

## 新潟県・山形県県境金丸ウラン鉱床地区における中新統 釜杭層ウラン濃集層に含まれる有機物の特徴

山本正伸<sup>1,\*</sup>・関 陽児<sup>2</sup>・内藤一樹<sup>2</sup>・渡部芳夫<sup>2</sup>

Masanobu Yamamoto, Yoji Seki, Kazuki Naito and Yoshio Watanabe (2010) Characteristics of organic matter in uranium-rich coaly shales from Miocene sequence at Kanamaru, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 61 (9/10), p. 325-336, 8 figs, 2 tables.

**Abstract:** We obtained a continuous 45 m-long core from the Miocene sedimentary sequence and basement Cretaceous granite at Kanamaru, northeast Japan. The Miocene sequence intercalates with a uranium-rich seam (U = 25-100 ppm; Th = 23-42 ppm). We analyzed the kerogen and biomarkers in the core to characterize the organic matter.

Visual kerogen analysis indicated that coaly and woody kerogen is abundant in relatively organic-rich samples, while amorphous kerogen is abundant in organic-lean samples. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry demonstrated that the organic matter in pyrolysates comprises mainly alkyl-aromatic hydrocarbons (alkyl-benzenes, alkyl-indenes, alkyl-naphthalenes, etc.) and n-alkanes. Acyclic isoprenoid alkanes (mainly pristane), n-alkenes, and n-fatty acids were detected as minor components. Most of these compounds are characteristic of the type-III kerogen that derived from terrestrial higher plants. These results suggest that amorphous kerogen originated from terrestrial higher plants, and we speculate that they were heavily degraded by oxidation and lost their woody texture.

Thermal alteration index (TAI) of *Pinus* pollen was about 2.6, and Tmax values of Rock-Eval pyrolysis range from 441°C to 444°C, which indicate that the thermal maturation of the coaly shale reached the stage of early catagenesis. This maturity was also suggested by high abundance of diagenetically generated isomers of hopanes in pyrolysates.

In the sediment sequence, a peak of uranium and uranium/thorium ratio is ca. 2 m shallower than the peak of organic carbon content, but it corresponds to a lithological boundary. This inconsistency suggests that organic matter was not involved in concentrating uranium. Uranium was possibly concentrated from groundwater at the lithological boundaries between different redox levels during the period of high groundwater level.

**Keywords:** uranium, organic matter, biomarker, organic geochemistry, Niigata, Yamagata, Kanamaru, Miocene

### 要 旨

新潟県・山形県県境金丸ウラン鉱床地区において掘削採取された中新統釜杭層コア試料についてケロジェンとバイオマーカーの分析を行い、ウラン濃集層 (U = 25-100 ppm; Th = 23-42 ppm) に含まれる有機物の特徴を明らかにした。

ビジュアルケロジェン分析により、有機炭素量の高い試料では、木質ケロジェンが多く、有機炭素量が低い試料では、無定型ケロジェンが多いことが示された。熱分解ガスクロマトグラフ質量分析により、熱分解物

は主にアルキル芳香族炭化水素 (アルキルベンゼン, アルキルインデン, アルキルナフタレンなど) と n-アルカンからなり、鎖状イソプレノイドアルカン, n-アルケン, n-脂肪酸を微量伴うことが示された。これらの多くは、陸上高等植物に由来する III 型ケロジェンに特徴的な化合物である。これらの結果から、本分析試料中の無定型ケロジェンは、木質ケロジェンと同様に、陸上高等植物起源であり、強く酸化分解を被り、材の形状を失い、無定型化したものであると考えられる。

炭質頁岩中のマツ花粉の色度 (TAI) は約 2.6 であった。またロックエバル分析による Tmax 値は 441°C-

<sup>1</sup>北海道大学大学院地球環境科学研究院, 060-0810札幌市北区北10条西5丁目 (Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Kita-10, Nishi-5, Kita-ku 060-0810, Japan)

<sup>2</sup>深部地質環境研究コア (AIST, Geological Survey of Japan, Research Core for Deep Geological Environments)

\* Corresponding author: M.YAMAMOTO, E-mail: myama@ees.hokudai.ac.jp

444°Cであった。これらから、試料の熟成度が初期カタジェネシス期段階に達したことが示された。また、熱分解生成物中に、ホパンの異性体のうち、続成作用により生成する異性体が多いことから、カタジェネシス期段階の熟成度が指示される。

掘削井において、ウラン濃度とウラン／トリウム比のピークは岩相境界に対応しているが、有機炭素量ピークよりも2メートル浅い。この有機炭素ピークとウラン濃度ピークが一致しないことから、有機物がウラン濃集には関与していないことが示唆される。地下水位が高かった時代に、岩相境界において酸化還元電位の勾配が生じ、そこでウランが濃縮した可能性が考えられる。

## 1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分における立地選定の評価を行う上で、地層中の有機物が、処分場の安全性に対し、どのような影響を与えるのかを明らかにすることが必要である。放射性核種の地下水移行シナリオにおいて、有機物の存在がバリアとして働く可能性があり、これを評価することが必要である。天然の堆積性ウラン鉱床の生成には有機物が重要な役割を果たしたと考えられている (Landais, 1996; Spirakis, 1996; Wood, 1996 など)。この鉱床の成因に関する研究成果は、地層中の有機物のバリアとしての機能性を評価するうえで、良い参考情報になりうる。

一方、実験的研究により、天然でのウランの濃集機構としては、有機物による非生物的還元、微生物による還元、硫酸還元バクテリアが生成する硫化水素による還元、錯形成、収着の5通りの可能性が考えられている (Nakashima, 1992)。これら機構の反応速度は温度に依存している。微生物による還元は低温下で反応速度が大きいとされる。これに対して、有機物による非生物的還元は反応速度が小さく、続成作用後期や熱水環境などの高温下で効率的であると考えられた。収着と錯形成は中間的温度帯で進行すると考えられている。

1980年代に行われたウランと亜炭の反応実験では、45~250°Cの低温域でウラニル陽イオンが有機物と錯体を形成し、高温条件 (120~400°C) で酸化数の低いウラン酸化物 (uraninite など) に還元された (Nakashima *et al.*, 1984)。このウラン還元過程が進行するに伴い、水酸基が減少し、カルボニル基 (ケトンとアルデヒド) が増加し、脂肪族 C-H 結合が減少した。水酸基がカルボニル基への転換する反応は酸化反応であり、また脂肪族炭素鎖の脱水素反応も酸化反応である。この有機物の酸化により得られた還元力によりウラン酸化物の還元が進行するとする仮説が提案された (Nakashima *et al.*, 1984)。

このように、有機物によるウラン固定には、有機物の官能基が関与しているので、堆積有機物の地下水ウランの固定能力を評価するためには、堆積有機物の官能基の種類と量を知ることが必要である。有機物によるウラン固定は錯形成により開始されるが、錯体がいかに多く作られるかは官能基の種類と量に基本的に依存する。堆積性ウランは亜炭に伴うことが多いが、亜炭は含酸素基の豊富な III 型ケロジェンを主体としており (Tissot and Welte, 1984)、錯形成能力が高い。含酸素基に乏しい II 型ケロジェンを主体とする海成層にくらべて III 型ケロジェンを多く含む陸成層は天然バリアとしての能力が相対的に高いことが予想される。ケロジェンの官能基は有機熟成の進展に伴い減少してゆくの、最大被埋没深度の小さな地層は官能基が多い未熟ケロジェンを含み、天然バリアとして能力が高いことが予想される。すなわち未熟成で有機炭素量が高い陸成層 (亜炭がそのもっとも典型) が天然バリアとしての核種移行抑制能力がもっとも高く、これらの条件が失われるとともにバリアとしての能力は低くなってゆくと予想される。

