

# 堆積岩の研究方法

(9)

M. N. ストラーフ 責任編集  
平山次郎・渡部美南子 訳

## 堆積岩中に分散する有機物の研究

K. F. ラジオノーバ

### B 螢光瀝青分析

堆積岩の螢光瀝青分析は操作が簡単で かつ多量分析に利用できるため 近年広く利用されるようになった。

この方法はつぎのような目的

- 1) 瀝青の存在の検出
- 2) 油層または油層準の発見
- 3) 瀝青の分離

にもちられる。ある研究者たちは この方法による資料を 瀝青の分離やその成因の研究にも利用できると考えている (エレメンコ・マクシモフ 1951; エフェンジェフ 1953)

石油鉱床やガス鉱床を探索するにあたって 無化石層を螢光瀝青分析法により区分する方法は 他の方法と併用した場合に より効果的であることが明らかにされた (セミナ・フロロフスカヤ 1950; ルイセンコワ 1953)

この方法の基礎をなすのは 量子作用によって「冷光」を発する瀝青物質の特性である。螢光を発する物質相互間の差はその準安定状態と関連しており 準安定状態は分子構造と関連している (エフェンジェフ 1953)。

I. Ya. ポストフスキーは ポルガ・ウラル地域で石油の成因の研究をおこなうにあたって 1935年に初めて石油の螢光性を利用した (ポストフスキー1935) N. A. シュレージンガーと L. V. ノボジェノーバ(1941)は 1941年にサラトフ地区の石油と瀝青の研究を行なったさいにまた A. F. フィオレトーバ (1947)は1944年に同じく螢光を発利用した。石油地質の研究に螢光法が広くもちいられるようになったのは V. N. フロロフスカヤとその一派の人たちによるものである。

## 1 装置

野外で螢光分析を行なう場合の光源として太陽光を用いることができる。装置のうちでも とくに野外用に設計されたフロロフスカヤとメルコフの太陽ルミノスコープを用いると便利である。太陽ルミノスコープは不可視の紫外線 (3600Å以下) のみを透過して 可視スペクトルをしゃ断するフィルター (U.F.G-3) を備えた暗箱からなる。電気を利用することができる場合は 携帯用石英ランプとか LYuM1 LYuM2 あるいは

野外用のランプ・ルミノスコープ (レーニン国立光学研究所の開発した) 非携帯用の石英ランプなどを用いる必要がある (バラノーバ・ウスペンスキー・フロロフスカヤ・メルコフ・1946; フロロフスカヤ 1949(1) 1951)。これらの装置は暗室の中でしかもちいられない。暗室がない場合には 部屋の隅とか暗幕をつけた自動車の隅などを利用してよい。

## 2 点滴分析あるいは Sort analysis

野外の坑井あるいはコア貯蔵庫において 岩石中に瀝青物質が含まれているかどうかを明らかにするために 紫外線でコアの試験を行なう。そのためには コアに付着した泥水をよく洗い 外來の瀝青で汚染 (機械の潤滑油あるいは油浴による汚染) されているかどうかを調べるために紫外線で検査する。コアに付着した瀝青の汚染部分をノミでかきとる。洗浄し清潔になったコアの表面にピペットでクロロホルムを滴加する。クロロホルムによって瀝青物質が溶かされ 滴加した部分に明るい発光する斑点が生じ 斑点は空色 白色 帯黄色 褐色がかかった色調を呈することが多い。

この斑点によって V. N. フロロフスカヤは瀝青物質をつぎの4つのグループに分類できると考えた。

- 1) 軽瀝青 (L.B.A)
- 2) 油脂瀝青A (M.B.A)
- 3) 中間瀝青A (S.B.A)
- 4) 樹脂-アスファルト質瀝青A (S.A.B.A)

(フロロフスカヤ・メルコフ 1946; フロロフスカヤ 1949 1951)

V.N. フロロフスカヤによる実験の手順は第16表の No. 1 図式に掲げた。

しかしながら その後の研究によって クロロホルムによる青白色を帯びた黄斑は 浸透した瀝青に80%の油脂を含む (油脂瀝青) 岩石試料にも また20%の油脂留分 (S.A.B.A) を含む瀝青をとまらぬ岩石試料にも現われることがわかった。さらに 帯青白色の色調は酸性樹脂 (アルコール-ベンゼン質の) が浸透した岩石試料や 少量のアスファルトを混じえた樹脂が浸透した岩石試料にも現われることがわかった。

斑点の色調 (黄変・褐変) に影響を与えるのは瀝青に

含まれる諸成分の比率ばかりではなく 瀝青物質の濃度もある (ラジオノバ・ワグナー 1951)。したがって点滴分析によって瀝青の定性的特徴を調べる場合には非常に慎重に行なう必要があり 興味ある試料についてはさらに詳しい分析をしなければならない。

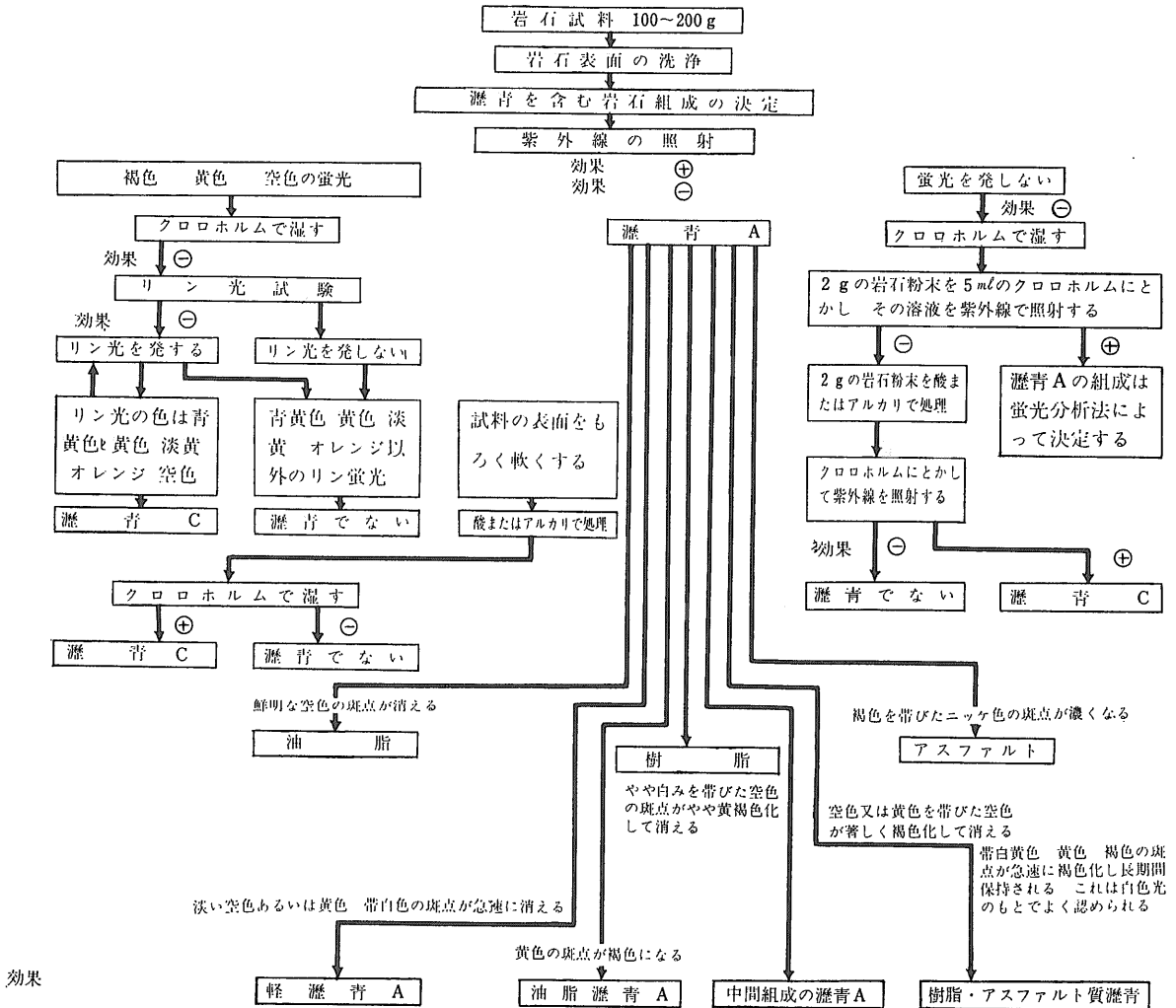
このように点滴法は 野外において岩石中の瀝青物質の有無を確かめるほかに その組成を決定するための手段として推奨できる。

