炭酸塩岩有機炭素の迅速測定法

山田 眞*・町原 勉*

(平成2年1月25日受付, 2年3月19日受理)

Rapid Determination of Organic Carbon in Carbonate Rocks

By

Makoto YAMADA and Tsutomu MACHIHARA

Abstract: A rapid method for determination of organic carbon in carbonate rocks has been developed to replace the normal procedure in which carbonate samples are pretreated with hydrochloric acid to decompose carbonate minerals. The method involves dry combustion of organic material in an oxygen stream and subsequent measuring of carbon dioxide (CO_2) generated.

Experimental data were obtained by changing combustion temperatures ($450-900^\circ\text{C}$) and combustion time (5–15 minutes) using YANACO CHN-corder (model MT-5). Based on the difference of the decomposition rates between organic matter (coal and shale) and inorganic carbonates (calcium carbonate and dolomite), we have concluded that combustion conditions of 550°C for 15 minutes are appropriate for organic-carbon analysis of carbonate rocks. Amounts of sample needed for experiments are 10–100mg. More than 90 % of the organic carbon can be detected directly under these conditions without any pretreatment of the sample, and the influence of inorganic carbon is less than 0.03 % of the sample weight. This simplified method is also applicable for organic-carbon analysis of non-calcareous samples such as shales.

1. はじめに

根源岩に含まれる有機物の量の指標である全有機炭素量 (TOC) は、有機物のタイプ、熟成度と並び、根源岩の石油生成ポテンシャルを評価するための基本的かつ重要なパラメーターである。しかし、炭酸塩岩は泥質岩に比較するとその全有機炭素量がかなり小さい (HUNT, 1961, 1972) ため、その根源岩ポテンシャルは、泥質岩の評価基準から判断すると低いとされてきた。田口 (1982a, b) は炭酸塩岩有機物の特質を泥質岩と比較し、炭酸塩岩では有機物量が少なくても、石油根源岩としての能力は十分であると論じている。しかしなが

ら、最近に至るまで炭酸塩岩中の有機物に関する研究は、泥質岩と比較してきわめて少ない。

その理由のひとつとして、炭酸塩岩中に大量に含まれる炭酸塩鉱物の影響により泥質岩と同様の分析手法を適用することが困難である点が挙げられる。すなわち、炭酸塩岩は泥質岩に比べてもともと岩石中に存在する有機物の量が少ないことに加えて、炭酸塩鉱物 (無機炭素) が多量に存在しているため、泥質岩と比較して大量の試料が必要となるほか、炭酸塩鉱物を除去するための塩酸処理操作が煩雑となるうえに時間も要し、そのため誤差も入りやすくなるからである。また、酸処理が有機物に対して与える影響も無視できない (佐藤他, 1972)。

そのため全有機炭素量を簡便に分析する手法がいくつか提案されてきた (DEAN, 1974, HEISTAND and HUMPHRIES, 1976, KROM and BERNER, 1983, 松

* 石油公団石油開発技術センター

林他, 1977, 鈴木他, 1986)。それによると比較的低温での燃焼方法が泥質岩試料の有機炭素の分析に適用できる可能性が示された。

本研究では、炭酸塩岩試料について迅速かつ簡便にその全有機炭素量が測定できる分析条件の確立を目的として、炭酸塩鉱物の温度に対する安定性と有機物の燃焼率を詳細に検討したので、その結果を報告する。

2. 低温燃焼法の研究経緯

全有機炭素量を簡便に測定する試みとして、DEAN (1974) は湖底堆積物50試料を550℃, 1時間加熱したときの重量減少を有機炭素量とし、実際に CHN 分析装置 (HEWLETT PACKARD 社製) で測定した有機炭素量とよく相関すると報告している。しかしながら、分析した湖底堆積物試料は有機炭素量が3~30%と高く、有機炭素量の小さい試料 (<0.5%) に対しては検討されていない。

