

## 低分子炭化水素の地球化学

本島 公司\*

Present Status of the Geochemical Researches for  
Low-molecular Weight Hydrocarbons

By

Koji MOTOJIMA

## Abstract

The following points were described by the author.

**1. Low-molecular weight hydrocarbons and their distribution**

This paper deals with  $C_1$ - $C_5$  hydrocarbons. Their distributions in the hydrosphere and lithosphere are very wide. The natural gases from oil fields in Japan have  $C_2$ - $C_5$  hydrocarbons, and their quantities are

$$C_2 \text{ and } C_3 \text{—} 0. \text{n-n}\% \quad C_4 \text{—} 0. \text{n-n}\% \quad C_5 \text{—} 0.00\text{n-}0.0\text{n}\%$$

**2. Saturated hydrocarbons and unsaturated hydrocarbons**

The recent lake waters and lake sediments have more quantity of unsaturated hydrocarbons than saturated ones. But, we could not recognize the existence of unsaturated hydrocarbons in the natural gases from oil fields in Japan except for the Kubiki oil field's.

**3. Generating periods of low-molecular weight hydrocarbons**

We have recognized the existence of low-molecular weight hydrocarbons in the sediments from Recent to Paleozoic or pre-Cambrian age. Therefore, it is natural to believe that the generation periods of hydrocarbons expand in long geologic ages from Recent to Paleozoic or pre-Cambrian.

**4. Source materials and process of generation of low-molecular weight hydrocarbons**

Various kinds of biogenic organic matters may be the source materials for the low-molecular weight hydrocarbons. At the initial stage of gas generation, probably the biochemical process may act as a principal one. But, in the late diagenetic stage, the heat and the pressure may act as the principal factors for the generation of hydrocarbons.

**5. Metamorphism of natural gases**

Chemical compositions of natural gases in the lithosphere may be changed by the invasion of meteoric water and by the supply of some gases such as  $^4\text{He}$ ,  $^{40}\text{Ar}$  and  $\text{N}_2$  from the surrounding rocks and the older basement rocks. Judging from the geological chromatography for natural gases and the generation periods of hydrocarbons, natural gases may be changed chemically by these processes.

**6. Summary and future research**

Quantity and quality of source materials, changes in chemical composition of natural gases, inorganic geochemistry of sedimentary rocks. These are important targets for the geochemical research of low-molecular weight hydrocarbons. Moreover, we have to pay attention to the large scale volcanic activities in the hydrocarbon bearing basins.

\* 技術部

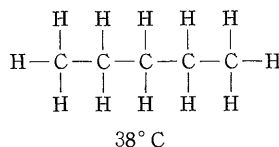
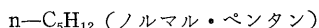
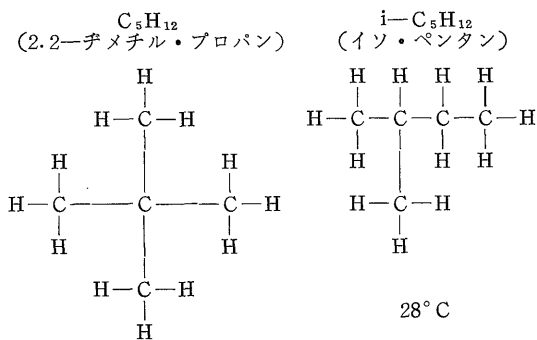
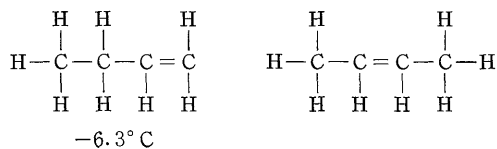
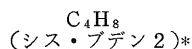
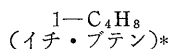
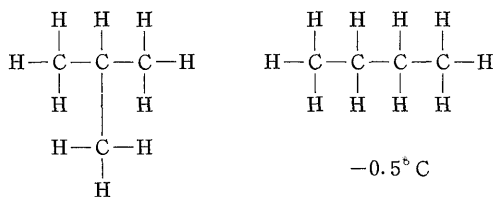
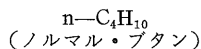
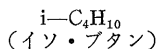
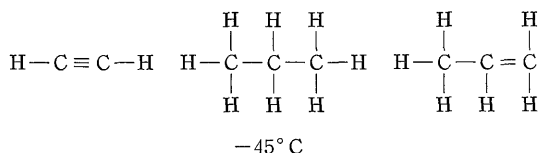
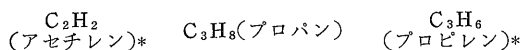
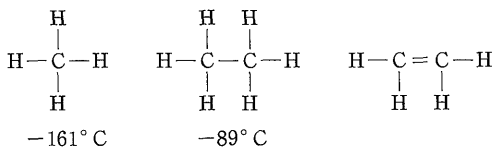
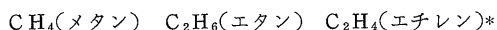
1. はじめに

