

火山岩を貯留岩とする石油の起源に関する地球化学的研究

坂田 将*・金子信行**・松久幸敬*
猪狩俊一郎*・鈴木祐一郎**

SAKATA Susumu, KANEKO Nobuyuki, MATSUHISA Yukihiko, IGARI Shun-ichiro and SUZUKI Yuichiro (1994) Geochemical study on the origin of oils accumulated in volcanic rocks, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.45(8/9), p.531-554, 14figs., 6tables.

Abstract : The oils accumulated in volcanic (VR) and sedimentary (SR) rocks from the Green Tuff region of Northeast Japan were measured for specific gravity, elemental composition, molecular distribution of hydrocarbons (i.e., n-alkanes, i-alkanes, and steranes), and carbon isotopic composition (whole phase and saturated hydrocarbon fraction) in order to investigate their origin, with an emphasis on the possible biogenic origin of the VR oils.

The elemental compositions and specific gravities of the VR and SR oils are uniform through the samples. They are within the range of those of the worldwide oils.

The distributions of saturated hydrocarbons of the VR oils are analogous to those of the SR oils. The major components are n-alkanes. The CPI values are significantly higher than 1.00, suggesting their biogenic origin. Homologous series of i-alkanes including pristane and phytane were detected in high abundances next to the n-alkanes. The ratios of the i-alkanes to the n-alkanes do not discriminate between the VR and SR oils, excluding a possibility that the VR oils contain a high amount of abiogenic n-alkanes.

Steranes were detected from the VR and SR oils as trace components. The maturities of the oils estimated by their 20S/(20S+20R) ratios are within or above the stage of oil generation. The VR oils as well as the SR oils can be correlated to argillaceous rocks from the same region in terms of the distribution of C₂₇ to C₂₉ steranes, suggesting that the VR oils were derived from sedimentary rocks in the vicinity.

The $\delta^{13}\text{C}$ values of the VR oils are identical to those of the SR oils, and can be correlated to those of kerogen of the same region. A good correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and maturity of the oils suggests that the VR oils were formed by the thermal decomposition of kerogen like the SR oils.

要 旨

グリーンタフ地域の火山岩貯留岩(VR)と堆積岩貯留岩(SR)の石油について、比重、元素組成、炭化水素成分の化学組成(n-アルカン、i-アルカン、ステラン)、炭素同位体比(バルク、飽和炭化水素画分)を測定し、VRの石油の生物起源の可能性を中心に、石油の起源に関する検討を行った。

VRとSRの石油の元素組成と比重は互いによく一致し、海外に産する石油のデータの範囲内にある。

VRの石油の飽和炭化水素の化学組成は、SRの石油のそれと類似している。主成分はn-アルカンであり、そのCPI値は、1.00よりも有意に高く、生物起源を示唆するものである。プリスタン、フィタンを含む一連のi-アルカン同族体は、n-アルカンに次ぐ高い濃度で検出された。このi-アルカンのn-アルカンに対する比の値は、VRの石油とSRの石油の間で差が認められず、VRの石油が非生物起源のn-アルカンを多く含む可能性は排斥された。

Keywords : oils accumulated in volcanic rocks, Green Tuff region, carbon isotopic composition, distribution of saturated hydrocarbons, biogenic origin

* 地殻化学部

** 燃料資源部

ステランは、VRとSRの石油から微量成分として検出された。その20S/(20S+20R)比から評価される石油の熟成度は、石油生成帯以内もしくはそれ以上である。ステランのC₂₇、C₂₈、C₂₉組成に関して、VRの石油はSRの石油と同様に、同地域の泥質岩に対比され、VRの石油が近傍の堆積岩に由来することが示唆された。

VRの石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、SRの石油の値と一致し、同じ地域のケロジェンの値に対比することができる。石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値と熟成度に良い相関関係があり、VRの石油はSRの石油と同様にケロジェンの熱分解で生成したことが示唆された。

1. 緒言

東北日本グリンタフ地域新第三系には、堆積岩を貯留岩とする油ガス田のほか、火山岩を貯留岩とする油ガス田が発見されている。この火山岩より産出する天然ガスは、その特異な産状とともに、高い $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比を有すること、同比とメタンの炭素同位体比が相関することなどから、炭化水素成分も含めて、マグマを起源とする説が提唱されている(Wakita and Sano, 1983; Wakita *et al.*, 1990)。これに対して坂田ほか(1986)、早稲田・重川(1988)、Sakata *et al.*(1989)、Sakata(1991)は、炭化水素ガスの化学組成と炭素同位体比を分析し、火山岩貯留岩のガスの炭化水素は堆積岩貯留岩のガスの炭化水素と同じように、熱分解起源と微生物起源の混合によって矛盾なく説明されるとしている。

グリンタフ地域の火山岩を貯留岩とするガスは、殆どの場合、石油と一緒に生産されている。もし、石油とガスの起源が別々(ガスは非生物起源、石油は生物起源)であるならば、石油を伴わないガスだけの鉱床が、火山岩から発見されることが予想される。現実にはガスだけの鉱床は、これまで火山岩から殆ど発見されていない。このことは、石油の起源がガスの起源と密接に関わっていることを強く示唆する。またWakita *et al.*(1990)は、火山岩貯留岩のガスを生物起源とする解釈の問題点として、火山岩の直上に分布する泥質岩から火山岩へのガスの移動が困難と予想される点を挙げている。ここで、もしガスと共存する石油が生物起源であることが示されれば、泥質岩(石油根源岩)から火山岩に石油の移動が行われたことが明らかになり、ガスの移動の困難性という問題が同時に解決されることになる。

このように、石油の起源を検討することが、ガスの起源を評価する上でも重要な手がかりを与えるものと考えられる。本研究では、火山岩貯留岩(以後VRと略す)の石油について、比重、元素組成、炭素同位体比(バルク

および飽和炭化水素画分)、*n*-アルカン、*i*-アルカン(非環状イソプレノイド・アルカン)、ステランなどを分析し、同じ地域の堆積岩貯留岩(以後SRと略す)の石油や泥質岩中の有機物(ピチュメン、あるいはケロジェン)のそれらと比較することにより、VRの石油の起源について検討した。

2. 試料

2.1 石油試料

本研究に用いた石油試料の採取地点を第1図に、また、坑井データを第1表に示した。内訳は、VRの石油が、原油とコンデンセート(地下の貯留岩内では気体として存在し、地上で凝縮して液体となる石油)を各々5試料ずつ、SRの石油が、原油10試料、コンデンセート5試料である。いずれも、単一の坑井から産出されたものを、クリスマスツリーの圧力ゲージ部、または単独計量セパレーターから採取した。