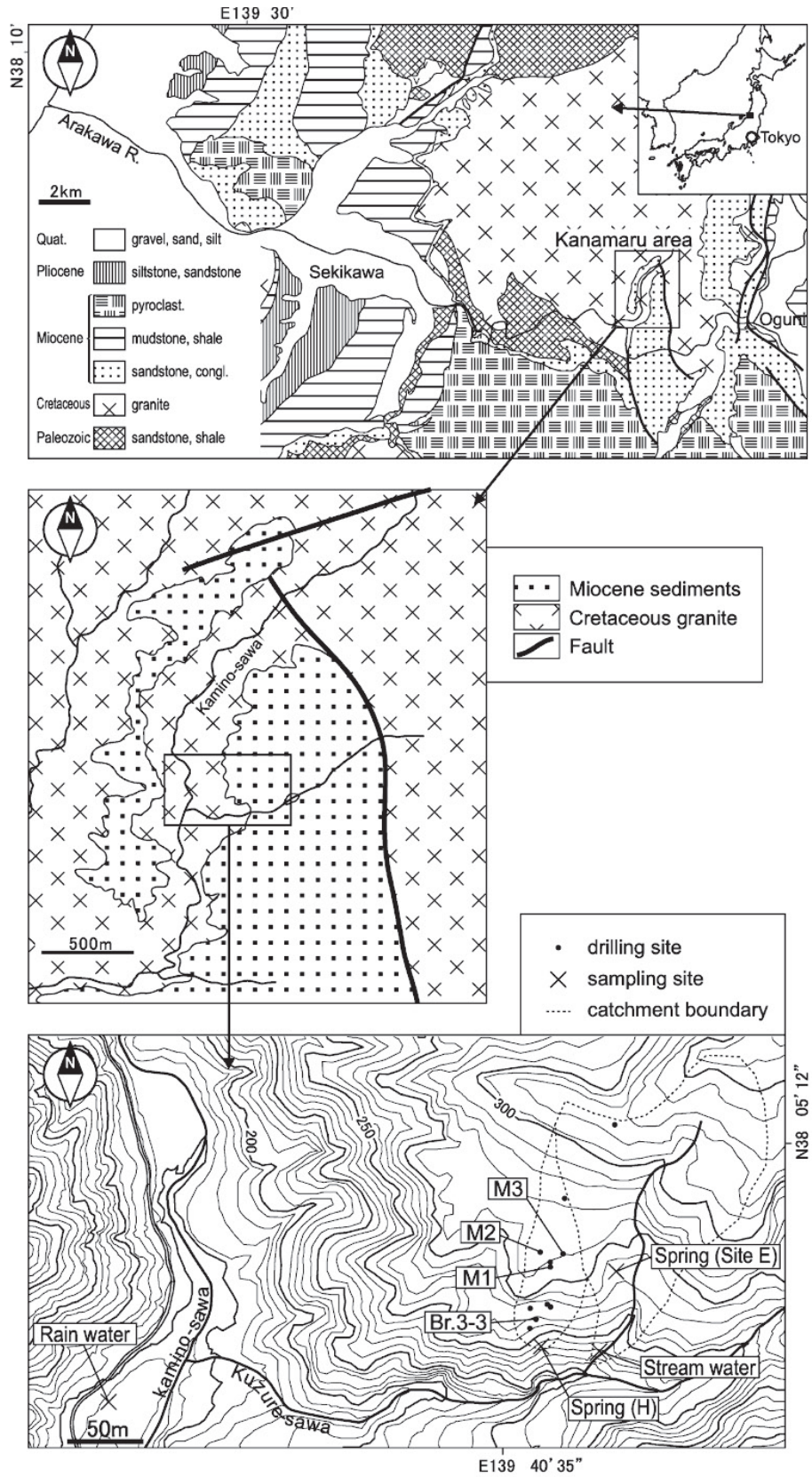
本研究では、地質環境における放射性核種のアナログ元素としてのウランの固定濃集現象について検討する際に重要となる有機物のウラン固定能力を評価する一環として、ケロジェンの型と量に関する情報を取得した。具体的には、新潟県・山形県県境金丸ウラン鉱床地区における中新統釜杭層堆積物中のウラン濃集層について、有機炭素量測定、ビジュアルケロジェン法によるケロジェン定量、ロックエバル分析による熟成度の決定、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析によるケロジェンの構造分析を行い、ウラン濃度と有機物タイプの関係及び本層におけるウラン濃集メカニズムを検討した。

## 2. 試料及び方法

### 2.1 試料

本研究では、Seki *et al.* (2007) によって報告されている金丸地区 D 地点の Br3-3 掘削井における、深度 0.96m から 20.85m 区間のコア試料を対象として、分析を行った (第 1 図)。Br3-3 井は、地表から 0.23m までが表土、0.23-2.69m の区間が崖錐堆積物、2.69-21.90m の区間が中新統の釜杭層、21.90-45.00m の区間が白亜系の花崗岩からなる (第 2 図)。釜杭層は、2.69-10.50m の区間が礫混じり砂岩相、10.50-10.52m の区間が泥岩相、10.52-21.90m の区間が粗粒アルコース砂岩相からなる。深度 0.96m から 43.05m の区間から、KD02 から KD24 の 23 試料を採取し、乾燥したのち、粉碎した。ウランの濃集 (20 ppm 以上) のみられる試料は KD08 (10.3m 深)、KD09 (11.2m 深)、KD11 (11.9m 深)、

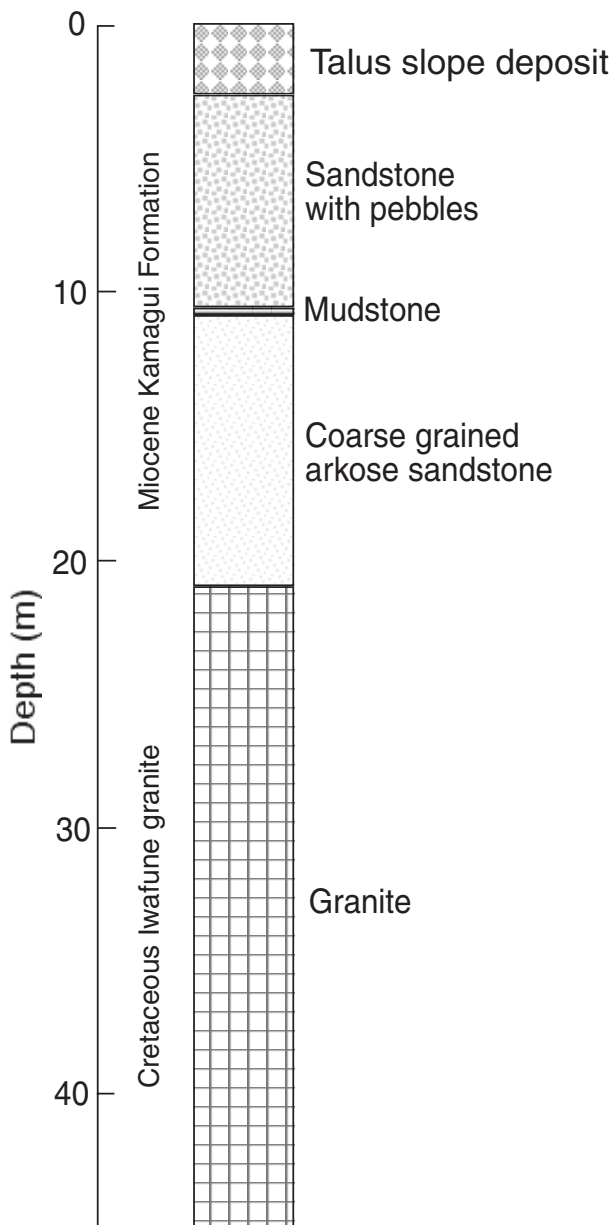
ウラン濃集層中の有機物 (山本ほか)



第1図 調査地点位置図 (Seki et al., 2007). 下段図の Br.3-3 が調査地点.