この方法によって 石灰岩や石膏に含まれる瀝青物質は比較的容易に検出できるが 泥灰岩や泥岩に含まれる瀝青物質についてはその検出が比較的むずかしい。

泥質岩中の瀝青の含有状態を確認するには 岩石を粉碎し クロロホルムをそれに滴加して紫外線をあてる必要がある。この方法によっても瀝青の存在が認められない場合は その岩石の粉末 (1~2 g) を試験管の中

に入れクロロホルム (クロロホルムは蒸留精製して螢光物質をとり除く) を滴加する (約 5 ml)。かくはんし 放置後紫外線のもとでテストする。E.S. ルイセンコバの観察によれば 岩石中に瀝青物質が 0.005%以下しか含まれない場合は 泥岩でも砂岩でも点滴分析によって瀝青物質は検出されない。瀝青の含有量が 0.005~0.05%の場合は全分析試料のうち60%が また 0.1%の瀝青含有量を有するものは その分析試料の82%までがこの方法によって検出されている (ルイセンコバ 1953)

F. M. エフェンジェフ (1953) は つぎのような点滴分析の改良法を提唱している。ろ紙 (前もって溶媒で洗浄した) に少量 (0.1~0.3 g) の岩石粉末を円すい状に置き 円すいの先端に 1~2 滴の溶媒を滴加する (紫外線ランプのもとで)。その溶媒は瀝青物質の一部を溶かしてろ紙に浸透し ろ紙の灰色を背影にして銀白色



第16表 螢光法による岩石試料中の瀝青中の定性分析の順序の図式 (V, A, フロロフスカヤ)

第14表 標準溶液の特徴 (V.N. フロロフスカヤ)

標準 No	標準溶液中の石油の重量 (g)	溶液中の石油の量 (%)	岩石中の瀝青の量 (%)	岩石中に含まれる瀝青の量をグラフ表示するために用いた数値 (%)
1	0,00000313	0,0000625	0,000156	1,5610 <sup>-4</sup>
2	0,0000625	0,000125	0,000313	3,110 <sup>-4</sup>
3	0,000125	0,00025	0,000625	6,2510 <sup>-4</sup>
4	0,00025	0,0005	0,00125	1,2510 <sup>-3</sup>
5	0,0005	0,001	0,0025	2,510 <sup>-3</sup>
6	0,001	0,002	0,005	5,010 <sup>-3</sup>
7	0,002	0,004	0,01	1,010 <sup>-2</sup>
8	0,004	0,008	0,02	2,010 <sup>-2</sup>
9	0,008	0,0156	0,04	4,010 <sup>-2</sup>
10	0,0156	0,0313	0,08	8,010 <sup>-2</sup>
11	0,0313	0,0625	0,156	1,5610 <sup>-1</sup>
12	0,0625	0,125	0,313	3,110 <sup>-1</sup>
13	0,125	0,25	0,625	6,2510 <sup>-1</sup>
14	0,25	0,5	0,25	1,25
15	0,05	1,0	2,5	2,5

第15表 28の溶液からなる標準溶液列の特徴 (E.S. ルイセンコバ)

標準 No	螢光物質の重量 (g)			岩石中の螢光物質の量 (%)	溶液の希釈条件	
	溶液 100 ml	溶液 10 ml	溶液 1 ml		溶液 ml	Cl の純粋溶液 ml
28	0,1	0,01	0,001	0,2500	No.28	—
27	0,09	0,009	0,0009	0,2250	10	1
26	0,08	0,008	0,0008	0,2000	9	2
25	0,07	0,007	0,0007	0,1750	8	1
24	0,06	0,006	0,0006	0,1500	7	2
23	0,05	0,005	0,0005	0,1250	6	3
22	0,04	0,004	0,0004	0,1000	5	4
21	0,03	0,003	0,0003	0,0750	4	5
20	0,02	0,002	0,0002	0,0500	3	6
19	0,01	0,001	0,0001	0,0250	2	7
					5	8
					45	45
					No.19	
18	0,009	0,0009	0,00009	0,0225	9	1
17	0,008	0,0008	0,00008	0,0200	8	2
16	0,007	0,0007	0,00007	0,0175	7	3
15	0,006	0,0006	0,00006	0,0150	6	4
14	0,005	0,0005	0,00005	0,0125	5	5
13	0,004	0,0004	0,00004	0,0100	4	6
12	0,003	0,0003	0,00003	0,0075	3	7
11	0,002	0,0002	0,00002	0,0050	2	8
10	0,001	0,0001	0,00001	0,0025	5	45
					No.10	
9	0,0009	0,00009	0,000009	0,00225	9	1
8	0,0008	0,00008	0,000008	0,00200	8	2
7	0,0007	0,00007	0,000007	0,00175	7	3
6	0,0006	0,00006	0,000006	0,00150	6	4
5	0,0005	0,00005	0,000005	0,00125	5	5
4	0,0004	0,00004	0,000004	0,00100	4	6
3	0,0003	0,00003	0,000003	0,00075	3	7
2	0,0002	0,00002	0,000002	0,00050	2	8
1	0,0001	0,00001	0,000001	0,00025	5	45

帯青色 空色 帯黄色などに発光するリングが円すいの周りに現われる。すなわち この円すいをとりまいて細い空色 黄色 あるいは緑色の帯が生ずることが多い。

われわれの行なった実験においては ある種の岩石では発光リングが溶媒を滴加した直後に現われ 他の種類の岩石においては数秒後に現われることがわかった。

ある種の岩石の発光リングは急速に黄変したり 褐色化したりし (クロロホルムとアセトンによって) また別の岩石では初めの色調がそのまま保たれる (とくにアルコール-ベンゼンを用いた場合)

