

**Oil-bearing** の炭酸塩岩中のウラン鉱化作用の **epigenetical**  
な累帯性について\*

V.N. Kholodov, A.K. Lisitzin, G.V. Komarova  
& I.A. Kondratieva

黒田 吉 益 訳

前 が き

よく知られているように、ウラン鉱床のなかには、石油系統の有機物質と共生的な関係をもつたものがある。このようなタイプのウラン鉱床は、まだ充分研究されているとはいえないが、理論的にも、実用的にも、たいへん興味深いものである。

この論文で取り扱っている炭酸塩岩中の鉱化作用も、石油のピッチと関係したものである。

このようなタイプの鉱化作用が、ふつう、一定の層準にかぎられていることは、古くからいわれていた。このことは、ウラン鉱床が Syngenetic であるという証拠とされている。一方、炭酸塩岩層は層相変化がはげしいということが知られているが、その中の鉱石はあるせまいゾーンにかぎられている。その位置はそのような層相変化によつてきまつてはいない。このことは鉱化作用の特徴にはつきり示されている。

いろいろの鉱床を研究して集められた、または、文献に述べられた事実から、このようなタイプの鉱化作用の原因について、epigenetic な作用によるという立場からみることができる。

1. 鉱石を含む層準の累帯構造

石油を含む炭酸塩岩石中のウラン鉱床の鉱石を含む層準には、しばしば二次的な累帯性がみられる。それは広く分布しているので、鉱床探査のためのよい目印となる。第1図に、鉱石を含む炭酸塩岩石の epigenetical な累帯性の一般的な様子がえがかれている。図の一番上は岩相のプロファイルである。完全なセクションでは、岩相の違う5つの層がある。

第1層 主として、褐色のピッチが斑点状にしみこんだ、小さい斧足類の化石をたくさんもつた石灰質ドロマイトである。広い範囲にわたつて分布しており、目印の層準とすることができる。

第2層 その上に、腹足類や有孔虫、とくに miliolina の殻からなる有機原の石灰岩が分布している。動物化石は半晶質 (mesocrystalline) の方解石でセメントされている。この層の上部にゆくにつれて、石灰質の鱗状石が出てきて、だんだんとその上の層に移りかわる。

第3層 これは粗粒の鱗状構造をもつた石灰岩で、厚さやひろがりも同様である。石灰質鱗状石は(訳注1)粗粒の方解石でセメントされている。動物化石が完全にみつからないことは注目される。

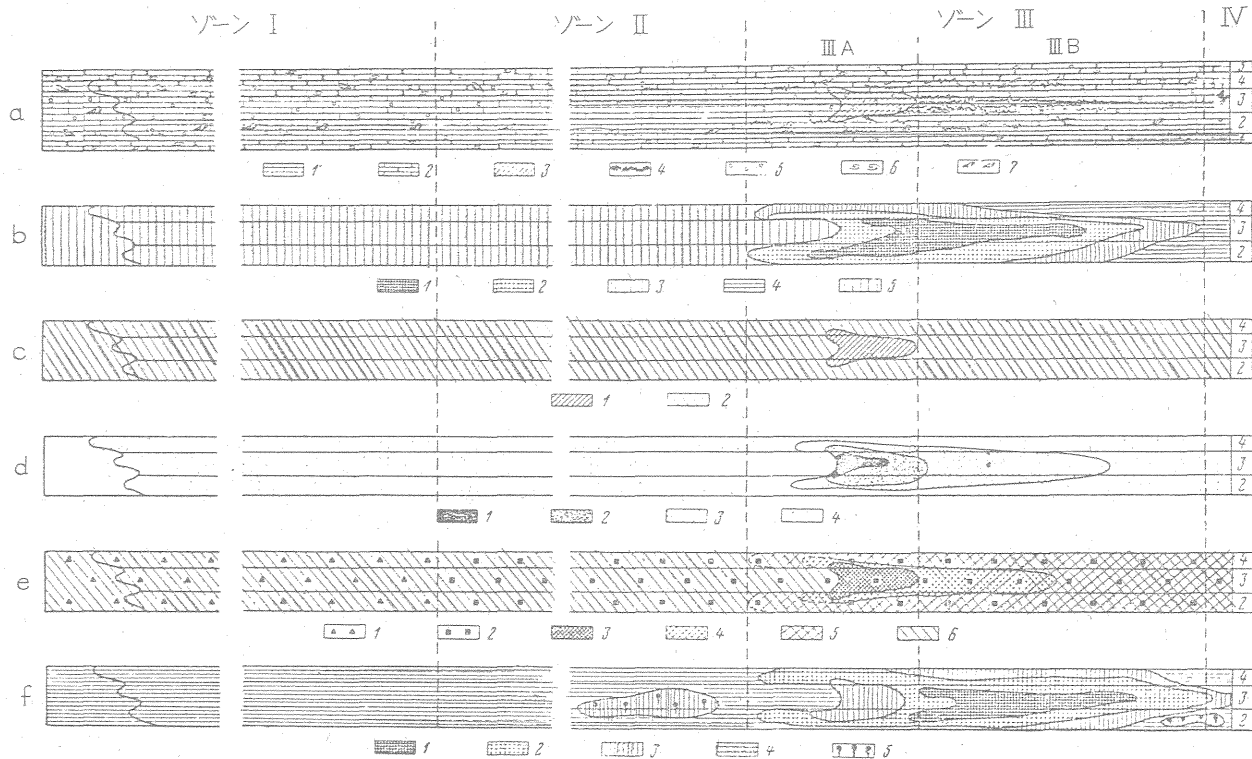
第4層 ドロマイト質石灰岩で、組織上は前の層とよく似ている。ただ、方解石化した斧足類の小さな殻をたくさんもっている。ドロマイト化は上部にゆくにつれて規則的にはげしくなる。ドロマイトの菱面体結晶が鱗状石を交代したり、動物化石をとりまいたり、セメントの方解石の粒の間に生じたりしている。

第5層 セクションは泥質岩のような見かけをした石灰質ドロマイトの層で終る。それは動

\* V.N.Холодов, А.К.Лисицин, Г.В.Комарова, И.А.Кондратьева: Об эпигенетической зональности уранового оруденения в нефтеносных карбонатных породах, Известия АН СССР, Серия геологическая, No. 11, p. 50~63, 1961