Fig. 1 Location of study site (Br. 3-3 in the bottom map).





第2図 Br3-3 井柱状図  
Fig. 2 Columnar section of Hole Br3-3.

KD12 (12.64m) である (第3図; Seki *et al.*, 2007).

## 2.2 ロックエバル分析

ロックエバル分析は、KD02 (0.96m 深) から KD13 (12.87m 深) の 12 試料について、石油資源開発 (株) 技術研究所の VINCI 社 (仏) 製ロックエバル 6 型を用いて行われた。試料は窒素気流中において、300℃で 3 分間定温加熱され、その後、毎分 25℃で 650℃まで昇温加熱された。定温加熱中に発生した遊離炭化水素を S1 (mgHC/gRock)、昇温加熱によりケロジェンか

らの熱分解で生成した炭化水素を S2 (mgHC/gRock)、300℃定温加熱～390℃までにケロジェンの熱分解により生成した二酸化炭素を S3 (mgCO<sub>2</sub>/gRock) とした。また、ケロジェンの熱分解による炭化水素生成が最も盛んとなる加熱温度 (S2 のピークが頂点となる温度) を T<sub>max</sub> (°C) とした (Espitalié *et al.*, 1977)。

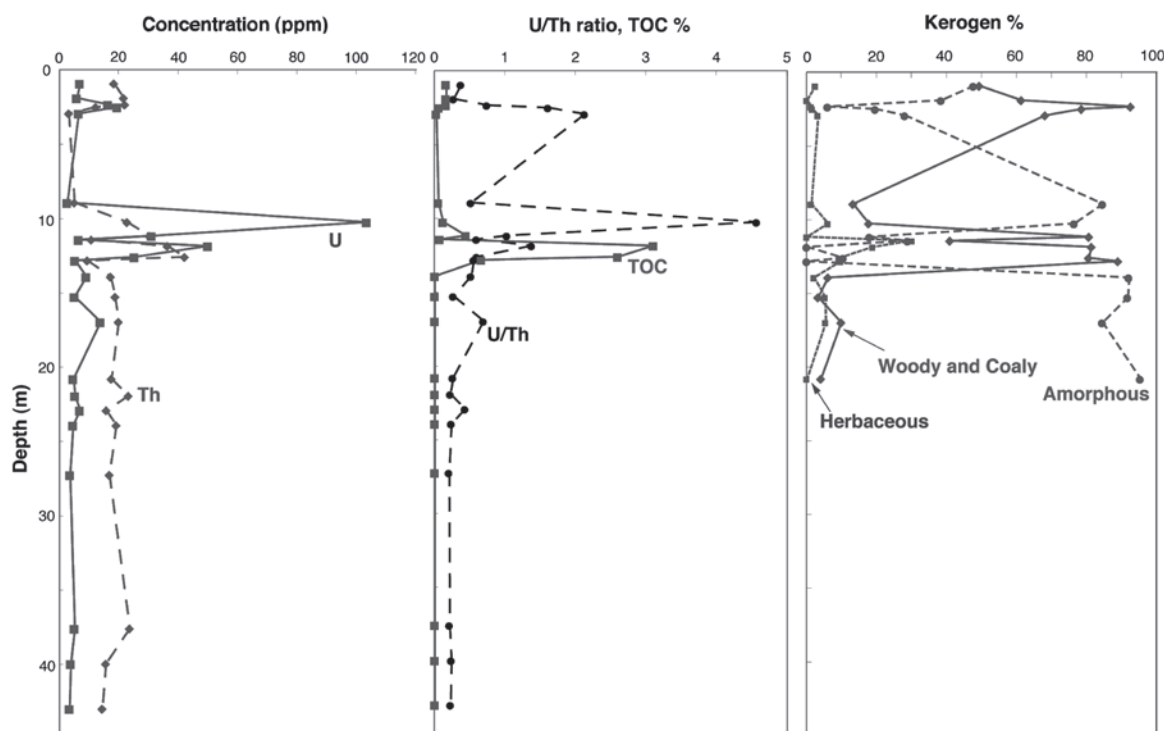
S2 及び S3 と全有機炭素との比をとり、水素指標 (H.I.: mgHC/gTOC) と酸素指標 (O.I.: mgCO<sub>2</sub>/gTOC) を求めた。標準試料には仏 IFP 供給の IFP160000 (S2=12.43mgHC/gRock, S3=0.79mgCO<sub>2</sub>/gRock, T<sub>max</sub>=416℃) を使用した。

## 2.3 ビジュアルケロジェン分析

ビジュアル・ケロジェン分析は、KD02 (0.96m 深) から KD17 (20.85 深) の 16 試料について、嶋崎 (1986) によって示されている方法に従い、パリノサーヴェイ (株) により行われた。試料を塩酸処理、フッ化水素酸処理した後、分散処理 (分散剤: Darban 4) し、重液分離 (臭化亜鉛重液: 比重 2.2) を行い、ケロジェンを濃縮し、スライドを作成した。ケロジェンの組成は、オートマチックポイントカウンターにより、任意の線上を一定間隔で走査し、顕微鏡の中心部にきたケロジェンを判別し、計数 (250 ポイント) した。色度 (TAI) は、pinus 型花粉の膜の色調を測定することにより得られた。

## 2.4 熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析

熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析は、KD02 (0.96m 深) から KD12 (12.64m 深) の 11 試料について、Yamamoto *et al.* (2001) の方法に従い、日本分析工業社製 JHP-3 型キューリーポイントパイロライザーとヒューレットパッカード社製 5973 型ガスクロマトグラフ質量検出器を用いて行われた。キューリーポイントパイロライザーの条件は熱分解温度 590℃ (20 秒間)、通常時炉温度 400℃であった。ガスクロマトグラフ・質量分析計の条件は以下の通りであった。カラム: クロムパック社製 CP-Sil5CB 型 (30m 長, 0.25mm 内径, 0.25μm 膜厚) キャピラリーカラム, キャリアガス: ヘリウム (1ml/分), 導入法: スプリットレス法, 導入部温度: 300℃, オープン温度プログラム: 50℃ (1 分間), 50~300℃の間 4℃/分で昇温, 310℃ (30 分間), イオン化電圧: 70eV, イオン検出中: m/z 50~650 (1 秒間に 1.27 スキャン)。堆積物試料 (約 10mg) を 590℃用パイロヒール (Ni-Co 合金) 上に載せ、5% TMAH (tetramethylammonium hydroxide) メタノール溶液を試料が湿る程度に添加した。更に内部標準化合物として n-ノナデカン酸 (0.1g/L) を 20ml 添加した。一晚放置し、試料に試薬を馴染ませ、メタノールを除去した。試料をパイロヒールに完全に包み、パイロライザーの試料



第3図 Br3-3井におけるウラン、トリウム、有機炭素濃度、ビジュアルケロジェン組成。ウラン、トリウム濃度は Seki et al. (2007) より。

Fig. 3 Uranium and thorium concentrations, total organic carbon content and visual kerogen composition in Hole Br3-3. Data on uranium and thorium concentrations are from Seki et al. (2007).