地角斜堆積物における石油地化学論に関して、最近牛島・田口(1968)が主として高分子の炭化水素や石油ポリフィリン類の考察を進めた。ここでは、低分子炭化水素についておもに述べる。低分子炭化水素の研究は、質量分析計、ガスクロマトグラフなど分析器機の発達につれて、徐々に進んできた。しかし、メタンの地球化学ほかに、 $C_2 \sim C_5$ 程度の低分子炭化水素のことは研究されていない現状である。

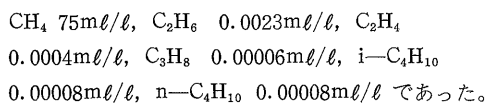
2. 低分子炭化水素の範囲と分布

ここではおもに $C_1 \sim C_5$ 程度の炭化水素について考える。現在よく分析されている低分子炭化水素としては、次のものがある。

\* 印 不飽和炭化水素  
数字は1気圧下の沸点



カリフォルニア沖の現世堆積物における EMERY et al. (1958)の観測の1例は、



一方日本の現世の湖沼における研究で、米谷(1967)は、淡水の琵琶湖と汽水の日向湖<sup>ひるが</sup>とともに $C_1$ から $C_4$ までの存在を認めており、その量は最大で $n-C_4H_{10}$ では0.001025ml/lに達する。

TOMPSON et al. (1966)による現世および化石貝殻中のノルマル・パラフィンの分析結果では、 $C_1 \sim C_5$ の炭化水素量は地層の年令とともに増加し、オールドビシアンで7.5 $\mu$ g/g, 現世で0.05 $\mu$ g/gである。また年令11,000年の貝殻では死後ただちに $C_1 \sim C_5$ の炭化水素を増加している。

水成岩の生成段階と対応させて炭化水素の成因を述べた VASSOEVICH et al. (1967)によると、水成岩中にはkatagenesisの段階で $C_4 \sim C_8$ の $n$ -パラフィンのほかに、シクロペンタン、シクロヘキサンも認められるという。

わが国の第三系の水溶性天然ガスでは、 $CH_4$ のほかに $C_2H_6$ が0.0n%程度含まれるのが普通である。一方、油田ガスの例をみると、ガス質は採取条件で大きく変化するのだが、 $C_2 \sim C_5$ の炭化水素は普通  $C_2 \cdot C_3 = n \sim 0. n \%$ ,  $C_4 = n \sim 0. n \%$ ,  $C_5 = 0.0 n \sim 0.00 n \%$ 程度であり、また  $C_2 \gg C_3$  および  $C_3 \gtrsim C_4$  である(本島, 1967)。