KROM and BERNER (1983) は、試料を低温 (450~500℃) で長時間 (16 時間) 加熱することにより、炭酸塩鉱物を分解せずに有機炭素量が測定できることを報告している。この方法では、まず、炭素分析計 (LECO CR-12) を用いて、試料の全炭素量 (有機炭素量+無機炭素量) を測定し、つづいて上述した低温、長時間の加熱を行い有機物を除去した試料の炭素量 (無機炭素) を測定する。そして全炭素量から無機炭素量を差し引いた値を有機炭素量とするものである。ただし、彼らの論文にも述べられているように、無機炭素量が有機炭素量の20倍以上ある試料には応用が難しいという欠点がある。HUNT (1961) によれば、石灰岩および苦灰岩400試料の平均有機炭素量は0.29%である。例えば無機炭素を10%含有する試料では有機炭素量が0.5%以上必要とされるため、実際の炭酸塩岩試料に応用することは不適当と考えられる。

HEISTON and HUMPHRIES (1976) はオイルシェール中の有機炭素が450℃±10℃, 5分の燃焼条件で簡便に測定できるとしている。この方法はDEAN (1974) および KROM and BERNER (1983) の方法とは異なり、有機炭素を直接、元素分析計 (Perkin Elmer Model 250) で測定する手法である。しかしながらこの方法は有機物量の多いオイルシェール (3~24%の有機炭素量) に対してはよい精度を持つとされるが、有機炭素量の小さい試料についての検討はなされていない。

松林他 (1977) は Perkin Elmer Model 250 を用いて、泥質岩試料を温度460℃で11分間燃焼させ全有機炭素量を測定し、従来の塩酸処理を併用する方法と比較して同等の値が得られることを報告している。また、同

じ460℃の温度条件下で炭酸カルシウムについても実験を行い、その結果として無機炭素分解量^{注1)} 0.02%の値を得ている。これらの事実、試料を低温で分解・燃焼させる分析方法が、迅速な有機炭素量の測定に有効であることを示唆している。しかしながら、彼らの報告では460℃のみの実験データであり、分析に最適な温度の検討は加えていない。

一方、鈴木他 (1986) は、柳本製作所(株)製 CHN コーダー・MT-3 型によって炭酸カルシウムを500~900℃の温度範囲で5分間燃焼し、種々の温度 (50℃間隔) における炭酸カルシウムの無機炭素分解量を詳細に検討した。それによると、500℃で0.03%であったものが、600℃では0.46%に増加し、700℃では理論炭素量^{注2)} である12.0%にほぼ到達している。これは700℃において炭酸カルシウムのほとんどすべてが熱分解して、二酸化炭素と酸化カルシウムに変化したことを示している。

3. 試料と分析法

3.1 試料

本論では、有機炭素分析装置 (CHN コーダー) の試料加熱温度と加熱時間を変えた時の炭素分解量を調べ、試料中の有機炭素が選択的に検出できる最適条件について検討を行った。炭酸塩鉱物の温度に対する安定性を検討するために、炭酸カルシウム (カルサイト) : Merck 社製超高純度試薬 (Suprapur) およびドロマイト : 坑井試料 (中国産) を用いた。ドロマイト試料については X 線分析と化学組成分析を行い、高純度のドロマイトであることを確認して実験に供した。

有機物の燃焼率を検討する実験には、新潟県加茂市宮寄上付近で採取した寺泊層泥岩の地表試料 (全有機炭素量は2.05%, 有機物の熟成度はビトリナイト反射率で0.4%) および北海道天北産の猿払石炭 (全有機炭素量は62.6%, ビトリナイト反射率は0.37~0.43%) を用いた。なお、寺泊層泥岩は塩酸処理を施し、炭酸塩鉱物を除去したものをを用いた。