### 3 半定量 (標準) 螢光分析

実験室においては その設定された課題によってつぎのような分析を行なうことができる。

- 1) 半定量 (標準) 螢光分析
- 2) 螢光毛管分析 [ 訳者注毛管分析: 毛管現象を利用する分析法の1つで ろ紙を固定相とし これに溶媒を浸透させて吸着帯の色および位置から物質の分離または定性定量を行なう分析法をいう 毛管点滴分析はこの方法を利用する点滴分析の1つである ]
- 3) 螢光組成分析 (グループ分析の改良法)
- 4) 螢光クロマトグラフ分析 (パラノーバ・ウスペンスキー 1954; ルイセンコバ 1953; ラジオノーバ・ワグナー 1951; フロロフスカヤ 1951; エフェンジェフ 1953)

分析用のコア・サンプルの採取 (露頭試料) は 1~5 m おきに行なうのを原則とし 調査断面の複雑さ 研究者の分析能力 その他の要因によってその間隔を増減することができる。

半定量螢光分析は 瀝青溶液の発光強度が瀝青の濃度に比例して増大することにもとづいている。

この分析を行なうために V.N. フロロフスカヤと V.G. メルコフ (1946) は 対象とする瀝青溶液を種々のタイ

(備考: 第5欄では4gの岩石試料あたりの螢光物質のパーセントを示してある)

プの石油から作った標準溶液列 (軽油 中油 重油) と比較することを提唱した。

実際の標準分析はつぎのようにして行なう。 2 g の岩石粉末をすりあわせコック付の乾燥した試験管の中に入れ 蒸留して螢光物質を除いたクロロホルムを5ml 入れる。 内容物をかくはんし一夜間放置する 翌日瀝青溶液に紫外線ランプをあてて瀝青の標準溶液列と比較する。 V.N. フロロフスカヤによると 標準溶液列は種々の濃度 (0.05~1.0%) の15の瀝青溶液からなり それぞれの溶液には順次倍量ずつの瀝青物質が含まれている (第14表参照)

溶液を比較する場合 V.N. フロロフスカヤは螢光光度計を用いることを推奨している。 しかしながら14表に示した溶液の濃度の場合はこのような操作は必要としない。 なぜならば 隣接する標準溶液の発光強度は肉眼でも識別できるからである。 濃度の高い溶液 (No. 10以上) は精度が落ちる。 いわゆる濃度消光が始まって色調の判別がむずかしくなるからである。 このような場合には溶液を No. 9 ないし No. 10 まで希釈するとよい。

この方法の相対誤差は 50~100 % である。 この誤差を 20~50 % までひきさげるために 筆者は V.N. フロロフスカヤの標準溶液列に中間溶液を導入することを提唱した (ラジオノーバ・フィリモノーバ 1953)。

E.S. ルイセンコバ (1953) は 0.01~0.001 および 0.001 % の差をもったより薄い28口の溶液 (0.0001から

0.1%まで) からの標準溶液列を推奨した(第15表参照) この溶液列はとくに濃度の高い溶液の場合に V. N. フロフスカヤの方法よりもすぐれている。

とくに濃度の低い溶液の場合に 光度計あるいは E.S. ルイセンコバの標準溶液列との比色によるのでなければ検出困難なことを指摘しておこう。

測定結果の計算は つぎの式によって行なう。

$$\text{瀝青物質の含有量(\%)} = \frac{a \times v \times 100}{b}$$

a : 標準溶液 1ml に含まれる瀝青の重量(g)

b : 岩石試料の秤取量(g)

v : クロロホルム抽出液の容量(ml)

多くの研究者たちは分析過程で 分散状の瀝青の螢光色が石油の色と違っており さらに溶液の場合と毛管吸着帯の場合でも相互に異なる場合が多いことを発見している。したがって地方の研究室の分析者たちは 種々の岩石型や層準の岩石から抽出した瀝青で溶液列を作るようになった。そのために分析の手順も変ってきた。

たとえば 1950年に I. N. スパローパは パイトウーガンの標準試錐のコアを処理するさいに 15の標準溶液列を用意した。試験溶液をどのような標準溶液列と比較すればよいかをきめるために まず毛管吸着帯を用意し標準溶液列と比較する。I. N. スパローパは「瀝青の種類」をきめて適当な標準溶液列を見出した。M.D. セミナーは同じような操作を行ない マイコープ層を研究するにあたって さらに多数の標準溶液列を準備した。

このようにして螢光分析法は はじめの単純分析法から次第に複雑な分析法へ変っていった。標準毛管吸着帯の螢光色がかなり急速に変化し 時間を経るに従って標準溶液の色も変化することを考慮すると この方法による瀝青の定量分析は新たな障害に遭遇することになる。

瀝青物質の定量法に関して 螢光法とソックスレー抽出器を使って岩石試料からクロロホルムで抽出する方法(重量法)とを比較すると 少量の樹脂を含む瀝青の場合には 上記の2つの分析法の結果はかなり近似しているが(たとえば マイコープの稼行ガス層の場合) 逆に樹脂状瀝青の場合(たとえば カルージュ断面のセミルク岩)では両者の差が非常に大きくなることがわかった。これによって瀝青の見かけの濃度(瀝青の発光強度によってきめた)は 瀝青中の樹脂—アスファルト留分に著しく左右されることが明らかになった(ラジオノ—バ・ワグナー 1951) このように標準螢光分析法は E.S. ルイセンコバ(1953)が名づけたように半定量的なものとししか考えられない。

したがって 調査の目的が岩石中における瀝青の存在を検出したり 瀝青の概量を求め さらに油層や油層準を発見することに目的がある場合には 少量の標準溶液列を準備するだけでよい。その場合3つの石油標準溶液(軽油 中油 重油)と 分散瀝青からなる3つの標準溶液列(砂質シルト岩 粘土岩 炭酸塩岩)を準備するだけで十分である。主要な調査の目的が瀝青物質による対比にある場合にかぎって 異なる層相型や層準の岩石からとった多数の瀝青の標準溶液列を準備する必要がある。

#### 4 螢光毛管分析

螢光毛管分析 あるいはペーパークロマトグラフ分析は M. S. ツヴェットが発見したクロマトグラフ分析の最も単純な方法である。この方法は有機源の物質の分析とくに瀝青の定性分析のさいに広く用いられている。

標準半定量分析と同時に瀝青の毛管分析を行なうにあたっては 4gの岩石粉末を試験管にとり(2gのかわりに) 10mlのクロロホルムを加える。翌日5mlのクロロホルム抽出液を細長いシリンドーまたは広口試験管の中に移し入れる。その中に長さ150~200mm 幅7mmのろ紙を浸し 上端をシリンドー中に固定する。

ろ紙の繊維は同じ方向に並んでいなければならない。ろ紙片は前もってクロロホルムで洗浄しておく必要がある。溶液(ろ紙片を浸した)の入ったクロマト装置を比較的恒温の静かな場所(強い空気の動きのない)に置く。