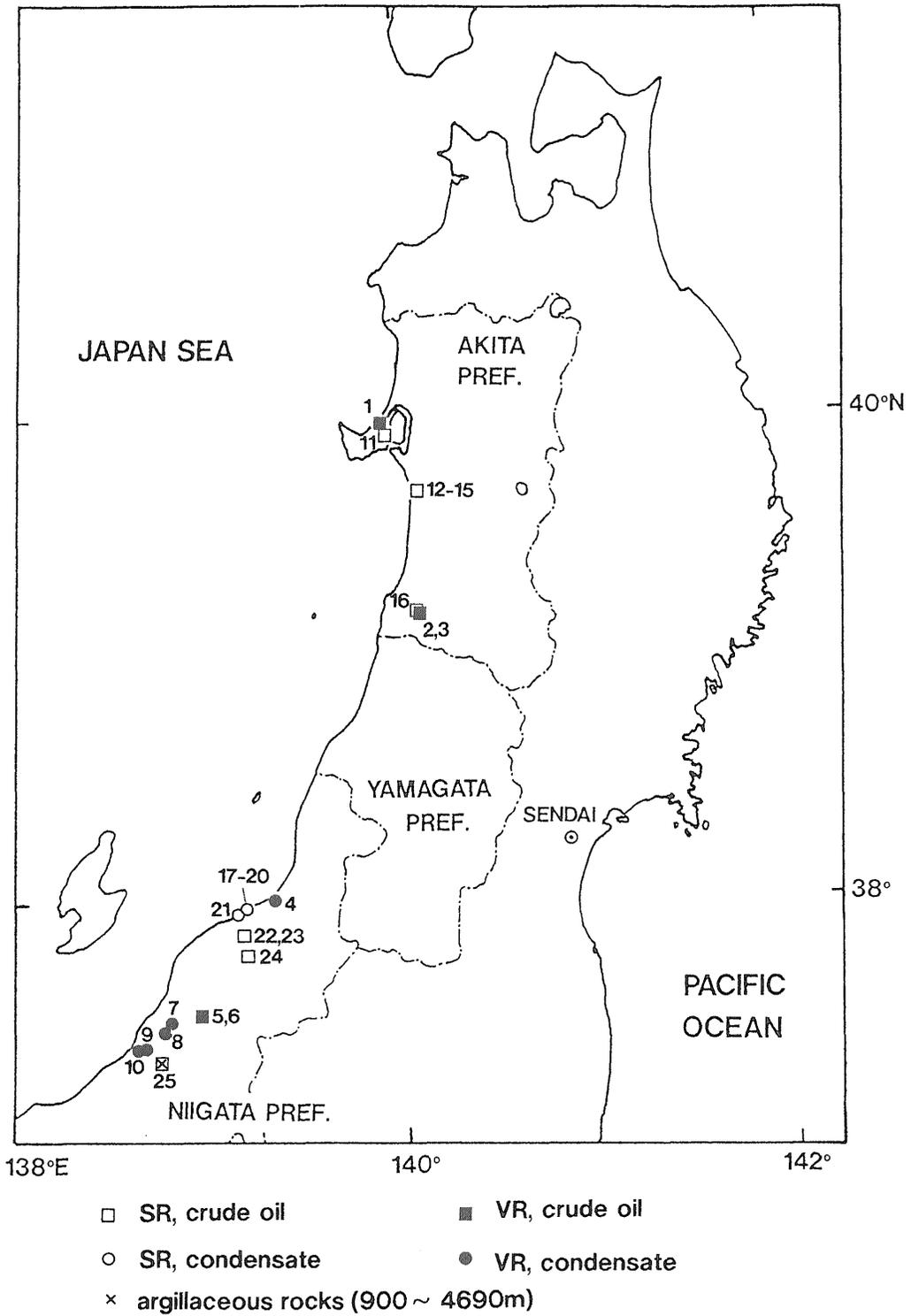
貯留岩はいずれも中新統または鮮新統に属し、このうちVRはすべて中新統に含まれ、最も深い産油ガス層準である七谷層(新潟堆積盆)、西黒沢層(秋田堆積盆)のものが多い。岩質はSRが凝灰岩質砂岩ないし砂岩であるのに対し、VRは、玄武岩、安山岩、石英安山岩、流紋岩と、特定の岩質には限定されない。

第1表には、石油とともに産出される天然ガスに含まれるヘリウムの同位体比を示した。VRの石油に伴うヘリウムは4.7-7.8RA(平均6.2RA)、SRの石油に伴うヘリウムは0.5-5.2RA(平均2.5RA)であり、VRの試料はSRの試料よりも際だって高い傾向が認められる。

2.2 泥質岩試料

本研究に用いた泥質岩試料の採取地点を第1図(×印)に、内訳を第2表に示した。いずれも、新潟県片貝ガス田の一坑井より採取されたカッティングスであり、鮮新世後期の灰爪層から中新世中期の七谷層に至る約4,000mの深度範囲で、泥質の部分(11点(灰爪層1点、椎谷層3点、寺泊層5点、七谷層2点)採取した。いずれの試料も実際には前後10-20mの深度幅を含んでおり、試料名を中心深度で表記することとした。

本坑井のビトリナイト反射率Roのデータ(第2表)を深度に対してプロットしたのが第2図である。本坑井では、Roが深度とともに増大する傾向が明らかに認められ、深度の深い試料ほど熟成度が高いと考えることができる。一般に、Roはその対数値が深度に対して直線関係を示すことが知られており(Dow, 1977)、本坑井の関係も最小二乗法により計算をすると、



第1図 石油, 泥質岩試料採取地点

第1表 石油試料の坑井データ

No.	油ガス田	坑井名	タイプ	深度 (m)	油ガス層名	貯留岩 層準	岩質	採取日	³ He/ ⁴ He ^{#1} (R/R _λ)
火山岩貯留岩 (VR) の石油									
1.	申川	SK-75	原油	1020	V + VI	船川	凝灰岩	1990-10-4	4.7 ^{#2}
2.	由利原	SK-9	原油	2190	B III	西黒沢	玄武岩	1986-5-8	6.6 ^{#3}
3.	東由利原	AK-1	原油	1910	B II L	西黒沢	玄武岩	1990-9-27	5.4 ^{#5}
4.	紫雲寺	SK-23	コンデソセート	2790	2950+3100m	七谷	角礫凝灰岩	1989-11-9	4.8 ^{#3}
5.	見附	SK-40	原油	1610	G I	七谷	凝灰岩	1985-10-28	7.8 ^{#3}
6.	見附	SK-24	原油	1780	G II	七谷	石英安山岩	1989-11-8	7.5 ^{#6}
7.	藤川	SK-11	コンデソセート	2430	I	椎谷	安山岩	1985-10-28	
8.	雲出	SK-5	コンデソセート	1740	V	西山	安山岩	1985-11-5	
9.	吉井	SK-9	コンデソセート	2580	G I + G II	七谷	流紋岩	1985-10-28	6.6 ^{#2,4}
10.	東柏崎 (中通)	AA-1	コンデソセート	2500	G. T.	七谷	流紋岩	1989-11-7	6.4 ^{#3}
堆積岩貯留岩 (SR) の石油									
11.	西大潟	SK-14	原油	860	900mA	天徳寺	凝灰質砂岩	1986-5-7	5.2 ^{#2}
12.	外旭川	SR-37	原油	1260	VIII	女川	凝灰質砂岩	1986-5-6	
13.	外旭川	SR-114	原油	1740	X II	女川	凝灰質砂岩	1986-5-6	1.2 ^{#6}
14.	八橋	YR-121	原油	1510	IX	女川	凝灰質砂岩	1990-10-9	0.5 ^{#5}
15.	雄物川	OR-98	原油	1360	VII + VIII	女川	凝灰質砂岩	1990-10-9	0.6 ^{#5}
16.	由利原	SK-7	原油	740	IV G	天徳寺	凝灰質砂岩	1986-5-8	1.9 ^{#2,6}
17.	東新潟	MS-24	コンデソセート	2090	2100m	西山	砂岩	1989-11-9	2.2 ^{#7}
18.	東新潟	NS-6	コンデソセート	2640	2900mB	椎谷	凝灰質砂岩	1989-11-9	
19.	東新潟	NS-13	コンデソセート	3050	2900mD	椎谷	凝灰質砂岩	1986-10-24	3.2 ^{#6}
20.	東新潟	NS-10	コンデソセート	2930	3100m	椎谷	凝灰質砂岩	1989-11-9	3.1 ^{#7}
21.	松崎	AA-8	コンデソセート	3050	Id	椎谷	凝灰質砂岩	1990-11-16	3.1 ^{#2}
22.	南阿賀	AA-5	原油	2190	2230m	椎谷	凝灰質砂岩	1990-11-16	3.5 ^{#7}
23.	南阿賀	AB-11	原油	2080	2230m	椎谷	凝灰質砂岩	1985-10-28	
24.	桑山	AA-10	原油	3220	3150m	椎谷	凝灰質砂岩	1985-10-29	
25.	片貝 (中原)	SK-1	原油	3210	3200m	寺泊	凝灰質砂岩	1989-11-8	