3.2 分析法

有機炭素分析装置には柳本製作所(株) CHN コーダー・MT-5 型を使用した。本装置の加熱時間は5分に設定さ

注1) 炭素分解量とは、試料が加熱により分解したときに、もとの試料の重量に対して分解された炭素の重量パーセントを表わす。

なお、本論の実験では、試料中の炭素は二酸化炭素に変換されて検出される。

注2) 理論炭素量とは、例えば炭酸カルシウム (CaCO₃, 分子量100.09) の場合、その中に含まれる炭素 (C, 原子量12.01) の割合を示し、完全に熱分解されたときに得られる無機炭素量に等しい。

れているが、10分、15分での測定が可能なように改造を施した。

加熱温度については試料が実際に燃焼管内で位置する場所での温度を横河電気(株)製2455型デジタル温度計を用いて測定し、補正した。

MT-5型はMT-3型の改良機種であり、装置の仕様と測定原理については鈴木ら(1986)の報告を参照されたい。

実験では試料(10mg~100mg)の、加熱温度(400℃~850℃)と加熱時間(5分、10分、15分)を変化させて炭素分解量を測定した。炭素定量用の標準試薬としてはアセトアニリドを用いた。

4. 結果と考察

試料が実際に加熱される際の温度は、ヒーターの制御方式、熱容量、熱電対の位置、実験室の室温などにより設定温度と異なることが予想された。また、データの客観性を考慮すると正確な加熱温度を計測する必要があるため、実験に先立ち加熱温度の正確な計測を行った。温度の測定にはデジタル温度計を用い、試料の燃焼位置での温度を実測した。その結果を表1に示した。結果は設定温度に対して実測温度が20℃から26℃高く出ており、設定温度が高くなるに従い温度差も徐々に大きくなる傾向がみられた。このことは、分析に際して装置の加熱温度を正確に補正しておく必要があることを示している。なお、これまでの報告では加熱温度の実測は行われていない。

4.1 炭酸塩鉱物(カルサイト、ドロマイト)の無機炭素分解量

図1に炭酸カルシウム(カルサイト)を加熱時間15分で熱分解した時に得られる無機炭素分解量と加熱温度との関係を示した。なお、加熱温度は実測値をとってある。図1より明らかなように、780℃では炭酸カルシウムの

図1 炭酸カルシウムの加熱温度と無機炭素分解量の関係

図2 炭酸カルシウムの加熱温度と無機炭素分解量の関係 (○: 一般試薬, ●: 超高純度試薬)

分解量は理論炭素量である12.0%を示すが、600℃以下の温度域ではカルサイトが分解されにくい傾向を示している。

600℃以下での温度域に対して無機炭素分解量をさらに詳細に検討した結果を図2に示した。炭酸カルシウムの無機炭素分解量は、530℃以下の温度域では測定限界以下にあり、ほとんど熱分解が起こっていない。550℃に温度が上がると無機炭素量は0.004%、600℃では0.02%になるが、その値はきわめて小さい。試薬一般(関東化学(株)製の炭酸カルシウムについて、同様の実験を470℃と560℃の2点で実施した結果、超高純度試薬に比較して高い無機炭素分解量を示した(図2)。このことは一般の試薬には微量の不純物が含まれており、これらの不純物が熱分解したことによる影響と考えられる。先に述べた松林ら(1977)、鈴木ら(1986)の報告では、使用した炭酸カルシウム試薬は一般または特級であり、そのため460℃で0.02%、550℃で0.03%という高い

表1 元素分析装置の設定燃焼温度と実測温度

設定温度 (℃)	実測温度 (℃)	温度差 (℃)
478	498	20
480	500	20
498	520	22
519	540	21
538	561	23
557	580	23
575	599	24
626	652	26
750	776	26
825	850	25

無機炭素分解量を示したと考えられる。

一方、地質試料の炭酸塩鉱物としては、カルサイト（炭酸カルシウム）の他にドロマイトも含まれることが多く、ドロマイトについても炭酸カルシウムと同様の実験を行った。ドロマイトは $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の化学式で表され、その理論炭素量は13.03%である。