瀝青の溶液はろ紙片の毛細管にそって上昇し 溶媒が蒸発したあと個々の瀝青のグループに属するクロマトグラムを生ずる。このクロマトグラムの異なる発光現象から 石油や瀝青の組成についてある種の判断を下すことができる。ペーパークロマトグラム(毛管吸着帯)上では 炭化水素(油脂から分離された)は紫色の螢光を發し 50°Cまで加熱した石油エーテルによって冷所で溶出された油脂は紫色 青色および空色の螢光を有する。同じ条件のもとで石油—エーテル樹脂は淡黄色(赤みを帯びた黄金色)を發し ベンゼン樹脂は淡橙色(純銅色) アルコール—ベンゼン(酸性)樹脂は褐色を呈する。No. 6の標準(フロフスカヤによる)以上の濃度のアスファルトは螢光を發せず 原溶液の濃度が低い場合(No. 2~3)には灰色を帯びた「煙霧」を有する。

軽油や瀝青は毛管吸着帯上に明るい色調の螢光を發し(帯緑 帯白 帯黄) 時には分離した空色帯(油脂)を生ずる。含ガス層中の二次的瀝青は 毛管吸着帯にしばしば空色あるいは緑色の螢光のみを生ずる。少量

の樹脂やアスファルトを含む瀝青は毛管吸着帯において暗色の螢光を発する。しかし上に述べたことはあらゆる場合にあってはまるわけではなくて、ただ暗色の毛管吸着帯を生ずるだけで、なんらの分離した空色帯の痕跡すら有しない多くの石油が存在することがある。

瀝青中に中性の樹脂（ベンゼン樹脂）が存在すると瀝青の毛管吸着帯の発光色に著しい影響を与える。たとえば、瀝青中に総量の20%のベンゼン樹脂が含まれていると、毛管吸着帯において油脂に相当する空色帯が隠ぺいされる。スピルトーベンゼン樹脂やアスファルトが瀝青中に50~60%含まれる場合には、はじめて空色帯が完全に隠ぺいされる（ラジオノバ・ワーグナー 1951）

ここで強調しておかねばならぬことは、種々の岩石の毛管吸着帯の比較は同じ濃度の吸着帯と比べる場合により信頼度の高い結果が得られることである。なぜならば、同じ瀝青でも溶液の濃度が低いと明色の毛管吸着帯を与え、濃度が高いと暗色の毛管吸着帯を与える。

このような目的に最も適した濃度はフロロフスカヤの標準溶液列 No. 7~9である。軽い瀝青の場合（ガス層中の）はいく分濃度の高いものを選び（No. 9）樹脂状瀝青の場合にはいく分低い濃度のもの（No. 7）を用いる。

毛管分析の場合は、ペーパークロマトグラム上における瀝青の吸着帯の高さも留意しなければならない。このような事情がいわゆる「扇」状展開による石油分析の基礎となっている（開き「扇」閉じ「扇」）

しかしながら、種々の留分の石油や瀝青からなる混合物で行なった試験結果から、毛管吸着帯における瀝青の上昇の高さは、瀝青中における樹脂—アスファルト成分の量ばかりではなく、その量比によって規制されることがわかった（ラジオノバ・ワーグナー 1951）

毛管分析による瀝青の定性分析に関しては、部分的ではあっても予備的な瀝青の分離を行なわずに、この目的のために独自に螢光法を適しても不十分な結果しか得られないことが既存の資料からわかっている（コンスタンチノバ・シュレージンガー 1948）

## 5 螢光クロマトグラフ分析

螢光クロマトグラフ法は普通のクロマトグラフ法に比べてよりすぐれた性質をもっている。吸着剤の適当な選択を行ない、最も適当な条件を与えるならば、螢光毛管分析に比べて、瀝青のグループ組成に関するより確実な情報を得ることができる（エフェンジェフ 1953）

ソ連ではこの方法は主として石油の組成分析に用いられている。この目的には、長さ20~40cm径6~8mmの一端が細くなったガラス管が用いられる（クロマトグラ

フ分析 カラムの充てんなどに関する簡単な情報については「堆積岩の化学瀝青分析」の項を参照）吸着剤としてカオリン・ゴム末・シリカゲルなどを用いる。

クロマト用カラムに純粋な石油または石油エーテルに溶かした試料（この方がすぐれている）を加える。

F. M. エフェンジェフの研究によれば、クロマト用カラム中における油脂の分離は石油エーテルに溶かした50%溶液の場合に最大である。分別帯の数と研究されたすべての吸着剤に対する分別帯の相互関係は一定である。

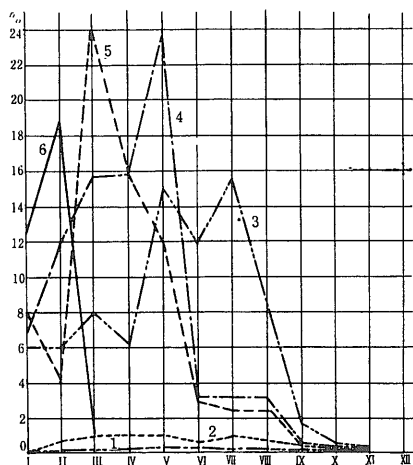
シリカゲルの吸着能はカオリンやゴム末に比べてすぐれているので、シリカゲルに生ずるクロマトグラムの分別帯は他の吸着剤による分別帯よりも幅が狭くなる。ここで最も重要なことは、クロマトグラムの螢光によって石油の化学組成の概要を知ることである。ベンゼン留分とクロシン（灯油）留分は紫色、空色、青色の螢光を有し、油脂留分は青色、青緑色に発光し、樹脂状およびアスファルト留分は淡黄色・褐色あるいは暗褐色を呈する。石油の性質の重要な指標は、クロマトグラムの高さと分別帯の数である。石油の比重が軽いものほどクロマトグラムが長くなり、石油組成の複雑なものほど分別帯の数が多くなる。クロマト用カラムを満たすに必要な石油の量をきめることも重要である（エフェンジェフ 1953）

## 6 螢光抽出分析

瀝青の定性的な特徴づけを行なう螢光分析において、最近単独溶媒だけでなく、とくにすぐれた吸着剤（たとえばシリカゲル）と併用していくつかの異なる溶媒を用いる方法が普及してきた。

この方法の基礎となっているのは、溶媒と構造の類似した特定グループの瀝青物質を岩石試料から抽出する有機溶媒の抽出能である（ウスペンスキー・ガルスカヤ 1941）。ある種のタイプの瀝青の螢光性を明らかにするために、A. A. カルチェフ（1949）は、石油・アスファルト・瀝青炭・石炭・褐炭などの螢光性を研究した。すなわち、彼はこれらの試料を石油エーテル・ベンゼン・クロロホルム・アルコール・ベンゼン・アルカリ溶液などの溶媒で同時に処理した。その実験結果からつぎのような図式を作成した。すなわち、横軸に個々の溶媒に対応する点を取り、縦軸に異なる条件で生物岩から抽出した瀝青の量をプロットした。このようにして得られた曲線は多くの研究者によって堆積岩中の瀝青のタイプをきめるさいに利用されている。