このような割合で $C_2 \sim C_5$ が石油ガスに混じって産出するが、産ガスの絶対量が多いので、 $C_2 \sim C_5$ 炭化水素

は、現世におけるよりも地質時代の堆積岩に多く含まれるといえる。

### 3. 不飽和炭化水素と飽和炭化水素

米谷 (1967) は現世の湖水およびその堆積物中にある低分子炭化水素の特長として、不飽和炭化水素の多いことを指摘し、さらに生物化学的にそれらが生成すると推論した。LINNENBOM et al. (1967) も、海水中では不飽和炭化水素のほうが飽和炭化水素よりも多いとのべている。

油田ガスでは、1-ブテン、イソ・ブチレン、シス・ブテン 2 などの不飽和炭化水素は 0.0000% である。しかし類域の 1 例では、これらはそれぞれ 0.01%, 0.02%, 0.003% 存在していて、その存在の意味はわからない (本島・1967)。

### 4. 低分子炭化水素のできる時期

LINNENBOM et al. (1967) によると、海水中には低分子炭化水素が存在し、その量は  $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$  の順であり、1 例では上層で  $10^{-4}$  mol/l, 5,000m で  $10^{-5}$  mol/l であった。またその量は上層と下層に不均一性があり、上層に多く存在する。これは現世における炭化水素の生成、逸散の 1 例を示し、炭化水素が生物の作用を強くうけて生成することを示すものとうけとれる。

また SLOWEY et al. (1962) によれば、深海中には不飽和の有機酸はほとんどなく、C の短かい酸が比較的多くなる傾向がある。

NAKAI (1960) は  $^{13}C/^{12}C$  を用いた東京ガス田の研究で、炭化水素の原物質の分解初期に軽い炭素は  $C_1$ ,  $C_2$  へ多くうつり、順次分解が進むにつれて  $^{13}C$  を多く含む  $C_1$ ,  $C_2$  が発生することを指摘した。

兼子ら (1951) の研究にかかる石狩平野長沼地区の第四系中の天然ガスは、多分堆積時に含まれていた地層塩分が天水によって流し去られて淡水地下水に変わってから、飽和溶解度にあたる量の  $CH_4$  を生成分とするガスとして発生保存されたものと思われる。この場合に、地下水の移動速度や年令が測定されていないのであるが、地層堆積後数万年ないし十数万年を経てなおかつ著量のガスを発生した例と思われる。

ソ連の Gazli ガス田でも、KORTSENSHTEYN (1961) は、ガスの生成期 (先) と地下水の浸入期 (後) を区別して考えているが、地下における不平衡は、白堊紀のガス層を中心にして成立している。

先に述べた TOMPSON et al. (1966) によると、貝殻では 11,000 年前後で急激に  $C_1 \sim C_5$  が増加するという。

一方、TAGEYEVA (1961) によれば、続成作用による間隙水の化学的性質は、数十万年で激変するので、対応するガスの発生・移動機構の変化もこの地点にあると考えて研究する要があろう。

VASSOEVICH et al. (1967) によると、現世堆積物中の炭化水素はほとんど  $C_{10}$  以上の固体と、メタンによって占められ、ベンジンやケロシンフラクションを構成するような低分子炭化水素の発生は、katagenesis の段階、時に protokatagenesis 段階以降に顕著であるという。この protokatagenesis 段階とは、付図によれば続成作用段階に続くほぼ初期ないし中期褐炭ステージ以降にあたり、地層堆積後  $n \times 10^6 \sim n \times 10^7$  年位は経過し、温度  $50^\circ C$  以上、圧力  $200 kg/cm^2$  以上位の条件のように読みとれる。

古期岩層中のメタン系天然ガスは、四万十層群や琉球列島の古生層にも広く認められ、また大嶺炭礦の三疊紀石炭層は著量の  $CH_4$  系の天然ガスを産出する。本島ら (1962) によると、久根・佐々連鉱山などで三波川変成岩中に  $C_1 \sim C_2$  ガスの存在が確認されている。ガスの逸散速度と産出深度から考えて、ガスの発生が長い期間にわたると考えるのが自然である。