図3に示されるようにドロマイトは加熱温度800℃、加熱時間5分ではほぼ全部が分解し、炭酸カルシウムと同様に温度が低くなると急激に無機炭素分解量が減少する傾向がある。そこで、450℃から550℃の温度範囲においてドロマイトの熱分解により検出される無機炭素分解量をさらに検討した。なお、600℃以下では炭素分解量が0.1%～0.2%の値を示したが（図3）、これは天然試料であるドロマイト中の不純物が分析値に影響を与えたものと考えられる。この不純物の同定に関しては未解決であるが、有機物の可能性を無視することはできない。後述するが、有機物は15分間の加熱により500℃では80%、550℃では90%以上が燃焼して試料から除去される。一方、ドロマイトの熱分解反応は温度に依存する

図3 ドロマイトの加熱温度とむき炭素分解量の関係

図4 前処理済みのドロマイトの加熱温度と無機炭素分解量の関係

反応であり、ある温度における熱分解率は常に一定であると考えられる。ドロマイト自身は600℃以下の加熱温度ではきわめて安定であるので（図3）、ドロマイトからの分解炭素を正確に測定するために、試料をあらかじめ加熱処理（450℃～550℃、30分）し、有機物の影響を除去して、実験に供した。なお、この前処理による試料の重量減少はほとんどなかった。

図4にこの前処理を施した試料を450℃、500℃、550℃の加熱温度で15分間加熱した際の無機炭素分解量をプロットした。炭酸カルシウムに比較してドロマイトは低温で分解されやすいが、分解によって検出される無機炭素量は550℃でも0.026%というきわめて低い値を示した。

従って、カルサイトあるいはドロマイトから成るほとんど純粋な炭酸塩岩中の有機炭素量を加熱温度550℃で測定した場合、炭酸塩鉱物が有機炭素量値に与える影響は試料の重量に対して0.03%未満に過ぎない。

4.2 検量線の検討

4.1では100～200mgの炭酸カルシウム及びドロマイトを用いて実験を行い、最小値約0.002%までの無機炭素分解量を測定した。これは炭素量にして2μg～4μgに相当する。そこで、MT-5型CHNコーダーのこのような微量の炭素重量に対する検出限界について検討した。試薬はアセトアニリド（ $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ 、炭素量71.09%）を用い、3.4μg（有機炭素重量では2.4μg）から208μg（同148μg）の範囲内で10点を分析した。なお、測定は加熱温度850℃、加熱時間5分の従来の方で行った。

図5にアセトアニリドの重量と分析値である有機炭素量のカウント数の関係を示した。図より明らかなように、分析データはきわめてよい直線性を示すことから、微量な炭素量約2～4μgの検出が十分可能であると判断された。

図5 有機炭素定量用アセトアニリドの検量線

4.3 泥質岩及び石炭試料の有機炭素分解量

炭酸塩鉱物を含む地質試料の有機炭素量を測定するには、試料中の有機物を高温で燃焼させ、すべて二酸化炭素に変換する必要がある。一方、炭酸塩鉱物の分解をできるだけ抑えることを考えるなら、加熱温度は可能な限り低くしなければならない。そこで、泥質岩及び石炭試料を用いて加熱温度と時間を変化させたときの有機炭素分解量の変化について検討した。

図6に加熱時間5分、10分、及び15分における寺泊層泥岩の分析結果を示した。試料はあらかじめ塩酸処理を施し炭酸塩鉱物を除去したものをを用いた。同じ加熱時間であれば加熱温度が低くなるに従い検出される有機炭素分解量は小さくなり、600℃以下では急減する。また、同じ加熱温度では加熱時間が長くなるに伴い、収率は大きくなる。寺泊層試料の全有機炭素量を2.05%（加熱温度850℃、加熱時間5分の従来の燃焼方法による）と