A. A. カルチェフは螢光抽出分析法をマイコープ統に適用した結果、その有機物が石炭に近い物質からなることを明らかにした。（A. A. カルチェフ 1949）。



第32図 異なる品質の石炭から種々の溶媒によって抽出された瀝青物質の量  
 1石油エーテル 2ベンゼン 3クロロホルム 4アセトン 5アルコール-ベンゼン  
 6フミン酸  
 I 亜炭 II 腐植質褐炭 III 腐植質の長焰炭 IV 腐泥質の長焰炭 V 腐植質のガス炭 VI 腐植質のボイラー用瀝青炭 VII 腐植質コークス VIII 腐植質のボイラー用粘結炭 IX 腐植質の不良炭 骸炭 X 腐植質半無煙炭 XI 腐泥質無煙炭 XII 腐植質無煙炭

筆者はプレドカフカジェの中部および上部マイコープ統のハドーム層準から採取した多数のコア試料について瀝青化学分析をした結果 スタドポリエとクラスノダール地方のマイコープ統の有機物は褐炭に近く グロズネン州キーロフ地区から採取した有機物は石炭に近いことを明らかにした。さらに K.F. ラジオノバと L.E. ステレンベルグは 種々の等級の石炭の螢光性を研究した結果 異なる抽出物の量比は石炭の変質度によって著しく変わることを明らかにした (第32図)

上にあげた資料から別々の溶媒によって有機物を同時に (連続的でなく平行に) 抽出する螢光抽出法は 瀝青物質のグループ組成に関する大ざっぱな情報を得るために非常に有効ではあるが その方法によって得られた資料にもとづいて最終的な結論を下すことはできない。

石油エーテルの溶液をシリカゲルで前処理し 上記の (ベンゼンを除く) 溶媒 (すべての溶媒は蒸留精製して螢光物質をとり除く) を 油脂の標準溶液列と比較しながら連続的に加えるとよい (ラジオノバ・フィリモノバ 1953)

アルコール-ベンゼンで3~4回抽出を行なったのちアルカリ溶液に溶ける瀝青の酸性成分を分離する。アルカリ溶液はフミン酸の標準溶液列と比較する。瀝青の量をきめたあと 個々の抽出液のペーパークロマトグラムを得る必要がある。このような方法は 瀝青化学分析を行なうことができない場合に 個々の溶媒で平行抽出により瀝青を調べる方法に比べて 瀝青組成に関してより確実なデータを得ることができる。

多量の分析を行なう場合には2つの溶媒 (50°Cまで加温した石油エーテルとクロロホルム) によって 瀝青物質の平行抽出を行なう方が合理的である。

はじめにクロロホルム抽出液をつくり その中の瀝青の量が V. N. フロフスカヤの No. 4 を下まわらない場

合には別の岩石試料 (4 g) を石油エーテルで処理する。石油エーテル抽出液が溶液中あるいは毛管吸着帯上で黄色または緑色を呈する場合は 石油エーテル溶液を少量の活性シリカゲル (シリカゲルは150°Cで乾燥し すりあわせ付き試薬ビンに入れてデシケーター中に保存する) で処理する。

空色の螢光を発する石油エーテル溶液を油脂の標準溶液列と比較する。これによって 岩石中に含まれる油脂のだいたいの含有量と 瀝青の《総量》 (クロロホルム抽出物) に占めるそれらの相対量が算出できる。石油エーテル抽出物の有無やクロロホルム抽出物と石油エーテル抽出物の量比は 調査断面における層準の境界や岩層変化を明らかにしたり さらに瀝青の移動の手掛りとなる上で役立つ。この方法は恐らく石油探査に非常に効果的な手段となるであろう。

#### 7 E. S. ルイセンコバによる螢光抽出分析

E. S. ルイセンコバは 石油エーテル・ベンゼン・クロロホルム・アルコール-ベンゼンによる瀝青の低温抽出によって 多量分析の場合のように試験管の中で行なうのではなく (ラジオノバ・フィリモノバ 1953) 50~100ml の分液ロートを使って抽出を行なうことを提唱した (E. S. ルイセンコバ 1953)。

ロートの細くなった部分のフックの上に洗浄した脱脂綿の薄片を入れ 石油エーテルで湿してガラス棒で軽くおさえる (脱脂綿はフィルター役目をする)。つぎに 4 g の岩石粉末をロートの中に入れ 15ml の石油エーテルを加える (そのうち 5 ml は岩石を湿らせるためのものである)。3~5分間ふりまぜたのち 30分間放置する。

E. S. ルイセンコバは石油エーテルに浸した岩石試料を一昼夜放置した場合も 30分間放置した場合でも螢光の経時変化は認められないこと明らかにした。沈降した石油エーテル抽出液をすり合わせコック付きの秤量試験管に入れる (正確に10ml だけ)。岩石が著しく膨潤し 5ml 以上の石油エーテルが岩石粉末の湿潤に使われた場合は 石油エーテルを一滴ずつロートに加えてる液がちょうど10mlになるようにする。試験管を取りはずし 岩石試料を石油エーテルで洗浄して洗液中の瀝青濃度がルイセンコバの標準溶液 No. 4 になるまで洗浄する。洗浄はロートを周期的に振とうしたりまた 岩石試料にたえず溶媒を通す (一滴ずつ) ことを行なうことが

できる。筆者はつぎのような方法がすぐれていると考える。すなわちこの方法では、岩石試料を入れたロートの上に第二の大きな容量の分液ロート (250~500ml) をつなぐ。両方の分液ロートのコックは岩石試料の上にたえず薄い液層が保たれるよう調節する必要がある。石油エーテルによる洗浄が終わったあとベンゼンによる抽出を行なうが、操作は上記の方法を反復する。そのあとひき続いてクロロホルムとアルコール—ベンゼンによる抽出を行なう。最後の溶媒からは10mlの抽出液しか得られないので、岩石試料の洗浄は行なわない。ルイセンコバの提唱した方法は瀝青化学分析法に近いものであるが、非常に多くの困難を伴うので多量分析ではなくごく限られた岩石試料にしか適用できない。