^{#1} 油に伴って産出するガスのヘリウム同位対比。 ^{#2} 同一油ガス層、別坑井ガス試料のデータ。

^{#3} 坂田ほか (1986), ^{#4} Sakata *et al.* (1989), ^{#5} Wakita *et al.* (1990), ^{#6} Sakata (1991),

^{#7} 本研究。

$$\log_{10}Ro(\%) = 1.70 \times 10^{-4} \times \text{Depth}(m) - 0.69$$

という直線式が得られる。この式より、生物起源説(ケロジェン根源説)における石油生成帯(Ro>0.5%)は、本坑井では深度2300m以深であり、それ以浅は未熟成帯と考えられる。

3. 実験

3.1 石油の比重

15-16°Cに保温した石油を、容量検定済みの20mlホールピペットを用いて、重量既知の50mlピーカーに分取し、全重量を電子天秤で0.1mgまで秤量することにより比重を求めた。

3.2 石油の元素分析

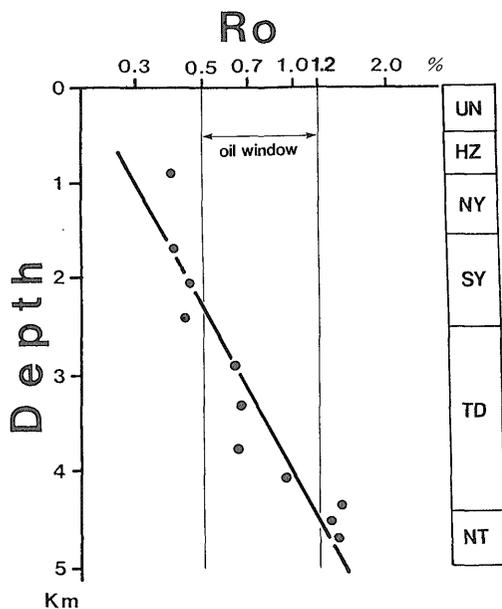
予め加熱処理(900°C)した石英キャピラリーチューブ(内径約0.5mm、長さ約10mm)2本を元素分析用白金ボート(重さ約1g)にのせ、全体の重量をマイクロ天秤で秤量した。つぎにこのキャピラリーチューブに石油を吸引させ、白金ボートに戻し、再び秤量し、前後の重量差(約2-3mg)を測定した。これを元素分析装置(柳本製作所MT-5型CHNコーダー)に速やかに導入し、炭素、水素、窒素の濃度を測定した。2回の測定値が炭素1%、水素0.4%、窒素0.1%以内で一致するまで測定を繰り返す、その平均値を表示することとした。

第2表 片貝ガス田の坑井泥質岩試料

深さ(m)	層準	年代	Ro #1 (%)	TOC #2 (%)
900	灰爪	鮮新世後期	0.39	0.73
1700	椎谷	中新世後期	0.40	0.46
2060	椎谷	中新世後期	0.45	0.74
2420	椎谷	中新世後期	0.43	0.95
2900	上部寺泊	中新世後期	0.61	0.72
3340	下部寺泊	中新世後期	0.66	1.03
3750	下部寺泊	中新世後期	0.64	0.81
4050	下部寺泊	中新世後期	0.92	0.73
4350	下部寺泊	中新世後期	1.42	0.60
4500	七谷	中新世中期	1.28	0.57
4690	七谷	中新世中期	1.34	0.54

#1 ビトリナイト反射率 (坂田ほか, 1987) .

#2 全有機炭素量 (坂田ほか, 1987) .



第2図 坑井泥質岩試料のビトリナイト反射率の深度分布
直線は回帰直線を示す

3.3 炭化水素組成

a) 試料調製

泥質岩(カッティングス)については、予め蒸留水で超音波洗浄し、50°Cで48時間乾燥した後、メノウ乳鉢で100メッシュ以下に粉碎した。この粉碎試料50gを、予め加熱処理(400-450°C, 6時間)したガラス繊維円筒ろ紙に分取し、ベンゼン・エタノール・アセトン(2:1:1)の混合溶媒を用いて、ソックスレー脂肪抽出装置により72時間、有機物の抽出を行った。このとき抽出溶液を線状

還元銅(有機元素分析用)と煮沸させることにより、有機物とともに抽出される硫黄を吸着除去した。抽出液は、ガラス繊維ろ紙を通して、銅や岩石の粉末を除去し、ろ液を200mlのビーカーに捕集した。これをホットプレート(60±5°C)上で加熱して5ml以下まで溶媒を揮発させ、更に、10mlの円沈管に移して、窒素気流により溶媒を完全に揮発させた。残さ(ピチュメン)は、超音波洗浄装置を用いて2mlのn-ヘキサン中に溶解・懸濁させ、それをシリカゲルクロマトカラム(内径10mm,長さ20cm)に移し、n-ヘキサン26mlで展開し、流出液を50mlのビーカーに捕集した。前述のようにホットプレートと窒素気流で溶媒を除去し、残さを飽和炭化水素画分とした。

石油試料については、約0.5mlを前述のシリカゲルクロマトカラム上に直接分取し、同様にn-ヘキサンで展開して、流出液を捕集し、溶媒を除去して、残さを飽和炭化水素画分とした。

b) 測定法

泥質岩抽出物の飽和炭化水素画分、及び石油の飽和炭化水素画分は、いずれも一定容のn-ヘキサン(20-200μl)に溶解させ、水素炎イオン化検出器と質量選択性検出器(四重極型質量分析計)を装備したガスクロマトグラフ(Hewlett-Packard製 5890A+5970B型)に注入し、n-アルカン、i-アルカン、ステランの分析を行った。カラムはキャピラリーカラムUP-1(Hewlett-Packard製、0.20mm i.d.×25m, 液相は化学結合型メチルシリコン、膜厚0.33μm)を用い、スプリットまたはスプリットレス法により試料を注入した。カラムの昇温条件は、n-アルカンとi-アルカンの測定では、60°Cから300°Cまで4°C/minの速度で昇温し、300°Cで10分保持することとした。ステランの測定では、最初50°Cから230°Cまで15°C/minの速度で昇温し、続いて230°Cから300°Cまで2°C/minの速度で昇温させ、300°Cで10分保持することとした。n-アルカンとi-アルカンは、水素炎イオン化検出器によって得られるクロマトグラムのピーク面積より、成分間の相対組成を算出した。また、ステランは、m/z 217のマスフラグメントグラムにおけるピーク面積より、成分間の相対組成を算出した。ピークの同定は、n-アルカン、プリスタン、フィタン、及び5α, 14α, 17α-20R-C27ステランについては、保持時間、及び質量スペクトルを標準試料と比較することにより行い、それ以外のi-アルカンとステランについては、クロマトグラムの保持時間及び質量スペクトルを文献(Gelpi and Oro, 1970; Seifert and Moldowan, 1979; 重川・町原, 1984; Philp, 1986など)と比較することにより行った。

3.4 炭素同位体比

a) 試料調製

石油：予めホットプレート上で50時間以上加熱(40-45°C)し、低沸点成分を除去したものをそのままバルク(BULK)の測定試料とした。また、その約0.5mlをシリカゲルクロマトカラム(内径10mm,長さ20cm)に移し、3.3の手順にしたがって、n-ヘキサン留分を分離し、飽和炭化水素画分(SAT)の測定試料とした。