図6 寺泊層泥岩（塩酸処理済み）の加熱温度と有機炭素分解量の関係（□：加熱時間5分，△：10分，○：15分）

図7 猿払石炭の加熱温度と有機炭素分解量の関係（△：加熱時間5分，□：15分）

して、全有機炭素量の90%以上、すなわち試料の有機炭素分解量にして1.8%以上が検出できる温度条件は、5分の加熱時間では630℃、10分では600℃、15分では540℃となる。

図7に加熱時間5分と15分における猿払石炭の分析結果を示した。850℃～500℃までは加熱時間による有機炭素分解量の差は見られないが、500℃以下では加熱時間が長いほど有機炭素分解量は大きくなる。加熱時間5分では500℃で、15分では450℃でほぼ全ての有機炭素が検出される。この結果を図6と比較すると、寺泊層泥岩の場合、有機炭素分解量が600℃から徐々に減少するのに対して、石炭では同様な傾向は認められない。これは、泥岩の場合、多量に含まれる粘土鉱物が、有機物の周囲を取り囲み熱分解生成物を吸着するなどの影響を与えたためと考えられる。

これら泥岩と石炭の分析結果から、加熱温度550℃、加熱時間15分の条件下で試料中の90%以上の有機炭素が測定可能であることが判明した。なお、前述したように同条件下では無機炭素が及ぼす影響は試料重量に対して最大0.03%である。従って、加熱温度550℃、加熱時間15分の条件では、有機炭素の90%以上を検出し、無機炭素の影響は試料重量の0.03%未満となり、炭酸塩岩の有機炭素分析に十分適用できる。

4.4 炭酸塩岩試料の分析

実際の炭酸塩岩を加熱温度550℃、加熱時間15分の条件で分析した結果と、従来法（塩酸処理法）による分析の結果を表2に示した。試料は高知県の鳥の巣石灰岩（ジュラ紀）、米国デラウェア盆地のボンスプリング石灰岩（二畳紀）、岩手県の川内層石灰岩（シルル紀）である。

川内層石灰岩は塩酸処理法と低温燃焼法の分析値がともに一致を示したが、鳥の巣石灰岩では低温燃焼法の方が、また、ボンスプリング石灰岩では塩酸処理法

表2 酸処理法と低温燃焼法による石灰岩試料の有機炭素量分析結果

	酸処理法(%)	低温燃焼法(%)
鳥の巣石灰岩	0.096	0.159
	0.096	0.158
	0.091	
川内層石灰岩	0.077	0.074
	0.077	0.075
	0.098	
ボンスプリング層石灰岩	0.216	0.140
	0.217	0.139

の方が高い値を示した。このような分析方法によるデータの偏差の理由としては塩酸処理過程における重量ロスがあげられる。石灰岩は構成物質の大部分が炭酸塩鉱物であり、有機物量が元来小さいので、塩酸処理後に回収される残渣量はきわめて少量である。そのため、酸処理過程における回収ロスは原岩の有機物量を実際よりも減じることになる。また、塩酸処理により有機物の一部が加水分解を受けて可溶化し、その結果、分析値が小さくなる可能性も考えられる。一方、本研究では十分量の2N塩酸を用いて、約50℃で1時間反応させ、目視で泡の生成が認められない時点まで反応終了の基準にしているが、炭酸塩鉱物の分解を完全には確認していない。仮に、未反応の炭酸塩鉱物が微量でも存在するならば、有機炭素量は過大に評価されることになる。

さらに、低温燃焼法自身の残された課題としては、シデライト(FeCO_3)の影響があげられる。シデライトは550℃の温度では2~3%の無機炭素分解量を示すため(山田、未発表)、シデライトを多量に含む試料では有機炭素分析値が大きく影響を受ける。また、古い地質時代試料中には分解されにくい有機物が存在し、低温燃焼法では分析値が低くでる可能性もある。これらの問題点については今後詳細に検討しなくてはならない。