\* この論文の場所は、後の方で一寸でてくるが、フタロイ(第2の)バクー地域らしいが詳細は不明。

訳注1) oolite は丸い粒そのものを鱗状石、それをもつた岩石を鱗状岩というように訳した。



第1図 鉱石の層準の epigenetic な累帯性の模式図  
 a—岩相プロフィール: 1—石灰岩, 2—石灰質ドロマイト, 3—珪質団球, 4—柱状突起縫合線, 5—鱗状岩, 6—斧足類殻, 7—腹足類殻。 b—ウランの分布: 1—5—ウラン含有量の減少する順序。 c—珪酸の分布(%): 1—25~50, 2—trace。 d—バナジウムの分布(%): 1—0. n, 2—0. 0n, 3—0. 00n, 4—0. 000n。 e—全鉄の分布: 1—Feの水酸化物が発達する地域, 2—Feの硫化物が発達する地域, 3—6—全鉄の含有量(%): 3—>0. 60, 4—0. 60~0. 40, 5—0. 40~0. 25, 6—0. 25~0. 10。 f—有機炭素の分布(%): 1—0. 60~0. 40, 2—0. 40~0. 20, 3—0. 20~0. 10, 4—<0. 10, 5—液状石油の浸込んだ部分。

物化石を含み、粗粒の方解石結晶からなる鱗状構造をもつた地層である。

1と5の層は、化学組成や二次的の方解石結晶の生成という点でたいへん似ている。研究されたプロファイルの範囲内では、稼行できるような鉱化作用はない。

このようなタイプの層相は、プロファイル全体にわたって、ほとんどそろっている。しかし、堆積盆地の岸に近いところ(図の左の部分)では、2, 3, 4の層は礫をまじえた、鱗状構造をもつた塊状の有機原の石灰岩にかわる。

プロファイルの一部に、珪質の石灰岩が広く発達しているところがある。それはコンクリーションのような形をしており、一般的にはまわりの岩石の層理と調和して長くのびた半月形をしている。珪質の部分に直接接して大きな柱状突起縫合線があるが、それも全体としては層理と一致している。

鉱床を含む層準は、全体にわたってくわしく調べられたが、とくに  $\text{SiO}_2$ , Fe,  $\text{C}_{org}$  の含有量は化学的な方法で測定された。バナジウムはスペクトル分析により半定量された。ウランは放射線法と化学分析により定量された。結果は第1図の b, c, d, e, f にあげてある。

第1図のすべての図を対比すると、鉱石を含む層は、岩相上、地球化学上、4つのゾーンに分けることができる。それは測定された元素の量の違いや、母岩の二次的な特殊な変化で特徴づけられる。

ゾーンⅠは縁辺部で、岩相的に一様でない。潮海性の塊状の陸生一炭酸塩岩類を含むし、また、層状の有機源一鱗状構造をもつた石灰岩やドロマイトも含む(第1図, a)。地表に近い条件の炭酸塩岩石に始まり、だんだん深いところの層相まで追跡できる。

このゾーンの基本的な地球化学的特徴は、鉄の水酸化物が広く発達するということである。それは岩石の細かい割れ目や空洞や孔隙に生じており、岩石に黄褐色の斑点をつけている。ウランがほとんどなく ( $8 \cdot 10^{-5} \sim 2 \cdot 10^{-4} \%$ )、バナジウムが少なく ( $n \cdot 10^{-4} \%$ 以下)、また有機炭素も少ない (0.10%を超えない)。このゾーンのあらゆる種類の炭酸塩岩には孔削や空洞が発達していることは特徴的である。それは石灰岩の鱗状石や貝殻のセメント部分をリーチングすることによって生じている。かくて、鱗状石や貝殻の内部は孔隙となり、岩石は多孔質となる。

第1図, e にみられるように、鉄の水酸化物はほんのわずかに黄鉄鉱や白鉄鉱をまじえている。鉄の酸化物や一酸化物が交代してくるところをもつてゾーンⅠの下の境とした。

ゾーンⅡは、第1図 e に示されているように、鉄の酸化一環元の境でかぎられているわけであるが、鉱石の面からみると、鉱石を含むところと含まないところの境でもある。鉄の含有量は 0.1~0.25% であるが、その大部分は黄鉄鉱や白鉄鉱の形で存在する。新鮮な、結晶形のはつきりした黄鉄鉱を炭酸塩岩からとりだすことができる。黄鉄鉱の大きな結晶は、層理を切る方解石脈の盤ぎわにかぎられている(第2図)。鉄の硫化物のそのような特徴は、それが晩期の、つまり epigenetic なものであるという証拠である。

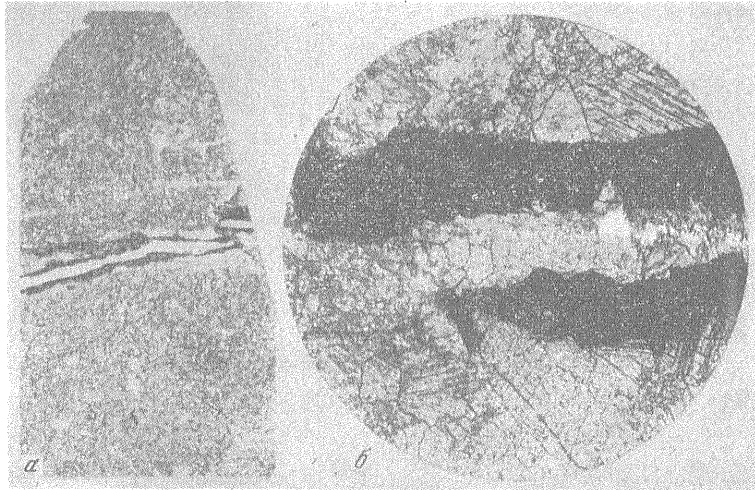
ゾーンⅡの第2の重要な特徴は有機物質がほとんどないことである。したがって岩石がたいへんきれいだ。しかし、もつとも多孔質の部分に、褐色のピッチの斑点が集まっている。それは明らかに炭酸塩岩の漂白作用(訳注2)よりもあとのものである。このゾーンのウランは  $3 \cdot 10^{-4} \%$  を超えないし、バナジウムは  $n \cdot 10^{-4} \%$  を超えない。