石油のバルクと飽和炭化水素画分は、いずれも、元素分析のときと同じように、石英キャピラリーチューブ2本に吸引し、石英試料管(透明石英製,長さ28cm,内径6mm,ただし下部10cmは内径8mm,上端のみ開放状態)の中に充填した。酸化剤として、粉末酸化銅(有機元素分析用)約1g,ハロゲン除去剤として銀粒(有機元素分析用)約0.2gを入れ、石英ウール(有機元素分析用)を試料管の内径の変わり目のところに詰めてから、試料管の上端を、Cajon社 Ultra Torr Unionを介して、真空ラインのチューブクラッカー(Des Marais and Hayes, 1976)に接続し、 $<10^{-2}$ torrに排気後、試料管上部を酸素バーナーで焼き封じた。これをマッフル炉で850-900°Cで3時間加熱し、試料を完全に燃焼させた。冷却後、試料管を再び真空ラインに接続し、 $<3 \times 10^{-3}$ torrにラインを排気後、チューブクラッカーで試料管を切断し、生成した二酸化炭素と水を、真空ラインに導入した。後は、重川(1983)の手順に従って、ドライアイス・エタノールトラップと液体窒素トラップを用いて二酸化炭素を精製し、同位体分析に供した。

ケロジェン：3.3でソックスレー抽出によりピチュメンを除去した泥質岩を、減圧状態で加熱(60-65°C)乾燥して溶媒を完全に揮発させた。ここから約5gを50mlのビーカーに秤り取り、1Nの塩酸を約20ml加え、時計皿をかぶせ、ホットプレート上で2時間加熱(70-75°C)し、炭酸塩炭素を完全に分解・除去した。これを放冷後、ミリポアフィルターでろ過して、蒸留水で塩酸を洗い流し、加熱乾燥(60-65°C)した上で、同位体測定用の試料とした。

この試料の炭素濃度を元素分析装置によって測定し、これをもとに、炭素量が2.0-2.5mgとなるように、薬包紙に試料を秤り取った。これを粉末酸化銅約1gと均一に混合し、銀粒約0.2gとともに、前述の石英試料管の中に入れた。後は、石油の場合と同様に真空状態で加熱し、生成した二酸化炭素を分離・精製して、同位体分析に供した。

b) 測定法

二酸化炭素の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定は、Varian MAT社250

型、もしくはFinnigan MAT社251型質量分析計により行った。測定試料と標準試料を交互に8回ずつ測定し、その平均値から、標準試料の同位体比に対する千分率偏差：

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = (\text{R}_{\text{sample}}/\text{R}_{\text{standard}} - 1) \times 1000$$

ただし、

$$R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$$

を求めた。標準試料としては、まずNBS-21(分光分析用グラファイト、 $\delta^{13}\text{C} = -28.03\text{‰}$ vs. PDB)を二酸化炭素に変換したものを一次標準とした。これをもとに市販の高純度二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、作業標準試料とした。測定試料の同位体比は、この作業標準試料に対する $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定し、計算によって、PDBスケールに変換した。

測定精度は、試料調製作業も含めて、 $\pm 0.1\text{‰}$ である。

4. 結果と考察

4.1 元素組成と比重

石油のバルクの比重と元素組成の分析結果を第3表に示すとともに、それをまとめた結果を第4表に示した。第4表のTypical Petroleumの値は、北南米、中東、ソ連等の石油のデータに基づいたものである。いずれの項目についても、VRの石油のデータは、SRの石油のデータと同様の範囲を示しており、また、海外のTypical Petroleumのデータの範囲に含まれている。これは、VRの石油がSRの石油と同一起源(生物起源)である可能性を示唆するものである。

4.2 炭素同位体比

石油のバルクおよび飽和炭化水素画分の炭素同位体比の分析結果を第3表に示した。VRの石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、バルクが -22.0 — -23.2‰ (平均 -22.6‰)、飽和炭化水素画分が -21.7 — -23.4‰ (平均 -22.7‰)であるのに対し、SRの石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、バルクが -22.3 — -23.1‰ (平均 -22.7‰)、飽和炭化水素画分が -22.1 — -23.5‰ (平均 -22.9‰)である。すなわちバルク、飽和炭化水素画分を問わず、VRの石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値はSRの石油のそれと同様の範囲、平均値を有している。このことは、VRの石油がSRの石油と同一起源である可能性を強く示唆している。

これまでに世界各地の石油について、バルクの $\delta^{13}\text{C}$ 値が数多く報告されており、その値は -20 — -34‰ に渡っている(Fuex, 1977; Stahl, 1977; Deines, 1980; Chung et al., 1992)。この広い分布は、主として、(a) 光合成に伴う炭素の同位体分別の大きさがグローバルに変化することと、(b) 海成と陸成の有機物の寄与のバランスが変

第3表 石油の比重, 元素組成, 炭素同位体比(バルク及び飽和炭化水素画分)の分析結果

No.	Field	Specific gravity #1 (g·cm ⁻³)	Element #1			C isotope #2	
			C (%)	H (%)	N (%)	δ ¹³ C _{BULK} (‰)	δ ¹³ C _{SAT} (‰)
(VR oils)							
1.	Sarukawa	0.865	85.8	11.9	0.5		
2.	Yurihara	0.814	84.8	12.7	0.2	-22.8	-23.0
3.	H-Yurihara	0.794	86.3	12.7	0.2	-22.6	-22.9
4.	Shiunji	0.780	84.7	13.1	0.0	-22.7	-22.8
5.	Mitsuke	0.831	85.3	12.4	0.2	-23.2	-23.3
6.	Mitsuke	0.836	85.7	12.5	0.3	-23.1	-23.4
7.	Fujikawa	0.765	84.9	12.4	0.0		
8.	Kumoide	0.777	85.4	12.7	0.1		
9.	Yoshii	0.758	83.5	13.0	0.1	-22.2	-21.7
10.	H-Kashiwazaki	0.775	84.1	13.4	0.0	-22.0	-21.9
(SR oils)							
11.	N-Ogata	0.841	86.0	12.3	0.4	-22.9	-23.1
12.	Sotoasahikawa	0.838	85.9	12.3	0.4	-22.7	-23.3
13.	Sotoasahikawa	0.861	86.0	11.8	0.6	-23.1	-23.5
14.	Yabase	0.864	85.5	12.1	0.5	-22.7	-23.3
15.	Omonogawa	0.859	85.3	12.3	0.3	-22.8	-23.1
16.	Yurihara	0.797	86.6	12.6	0.1		
17.	H-Niigata	0.739	84.9	13.2	0.1	-22.4	-22.5
18.	H-Niigata	0.754	85.4	13.2	0.1		
19.	H-Niigata	0.765	85.5	13.0	0.1	-22.3	-22.1
20.	H-Niigata	0.777	84.8	13.0	0.0	-22.4	-22.4
21.	Matsuzaki	0.748	84.9	13.2	0.1	-22.3	-22.3
22.	M-Aga	0.815	85.0	12.5	0.2	-22.9	-22.9
23.	M-Aga	0.820	85.0	12.3	0.2		
24.	Kuwayama	0.844	85.9	12.2	0.3		
25.	Katakai	0.804	86.2	12.1	0.2		

#1 坂田(1992).

#2 Sakata *et al.*(1993).

化する事、という二つの要因に由来している。最近、Chung *et al.*(1992)は、中新世ないしそれ以新の海成頁岩に由来する石油が、それよりも古い時代の海成頁岩に由来する石油に比べて同位体比が高いことを指摘し、その原因として、25Maを境に大気中の二酸化炭素濃度が減少し、海生のプランクトンの光合成に伴う同位体分別が縮小した点を挙げている。本研究のVRとSRの石油のδ¹³C値は、同じ地質時代(すなわち中新世ないしそれ以新)の海外の石油のデータ(δ¹³C値で-23.5%以上:

Chung *et al.*, 1992)と整合的であり、VRの石油がバルクのδ¹³C値に関して特異でないといえることができる。

一方、飽和炭化水素画分の炭素同位体比に関しては、Sofer(1984)が世界各地の石油を分析しており、第三系の石油について、-18.8--32.0%という範囲のδ¹³C値を報告している。本研究の石油のデータ(-21.9--23.5%)は、この範囲に含まれており、カリフォルニア州サンタ・マリア・バレーに産する中新統の石油の値(-22.6--24.8%: Sofer, 1984)と近い値を示している。

第4表 石油の元素組成と比重 (まとめ)

	VR oils ^{#1}	SR oils ^{#1}	Typical Petroleum ^{#2}
Carbon (%)	84.1~86.3	84.8~86.6	82.2~87.1
Hydrogen (%)	11.9~13.4	11.8~13.2	11.7~14.7
Nitrogen (%)	<0.1~ 0.5	<0.1~ 0.6	<0.1~ 1.5
Specific gravity	0.77~0.87	0.74~0.86	0.74~1.02

#1 坂田(1992).