このように、塩酸処理法、低温燃焼法ともに、現時点ではまだ検討課題が残されているが、低温燃焼法は塩酸前処理という煩雑な作業が不要な上、少量(数10mgから100mg)の原岩の粉末試料から直接全有機炭素量を求めることができるなど大きな利点を有している。炭酸塩岩試料の場合は元来有機物量がきわめて小さいにも関わらず、低温燃焼法と塩酸処理法とではほぼ同等の分析値が得られた(表2)。これは、低温燃焼法が泥質岩試料にも十分に応用できることを示唆している。すなわち、泥質岩試料は炭酸塩岩試料と比べて有機物量は大きく、また炭酸塩鉱物は少ないことから、低温燃焼法と塩酸処理法との分析値の差は炭酸塩岩試料に比べて小さいと予想される。

低温燃焼法は多数の試料をルーチン的に分析してスクリーニングする場合に特に有効である。その結果をもとに、精査の必要な試料を選択して塩酸処理法を適用するならば、作業時間を大幅に短縮することが可能となる。低温燃焼法に残された課題としては、前述の通り、シデライトの熱分解による無機炭素分解量を検討することがあげられる。また、現世堆積物試料や泥質堆積岩試料についても低温燃焼法と従来の塩酸処理法とを比較することも必要である。

5. 結 論

- 1) 低温燃焼法(試料加熱温度: 550℃, 加熱時間: 15分)では原岩の粉末試料から直接、全有機炭素量を求めることが可能である。この条件下で分析を行ったとき、試料中に存在する有機物の90%以上が検出される。また、炭酸塩鉱物の影響は試料重量に対して0.03%未満である。
- 2) 低温燃焼法を用いた場合、分析に要する時間、作業量を大幅に短縮することが可能である。また、分析に必要な試料の量は100mg程度である。

謝 辞

本論文をまとめるに当たり、石油公団石油開発技術センター地質・地化学研究室長佐藤俊二博士および松林英樹調査役には粗稿を読んで頂き、有益な御助言を賜った。ここに記して厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- DEAN, W. E., 1974: Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Jour. Sed. Petrology*, 44, 242-248.
- HEISTAND, R. N. and HUMPHRIES, H. B., 1976: Direct determination of organic carbon in oil shale. *Analytical Chemistry*, 48(8), 1192-1194.
- HUNT, J. M., 1961: Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22, 37-49.
- HUNT, J. M., 1972: Distribution of carbon in the crust of the earth, *AAPG. Bull.*, 56, 2273-2277.
- KROM, M. D. and BERNER, R. A., 1983: A rapid method for the determination of organic and carbonate carbon in geological samples. *Jour. Sed. Petrology*, 53, 660-663.
- 松林英樹・工藤修治・森島 宏・佐藤俊二・浅川 忠, 1977: 有機炭素の迅速測定法の開発. 石油開発技術センター年報(昭和51年度), p. 6.
- 佐藤俊二・佐々木清隆・田口一雄, 1972: 秋田・新潟地域油田新第三系の有機炭素量と抽出性有機物量-燃焼法による有機炭素分析の検討に言及して-. 地質雑, 78(12), 643-651
- 鈴木徳行・山本順三・村中英寿・高安克己・山内靖喜・

大西郁夫・徳岡隆夫・島田昱郎・三梨 昂, 1986: ヤナコ CHN コーダー (MT-3 型) による地質試料の分析 1. 一低温燃焼法, 酸処理燃焼法による堆積物有機炭素の定量とパソコンとのオンライン化一. 島根大学地質学研究報告, 5, 19-34.

田口一雄, 1982: 炭酸塩石油根源岩に関する研究(1)炭酸塩堆積物中の有機物の特質について. 石技誌, 47 (1), 62-72.

田口一雄, 1982: 炭酸塩石油根源岩に関する研究(2)根源岩としての石油地化学的問題. 石技誌, 47 (2), 85-92.