このゾーンの炭酸塩岩石は、隣接するゾーンの岩石と岩相的には似ているが、全体にはげしい溶解のあとがあることと、二次的な再結晶作用があることが違っている。

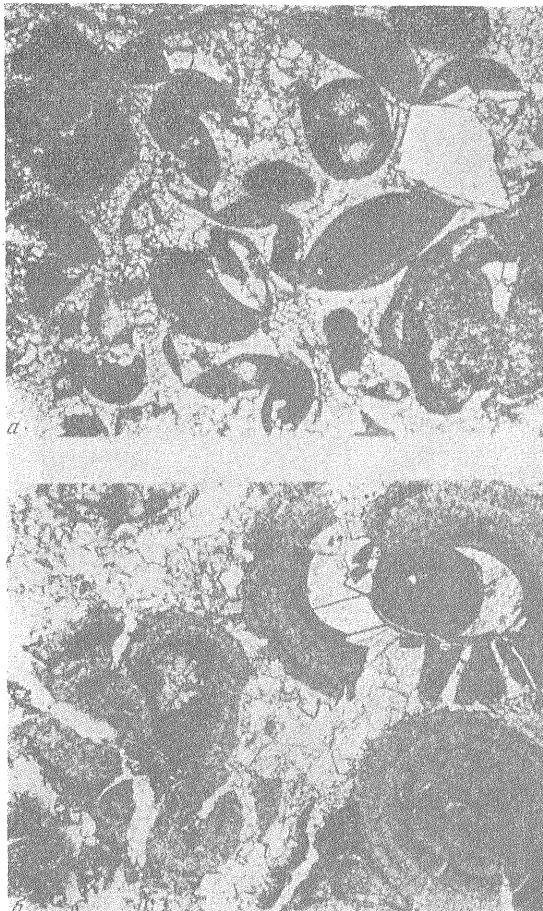
顕微鏡でみると、鱗状石や貝殻の部分の溶解や転位が観察できる。その結果、breccia 様の組織や細かい枝分れした割れ目が形成されている(第3図, a)。興味があることには、そのような溶解と同時に、はげしい二次的な方解石化作用があり、鱗状石や貝殻などを交代して粗粒の方解石の結晶が生じている(第3図, b)。

かくて、ゾーンⅡは全体としてはげしい二次的な変化をうけている。それは黄鉄鉱の epigenetic な特徴や、あらゆる層から有機物質が運び出されていること、はげしい溶解とそれにつづく方解石化作用が証明している。その幅はゾーンⅠの何分の1かである。

訳注2) 有機物質が少なくなつて、色が白くきれいになることをいうらしい。



第2図 方解石脈の壁における epigenetic に生成された黄鉄鉱  
a—鱗状石灰岩のサンプル。自然大・b—同じサンプルの顕微鏡写真。63倍。



第3図 ゾーンIIの岩石中の方解石化作用における溶解現象  
a—breccia 構造の形成。石灰岩の鱗状構造における溶解と交代。b—鱗状石灰岩における二次的方解石化。37倍。

注1) <<ролл>>

ゾーン III はウラン鉱化作用の分布と一致している。

セクションでは、ウラン鉱体は層理にそって引きのばされた半月形をしている (第1図, b)。その境は、全体としては、まわりの石灰岩の層理を切っているので、ウラン鉱化作用は第2, 第3, 第4の層にわたってみられる。鉱体の凹んだところは珪質コンクリーションと一致しており、鉱石を含む岩石から、含まない岩石へはシャープにかわることが特徴的である。反対側の境では、きわめて突き出た形をしており、ここでもウランの量は規則的に減少する。

鉱体の等品位曲線は非対象の鎌形で、まわりの岩石の層理を切っていることは、それが二次的な epigenetic な成因であるという証拠である。

鉱体の形は文献にいう“roll”注1) というのにきわめて似ている。研究者の多くは、それが epigenetic な成因であるという説に傾いている (7, 20など)。

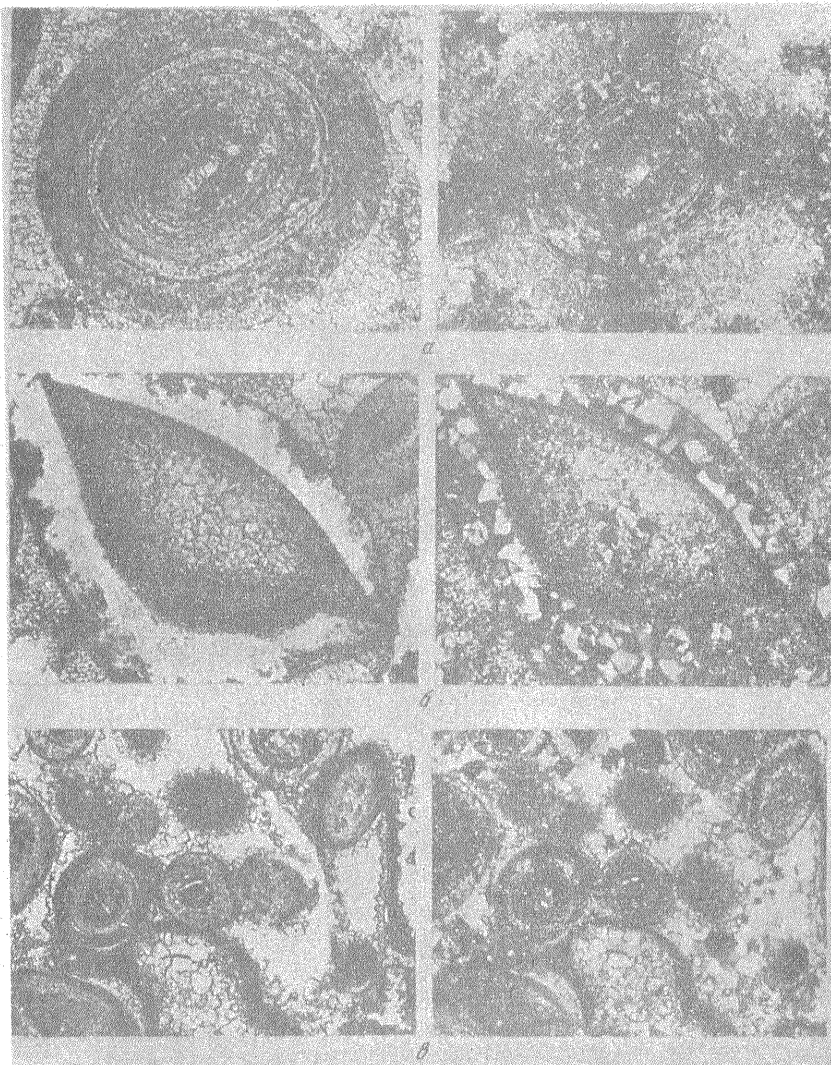
まわりの岩石の初生的な岩相上の特徴は、鉱石のないゾーン II,

Ⅳのものと同じもかわらない。3つの層は鈹体の構成に参加しているけれども、本質的な変化はうけていない。まわりの岩石の二次的特徴を考えると、それは2つのサブゾーンに分けられる。鈹体の左の部分には珪質の鈹石を含む岩石がある(サブゾーンⅢA)。右の部分は柱状突起縫合線をもつ鈹石を含む石灰岩である(サブゾーンⅢB)。