要するに、石炭化作用などを認める限り、 $C_1 \sim C_2$  を主とした低分子炭化水素は地層の堆積以後長い地質時代にわたって続いて発生するものとする。その発生機構の主役は、初期には生物化学的要素が強く、順次熱・圧力・放射能・触媒作用などが主役としてはたらくものであろう。

### 5. 根源物質と生成の方法

高分子の生物質含炭素物質からは、陸成の場合にも著量の  $CH_4$  を発生する。従来一般に炭化水素の根源物質としては、蛋白質、グルコース糖、澱粉、セルロース、脂肪、脂肪酸などがあげられてきた。

BREGER (1967) は、aquatic organic matter は、高分子から低分子にわたる炭化水素を発生するとのべて、従来の海棲生物から石油が生成するという考えをあらためた。

原油の炭化水素は、現世の生物体中のそれと似ているので、原油は主として生物→堆積物→原油の一連の主として物理的過程をへて油層岩へ集まったとする MEIN-SHEIN (1961) の考えは正しいと考えられる面もある。

Eocene の Green River Formation における、ROBINSON et al. (1965) の研究によると、 $C_{12} \sim C_{33}$  の n-パラフィンの CPI (Carbon Preference index) の変化は、長い鎖状構造が順次分解したのでなく、奇数 C 数の鎖が

他から付加されたとして、 $n$ -パラフィンの前身は多分脂肪酸および Kerogen エステルであり、イソプレノイド・パラフィンの前身は多分クロロフィル分子の phytol グループであろうとしている。また MAIR (1964) によると、質的量的には、動植物、陸海中に広く分布するテルペノイドが重視される。

COOPER (1963) は、CPI の現世堆積物、頁岩、原油における違いを説明するため、 $n$ -パラフィンは脂肪酸から  $\text{CO}_2$  を放出して生成すると仮定し、現世堆積物には偶数の脂肪酸がせんたく的に存在すると予想し一部実証した。この考えは、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  の研究結果とも矛盾しないと思われる。

炭化水素生成の段階では、古くから熱の影響が考えられてきた。カリフォルニア油田を研究した PHILIPPI (1965) によると、石油は堆積した有機物から熱的、非生物学的過程によって生成したとする結論はさげえない、としている。

コズロフ (大橋訳, 1961) はドンパス炭田の研究から、 $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  などの炭化水素は温度  $105\sim 180^\circ\text{C}$ 、圧力  $350\sim 600\text{ kg/cm}^2$  で生成され易いと判断した。これは、VASSOEVICH et al. (1967) の考えとも一致する。

## 6. 低分子炭化水素の変質と天然ガス質の変化

河井 (1963) によると、地層水中の  $\text{CH}_4$  の拡散速度は、 $\text{Cl}^-$  のそれとほぼ同じオーダーで小さく、新第三系中の水溶性天然ガスの分布を大きく支配するものは天水の地下への浸透である。この天水の地下への浸透は必然的に天然ガスの質を変える。またナリジュナヤ (大橋訳, 1961) のいうように、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  も増加をみることは当然である。

一方、これら上方からの変化に加えて、地下深所からの放射起源の  $^4\text{He}$  と  $^{40}\text{Ar}$ 、有機物および火成活動による  $\text{N}_2$  の供給による天然ガスの変質もみのがせない。(ABELSON, 1959; PIERCE, 1960; BOOME, 1958; WLOTZKA, 1961; STEVENSON, 1962; 本島, 1957)

さらに炭化水素では、地質学的クロマトグラフィ (NAGY, 1960) によるガス質の変化を考慮すべきである。

一方低分子炭化水素そのものの地下における変質についての研究はきわめて少ないので、問題はあるにしても高分子炭化水素の研究結果を一部参考とせざるをえない。すでにのべたように、現世の  $\text{C}_2\sim\text{C}_5$  に不飽和炭化水素が多いので、地質時代をへて、不飽和から飽和炭化水素へと移行するのは事実と思われる。現世でよく観察される  $\text{H}_2$  の存在は、上の飽和化に参加して徐々に減少