管に設置した。高周波によりパイロヒールを 590℃で 20 秒間加熱し、GC/MS 分析を開始した。GC/MS 分析により得られた質量スペクトルと保持時間について、標準物質や文献データと比較することにより、化合物を同定した。

### 3. 結果

#### 3.1 ロックエバル分析結果

S1 は全試料約 0.03mgHC/gRock 以下と少ない (第 1 表)。S2 は KD11 と KD12 のみ 2mgHC/gRock を超える高い値を示すが、他試料は 0.3mgHC/gRock 以下と低い値を示す。HI-OI (水素指数-酸素指数) 図によりケロジェンタイプを評価すると、KD11 と KD12 試料がタイプ II と III の境界付近に分布する他は、ほとんどの試料がタイプ III/IV の範囲に分布する (第 4 図)。KD11 と KD12 以外の試料の有機炭素量及び S2 は低く、このような場合、岩石マトリックスによる炭化水素の吸着効果が大きく、S2 は発生した炭化水素量よりも小さな値を示し、水素指標は過小評価される (Espitalié et al., 1980)。また、同時に、有機炭素量が少ないほど酸素指数は大きくなる傾向がある (Katz, 1983)。したがって、KD11 と KD12 以外の試料の、ロックエバル手法によ

る有機物タイプ区分の信頼性は低いと判断される。

KD11 と KD12 試料の Tmax 値は 441℃-444℃である (第 1 表)。我が国の北海道～新潟油ガス田地域における Tmax とビトリナイト反射率の関係式 (浅川・嶋崎, 1986) を用いて、ビトリナイト反射率に換算すると、約 0.57% になり、カタジェネシス期前半の熟成度を示す。他の試料は S2 ピークが小さく、有意な Tmax 値 (Peters, 1986) が得られなかった。

#### 3.2 ビジュアルケロジェン組成

KD02 と KD03 試料は、木質ケロジェンと不定形ケロジェンの両方に富む (第 3 図)。木質ケロジェンは細粒のものを主体とする。KD03～KD06 試料、KD09～KD13 試料は、木質ケロジェンに富む (第 3 図)。KD03～KD06 試料の木質ケロジェンは細粒のものを主体とし、KD09～KD13 試料の木質ケロジェンは粗粒のものが多い。KD07 と KD08 試料、KD14～KD17 試料は、不定形ケロジェンに富む (第 3 図)。

花粉化石は KD13 試料からのみ検出され、色度 (TAI) は 2.6 を示した (第 1 表)。TAI が 2.6 は、ビトリナイト反射率では 0.53% に対応し (嶋崎, 1986)、カタジェネシス期前半の熟成度を示す。

第1表 Br3-3井におけるウラン, トリウム濃度, 有機炭素量, マセラル組成, ロックエバル熱分解パラメーター

Table 1 Concentrations of uranium and thorium, total organic carbon content, maceral composition and Rock-Eval parameters in samples from Hole Br3-3

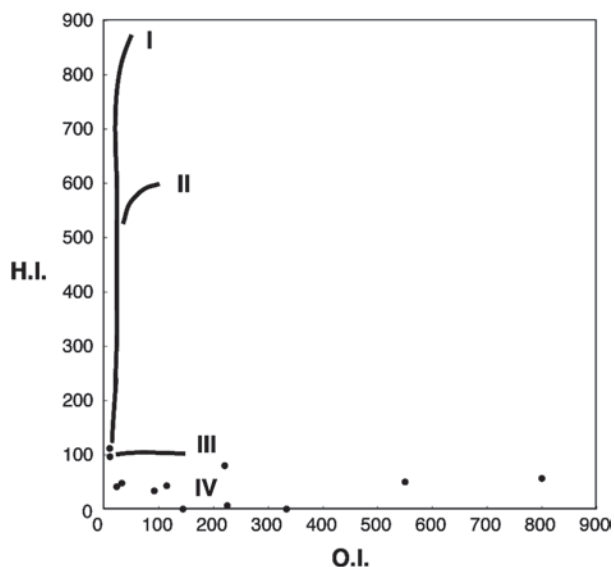
Sample name	Depth m	Th ppm	U ppm	TOC %	W&C %	H %	A %	TAI	S1 mg/g	S2 mg/g	S3 mg/g	Tmax °C
KD02	0.96	18.14	6.77	0.16	49	2	48		0.01	0.09	1.28	
KD03	1.93	21.44	5.74	0.16	61	0	38		0.00	0.01	0.36	
KD04	2.37	21.83	16.22	0.16	92	1	6		0.00	0.00	0.23	
KD05	2.54	12.02	19.32	0.06	78	2	20		0.00	0.00	0.20	
KD06	2.97	2.98	6.32	0.02	68	3	28		0.00	0.01	0.11	
KD07	8.97	4.83	2.48	0.05	13	1	84		0.00	0.04	0.11	
KD08	10.30	22.62	103.28	0.12	18	6	76		0.00	0.04	0.11	
KD09	11.21	30.16	30.90	0.44	80	0	18		0.00	0.21	0.14	
KD10	11.47	10.54	6.28	0.07	41	30	29		0.00	0.03	0.08	
KD11	11.90	36.20	49.84	3.10	81	19	0		0.03	3.47	0.30	441
KD12	12.64	42.03	25.09	2.60	80	9	10		0.02	2.50	0.27	444
KD13	12.87	9.25	5.14	0.66	89	10	0	2.6	0.01	0.27	0.15	
KD14	13.97	17.08	8.85	<0.05	6	2	92					
KD15	15.32	18.57	4.95	<0.05	3	5	92					
KD16	17.02	19.69	13.63	<0.05	10	5	84					
KD17	20.85	17.36	4.51	<0.05	4	0	95					
KD18	21.98	23.05	5.09	<0.05								
KD19	22.97	15.65	6.72	<0.05								
KD20	23.97	18.92	4.44	<0.05								
KD21	27.30	16.62	3.37	<0.05								
KD22	37.65	23.43	4.98	<0.05								
KD23	40.02	15.41	3.65	<0.05								
KD24	43.05	14.24	3.21	<0.05								

Kerogen types; W&amp;C=Woody &amp; Coaly, H=Herbaceous, A=Amorphous.

### 3.3 熱分解生成物

木質ケロジェンに富む試料の代表としてKD12試料(12.64m深)のガスクロマトグラムを第5図と第6図に示す。個々の化合物の同定結果を第1表に示す。KD11試料はKD12試料と、ほぼ同様なクロマトグラムを示した。KD12試料の熱分解生成物はアルキル芳

香族炭化水素とn-アルカンを主体とし、鎖状イソプレノイドアルカン、n-アルケン、鎖状イソプレノイドアルケン、n-脂肪酸を伴う。アルキル芳香族炭化水素は、アルキルベンゼン、アルキルインデン、アルキルジヒドロインデン、アルキルナフタレン(もしくはアルキルアズレン)等からなり、これらの多くは高等植物



第4図 水素指標・酸素指標プロット.

Fig. 4 Hydrogen Index-Oxygen Index (H.I.-O.I.) diagram.

の材組織に由来すると考えられる (van de Meent *et al.*, 1980 など). n-アルカンは  $C_{12}$  から  $C_{31}$  の炭素数を持ち, 奇数偶数炭素数優位性を示さない (第7図). このような組成パターンは熟成した陸上高等植物起源 n-アルカンに特徴的である (Bray and Evans, 1961). 鎖状イソプレノイドアルカンの中では, クロロフィルのフィチル基の酸化分解に由来するプリスタンが卓越している (第7図). n-脂肪酸は n-アルカンに比べて微量であり,

この試料の熟成度が高いことを示している. このようなバイオマーカー組成は高等植物起源ケロジェン (タイプ III 型) を持つ熟成度の高い試料によく見られる組成と一致する. 高分子領域にはバクテリアに由来するホパンが認められた. これらは  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  異性体と  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$  異性体からなり,  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  異性体が量的に多いことから, 当試料の熟成度はカタジェネシス期に相当すると判断される (Seifert and Moldowan, 1980).