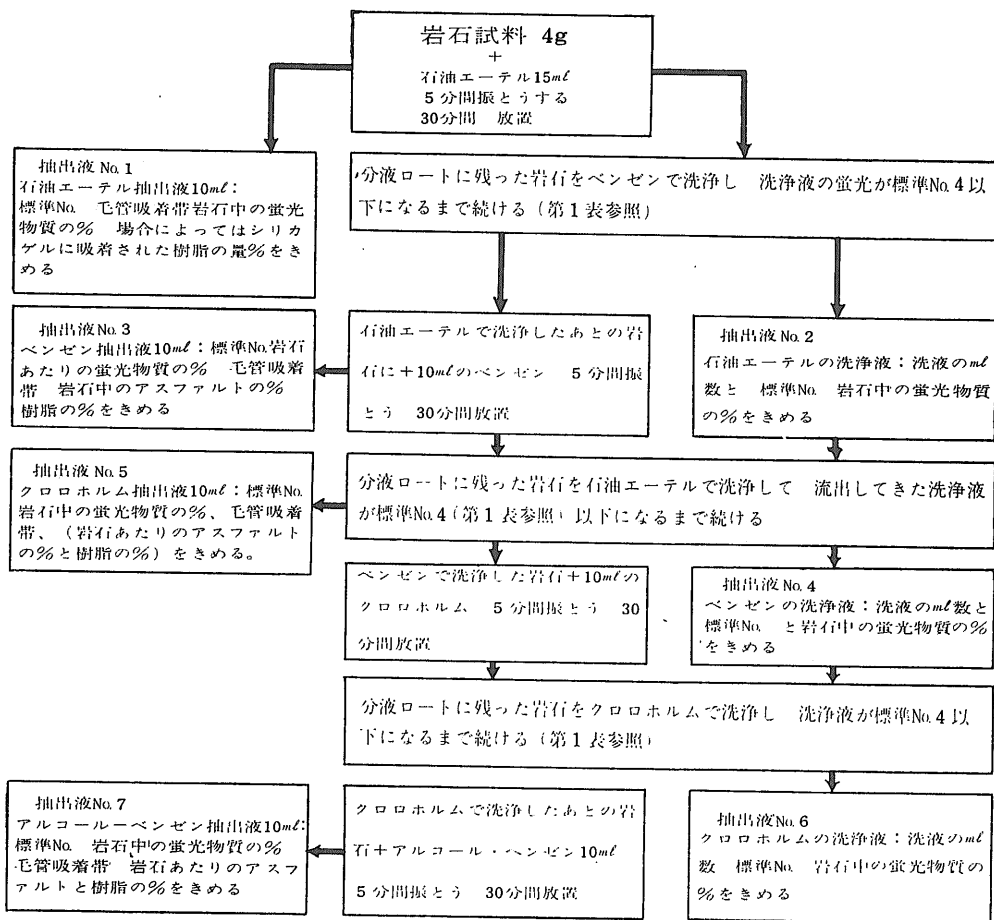
く迅速にしかも完全に抽出されるからである。

### 8 螢光組成分析

瀝青中に含まれる油脂、樹脂、アスファルトの量比を大ざっぱに知るには、われわれが簡易化した(同様の分析をサフノフスカヤとフロロフスカヤ(1950)を行なっている)マルクソン・サファノーバのグループ分析法を用いることができる。この場合、個々の留分の定量を重量法によって行なうのではなく、比色分析で行なうのである。すなわち抽出液や毛管吸着帯をブドフランプのもとで油脂、樹脂、アスファルトからなる抽出液や毛管吸着帯の標準と比較することによって定量する(発光の強度とかる紙上の吸着帯の高さを基準にして)。

比較的瀝青に富む試料の場合は、ヘイド・ザイチェンコの装置あるいはF. M. エフェンジェフの装置で抽出を行なう方がよい(それができる場合にかぎって)。なぜならば4~5gの岩石試料から抽出を行なう場合、分液ロートに比べて抽出装置の方が上記溶媒によって著し

この方法は4gの岩石粉末をクロロホルム10mlで処理し、10~18時間経過後、抽出液を色調の似た瀝青Aの標準溶液と比較する。さらにもう一つの試験管に8mlを慎重に加え(目盛のついた試験管の方がよい)、溶媒を蒸発させるために50~60℃に加温した湯浴にのせる。溶媒が飛散するのを防ぐためにひき続きゆっくりと湯浴



備考

1. 分析は室温でおこなう
2. 岩石試料の洗浄は、溶媒と一緒に周期的にふりまぜたりあるいは連続的に溶媒を流すことによっても行なうことができる
3. 抽出液No.1, 3, 5は目盛つき試験管に10mlずつ正確にはかりとる。もしも岩石が著しく膨潤して抽出液が10ml以下しか得られない場合は、抽出液が10ml試験管にたまるまで溶媒を一滴ずつ加える (E. S. ルイセンコバ 1953)

岩石中の瀝青の螢光組成分析の図式 (E. S. ルイセンコバによる)

を加熱する(70~80℃まで)。試験管の中に1~2滴の溶液が残っているときに湯浴からとり出し冷却して5mlの石油エーテルを加える。10~18時間(瀝青やアスファルトの含有量が少ない場合にはアスファルトは必ずしも一昼夜のうちに沈殿するとは限らない)経過したのち石油エーテル溶液(樹脂を伴う油脂の溶液)をろ過器(ガラスろ過器 No. 3 がよい)を通してもう1つ目の目盛り試験管に移す。最初の試験管中の残さ(アスファルト)を0.5mlの石油エーテルで3~4回洗浄する。その石油エーテル洗液は同じろ過器を通して油脂と樹脂を含む溶液に加える。つぎに最初の試験管(アスファルトのはいた)を同じろ過器につなぎ少量のクロロホルム(全容量10ml)で試験管に洗いおとす。得られたアスファルトの溶液をかくはんし紫外線のもとでアスファルトBの標準溶液と比較しさらに5mlの溶液を毛管分析に用いる。油脂と樹脂の石油エーテル溶液をかくはんして乾燥したシリカゲルを加え(への端で入れる)振とう後石英ランプのもとで観察する。なおも白色・黄色および緑色が認められる場合(溶液中に樹脂があるために)にシリカゲルを再び少量加える(強酸性の瀝青の場合には石油エーテル溶液中で帯白・帯緑の色調がかならずしも消えるとは限らない)。あらたにシリカゲルを加える場合にできるだけシリカゲルの下層部に影響を与えないように上層部だけをふりまぜる(腕を上にかかすだけで)。

A. N. フィリモノーバはシリカゲルの添加必要量を知る目安として上部のシリカゲルが蛍光を発しなくなればよいことを明らかにした。

ある研究者が行なっているようにあらゆる試料(瀝青に富み油脂瀝青に乏しいあるいは逆に樹脂状瀝青に乏しい)に同量のシリカゲルを添加すべきではない。

なぜならば強樹脂状瀝青においては異なる条件のもとで油脂の溶液がまだ中性の樹脂の混合物を含んでいる可能性がありこの混合物が油脂の毛管吸着帯に緑黄色として現われるからである。油脂(および瀝青)の含有量が小さい場合過剰のシリカゲルを必要としない。

なぜならばシリカゲルは油脂をも吸着するため油脂の定量値が低くなる可能性があるからである。シリカゲルの添加が終了したら試験管を10~15時間放置しつぎにこの溶液を目盛り試験管に移し入れシリカゲルを50℃に加温した石油エーテル少量(0.5~1mlずつ)で洗浄する。これによって冷所でまずシリカゲルに吸着した油脂が洗い出される。石油エーテルの洗液を先に分離した油脂の溶液に加える(全量10ml)溶液を上下によく振とうし油脂(C)の標準溶液列と比較する。

さらに5mlの溶液を毛管分析用に用いる。

油脂を石油エーテルで洗い出したあとシリカゲルをクロロホルム(全量10ml)で洗浄し樹脂を抽出する。その溶液をかくはんし樹脂Dの標準溶液列と比較し5mlを毛管分析用に用いる。

岩石試料と溶媒の比率(2:5)は一般に認められているV.N.フロロフスカヤの蛍光分析における値と同じようにとってあるので個々の留分あるいは瀝青の総量に対する計算は簡単に行なうことができる。標準溶液列との比較によって得られた値に $\frac{1}{4}$ を掛けねばならない。なぜならば岩石処理にとつた10mlのクロロホルムのうち組成分析には8mlしか使われていないからである。溶媒の容量や岩石試料の秤取量が異なる場合はその換算係数を変える必要がある。