するものであろうし、 $\text{H}_2$  の一部は  $\text{CO}_2$  と結合して  $\text{CH}_4$  へ転化することもすでに  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  の研究で推定されている。

BROOKS et al. (1967) によれば、高分子炭化水素には、CPI の時代的变化が認められ、偶対倚炭素数の濃集比が減少する。すなわち、COOPER et al. (1963) によれば、CPI は現世堆積物で  $2.4\sim 5.5$ 、堆積岩(頁岩)で  $0.95\sim 2.3$ 、原油で  $0.90\sim 1.10$  であるが、これらの数値は石油化の過程で変化した結果をあらわすものである。

わが国の石油系天然ガス (本島, 1967) の  $n$ -パラフィンの含量は、一般に  $\text{C}_1>\text{C}_2>\text{C}_3>\text{C}_4>\text{C}_5$  であるが、時に  $\text{C}_3=\text{C}_4$  (東新潟)、 $\text{C}_3<\text{C}_4$  (申川) の場合もある。 $\text{C}_5$  については一般に  $i-\text{C}_5>n-\text{C}_5$  である。

地層中のガスが地表へ逸出する速度は、鉱床が folding type であるか、platform type であるかによって大きな差があり、ソ連の例では  $1\sim 2$  桁 folding type において移動が早い。

低分子炭化水素の分布と、高分子炭化水素 (原油) のそれは、坑井の geochemical logging によってよくつかまえられる。NONGOLD et al. (1959) によれば、oil zone 近くで  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  がみいだされ、原油 (油座) と  $\text{C}_5$  との地下における分布関係は密接である。これらのことから、 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$  程度の低分子炭化水素を対象にして、石油との関連において研究する必要がある。

## 7. 低分子炭化水素の地球化学的研究方向

根源物質の量と質、変質の方向、変質に関与する各種の要素、自然における地質学的クロマトグラフィックな作用、炭化水素の質的・量的分布と移動などを知ることは大切である。堆積物や堆積岩を構成する無機物質にとりかこまれての、気体、液体、固体の有機物質を中心として、新しい方法を活用した低分子炭化水素の地球化学的研究が期待される。

この際、大規模な火成活動の影響を考慮した堆積史と構造発達史による研究と、地球化学的研究とを関連させることは大切である。火成活動に関連する一例であるが、東南太平洋やインド洋の研究で BOSTROM et al. (1967) が指摘した事実、すなわち high-heat flow area では堆積物の化学的内容が他地域とことなり、かつ底層海水に溶存ヘリウムが異常に多いこと、などは、将来の研究を進展させるために注目すべき点であると考える。

(昭和43年4月稿)