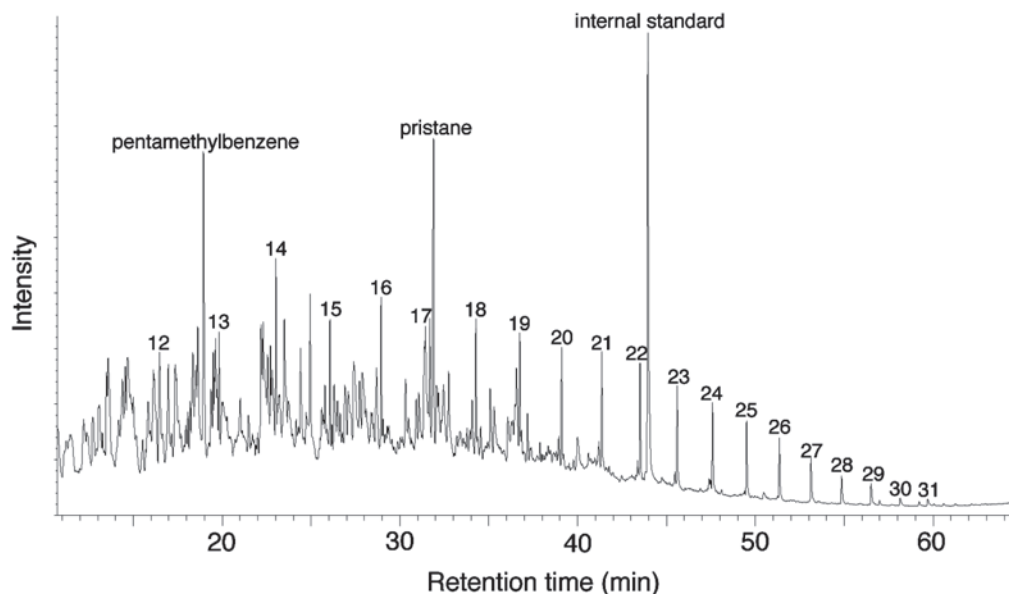
不定形ケロジェンに富む試料の代表として KD02 試料 (0.96m 深) のガスクロマトグラムを第8図に示す. KD11 と KD12 以外の試料はすべて, この KD02 試料とほぼ同じクロマトグラムを示した.

KD02 試料の熱分解生成物はアルキル芳香族炭化水素を主体とする. KD11 と KD12 試料とは異なり, n-アルケン等の鎖状化合物, ホパン等の環状イソプレノイド化合物をほとんど含まない. アルキル芳香族炭化水素は, アルキルベンゼン, アルキルインデン, アルキルジヒドロインデン, アルキルナフタレン等からなるが, とくにアルキルベンゼンのペンタメチルベンゼンとヘキサメチルベンゼンが多く見られる (第8図). このような有機分子組成は熟成した陸起源有機物に特徴的である (van de Meent *et al.*, 1980).

#### 4. 議論

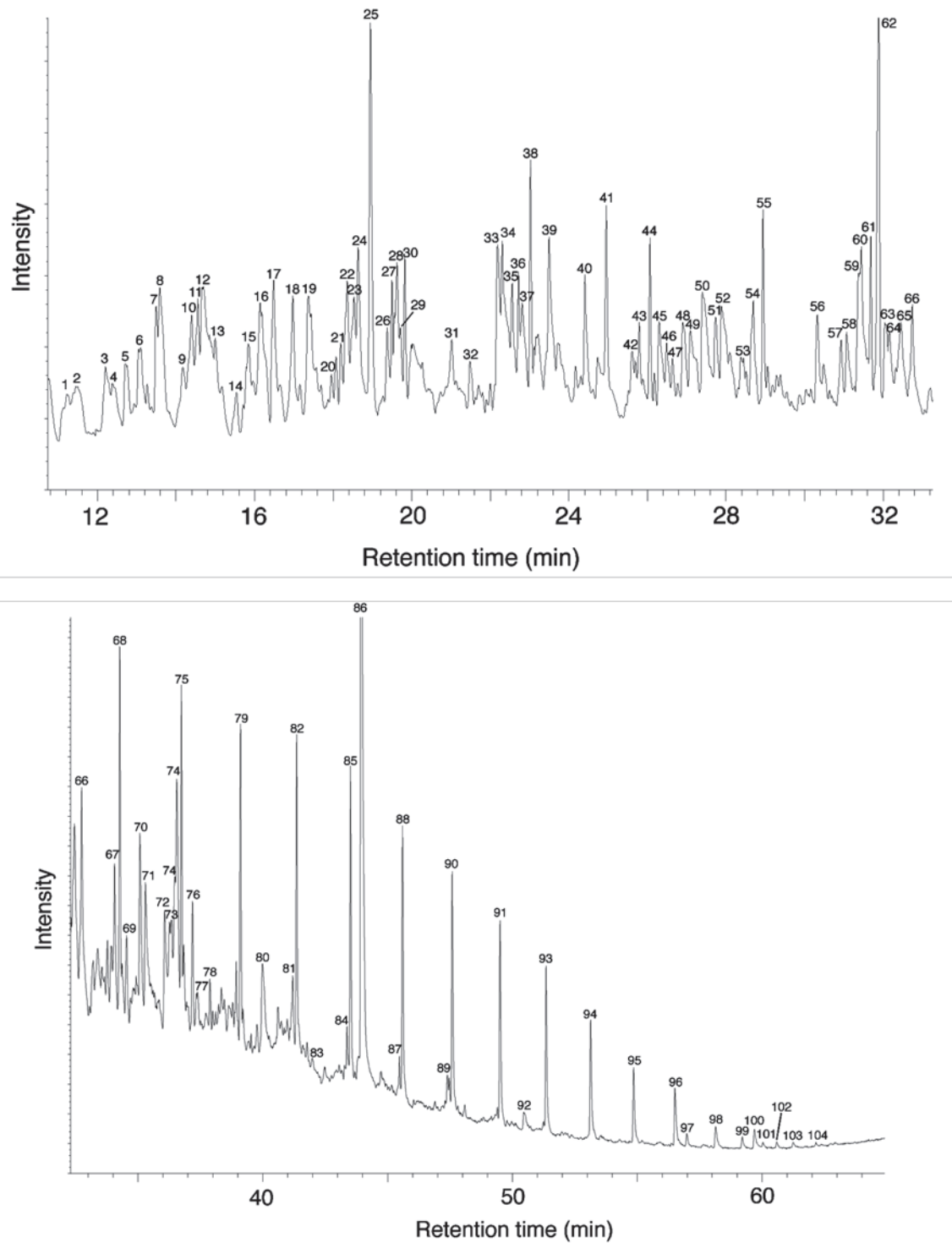
##### 4.1 有機物の熟成度と起源

ロックエバル分析と花粉色度 (TAI) の両者ともに,



第5図 KD12の熱分解ガスクロマトグラム (全イオンクロマトグラム). 数字は n-アルカンの炭素数を表す.

Fig. 5 Gas chromatogram (total ion chromatogram) of pyrolysates in sample KD12. Numbers indicate the carbon number of n-alkanes.