瀝青の総量  $A = B$  (アスファルト) +  $D$  (樹脂) +  $C$  (油脂)

個々の留分の相対含有量は標準溶液列によって求められた値をクロロホルム抽出物の量で割り100倍した値に等しい。たとえば  $(\text{アスファルト}(\%)) = \frac{B \cdot 100}{A}$

試料によって樹脂の色調が異なるため分析誤差が生じて樹脂の定量ができなくなることが多いしたがって樹脂の留分を差から求めなければならないことがある。

試料中に0.01%以上の瀝青が含まれる場合に分散瀝青については満足すべき分析結果が得られる(ラジオノーバ・ワグナー 1951)。A. N. フィリモノーバは石油(ロマシュキン油田とトイマジン油田)の分析のさいにこの方法によってはるかに満足すべき結果を得ている。

## 9 スペクトル法

A. M. エフェンジェフ(1953)は蛍光物質の研究方法としてスペクトル法がより効果的であると述べている。彼の観察によれば蛍光発光は一定の安定したスペクトル組成をもっている。このような安定性は他の光源で発光させた場合より厳密である。一定の条件下では蛍光体のスペクトルは常に一定している。したがって蛍光物質のスペクトル法は蛍光色による比色法に比べてより正確な定性的研究を行なうことができる。スペクトル装置としてはI. S. P. (医療X線研究所) 54石英スペクトルグラフ 13×11 I. S. P. 22 I. S. P. 51 のような中型のものが用いられる。

エフェンジェフの研究によれば蛍光スペクトルにもとづいて種々のグループの石油や瀝青を研究できることがわかった比較的軽い石油では最大吸収が短波長側により(4100~4200Å)重い石油の場合には長波長側



に移行する。石油に含まれる樹脂やアスファルト留分の量の変化にほぼ比例してそのスペクトルの最大吸収幅が変化する。しかしながら一つのスペクトルだけで石油を識別することはできない(エフェンジェフ 1953)。上にあげた種々の分析法のうち堆積岩の蛍光瀝青分析のさいに欠くことのできないものとしてつぎの方法がある。

- 1) 瀝青の存在を検出するための点滴分析(Sort analysis)
- 2) 瀝青の概量とその組成を知るために 3種類の溶媒に 50°C に加温した石油エーテル・クロロホルム・アルコールベンゼン)を平行して用いる標準毛管分析

この方法は他の方法と併用することによって層準の境界や層相変化を明らかにしたり瀝青の移動の徴候を発見するために有効である。

上記の方法によってさらに詳細な研究を行なう必要の認められた試料について瀝青化学分析を行なう。抽出器(ソックスレー・ヘッド)によって瀝青の抽出ができない場合は試験管または分液ロートの中へクロロホルム(中性樹脂分離用)アセトンアルコールーベンゼン(酸性瀝青の分離用)2%アルカリ溶液(遊離フミン酸の分離用)などの溶媒を連続的に加えて蛍光抽出分析を行なうことができる。クロロホルム抽出物はさらにそのあとでマルクソン・サファノーバによる改良分析法で分析する必要がある。(蛍光組成分析)

(訳者らは地質部・化学課)

## 文 献

- パルス E. A. (1954): グルジアのサルマート階およびマイコープ統の層相の地球化学的研究 科学アカデミー石油研究所報告
- バイトーバ E. V. (1936): ホッドマスケパー褐炭層中における瀝青の同定について 固体燃料化学 v. 7 n. 4
- ガラバノフ N. G. (1951): 褐炭中の瀝青の抽出について 科学アカデミー報告 v. 19 n. 4
- ガルスカーヤ A. I. (1951): 現成堆積物中の有機物の研究 全ソ石油地質探査研究所 モスクワ支部報告
- グリュノフ N. S. (1936): 固体燃料化学 v. 7 n. 6
- ドラグノフ S. S. (1951): 腐植物質の研究 科学アカデミー土壌学研究所報告 v. 38
- エゴローバ O. I. (1941): 石炭の岩石型の研究 科学アカデミー輯報 技術編 n. 7~8
- ザバビー B. I. (1941): 重溶媒中における石炭の溶解 科学アカデミー輯報 技術編 n. 4. 7. 8
- カザコフ E. I. (1941): 腐泥の化学的特徴づけ 腐泥成因研究室報告 v. 2 n. 2
- カナノーバ M. M. (1951): 土壌中の腐植の問題とその研究課題 科学アカデミー出版社
- コルシュン M. O.・ゲルマン N. Z. (1946): 微量元素分析の新方法 国立化学文献出版社
- クレトビッチ V.・トーカレフ (1949): 高温におけるアミノ酸と糖類の相互作用 生化学 v. 13 n. 8
- クージン A. M.・グゼフ A. V. (1948): グリコールが存在する場合の焦性ブドウ酸の濃縮について 生化学 v. 13 n. 1
- クハレンコ T. A. (1948): フミン酸中の管能基の定量のセミマイクロ法 分析化学雑誌 v. 3 n. 3
- メフチュフ Sh. F.・ジクローバ T. N. (1953): 分散状瀝青の自生 他生を判断するいくつかの基準について 科学アカデミー報告 v. 90 n. 5
- パシユクベル A. B.・カホムスカヤ・ドリニン R. I. (1950): 混合溶液が高分子物質に与える影響 応用化学雑誌 v. 23 n. 9
- ペトローバ Yu. N.・カルポーバ I. P.・カサトキーナ N. F. (1955): ボルガウラル州のテボン系中に含まれる有機物の地球化学的研究 全ソ石油化学研究所報告 n. 82 新シリーズ
- プチロ V. G. (1951): キゼロフ地域の瀝青の研究 アカデミー会員 I. M. グブキン記念論文集
- ラドチェンコ O. A. (1939): 瀝青の地球化学的研究資料からみたイシンバエフ油田の石油の他地性について 南ウラルの層序と石油に関する資料集 石油探査研究所報 Aシリーズ n. 15
- ラドチェンコ O. A.・フェドロバ O. Ya. (1949): キゼロフ地区の石油の産油性に関する地球化学的資料 全ソ石油探査研究所報告 新シリーズ n. 28
- 第三回国際石油地質会議決議 (1955): ローマ
- ラジオノーバ K. F. (1954): 石油生成に関連した黒海の軟泥と石油の微生物による変化について I. M. グブキン記念論文集 アカデミー出版社
- ラジオノーバ K. F.・スタラバイトーバ A. F. (1955): 前コーカサスに分布するマイコープ層中のフミン酸の研究
- ラジオノーバ K. F.・スタラバイトーバ A. F.・ガルスカーヤ N. V. (1951): ロシア台地中部デボン紀層の地球化学 全ソ石油ガス研究所報告
- スペシュニコフ B. Ya. (1946): クロマトグラフ分析の現状 アカデミー出版社
- スカドフスキー S. N. (1941): 軟泥中における有機物の集積と変化を支配する要因 科学アカデミー石油研究所腐泥研究室報告 n. 2
- スタドニコフ G. L. (1934): 石炭の時代について 固体燃料化学研究所 v. 5 n. 5
- スタドニコフ G. L. (1936): 石炭の分析と調査 アカデミー出版社
- スタドニコフ G. L. (1937): 石炭と石油の成因 アカデミー出版社
- ストラーホフ N. M.・ラジオノーバ K. F. (1954): モスクワ博物協会誌
- ストラーホフ N. M.・ザルマンズン E. S. (1955): 含油層の地球化学について 科学アカデミー石油研究所報告 v. 155 地質編 n. 66
- スジロフスキー M. S. (1948): 石炭の可溶性について 全ソガス人工液体燃料研究所報告 n. 1
- スイコフ K. I.・クハレンコ T. I. (1949): 収着法による石炭中の官能基とその構成部分の定量 ザボッカヤラボラトリア n. 1