**サブゾーンⅢA** 鈹体の左に分布する珪質のコンクリーションは、図にその形が表わされている。その大部分は第3層中にあるが、第2、第4層にも若干かかっている。このように、珪質のレンズ部も、鈹体と同じように、セクションではひきのばされた半月形をしている。

炭酸塩岩の層は、本質的な変化なしに、珪質のコンクリーションの範囲まで追跡できる。その境は彎曲していない。そのような関係はすでに形成されていた岩石中にコンクリーションが生じたことを示すものである。

珪質のコンクリーションの突出した部分では、その境は異常に明瞭でなめらかである。ここには黒い粘性のあるピッチが集まっている。それは厚さ5~6mmの膜状をしており珪質のコンクリーションの形に支配されている。珪質な部分の中では有機炭素の量はまわりの岩石中に較べて著しく少ない(第1図, e)。そのような有機物質の分布は、多分、炭酸塩岩石の珪化に



第4図 石灰岩のいろいろの構造が珪酸で交代される様子。左は単ニコル、右は十字ニコル。  
a—鱗状構造の珪化, ×70; b—斧足類の殻が石英で置換されている。×70; c—鱗状石灰岩のセメントの珪化, ×35。

Oil-bearing の炭酸塩岩中のウラン鉱化作用の epigenetical な累帯性について (黒田吉益訳) よつて生じたものであろう。最初含まれていたピッチは、珪化作用によつて、コンクリーションの縁辺部へはき出されたものであろう。

珪質部分の凹んだところでは違ったタイプの境がみられる。珪化された石灰岩と珪化されていない石灰岩との間は、はつきりしていずに、有機物質が若干存在する。

第1図, b, f に示されているように、有機物と同様にウランの最大濃集部分は、コンクリーションの凸部にあり、そこから外へ押し出されたようになっていいる。逆に、バナジウムと鉄の最大濃集部分はコンクリーションの内部にある (第1図, d, e)。

コンクリーションの内部にある珪質石灰岩の構造や組織からは、それを含む石灰岩とあまり区別ができない。石英や玉ずいは岩石を構成する個々の構造を置換しているが、それでも、さいしよの様子は保たれている。交代のいろいろの場合が第4図に示されている。鱈状石、斧足類や腹足類の貝殻、それにセメントの一部は、その構造を破壊されることなしに珪化されていることが明らかである。さいしよ方解石の大きな結晶があつたと考えられるところに、石英の大きな結晶が生じていることがたいへん特徴的である。似たような法則性を S.G. ビシュニャコフが述べている(2)。彼は、“空隙が再結晶した方解石でうめられていたような堆積物を珪化が交代した。すなわち、岩石に変化した堆積物である”ということ考えた。

第3層の珪質石灰岩の有効孔隙率(注2)を I.A. プレオブラジェンスキー(1)の方法によつて測定したが、面白い結果がえられた(第1表)。第1表からわかるように、珪質岩の有効孔隙率の平均は、珪化されていない岩石に比較して少ない。

珪化作用では炭酸塩岩石の各部分が交代されるばかりでなく、割れ目とか孔隙の充てんということもおこる。珪質コンクリーションについての上述のあらゆる特徴から考えて、その生成は epigenetic な時期という結論に達することができる。

第1表 珪質岩の有効孔隙率 (比較のために、同じ層の珪化されていない岩石のデータもあげてある)

珪質炭酸塩岩の有効孔隙率 (%)		珪化されていない炭酸塩岩の有効孔隙率 (%)	
サンプルごと	平均	サンプルごと	平均
3.37	2.80	19.50	15.24
2.90		15.88	
2.01		12.15	
1.76		14.60	
5.48		15.95	
2.14		16.50	
1.96		14.80	
		17.95	
	16.31		
	10.37		
	13.52		

サブゾーン III B は二次的な珪化作用をうけていない鉱体そのものの部分である。ウランの最大濃集部分は珪質コンクリーションとの境に近く分布しており、そのひろがりには柱状突起縫合線の広く発達するゾーンと一致する。

有機物質や鉄の硫化物と伴なうウラン鉱物は炭酸塩岩の割れ目や孔隙を充てんしたり、柱状突起縫合線に濃集したり、セメントや鱈状石にもみられたり、また斧足類や腹足類の殻にも生じている。

肉眼でみえるウラン鉱物はきわめてまれである。鉱物学的に調べてみると、submicroscopic な樹脂状ウランとウランブラックである。その他、ウランの有機化合物も予想される (I.G. チ注2) effective porosity

エンツォフ)。

鈳石を含む石灰岩の割れ目や孔隙中のウランは、薄片の radiophotograph や顕微鏡観察で明らかにされる。同じような存在形態はあらゆる鈳体に広く分布している。このような分布は鈳石の生成過程が、すでに構造的特徴が完成されてしまっていた岩石中に生じたことを証明するものである。

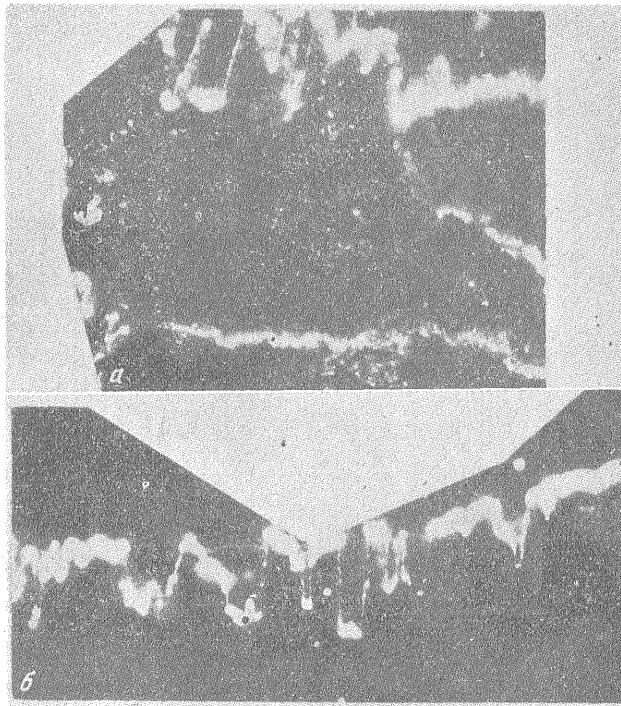
鈳体の全地域にわたって広く発達する柱状突起中のウランは、ウランのもつとも主要な存在形態で、それは第1図の a, b を比較するとよくわかる。鈳体の縁辺部に向かって、柱状突起の量も大きさもだんだんに減少する。そして鈳体の境は、本質的にはその柱状突起の分布限界で定められてくる。

