

### カタジェネシス期

- ① 結合がより切れ、小さくなる
- ②  $NOS$  化合物はエステルや  $C-C$  結合が破壊され、かつ  $NOS$  などのヘテロ原子もなくなる。→炭化水素(低~中分子量)

### メタジェネシス期

- ①  $C-C$  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:

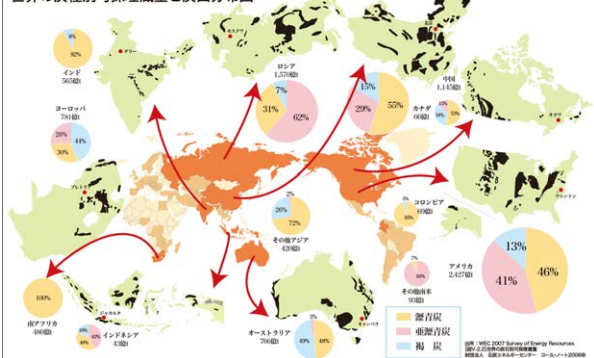
- ① 石炭紀~二疊紀前半: 管束型花植物陸上植物
- ② ジュラ紀~白堊紀前半: 裸子植物やシダ植物
- ③ 白堊紀後半~古第三紀: 被子植物

### 石炭の生成年代



## 石炭の分布、年代

### 世界の炭種別可採埋蔵量と炭田分布図



## 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