チトフ N.G.・フェドセーエバ S.F. (1937):水ごけ泥炭中の瀝青について 固体燃料化学 v.7 n.9  
 ウスペンスキー V.A.・ガルスカーヤ A.I. (1941):天然アスファルトの化学的研究 全ソ石油地質探査研究所 新シリーズ n.17  
 ウスペンスキー V.A.・ラドチェンコ O.A. (1955):標準試験からの試料の処理にさいしての主要な瀝青分析法の記載 国立燃料技術文献出版所  
 ウスペンスキー V.A.・チェルニチューバ A.S.・マンドリキーナ Yu.A. (1949):種々の堆積岩に含まれる分散状の炭化水素について アカデミー輯報 地質編 n.5  
 フロロフスカヤ V.N. (1946):螢光瀝青分析入門 国立燃料技術文献出版所  
 フリードリッヒ A. (1939):微量分析法の実際 国立総合科学出版所(燃料工業人民委員部)  
 フロスト A.B.・オスニツカヤ L.K. (1951):石油の成因について モスクワ大学記要 n.6  
 ハインスキー I.A. (1939):電気化学的方法によるフミン酸塩の生成過程の研究 コロイドジャーナル v.2 n.1~6  
 ツウエット M.S. (1946):クロマトグラフ分析 アカデミー出版所  
 シミヤークン M.F.・ミツトロフスキー E.S.・ロマノフ D.V. (1955):クロマトグラフ分析 国立科学文献出版所  
 バラノバ T.E.・ウスペンスキー V.A. (1954):螢光瀝青分析 石油地質ハンドブック 国立燃料技術文献出版所 v.2  
 エレメンコ N.L.・マクシモフ S.P. (1951):天然油徴に関する調査法 地下資源探査 n.6  
 カルチュフ A.L. (1949):キロボパット油田の岩石の有機物と生物岩の抽出分析 科学アカデミー報告 v.15 n.2.3  
 コンスタンチノーバシュレーシグナー M.A. (1948):螢光分析 科学アカデミー出版所  
 ルイセンコバ E.S. (1953):岩石や石油の試料を研究するさいの螢光分析法適用試験 アゼルバイジャン石油研究出版所  
 ポストフスキー I.Ya. (1953):ボルガウラル州産の石油と瀝青の地球化学 固体燃料化学 v.6 n.5  
 ラジオノバ K.F.・ワグナー O.B. (1951):螢光分析法による瀝青の特徴づけ 全ソ天然ガス研究所報告 国立燃料技術文献出版所  
 ラジオノバ K.F.・フィリモノバ A.N. (1953):化学的方法と螢光方法による堆積岩の瀝青分析の比較資料 全ソ石油ガス研究所報告  
 サハノフスカヤ N.D.・フロロフスカヤ V.N. (1950):螢光組成分析 石油産業 n.5.6  
 セミナ M.D.・フロロフスカヤ V.N. (1950):螢光瀝青分析法によるスタポリエポリ産第三紀層の対比 地下資源探査 n.3  
 ウスペンスキー V.A.・ガルスカーヤ A.I. (1941):天然アスファルトの化学的研究 全ソ石油地質探査研究所 n.17  
 フィレオトバ A.F. (1947):分析化学雑誌 v.11 n.1  
 フロロフスカヤ V.N. (1951):螢光瀝青分析に関する概論

国立燃料技術文献出版所  
 フロロフスカヤ V.N. (1954) (1):石油鉱床の螢光瀝青分析法による探査法  
 フロロフスカヤ V.N. (1954) (2):最近10年間における螢光瀝青分析調査の発達とその結果について 物理探査研究報告 n.2  
 フロロフスカヤ V.N.・メルコフ V.G. (1946):螢光瀝青分析入門 地質測地地下資源保存文献出版所  
 フロロフスカヤ V.N.・メルコフ V.G. (1953):螢光瀝青分析の化学的基礎について 石油産業 n.3  
 シューレーシグナー N.A.・ノボジュノバ L.V. (1941):探鉱作業にともなう石油の螢光法による発見法 全ソ化学会誌 v.5 n.4  
 エフェンジェフ F.M.:石油と瀝青の螢光調査法 アゼル石油科学技術文献出版所  
 Anderson R.J. (1939):The chemistry of the lipides of the tubercle bacillus and certain other microorganisms. Fortsh. Cham. org. Nutustoffe Bd.3, S.145-202  
 Asselineau J. a. Lederer E. (1953):Chemistry of bacterial lipides Fortsch. chem. org, Naturstoffe, Bd.10, s.170-273  
 Brooks B.T. (1952):Evidence of catalytic action in petroleum formation. Ind. Eng. Chem, v.44, no.11. p-2570-2577.  
 Francis W. (1954):Coal, its formation and composition. London.  
 Grader R. (1942):Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem Aufbau der Asfalte und Bitumina und ihern Eigenschaften. Oil und Kohle. Bd.38, H.25. S.867.  
 Jankowsky G. and Zobell C. (1944):Hydrocarbon production by sulfate-reducing bacteria. Journ, Buct, no.5.  
 Lonis M. et Bierner F. (1951):Contribution A la connaissance des bytumes de la limagne. Revue Inst. Franc. petrole, t. VI, N.12.  
 Smith P.V. (1954):Studies of origin of petroleum occurrence of hydrocarbons in recent sediments. Bull. Amer. assoc. Petroll. geol., v.38, n.3, p.377-404.  
 Haris I.M. and Macek K. (1954):Papirova Chromatografie, Prague.

地質ニュース 154号 正誤表		
「昭和41年度における天然ガス調査の成果」の項		
	誤	正
p.1 右18行目	subglobosum	subglobosum
	(なおp.1~p.3まですべて)	
p.2 左7行目	Cyclamina	Cyclamina
〃 9〃	Miliamina	Miliamina
p.3 右1〃	hughese	hughesi
〃 〃下より16〃	Spirosigmolinella	Spirosigmoilinella
〃 〃下より4, 〃 〃左1行目	subglobosum	subgranulosum
	註) 本篇(p1~3)の化石名はすべて石油資源開発(k.k.)の報告書によったもので後出する遊佐GS-1の記述にある化石名とは統一されていない	
p.7 右第1表内	PC-3型	PC-6型
p.16 左12~11行目	著名なline-up同一 ……思われるも	著名なline-upも同 一……思われる 北部……
p.17 右15行目	IESS	IES (本文中全て)