鈳体の中央部は第3層と一致しているが、そこではやや大きな柱状突起がある。それは層理に平行しており、その柱の高さは2~3 cm に達する。珪質なレンズとの境では、柱状突起縫合線は枝分かれをしたり、傾斜した縫合線できられたりして網目状をしている。珪質部から遠ざかるにつれて、柱状突起縫合線の柱の大きさは小さくなり、ついに尖滅して細い割れ目に移りかわる。鈳体の端の部分では、小さい縫合線や微柱状突起が広く発達しているが、それは多くの場合、層を切っている。

あらゆる柱状突起縫合線は粘土質のうすいフィルムをもっており、まわりの岩石の非溶性の残存物である。ここには、有機物質、黄鉄鈳、ウラン鈳物が存在する(第5図)。

柱状突起縫合線の成因についてはたくさんの文献があり、いろいろの立場から論議されている。もつとも多くの賛成者をもっている説は、高圧によつて炭酸塩岩石が溶解した結果生じたというものである。柱状突起縫合線が二次的であるという説得力のある証拠は、D.Blake and C.Roy (1949), I.Rigby and Keith (1953), V.A. ウスペンスキー, H.V. Dunnington (1954), V.H. ホロドフによつて述べられている。G.I. テオドロヴィッチはさいぎんの研究で、柱状突起縫合線の epigenetic な生成の可能性を示している。

サブゾーンⅢBの柱状突起縫合線は、多くの例と同じように、二次的成因であるという多くの



第5図 柱状突起縫合線中のウラン鈳化作用  
a—珪質レンズの境に近い柱状突起の密な網目；b—鈳体の中央部における層理に平行な柱状突起。

の証拠がある。その中には、傾斜したり切りあつたりしている縫合線があること、brecciateされたゾーンにかぎってみられる割れ目と明らかに関係して生じている縫合線があることなどが指摘できる。われわれは、これらのことから、柱状突起縫合線と関係したウランの濃集の原因を epigenetic なものだと考えざるをえない。

鱈状石中のウラン 石灰質鱈状石の内部にかぎってみられるウランの斑点状の濃集は、鈳石中に広く発達している。

顕微鏡観察によると、鈳化作用はあらゆる鱈状石中に、その保存の度合に関係なくみられる。ウラン鈳物と伴う有機物質や鉄の硫

化物は、細い放射状の割れ目や錐状石内部の空所に存在する。また、それらの組織とは関係なく濃集したり、浸みこんだりすることもある。

石灰質錐状石中へのウランの濃集は、そのまわりの層の浸透性によつてきまる。

さいきんまで、錐状石は非浸透性と考えられていた。そのために、その中にある石油性のピッチは syngenetic と考えられていた。すなわち、錐状石と一緒に生成されたとみられていた。

著者の一人は(19)石灰質錐状石のまわりの岩石の高い浸透性を示す事実を述べたことがある。かくて、錐状石の内部のウランの濃集は、epigenesis を含む岩石生成の適当な時期に浸透によつて生じることができる。

動物化石中のウラン 釷化した錐状石とともに、第2、第3層中には、ウラン釷物を含む腹足類と斧足類の貝殻がみられる。ウラン釷物は貝殻の内部の空所をうめているか、その壁をつくる方解石を交代している。石英や玉ずい、ドロマイトによる貝殻の二次的置換、また地層にみられるような二次的なピッチによつて化石内部がみだされている現象などは、ウランの濃集も epigenetic な時期に二次的に生じた可能性があることを示している。

サブゾーン III B におけるいろいろなウランの存在形態をみると、最大の濃集は明らかに柱状突起縫合線や割れ目、毛細的空隙に関係があることは強調されねばならない。

釷体を研究したうちで、孤立したウラン釷物はほとんどみられなかつた。その大部分は有機物質、鉄の硫化物、粘土質釷物と明らかに結びついており、一緒になつて釷石体(ore complex)を作つている。釷石体中ではウランとともに、バナジウム、コバルト、ニッケル、モリブデンの量も多くなる。釷石体は毛細的空隙や割れ目を占めており、錐状石や貝殻の内部に浸透している。とくに柱状突起縫合線の面、すなわちもつとも浸透しやすい部分を充てんしている。釷石を含む部分の有効孔隙率は、釷石を含まない部分に較べて減少するだろうということが期待される。

孔隙率の比較研究の結果は第2表にあげてある。

第2表からわかるように、釷石を含む層の孔隙率は5~6%小さい。より広範な例からも、この法則性は V.I. ダンチェフと V.V. オリハ(4)によつて示されている。著者によつては別な考えで説明している人もあるけれども、われわれは、ウラン含有量と孔隙率との間の逆の関係を釷床生成の時、釷石体が空隙を充てんしたとみる考え方に傾いている。

釷石体の組成を構成している有機物質は、その物理的性質からして固いピッチ<sup>注3)</sup>である。それは黒褐色または黒色で、粘性があるか、または固い塊であり、有機溶媒にはとけない。

V.A. ウスペンスキーによつて行なわれた分析では、水素と炭素の比(C/H)は7.0から15.6までで、平均10である。そのような比は、アスファルトに近い石油系の高い polarization の炭化水素の特徴である。

かくて、有機物質の存在形態や物理化学的性質から、それは酸化状態で生じた派生的な石油としてみるることができる。

有機物質はウラン釷化作用のところに分布しているが、それは第1図bとfとを比較するとよくわかる。サブゾーン III B では、同時に鉄とバナジウムの量もふえている。

釷床のゾーンの一般的な特徴をみながら、なお、次の特別な性質を注意することが必要である。

1. ウランと珪酸の濃集は、まわりの岩石に対して、明らかに二次的な性質を示している。
2. ウラン釷化作用の分布が、柱状突起縫合線やその他の溶解を示す構造の分布と一致していることは特徴的である。このことはウランを沈殿するのに都合のよい環境は、固相にCaCO<sub>3</sub>が存在するのに都合が悪い環境であることを示すものである。
3. 釷床帯にはウラン釷化作用と石油系の酸化された有機物質とが共存することが明白にされた。
4. ウラン釷化作用と伴なう元素として、バナジウム、コバルト、ニッケル、モリブデンがあることが確かめられた。これらの元素は石油に普遍的に伴なうもので、その灰のスペクトル<sup>注3)</sup> Твердый битум (固相のピッチという意か?)