#2 Levorsen(1967), Nelson(1974).

一般に、石油がケロジェンの熱分解によって生成する場合、石油の $\delta^{13}\text{C}$ はケロジェンのそれと同じ様な値を有すると言われている(Schoell, 1984a, b). Lewan(1983)は、タイプIIのケロジェンを含む頁岩(Woodford Shale)の含水熱分解(hydrous pyrolysis)実験を行い、生成した石油の炭素同位体比がケロジェンのそれとほぼ一致することを報告している。また実際に、天然に産する石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値が石油根源岩と推定される岩石中のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値と対比された事例も多く報告されている(Williams, 1974 ; Stahl, 1977 ; Fuex, 1977 ; Ross, 1980)。したがって、本研究においても、VRの石油と同じ様な $\delta^{13}\text{C}$ 値を有するケロジェンが、近傍の堆積岩中に見いだされれば、VRの石油がケロジェン起源である可能性が強く支持されることになる。

片貝ガス田の坑井泥質岩のケロジェンの炭素同位体比の分析結果を第5表に示した。その $\delta^{13}\text{C}$ 値は、-22.0~-26.3%という範囲に分布し、下位の層準のものが高い値を有する傾向が認められる。グリンタフ地域新第三系のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値については、これまでも西蒲原・中蒲原地域より-20~-29%(重川, 1985), 新庄盆地大芦沢ルートより-20.9~-24.7%(Shimoyama and Matsubaya, 1985), 秋田県由利原油ガス田より-20.5~-26%(早稲田・重川, 1990)といった値が報告されており、同じように下位の層準のものが高い値を有する傾向が認められている。ケロジェンの炭素同位体比は、非常に高レベルの熱変質作用を受けている場合を除き、熱変質(熱成度)の程度に依存しないことが天然試料の観察(Baker and Claypool, 1970 ; Mckirdy and Powell, 1974 ; Hoefs and Frey, 1976)によっても、また加熱実験の結果(Lewan, 1983)からも明らかにされている。一般に、陸成有機物は海成有機物に比べて $\delta^{13}\text{C}$ 値が低いこと

(Degens, 1969)が知られており、片貝ガス田のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の深度分布は、グリンタフ地域の新第三系において、上位層準ほど陸成有機物が多く含まれていること(佐藤, 1980 ; 平井, 1982)を反映しているものと考えられる。

VR, SRの石油と片貝ガス田のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値を、ヒストグラム上にまとめて示したのが、第3図である。石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値はいずれもケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲に含まれており、ケロジェンに比べて、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の高いところに偏った分布を示している。本図では、泥質岩のうち下位の層準である寺泊、七谷層のケロジェンのデータを、点々を施して、上位層準のものと区別して示してある。この寺泊、七谷層のケロジェンの中には、石油と同じ様な $\delta^{13}\text{C}$ 値を有するものが含まれており、このことは石油がケロジェン起源である可能性を強く示唆している。

もし、石油が非生物的过程で生成した場合、どのような炭素同位体比を有するであろうか。これまでに、明かに非生物起源であるとの合意が得られている石油は、まだ地球上に見いだされていない。一方、無機の炭素化合物をもとに、非生物的过程で、石油(と類似の有機混合物)を生成する方法としてはFischer-Tropsch反応が知られている。これは、鉄またはコバルト触媒の存在下で、一酸化炭素と水素をもとに、



という反応式にしたがって、有機物を生成する反応である。この反応によって、実際に工業的に石油を合成することも行われている。Lancet and Anders(1970)は、この反応における速度論的同位体分別を検討しており、400Kという温度条件下で、出発物質であるCOの $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも33.6%低い $\delta^{13}\text{C}$ 値を有する低揮発性炭化水素が合成されることを報告している。このことは、非生物のプ

第5表 坑井泥質岩の炭素同位体比(ケロジェン)とステラン同族体組成(ピッチュメン)の分析結果

Sample depth(m)	kerogen		sterane	
	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ #1	%C ₂₇ #2	%C ₂₈ #3	%C ₂₉ #4
900	-26.3	24.8	40.7	34.5
1700	-23.6	33.5	33.1	33.4
2060	-24.9	31.4	32.9	35.7
2420	-25.5	32.5	37.6	29.8
2900	-25.3	27.1	38.9	34.0
3340	-24.3	25.6	36.6	37.8
3750	-23.8	29.6	39.1	31.3
4050	-22.6	36.8	37.0	26.2
4350	-22.1	30.0	40.9	29.1
4500	-22.0	39.1	36.8	24.1
4690	-22.3	42.7	36.5	20.8

#1 Sakata *et al.*(1993).

#2 $100 \times \alpha\alpha\alpha\text{C}_{27}(20\text{R}) / [\alpha\alpha\alpha\text{C}_{27}(20\text{R}) + \alpha\alpha\alpha\text{C}_{28}(20\text{R}) + \alpha\alpha\alpha\text{C}_{29}(20\text{R})]$.

#3 $100 \times \alpha\alpha\alpha\text{C}_{28}(20\text{R}) / [\alpha\alpha\alpha\text{C}_{27}(20\text{R}) + \alpha\alpha\alpha\text{C}_{28}(20\text{R}) + \alpha\alpha\alpha\text{C}_{29}(20\text{R})]$.

#4 $100 \times \alpha\alpha\alpha\text{C}_{29}(20\text{R}) / [\alpha\alpha\alpha\text{C}_{27}(20\text{R}) + \alpha\alpha\alpha\text{C}_{28}(20\text{R}) + \alpha\alpha\alpha\text{C}_{29}(20\text{R})]$.

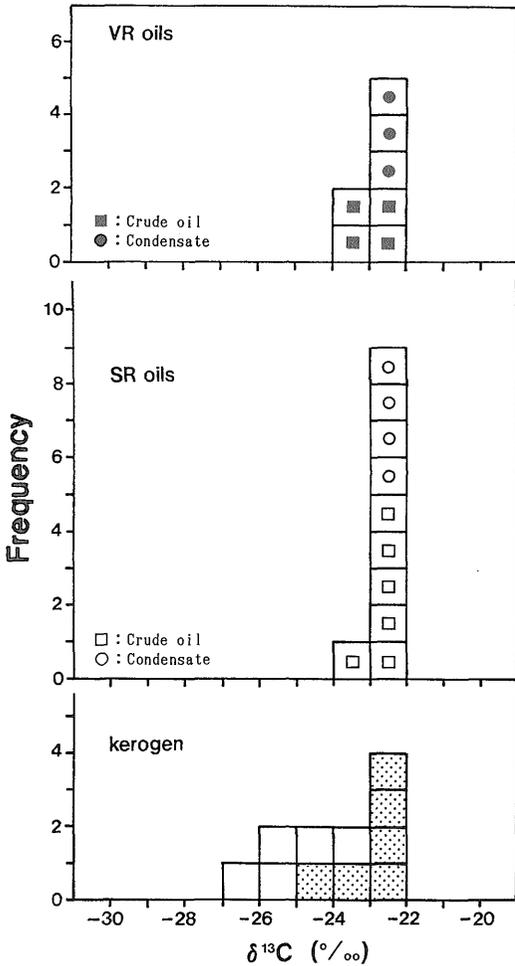
ロセスによっても、光合成の場合と同様に、無機態の¹²Cが選択的に有機物に変換され得ることを示している。一般に、マントル起源の炭素は、-5-8‰の $\delta^{13}\text{C}$ 値を有することが、カーボナタイトやキンバーライト、ダイヤモンド、中央海嶺玄武岩(MORB)、背弧海盆玄武岩(BABB)などのデータから推定されている(Taylor *et al.*, 1967; Pineau and Javoy, 1983; Des Marais and Moore, 1984; Javoy *et al.*, 1986; Morikiyo *et al.*, 1990)。もしもこのような無機炭素が Fischer-Tropsch 反応によって石油に変換されている(Wakita *et al.*, 1990)としたら、その石油は-39-42‰という低い $\delta^{13}\text{C}$ 値を有するはずである。これはVRの石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値のデータと合致しない。また仮に非生物起源を想定した場合、なぜVR(非生物起源)の石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値がSR(生物起源)の石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値と一致するのかという疑問が残される。むしろ同じ様な炭素同位体比を有するケロジェンから、熱分解反応によって、大きな同位体分別を伴わずに、石油が生成したと考える生物起源のシナリオの方が現実的と考えられる。