参考文献

- ABELSON, P.H. (1959): Geochemistry of organic substances, In *Researches in Geochemistry*, New York.
- BOOM, W.J. (1958): Helium-bearing natural gases of the United States, U. S. Bureau of Mines Bull. 576.
- BOSTRÖM, K., PETERSON, M.N.A., JOENSUU, O. & EYL, B. (1967): Origin of anomalous sediments in area of high heat flow in the East Pacific and Indian Ocean, Program, Annual Meetings of Geological Society of America, p. 19.
- BREGER, I. A. (1967): 1967年6月におこなわれた燃料協会主催の講演会の講演内容, 東京
- BROOKS, J.D. & SMITH, J.W. (1967): The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas.....I. Changes in the n-paraffin hydrocarbons, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 31, no. 11.
- COOPER, J.E. & BRAY, E.E. (1963): A postulated role of fatty acids in petroleum formations. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 27, no. 11.
- DAVIS, J.B. (1967): Synthesis of paraffinic hydrocarbons by *desulfovibrio desulfuricans*, Program, Annual Meetings of Geological Society of America, p.43.
- EMERY, K.O. & HOGGAN, (1958): Gases in marine sediments, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol.42, no. 1.
- 兼子 勝, 他 (1951): 石狩国空知郡幌向村付近天然ガス調査報告, 北海道地下資源調査報告, no. 4.
- 河井興三 (1963): 上総層群中の水溶型ガス鉱床の成因に関連した2, 3の考察, *石油技誌*, vol.28, no. 1.
- KORTSEENSHTYEN, V.N. (1961): New data on the hydrogeochemistry of underground water of Cretaceous deposits of Bukhara-Kniva oil and gas province in connection with problem of the formation of gas deposits, *Doklady, Earth Sec.*, vol. 131, no. 16.
- コズロフ (大橋加一訳, 1961): ドンバス炭のガス中の重質炭化水素について, *地質調月*, vol.12, no. 8.
- LINNENBOM, V.J. & SWINNERTON, J.W. (1967): Presence of low-molecular weight hydrocarbons in sea water, Program, Annual Meetings of Geological Society of America, p. 131.
- MAIR, B.J. (1964): Terpenoids, fatty acids and alcohols as source materials for petroleum hydrocarbons, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 28, no. 8.
- MEINSHEIN, W.G. (1961): Significance of hydrocarbon in sediments and petroleum, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol.22, no. 1.
- 本島公司 (1957): 群馬県磯部町付近地化学調査報告, *地質調月*, vol. 8, no. 1.
- 本島公司 (1959): 天然ガス鉱床の成因的研究, *地質調報*, no. 183
- 本島公司, 他 (1962): 古期岩層のメタンガスについて, *地質調月*, vol. 13, no. 9
- 本島公司 (1967): 天然ガスの組成, 分類および成因, 天然ガス, 1967年12月号
- NAGY, B. (1960): Review of the chromatographic "plate" theory with reference to fluid flow in rocks and sediments, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol.19, no.5.
- NAKAI, N. (1960): Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan, *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, vol.8, no.2.
- ナリジュナヤ (大橋加一訳, 1961): 地層水中に溶存するガスの研究, *地質調月*, vol. 12, no. 8
- NONGOLD, G.M. & MURRY, G.S. (1959): Chromatographic analysis and oil exploration, *Petroleum*, Sept., 1959.
- PHILIPPI, G. T. (1965): On the depth, time and mechanism of petroleum generation, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol.29, no.9.
- PIERCE, A.P. (1960): Studies of helium and associated natural gases, U.S.G.S., Prof. Paper, 400-B.
- ROBINSON, W. E., CUMMINS, J. J. & DINNEN, G. U. (1965): Changes in Green River oil-shale paraffins with depth, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol.29, no. 4.
- SLOWEY, J.F., JEFFREY, L.M & HOOD D.W. (1962)

- The fatty-acid content of ocean water, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 26, no. 7.
- STEVENSON, F. J. (1962): Chemical state of the nitrogen in rocks, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 26, no. 7.
- TAGEYEVE, N. V. (1961): Water in marine sediments during their diagenesis, *Doklady, Earth Sci.*, vol. 131, nos. 1-6.
- TOMPSON, R. R. & CREATH, W. B. (1966): Low molecular weight hydrocarbons in recent and fossil shells, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 30, no. 11.
- 牛島信義, 田口一雄 (1968): 地向斜堆積物における石油地化学論, 日本地質学会第75年討論会, 講演; 要旨, 地質学論集, 第 I 号, p. 53-62
- VASSOEVICH, N. B., VISOTASKI, I. V., GUSEVA, A. N. & OLENIN, V. B. (1967): Hydrocarbons in the sedimentary mantle of the earth, Prepared for Panel Discussion 1, Origin of oil and gas, 7th World Petroleum Congress, Mexico, 1967.
- WLOTZKA, F. (1961): Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 24, no. 1/2.
- 米谷 宏 (1967): 湖水および底質中のガス成分, 地質調月, vol. 18, no. 11