分析からふつうにみだされているものである (8, 24)。

ゾーンⅣは鉍石の直接的な続きである。ここではウランの含有量は、稼行にはたえないがかなりあるという程度の含有量から、クラーク数程度の含有量まで移過している。まわりの岩石の初生的な岩相上の特徴は全域にわたって変化されずに残っている。同時に、その範囲内では完全にゾーンⅢのような溶解を示す構造がみられない。このゾーンの岩石の地球化学的特徴は還元状態を反映している。しかも、他のゾーンの形成よりも長い間その状態がつづいていたものであろう。灰色に色づいた岩石は分散した有機物質と黄鉄鉍を含んでいる。二次的なピッチのすじやレンズが点々とみられるところもあり、そこでは岩石が褐色になっている。

鉍層の方向にずつと先まで、地球化学的な累帯性が発達するかどうかを調べることは可能性がないであろう。この層準を追跡して沈降量の大きかった地域にゆくと、稼行できるような石油があることがよく知られている。

上述のような鉍床の層準の累帯性は、二次的、epigenetic な性質である。個々のゾーンは共通な特徴をもっており、その成因は、なにか一つの過程で説明できるようである。石油系統の有機物質が存在することは、その過程が石油鉍床の形成と分解に関係をもっているらしいと考えさせる。

地表からへだてられた石油鉍床も、巡還する層間水の強化によつて分解されるということが確かめられている。A.S. ウクロンスキー(15)や L.D. シュトルム(21)などによつて記載されているように、外と通じている水との圏界面では有機物質の好酸性 (anaerobic) による酸化作用がおこる。free の酸素を含む浸透する水は石油層の深さにまで浸みこみながら、鉄の一酸化物、有機物質、その他を酸化するのにつかわれる。より深いところでは、有機物質の酸化は、層間水に含まれる硫酸塩を消費する生化学的方法によつて行なわれる。脱硫バクテリアの活動によつて硫酸塩の酸素は酸化に使用され、硫黄は還元されて硫化水素に入る。石油鉍床地域の水が大量の  $H_2S$  を含むことは一般に知られている。このような条件下で、石油を含む岩石中に二次的な硫化物が広く発達することが期待される。

V.A. ウスペンスキーと O.A. ラドチェンコの見解によれば、石油の anaerobic な酸化作用の結果、だんだんに粘性のあるピッチ (maltha) にかわり、それからアスファルトにかわる。このことと関係して、石油鉍床の縁辺部では、ふつう粘性と比重がはげしく増加する (10)。

有機物質の酸化は、ふつう炭酸の分離を伴ない、それは層間水の中にとけ込み、硫化水素や有機酸と結合して、その pH を著しくさげる (21)。硫酸塩の還元作用では、炭酸カルシウムの溶解度が上がることはよく知られている。これと関連して、水・石油の近くでは、炭酸塩岩中に空隙、空洞、カルスト状部分が発達する。逆に、はなれたところでは、二次的な方解石が沈殿する。また、ボルガ沿岸地域のクイブィシエフの炭酸塩岩層群の岩石学的の研究によると、若干の石油鉍床の近くでは珪質なセメントが存在していることが明らかである(1)。

上述のような地球化学的過程は、結局、フタロイ・バクー地域に広く分布する閉じこめられた石油鉍床が形成されうることを示している。

かくて、分解しつつある石油鉍床の近くでは、炭酸塩岩石中に、ウラン鉍床のよい特徴である二次的方解石化作用、溶解、珪化作用、漂白作用、黄鉄鉍作用、固いピッチの濃集があるという結論になる。

## II. 石油鉍床の分解にさいしての水の組成の変化

ウラン鉍床の近くでは、石灰岩層の中に、石油鉍床が分布することがあるが、それは現在では層間水の分解的活動をうけている。いろいろの石油鉍床で行なわれた地球化学的研究は、石油ピッチの anaerobic な酸化作用の様子や、その時浸透してくる水の組成に生じる変化の特徴を明らかにしている。

研究結果が第 3 表にあげてある。そこでは層間水の分析データがクルロフの式を若干変えた形で表わしてある。

第 3 表は次のような規則性を明らかにしている。石油鉍床へ向かつて水の一般的な minerali-

第2表 鉱石を含む炭酸塩岩石と含まない炭酸塩岩石の有効孔隙率

層	ゾーンⅡの鉱石を 含まない岩石		ゾーンⅢの鉱石を 含む岩石		ゾーンⅣの鉱石を 含まない岩石	
	サンプルごと の率 (%)	層の平均	サンプルごと の率 (%)	層の平均	サンプルごと の率 (%)	層の平均
4	—	8.70	1.62	3.45	11.15	9.32
	—		1.53		5.90	
	—		4.02		10.90	
	12.05		4.00		—	
	5.20		6.07		—	
3	14.80	15.77	14.60	13.96	18.20	16.32
	16.50		10.37		16.60	
	12.15		15.95		15.00	
	19.50		5.75		17.58	
	15.88		17.95		14.20	
	—		13.52		—	
	—		16.31		—	
—	17.25	—				
2	—	9.80	3.94	4.76	12.30	8.00
	7.30		6.90		8.37	
	12.30		3.15		3.38	
	—		8.95		7.95	
	—		2.42		—	
	—		3.22		—	
ゾーンごと の平均値	12.85		8.29		11.80	