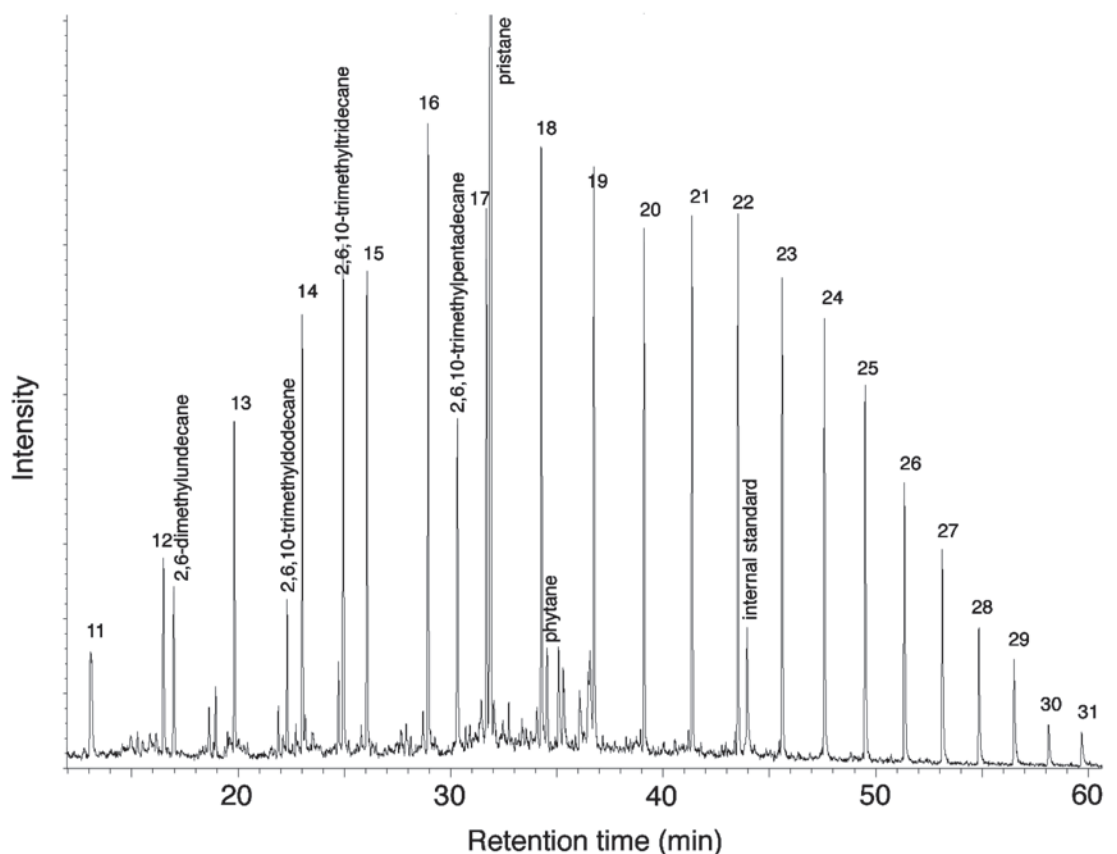
第6図 拡大したKD12の熱分解ガスクロマトグラム (全イオンクロマトグラム)。ピークの数字は第2表の化合物に対応。

Fig. 6 Enlarged gas chromatogram (total ion chromatogram) of pyrolysates in sample KD12. Numbers indicate the compounds listed in Table 2.

ビトリナイト反射率で0.53-0.57%前後の熟成度を示した。熱分解生成物の組成も、この熟成度と矛盾していない。基礎試錐「新潟平野」における地温とビトリナ

イト反射率の関係 (Suzuki *et al.*, 1993) から類推すると、本試料の最高被温度は120℃前後、最大埋没深度は3500mに達した可能性がある。





第7図 KD12の m/z 99 イオンクロマトグラム (n-アルカンとイソプレノイドアルカン). 数字は n-アルカンの炭素数を表す.

Fig. 7 Ion chromatogram at m/z 99 (n-alkanes and isoprenoid alkanes) Gas chromatogram (total ion chromatogram) of pyrolysates in sample KD12. Numbers indicate the carbon number of n-alkanes.

木質ケロジェンは、KD02～KD06 試料、KD09～KD13 試料で多い (第3図)。KD11とKD12 試料の熱分解生成物は、芳香族化合物と n-アルケン等の鎖状化合物を含み、典型的な高等植物起源の分子組成を示す。この2試料以外の試料は、芳香族化合物を主体としており、高等植物の材に由来する分子組成を示している。マセラル組成と熱分解生成物組成はともに、これらの試料中の有機物が高等植物起源であることを指示している。

不定形ケロジェンは、KD02, KD03, KD07, KD08, KD14～KD17 試料で多い (第3図)。これらの試料は、例外なく、有機炭素量が低い (第3図)。不定形ケロジェンは、藻類やバクテリア等に由来すると一般には考えられている (Brooks, 1981; 嶋崎, 1986)。しかし、これらの試料の熱分解生成物は、芳香族化合物を主体としており (第8図)、これらの不定形ケロジェンが高等植物の材起源であることが示唆される。堆積時に高等植物遺骸が強度に酸化分解を被り、細粒化・断片化することにより、材の形状を失った可能性が考えられる。

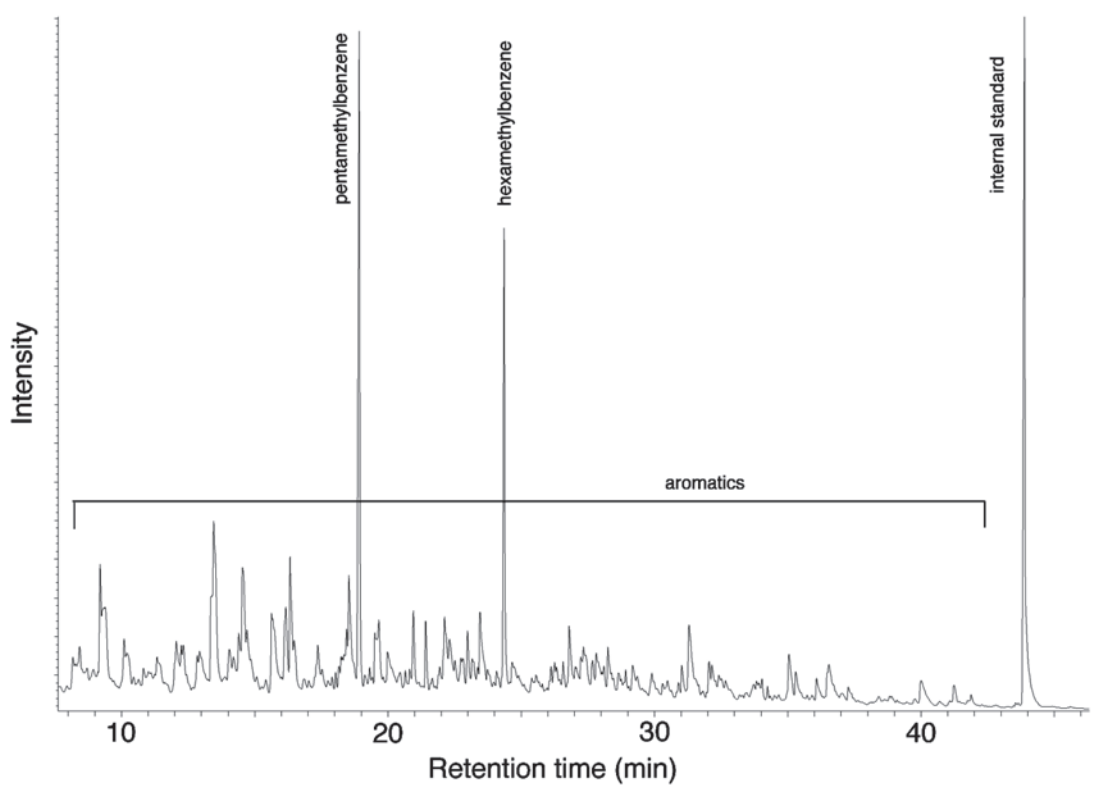
すなわち、熱分解生成物の組成を考えあわせると、

木質ケロジェンの多い試料も、不定形ケロジェンの多い試料も、ともに陸上高等植物起源有機物を主体としており、後者の有機物は、堆積時に、より強い酸化分解を被ったため、有機炭素量が減少するとともに、植物組織の形状を失ったものとみることが出来る。