4.3 n-アルカン組成

本研究で扱った石油の中から、VRの原油(見附SK-40)とSRの原油(八橋YR-121)の飽和炭化水素画分のガス

クロマトグラムを第4図に、またVRのコンデンセート(紫雲寺SK-23)とSRのコンデンセート(東新瀨MS-24)の飽和炭化水素画分のガスクロマトグラムを第5図に示した。VRの原油とコンデンセートのクロマトグラムはそれぞれSRの原油、コンデンセートと類似性が高い。主成分はn-アルカンで、C₁₀以下からC₂₅以上の範囲で連続的で滑らかな分布を示しており、C₁₅以上では炭素数の増加とともに単調に減少する。これは藻類やプランクトンを主たる起源有機物とする海成の原油のn-アルカンのパターン(Tissot and Welte, 1984)と一致しており、グリンタフ地域(新瀨, 秋田・山形堆積盆地)の新第三系が、海成(半深海)環境下の堆積物からなること(米谷ほか, 1980)を考慮すると、VRの石油のn-アルカンについても、周辺の堆積物に由来したと考えることは合理的である。

しかしながら、飽和炭化水素画分において、n-アルカンが他の成分よりも卓越する分布は、生物起源の有機物に特有のものではなく、隕石の有機溶媒抽出物や、Fischer-Tropsch 反応の生成物においても同じように見いだされている(Studier *et al.*, 1968, 1972; Nooner *et al.*, 1976)。したがってこのn-アルカンの卓越する分布自体は、石油の生物起源を裏付ける証拠にならない。n-アルカンが生物起源であることを反映する特徴と



第3図 石油(バルク)と泥質岩(ケロジェン)の炭素同位体比の頻度分布
 点々の部分は下位層準(七谷層, 寺泊層)の泥質岩中のケロジェンのデータを示す。

して知られているのが、*n*-アルカンの偶数炭素成分に対する奇数炭素成分の優位性であり、一般に次式で定義されるCPIという指標で定量化される。

$$CPI = 1/2 \left[\frac{\sum_{n=12}^{16} C_{2n+1}}{\sum_{n=12}^{16} C_{2n}} + \frac{\sum_{n=12}^{16} C_{2n+1}}{\sum_{n=12}^{16} C_{2n+2}} \right]$$

本研究の石油のCPIの分析結果(第6表)を貯留岩のタイプ別に頻度分布図に整理したのが、第6図である。本図には、比較のために、海外(北南米, イングランド, オーストラリア等西半球)の主要油田の石油のCPIの頻度分布(Bray and Evans, 1961, 1965)を併記した。本研究の石油のCPIはSRの石油が1.01-1.17(平均1.07)であるのに対して、VRの石油は1.03-1.19(平均1.09)であり、

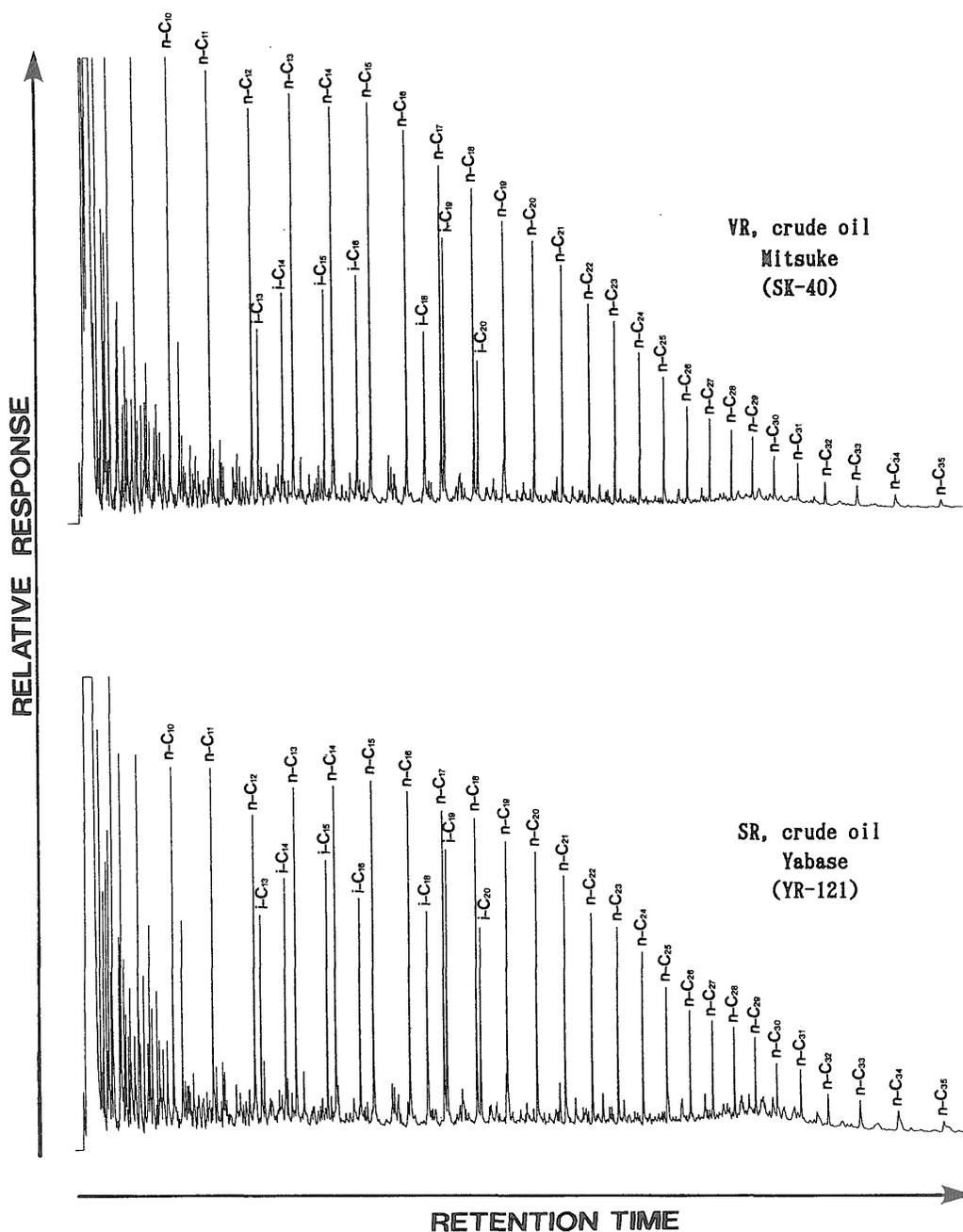
範囲、平均値とも、SRの石油と有意の差がない。いずれも、CPI値は1に近く、*n*-アルカンの奇数炭素優位性は低い。しかしながらBray and Evans(1961, 1965)による石油のデータ(0.91-1.13, 平均1.02)に比べて、有意に高いCPI値を示しており、僅かながらも生物起源の*n*-アルカンの特徴を保持している。もしも、VRの石油が、SRの石油と異なっており、非生物起源の*n*-アルカンを多量に含んでいると仮定すると、VRの石油のCPIがSRの石油のCPIよりも1.00に近い方向にシフトした分布を示すことが予想される。実際には、そのような傾向がなく、VRの石油に非生物起源の*n*-アルカンが多く含まれている可能性は認められない。