第3表 層間水の組成

サンプルの場所	No.	水の化学組成式 (ガスの濃集, mg/l)	pH
浸透する地域における あふれている泉	1	$H_2S$ —なし, $M_{0.5} \frac{HCO_{70}^3 SO_{21}^4}{Ca_{37} Mg_{34} Na_{25}}$	8.3
石油鉱床に近い あふれている泉	2	$H_2S$ —あり, $M_{2.4} \frac{HCO_{60}^3 Cl_{39}}{Na_{77} Ca_{12}}$	7.8
	3	$\Sigma H_2S_{123} CO_{110}^2 M_4 \frac{HCO_{47}^3 Cl_{40} SO_{13}^4}{Na_{88}}$	7.3
	4	$\Sigma H_2S_{40} CO_{34.5}^2 M_{6.7} \frac{Cl_{87}}{Na_{62} Mg_{20} Ca_{19}}$	7.2
	水・石油の圏界面の外 部	5	$\Sigma H_2S_{87} CO_{355}^2 M_{12.5} \frac{Cl_{86} SO_{10}^4}{Na_{87}}$
6		$\Sigma H_2S_{63} CO_{116}^2 M_{17} \frac{Cl_{63}}{Na_{84}}$	6.8
7		$H_2S$ —あり, $M_{34} \frac{Cl_{94}}{Na_{74} Mg_{14} Ca_{12}}$	6.7
石油鉱床の内部	8	$H_2S$ —なし, $M_{64} \frac{Cl_{99}}{Na_{94}}$	7.1

zation が増加する。mineralization の性質はマグネシウム—カルシウムの hydrocarbonate から、中間的なものをへて、ナトリウムの塩化物まで変化する。

水の mineralization や化学組成が変化するとともに、そのガス組成はもつとはつきりと変化する。浸透する地域の酸素水は石油の炭化水素の集積へ近づくにつれて、硫化水素—炭酸にかわる。H<sub>2</sub>S と CO<sub>2</sub> をもつとも多く含むのは石油をもつ水である。すなわち、水・石油の圈界面で、そこで石油の生化学的な酸化過程がすすんでいる。酸性のガスの濃集によつて pH は下げられる。

pH の値を下げるのは酸性のガスのせい、なにか有機酸または非有機酸によるものではないという証拠として、次のような実験がある。地表で石油のうすい膜で覆われた水は、空気による酸化や degassing から守られて、半年間も低い pH を保っている。この膜がなくなると anaerobic により pH は急速に7まで増加する。

石油鉱床内部では、水の中に H<sub>2</sub>S が完全にみられない。しかし、CO<sub>2</sub> はたいへんわずかながら存在する。pH はふたたび7まで高くなる。mineralization の度合が一番高い。

一つの石油鉱床の範囲内で確かめられた水の組成の変化の規則性は、他の石油鉱床の資料についても検討され、確かめられた。水の組成の変化は、ウラン鉱床と関係した炭酸塩岩層に生じている石油原有有機物質の anaerobic な酸化作用の真実性を示すものである。

石油鉱床の分解過程における層間水の化学成分の研究は、似たような多くの現象を理解し鉱床生成の特徴をまとめるのに役立つ。

### Ⅲ. ウラン鉱化作用の累帯性の成因について

ウラン鉱床の epigenetic な累帯性を明らかにするために、現在石油鉱床を分解させている地下水の研究を引用すると、次のような結論に達することができる。すなわち、いろいろのゾーンの地球化学的特徴は、一定の組成の層間水が作用した結果生じたものである。

ゾーンⅠは、自由な酸素を含む浸透水が長い間影響を与えた地域であることはほとんど確実である。酸素による酸化作用が支配していることによつて、ここでは鉄の水酸化物が分布することになった。また、はげしい水の交換のために、岩石中に空隙や空洞が生じた。ゾーンⅠの下の境では、水にとけていた自由な酸素がほとんどなくなつてしまつたことに対応して、岩石中には鉄の水酸化物と硫化物の混合したものが定着されている。

ゾーンⅡは石油鉱床の範囲外への有機物質の生化学的酸化作用の舞台としてみることができる。

それは第3表のサンプル2, 3, 4の組成に近い水が発達する地域に相当し、その pH は7.2から7.8である。層間水が硫化水素に汚染されたことは、岩石中の硫化鉄の分布に反映している。有機物質の酸化と脱出、すなわち漂白作用は、水の中の SO<sub>4</sub> イオンの還元によつて説明できる。すなわち、



溶けた構造をもつ岩石に、二次的な方解石化作用が起こることは、水の中における炭酸塩の不安定な平衡を反映するものである。有機物質の酸化の結果生じた CO<sub>2</sub> の行動は、溶液の pH を下げ、層の各部分において炭酸塩の溶解を起こす。つづいて、弱酸性の溶液が炭酸塩中で中性化されてゆくと、二次的な方解石の沈殿を促進する。

ゾーンⅢは古い水、石油圈界面の安定な位置を反映している。ここでは鉄の硫化物とともに有機物質のはげしい酸化が保たれており、珪酸やバナジウム、ウランが濃集する。かくて、石灰岩は柱状突起縫合線などの形で溶解の痕跡をのこしている。

これらの特徴を総合すると、水・石油圈界面のゾーンにおける石油鉱床の分解している地球化学的な様子が明らかとなる。

第3表にみられるように、このゾーンでは、pH 6.4に近い炭酸—硫化水素水が分布している。

有機物質の生化学的な酸化作用は広く進行していて、水の中に大量の CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>S を生じるので、炭酸塩の搬出を促進し、二次的な方解石作用をじやます。そのような弱酸性の中では

Oil-bearing の炭酸塩岩中のウラン鉱化作用の epigenetical な累帯性について (黒田吉益訳)

珪酸の沈殿に都合がよく、珪質コンクリーションが形成される。第1図、b にみられるように、ここではウランの濃集も生じる。この過程を化学的な面からみてみよう。

鉱体の非対称の形は、ウランと珪酸の沈殿が層間水の運動をバックに生じていることを示すものである。ウランと珪酸の最大の濃集は鉱体の突起した部分と一致しており (第1図 b, c), もつとも大きい有効孔隙率をもつた層に分布している (第2表)。また, “roll” の方向は、多分、層間水の運動の方向と一致しているのであろう。同じようなデータは D.R. ショウによつてもえられている。

バナジウム、ニッケル、コバルトなどの元素が鉱体中に濃集していることは、石油ピッチの酸化とポリメリゼーションで説明できる。これらの元素がつねに石油ピッチと伴うことはよく知られている。

ゾーンIV は、明らかに以前の石油鉱床の部分である。その後、この石油は、石油層が開いてしまったためになくなったものであろう。これは、このゾーンの岩石中に酸化された石油ピッチの残存物があることから推定できる。

ゾーンのサイズと epigenetic な過程の強さとは、具体的な地質条件によつて変わってくる。たとえば多くの場合、珪化作用は鉱物学的な意義をもっており、顕微鏡的に新しく形成されたものとして表われている。