#### 4.2 ウランの濃集機構

基盤の岩船花崗岩類は U や Th に富んでおり、特に調査地域の北北東 3km のペグマタイト岩脈は U と Th を高濃度に含んでいる (浜地・五十嵐, 1969)。釜杭層中の U 濃集層の U は、基本的に、この岩船花崗岩類の U に由来すると考えられる。

U と Th の濃度プロファイルを示す。Th は酸化還元電位に関わらず、水に対する溶解度は低く、その Th 濃度プロファイルは堆積時のプロファイルを保存しているものと考えられる。13m 以深の Th 濃度は 20ppm 前後でほぼ一定であるが、10～13m で相対的に高濃度を示す。このピークは有機炭素量のピークと一致している。3-10m 深の礫まじり砂岩層では概して低い濃度を示すが、崖錐堆積物では 20ppm 前後の比較的



第8図 KD02の熱分解ガスクロマトグラム（全イオンクロマトグラム）。

Fig. 8 Gas chromatogram (total ion chromatogram) of pyrolysates in sample KD02. Numbers indicate the carbon number of n-alkanes.

高濃度を示す。

10～13m 深の Th の相対的高濃度は、花崗閃緑岩起源の碎屑物の分級作用等により、比較的低速度の水流下で Th や U に富む比重の大きい鉱物が濃集堆積するとともに、陸上高等生物の材遺骸の破片が同時に分級作用により濃集した可能性がある。崖錐堆積物の Th が比較的高濃度であり、基盤の花崗閃緑岩とほぼ同程度の濃度を示すのは、調査地域東方の花崗閃緑岩からなる斜面から、浸食風化作用により、花崗閃緑岩起源の碎屑物が供給されたためであろう。

これに対して、U は崖錐堆積物相と礫混じり砂岩相の境界付近（2.69m 深前後）、礫混じり砂岩相と粗粒アルコース砂岩相の境界付近（10.50m 深前後）で相対的高濃度を示す（第3図）。U/Th 比も、岩相境界付近の KD05, KD06 と KD08, KD09, KD11 で 1.0 以上の高い値を示す。その他の試料は、0.2 から 0.7 の範囲にあり、羽越花崗岩の値（0.313；金谷・笹田，1982）に近い値を示す。後者が堆積岩粒子の主要起源である基盤の花崗閃緑岩の U/Th を反映しているのに対して、前者では、U が付加されたことが示唆される。U の水に対する溶解度は、酸化条件では高く、還元条件では低い。したがって、地下水の酸化還元電位が大きく変化するところで、酸化条件で溶解した U が濃集沈殿

する。現在の酸化還元地下水境界は、U 濃集層の近傍にある（Seki *et al.*, 2007）。岩相の境界は、孔隙率や浸透率が大きく変化する境界でもあるため、酸化還元地下水境界が形成されやすい。U が地下水流により運搬され、濃縮し、U 濃集層を形成したものと考えられる。

崖錐堆積物と礫まじり砂岩相の境界付近での U の濃集については、花崗閃緑岩起源碎屑物中の U が天水起源の酸化的水により溶脱され、相対的に還元的な地下水最上部で沈殿することにより形成されたと考えられる。

本掘削井において、U 濃度と U/Th 比のピークは岩相境界に対応しているが、有機炭素量ピークよりも 2メートル浅い。この有機炭素ピークと U 濃度ピークが一致しないことから、本掘削井において、有機物がウラン濃集には関与する積極的な証拠は見いだされなかった。

## 5. まとめ

ロックエバル分析、ビジュアルケロジェン分析、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析の結果に基づき、釜杭層中の有機物は、不定形ケロジェンも含めて、ほとんどすべてが高等植物起源であることが示唆された。深度 10m 付近に有機炭素に富む層準があり、Th の濃度