4.4 *i*-アルカン/*n*-アルカン比

第4図、及び第5図のすべてのガスクロマトグラムにおいて、*n*-アルカンに匹敵する高い濃度の*i*-アルカン(非環状イソプレノイド・アルカン)が認められる(図の*i*-C₁₃-C₁₆, 及び*i*-C₁₈-C₂₀)。これらは、主にクロロフィルのフィチルエステル基に由来するバイオマーカーと考えられている(Volkman and Maxwell, 1986)。Arpino *et al.* (1972), Eglinton (1972) は、粘土鉱物の存在下でフィトールの加熱実験を行い、C₁₄-C₁₆, C₁₈-C₂₀の*i*-アルカンが生成されることを実証している。またKvenvolden and Roedder(1971)は、フィトールの続成変化について、ヒドロキシ端から酸化と脱炭酸を繰り返す反応経路(第7図)を想定することにより、C₁₇成分を殆ど含まない*i*-アルカンの炭素数分布を説明している。

これまで、非生物起源の有機物の中からも、*i*-アルカンが検出されている。Studier *et al.* (1968)は Orgeil と Murray 隕石の中から、少量のC₉-C₁₄の*i*-アルカンを検出するとともに、これらが Fischer-Tropsch反応によっても合成されることを報告している。Nooner and Oro(1967)は、同隕石から、C₁₈-C₂₀の*i*-アルカンも検出しているが、後に、Gelpi and Oro(1970)は これらの高級イソプレノイドが住居内のほりから検出され、コンタミネーションの可能性を示唆している。さらに、Studier *et al.* (1972)はMurchison隕石について、C₁₅以上の*i*-アルカンが、隕石の表面からの抽出物には検出され、その内部からの抽出物には含まれていないことを明らかにしている。これらの研究から、*i*-アルカンのうち、少なくとも、C₁₅以上のものは生物起源と見なし得ると考えられる。

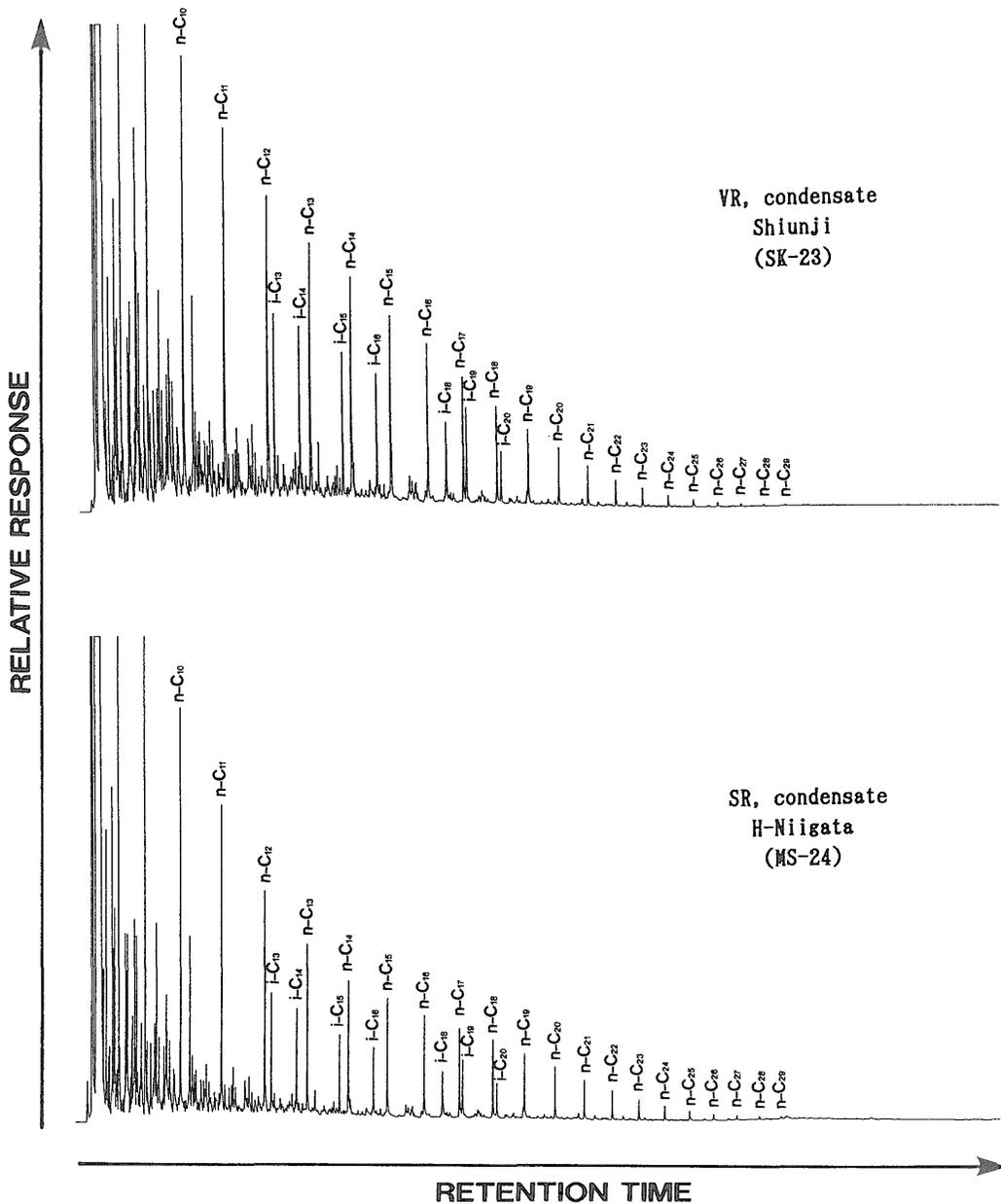
本研究の石油のC₁₅-C₂₀の*i*-アルカンの濃度の和を>C₁₃の*n*-アルカンの濃度の和で割った値($\sum i-C_n / \sum n-C_n$)の分析結果を第6表に示すとともに、その分布を第



第4図 VRとSRの原油の飽和炭化水素画分のガスクロマトグラム

8 図に示した、VRの石油の $\Sigma i-C_n / \Sigma n-C_n$ 比は、0.28 - 0.49 (平均0.37) であり、これはSRの石油の同比0.26-0.53 (平均0.36) と同様の範囲、平均値を有している。もし、隕石中に見られる炭化水素や、Fischer-Tropsch反応によって合成される炭化水素のように、n-アルカンが主

成分でC₁₅-C₂₀のi-アルカンを含まない非生物起源の炭化水素が、VRの石油に多く含まれているとしたら、VRの石油の $\Sigma i-C_n / \Sigma n-C_n$ 比は、SRの石油の同比よりも、低い傾向が認められるはずである。実際には、そのような傾向がなく、非生物起源の炭化水素がVRの石油に多