広大な地域にわたる似たようなタイプのウラン鉱床の分布と、それが一定の層準にかざられていることは、さいしよに炭酸塩岩層中に syngenetic にウランが分散して貧弱ながら存在していたことを推定する根拠となつている。層間水の運動、石油鉱床の分解、岩相-地球化学的累帯性の発達は、個々の層における元素の著しい交付を起こすはずである。

地下水中のウランの行動をきめる重要な要素の一つとして、酸化-還元条件があることが確かめられた。A.I. ゲルマノフその他(3)の研究によると、酸化-還元ポテンシャルの高い正の値をもつ浸透水の発達するゾーンでは、ウランは6価まで酸化されて、溶液になる。逆に、酸素を含む水が石油層に出あうと、酸化-還元ポテンシャルが下がつて、ウランが沈殿する。

もし、水の中のウランの行動が酸化-還元条件だけで定められるものならば、鉄の水酸化物が黄鉄鉱でおきかえられているゾーンI の下の境 (第1図 d) に近いところに、ウラン鉱床が存在するはずである。たしかに、酸化-還元で定められている鉱床も、広く知られていて、R.C. Vickers(26)によつて記載されている。

この場合には、ゾーンI と鉱床のゾーンとの間にはゾーンII があり、そこでは、鉄にとつては還元状態が支配しているが、ウランは沈殿していない。このゾーンにウランが濃集しないことは、次のように説明できる。

炭酸塩中におけるウランの移動のもつとも考えられやすい形は、uranil-carbonate complex である。とけにくい化合物の脱落を伴つた complex の分解は、pH11 までのアルカリ溶液、または pH6.5 まで酸性溶液中で起こる (13, 9)。このような pH への低下は、水・石油接触部 (ゾーンIII) で起こる。すなわち、そこでウランの沈殿が起こる。

かくて、鉱床の層準の epigenetic な累帯性をバックにしたウラン鉱化作用は、水・石油接触部において、石油原の炭化水素の生化学的な酸化にさいして生じる弱酸性の還元状態中で、uranil-carbonate complex の分解する条件を反映している。

※ ※ ※

この論文にあつた資料は、このようなタイプの鉱床の鉱石は、まわりの岩石に較べて epigenetic なものであることを証明している。ウラン鉱化作用とそれに伴う二次的変質は、含油炭酸塩岩石に対して浸透していつた層間水の作用の結果生じたものである。ウラン鉱化作用は、鉱床の層準に確認された epigenetic な累帯性の中に、規則的に位置している。その累帯性を特徴づける epigenetic な変質の複雑な現象は、このようなタイプのウラン鉱床の探査の指針として利用することができる。

## 文 献

1. Аширов К. Б. Цементация приконтактного слоя нефтяных залежей в карбонатных коллекторах и влияние ее на разработку. В сб. «Геология и разработка нефтяных месторождений». Гостоптехиздат, 1959.
2. Вишняков С. Г. Кремнистые образования в карбонатных породах нижнего и среднего карбона северо-западного крыла Подмосковского бассейна. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1953.
3. Германов А. И., Батулин С. Г., Волков Г. А., Лисицин А. К., Серебренников В. С. Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах. Докл. на 2-й Женевск. конф. по мирн. исполъз. атомной энергии. 1958.
4. Данчев В. И., Олъха В. В. Некоторые вопросы генезиса уранового оруденения в связи с изучением эффективной пористости рудосодержащих карбонатных пород. Изв. АН СССР, сер. геол., № 7, 1959.
5. Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Гостоптехиздат, 1948.
6. Доунс А. Л. и Флагг Дж. Химия урановых соединений. В сб. «Фармакология и токсикология соединений урана», т. I. Изд-во ин. лит., 1951.
7. Керр П. Ф. Месторождения урана и тория. В сб. «Геология атомных сырьевых материалов». ГОНТИ, 1956.
8. Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Гостоптехиздат, 1959.
9. Мак-Клейн Л., Балвинкель Е., Хюггинс Дж. Химия карбонатных соединений урана. В кн. «Химия ядерного горючего». Госхимиздат, 1956.
10. Медик-Пашаев В. С. Окислительные процессы и увеличение удельного веса нефти в приконтурной зоне нефтяных залежей. Нефт. х-во, № 9, 1955.
11. Преображенский И. А. Определение пористости неспуных пород. Азерб. нефт. х-во, № 1 (109), 1938.
12. Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1, 2. Гостоптехиздат, 1940.
13. Стеффенс Ф. М. и Макдональд Р. Д. Карбонатное выщелачивание урановых руд. В кн. «Химия ядерного горючего». Госхимиздат, 1956.
14. Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. Гостоптехиздат, 1958.
15. Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, 1940.
16. Успенский В. А. О природе стилолитовых образований в кембрийских известняках Приангарья. Геохим. сб., № 1, 1949.
17. Успенский В. А. и Радченко О. А. Геохимия битумов. В кн. «Спутник полевого геолога-нефтяника». Гостоптехиздат, 1952.
18. Холодов В. Н. К вопросу о происхождении сутуро-стилолитовых швов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1955.
19. Холодов В. Н. О некоторых критериях первичности или вторичности битумоз. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1960.
20. Шоу Д. Р. Значение рудных залежей «ролл» в генезисе урано-ванадиевых месторождений на плато Колорадо. В сб. «Материалы междунар. конф. по мирн. исполъз. атомной энергии», т. 6. ГОНТИ, 1958.
21. Штурм Л. Д. Роль сульфатвосстанавливающих бактерий в жизни и истории нефтяных месторождений. В сб. «Памяти акад. И. М. Губкина». Изд-во АН СССР, 1951.
22. Blake D. a. Roy Ch. Unusual stylonites. Amer. J. Sci., vol. 247, No. 11, 1949.
23. Dunnington H. V. Stilolite development postdates rock induration. J. Sediment. Petrol., vol. 24, No. 1, 1954.
24. Erickson R. L., Myers A. T., Hogg C. A. Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt and petroliferous rock. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., northern Black Mills, South Dacota. Econ. Geol., vol. 52, No. 6, 1957.
25. Rigby I., Keith. Some transverse stylonites. J. Sediment. Petrol., vol. 23, No. 4, 1953.
26. Vickers R. C. Alteration of sandstone as a guide to uranium deposits and their origin, northern Black Mills, South Dacota. Econ. Geol., vol. 52, No. 6, 1957.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,  
Москва

Статья поступила в Редакцию  
7 марта 1960 г.