ウラン濃集層中の有機物（山本ほか）

第2表 KD12 試料の熱分解生成物

Table 2 Products from sample KD12 by pyrolysis

Number	Compound name	Source organism	Number	Compound name	Source organism
1	C <sub>3</sub> -alkylbenzene	higher plants	53	C <sub>3</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>3</sub> -alkylazulene	higher plants
2	C <sub>4</sub> -alkylbenzene	higher plants	54	C <sub>3</sub> -alkylnaphthalene + C <sub>16:1</sub> alkene	higher plants
3	C <sub>4</sub> -alkylbenzene	higher plants	55	n-C <sub>16</sub> alkane	ubiquitous
4	C <sub>4</sub> -alkylbenzene	higher plants	56	2,6,10-trimethylpentadecane	photosynthetic plants
5	n-C <sub>10:1</sub> alkene	ubiquitous	57	C <sub>5</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>5</sub> -alkylazulene	higher plants
6	n-C <sub>10</sub> alkane	ubiquitous	58	C <sub>4</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>4</sub> -alkylazulene	higher plants
7	C <sub>4</sub> -alkylbenzene	higher plants	59	C <sub>4</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>4</sub> -alkylazulene	higher plants
8	C <sub>4</sub> -alkylbenzene	higher plants	60	n-C <sub>17:1</sub> alkene	ubiquitous
9	C <sub>5</sub> -alkylbenzene	higher plants	61	n-C <sub>17</sub> alkane	ubiquitous
10	C <sub>5</sub> -alkylbenzene	higher plants	62	2,6,10,14-tetramethylpentadecane (pristane)	photosynthetic plants
11	methylindene	higher plants	63	C <sub>4</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>4</sub> -alkylazulene	higher plants
12	C <sub>5</sub> -alkylbenzene	higher plants	64	C <sub>4</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>4</sub> -alkylazulene	higher plants
13	methylindene	higher plants		C <sub>4</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>4</sub> -alkylazulene +	
14	C <sub>5</sub> -alkylbenzene	higher plants	65	alkene?	higher plants
15	C <sub>5</sub> -alkylbenzene + naphthalene	higher plants	66	pristene?	photosynthetic plants
16	n-C <sub>12:1</sub> alkene	ubiquitous	67	pristadiene? or C <sub>18:1</sub> alkene	photosynthetic plants
17	n-C <sub>12</sub> alkane	ubiquitous	68	n-C <sub>18</sub> alkane	ubiquitous
18	2,6-dimethylundecane	photosynthetic plants	69	2,6,10,14-tetramethylhexadecane (phytane)	photosynthetic plants
19	trimethylphenol	higher plants	70	C <sub>5</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>5</sub> -alkylazulene	higher plants
20	dimethyl-2,3-dihydroindene	photosynthetic plants	71	C <sub>5</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>5</sub> -alkylazulene	higher plants
21	dimethylindene	higher plants	72	C <sub>5</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>5</sub> -alkylazulene	higher plants
22	dimethylindene	higher plants	73	C <sub>19:1</sub> alkene	ubiquitous
23	dimethylindene	higher plants	74	C <sub>5</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>5</sub> -alkylazulene	higher plants
24	dimethylindene	higher plants	75	n-C <sub>19</sub> alkane	ubiquitous
25	pentamethylbenzene	higher plants	76	C <sub>19:1</sub> alkene	ubiquitous
26	dimethylindene	higher plants	77	n-C <sub>16:0</sub> fatty acid	ubiquitous
27	n-C <sub>13:1</sub> alkene	ubiquitous			
28	n-C <sub>13:1</sub> alkene	ubiquitous	78	C <sub>19</sub> diterpane	higher plants (conifers?)
29	trimethylindene	higher plants	79	n-C <sub>20</sub> alkane	ubiquitous
30	n-C <sub>13</sub> alkane	ubiquitous	80	C <sub>6</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>6</sub> -alkylazulene	higher plants
31	C <sub>6</sub> -alkylbenzene	higher plants	81	n-C <sub>21</sub> alkane	ubiquitous
32	C <sub>6</sub> -alkylbenzene	higher plants	82	n-C <sub>21:1</sub> alkene	ubiquitous
33	trimethylindene + tetramethylphenol	higher plants	83	n-C <sub>18:0</sub> fatty acid	ubiquitous
34	2,6,10-trimethyldodecane	higher plants	84	n-C <sub>21:1</sub> alkene	ubiquitous
35	trimethyl-2,3-dihydroindene	higher plants	85	n-C <sub>22</sub> alkane	ubiquitous
36	n-C <sub>14:1</sub> alkene	ubiquitous		n-C <sub>19:0</sub> fatty acid (Internal standard; 2μg	
37	dimethylnaphthalene	higher plants	86	added)	authentic compound
38	n-C <sub>14</sub> alkane	ubiquitous	87	n-C <sub>23:1</sub> alkene	ubiquitous
39	dimethylnaphthalene	higher plants	88	n-C <sub>23</sub> alkane	ubiquitous
40	hexamethylbenzene	higher plants	89	n-C <sub>24:1</sub> alkene	ubiquitous
41	2,6,10-trimethyltridecane	photosynthetic plants	90	n-C <sub>24</sub> alkane	higher plants
	acenaphthalene	+	91	n-C <sub>25</sub> alkane	higher plants
42	trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	higher plants			
43	n-C <sub>15:1</sub> alkene	ubiquitous	92	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	contamination from plastics
44	n-C <sub>15</sub> alkane	ubiquitous	93	n-C <sub>26</sub> alkane	higher plants
	trimethylnaphthalene	+	94	n-C <sub>27</sub> alkane	higher plants
45	trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	higher plants	95	n-C <sub>28</sub> alkane	higher plants
46	trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	higher plants	96	n-C <sub>29</sub> alkane	higher plants
47	trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	higher plants	97	17α(H),21β(H)-trisorhopane	bacteria
	trimethylnaphthalene	+	98	n-C <sub>30</sub> alkane	higher plants
48	trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	higher plants	99	17α(H),21β(H)-norhopane	bacteria
49	C <sub>3</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>3</sub> -alkylazulene	higher plants	100	n-C <sub>31</sub> alkane	higher plants
	C <sub>3</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>3</sub> -alkylazulene	+	101	17β(H),21α(H)-norhopane	bacteria
50	C <sub>4</sub> -alkylbenzene	higher plants	102	17α(H),21β(H)-hopane	bacteria
51	C <sub>3</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>3</sub> -alkylazulene	higher plants	103	17α(H),21β(H)-homohopane	bacteria
52	C <sub>3</sub> -alkylnaphthalene or C <sub>3</sub> -alkylazulene	higher plants	104	17α(H),21β(H)-bishomohopane	bacteria

プロファイルと類似性が認められた。比較的低水流下で、ThやUに富む鉱物が濃集堆積し、同様の分級作用により陸上高等植物の材遺骸の破片が濃集した可能性がある。Uは岩相境界に濃縮していることが示された。当地域が隆起削剝を受けた比較的最近になり、岩相境界において酸化還元電位の勾配が生じ、還元的地下水側にUの濃縮が生じたものと考えられる。

## 文 献

- 浅川 忠・嶋崎統五 (1986) 本邦油・ガス田地帯における根源岩中の有機物熟成と炭化水素の生成。田口一雄教授退官記念論文集「石油鉱床学の諸問題」, 田口一雄教授退官記念会, 仙台, 331-346.
- Bray, E.E. and Evans, E.D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 2-15.
- Brooks, J. (1981) *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. Academic Press.
- Espitalié, J., Laporte, J., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. and Boutefeu, A. (1977) Methode rapide de caracterisation des roches meres de leur potential petrolier et de leur degre d'evolution. *Rev. l'Inst. Francais Petrol.*, **32**, 23-42.
- Espitalié, J., Madec, M. and Tissot, B. (1980) Role of mineral matter in kerogen pyrolysis: Influence on petroleum generation and migration. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **64**, 58-66.
- 浜地忠男・五十嵐俊雄 (1969) 新潟・山形県境小国・金丸地区の含ウラン鉱床。地質調査所報告, **232**, 581-593.
- 金谷 弘・笹田政克 (1982) 羽越帯北部の花崗岩類—その2 微量成分—。三鉱学会連合学術講演会講演要旨集 1982, 85-85.
- Katz, B. J. (1983) Limitations of “Rock-Eval” pyrolysis for typing organic matter. *Org. Geochem.* **4**, 195-199.
- Landais, P. (1996) Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. *Ore Geol. Rev.*, **11**, 33-51.
- Nakashima, S. (1992) Kinetics and thermodynamics of U reduction by natural and simple organic matter. *Org. Geochem.*, **19**, 4-6, 421-430.
- Nakashima, S., Disnar, J.-R., Perruchot, A. and Trichet, J. (1984) Experimental study of mechanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic or hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2321-2329.
- Peters, K. E. (1986) Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **70**, 318-329.
- Seifert, W. K. and Moldowan, J.M. (1980) The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Phys. Chem. Earth*, **12**, 229-237.
- Seki, Y., Naito, K., Kamei, A., Okuzawa, K., Takeno, N. and Watanabe, Y. (2007) Hydrogeology of uranium-bearing groundwater in forest catchments in the humid temperate climate: A case study in the Kanamaru area, Yamagata, Japan. In: *Developments in Environmental Science*, Volume 5, edited by Sarkar, D., Datta, R. and Hanningan, R., Elsevier, Amsterdam, pp. 303-323.
- 嶋崎統伍 (1986) 石油探鉱におけるビジュアル・ケロジェン分析法とその応用。田口一雄教授退官記念論文集「石油鉱床学の諸問題」, 田口一雄教授退官記念会, 仙台, 269-302.
- Spirakis, C.S. (1996) The roles of organic matter in the formation of uranium deposits in sedimentary rocks. *Ore Geol. Rev.*, **11**, 53-69.
- Suzuki, N., Matsubayashi, H. and Waples, D.W. (1993) A simpler kinetic model of vitrinite reflectance. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **77**, 1502-1508.
- Tissot, B. and Welte, D. (1984) *Petroleum Occurrence and Formation*. Springer-Verlag, Berlin.
- van de Meent, D., Brown, S.C., Philp, R.P., Simoneit, B.R.T. (1981) Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 999-1013.
- Wood, S.A. (1996) The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geol. Rev.*, **11**, 1-31.
- Yamamoto, M., Kayanne, H. and Yamamuro, M. (2001) Characteristics of organic matter in lagoonal sediments from the Great Barrier Reef. *Geochem. J.*, **35**, 385-401.

(受付：2009年12月26日；受理：2010年3月26日)