第5図 VRとSRのコンデンセートの飽和炭化水素画分のガスクロマトグラム

く含まれている可能性は、本測定データから否定される。

4.5 ステラン組成

VRの原油(見附SK-24)とコンデンセート(紫雲寺SK-23)、及びSRの原油(外旭川SR-114)とコンデンセート(東新潟MS-24)について、飽和炭化水素画分の質量数217のマスフラグメントグラムを第9図に示すとともに、

その中にみられるピークの帰属を第10図に示した。いずれのサンプルからも、特徴的な、C₂₇、C₂₈、C₂₉のステラン同族体の分布パターンが明瞭に認められる。ステランはコレステロールなどの生体脂質に由来するバイオマーカーであり、ステロイド骨格を分子構造内に保有する飽和炭化水素である(第10図)。ステランが非生物的に生成するとは考えられず、これらの石油が生物起源の有

第6表 石油の炭化水素指標の分析結果

No.	Field	n-alkane CPI # ¹	$\Sigma i-C_n$ # ^{1,2}	sterane			
			$\Sigma n-C_n$	%C ₂₇ # ³	%C ₂₈ # ³	%C ₂₉ # ³	20S/(20S+20R) # ⁴
(VR oils)							
1.	Sarukawa	1.08	0.44	34.0	40.4	25.6	0.48
2.	Yurihara	1.03	0.28	36.1 # ⁵	39.1 # ⁵	24.8 # ⁵	0.46 # ⁵
3.	H-Yurihara	1.07	0.34	35.9	39.0	25.1	0.47
4.	Shiunji	1.19	0.48	42.0	38.4	19.6	0.45
5.	Mitsuke	1.08	0.30	33.9 # ⁵	39.4 # ⁵	26.7 # ⁵	0.45 # ⁵
6.	Mitsuke	1.06	0.28	32.7	39.5	27.8	0.45
7.	Fujikawa	1.11	0.34	41.6 # ⁵	34.2 # ⁵	24.2 # ⁵	0.57 # ⁵
8.	Kumoide	1.08	0.29	38.9 # ⁵	37.7 # ⁵	23.4 # ⁵	0.54 # ⁵
9.	Yoshii	1.08	0.49	36.0 # ⁵	39.2 # ⁵	24.9 # ⁵	0.58 # ⁵
10.	H-Kashiwazaki	-	0.48	42.5	37.2	20.3	0.58
(SR oils)							
11.	N-Ogata	1.02	0.37	36.0 # ⁵	39.0 # ⁵	25.0 # ⁵	0.48 # ⁵
12.	Sotoasahikawa	1.04	0.30	35.4 # ⁵	39.7 # ⁵	24.9 # ⁵	0.42 # ⁵
13.	Sotoasahikawa	1.06	0.40	35.0 # ⁵	39.6 # ⁵	25.4 # ⁵	0.39 # ⁵
14.	Yabase	1.05	0.30	33.6	40.6	25.8	0.45
15.	Omonogawa	1.05	0.27	34.2	40.9	24.9	0.46
16.	Yurihara	1.08	0.30	36.5 # ⁵	38.8 # ⁵	24.7 # ⁵	0.46 # ⁵
17.	H-Niigata	1.13	0.40	34.4	38.9	26.7	0.50
18.	H-Niigata	1.17	0.35	36.1	37.9	26.0	0.43
19.	H-Niigata	1.11	0.52	40.3 # ⁵	39.9 # ⁵	19.8 # ⁵	0.56 # ⁵
20.	H-Niigata	1.01	0.41	38.4	38.5	23.1	0.56
21.	Matsuzaki	1.09	0.53	39.6	41.1	19.3	0.55
22.	M-Aga	1.09	0.29	33.6	40.3	26.1	0.51
23.	M-Aga	1.05	0.26	33.7 # ⁵	40.4 # ⁵	25.9 # ⁵	0.49 # ⁵
24.	Kuwayama	1.05	0.36	35.1 # ⁵	38.9 # ⁵	26.0 # ⁵	0.54 # ⁵
25.	Katakai	1.05	0.35	28.0	41.5	30.5	0.57

#¹ 坂田(1992).

#² $\frac{\sum_{n=15}^{20} i-C_n}{\sum_{n=14}^{35} n-C_n}$.

#³ 定義は第5表参照.

#⁴ $\frac{\alpha\alpha\alpha C_{29}(20S)}{[\alpha\alpha\alpha C_{29}(20S) + \alpha\alpha\alpha C_{29}(20R)]}$.

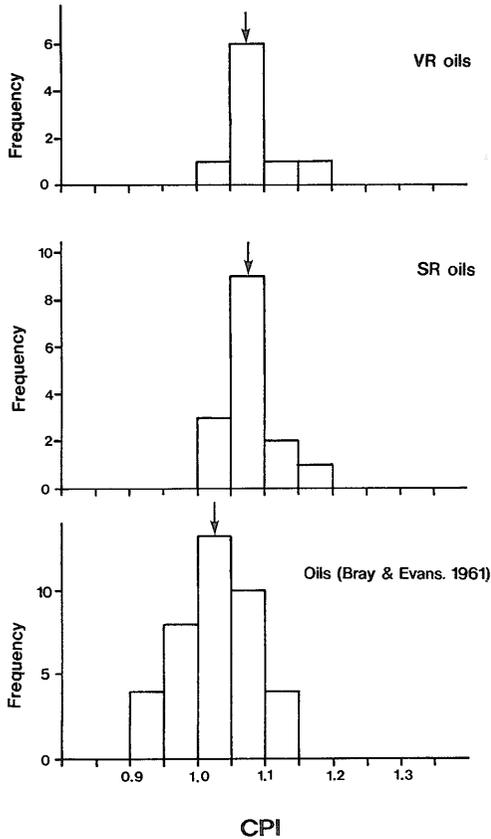
#⁵ Sakata *et al.*(1988).

機物を含んでいることは疑いの余地がない。

同様のステランの分布は、片貝ガス田の泥質岩試料(ピチュメン)の飽和炭化水素画分からも見いだされている(第11図)。石油と泥質岩について、ステラン組成に関するパラメータの分析結果を、第5、6表にまとめて示した。これらは、有機物のタイプや熟成度に関係するパラメータであり、以下、石油と泥質岩の間で、これらを比較検討することにより、石油の起源について考察を進めることにする。

a) 同族体組成

生物体に含まれるステロールは、炭素数が27、28、29のものが主であり、生物の種類によって、生成されるステロール組成に顕著な差がある。すなわち、海生の動物プランクトンは主にC₂₇ステロールを生成し、陸生の高等植物は主にC₂₉ステロールを生成する(Huang and Meinschein, 1979)。一方、ステロールが続成過程で炭化水素に変化する際、その炭素数組成は概ね保存されることが推定されている(Meinschein and Huang, 1981) ;



第6図 石油試料のn-アルカンのCPIの頻度分布
上二図はそれぞれ本研究のVRとSRの石油のCPIの分布を示し、下の図は海外(北南米、イギリス、オーストラリア等西半球の主要油田)の石油のCPIの分布を示す。

Mackenzie *et al.*, 1982)。このため、ステランのC₂₇, C₂₈, C₂₉の同族体組成は、一般に堆積岩中の有機物のタイプを反映するとされており、堆積環境の評価の指標として、あるいは石油と根源岩の対比の指標として利用されている(Seifert and Moldowan, 1978; Shi-Jiyang *et al.*, 1982; Volkman *et al.*, 1983; Curiale *et al.*, 1985)。

VR, SRの石油と、片貝ガス田の泥質岩について、ステランの同族体の相対組成(%C₂₇, %C₂₈, %C₂₉)の分析結果(第5, 6表)を三角ダイアグラム上にプロットしたのが、第12図である。この相対組成はC₂₇, C₂₈, C₂₉の各ステランについて、生体ステロール由来の立体構造 [5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R] を有する異性体のピーク(No. 1, 2, 7)を、m/z217のマスフラグメントグラム上で面積積分し、その面積比を百分率で表したものであ

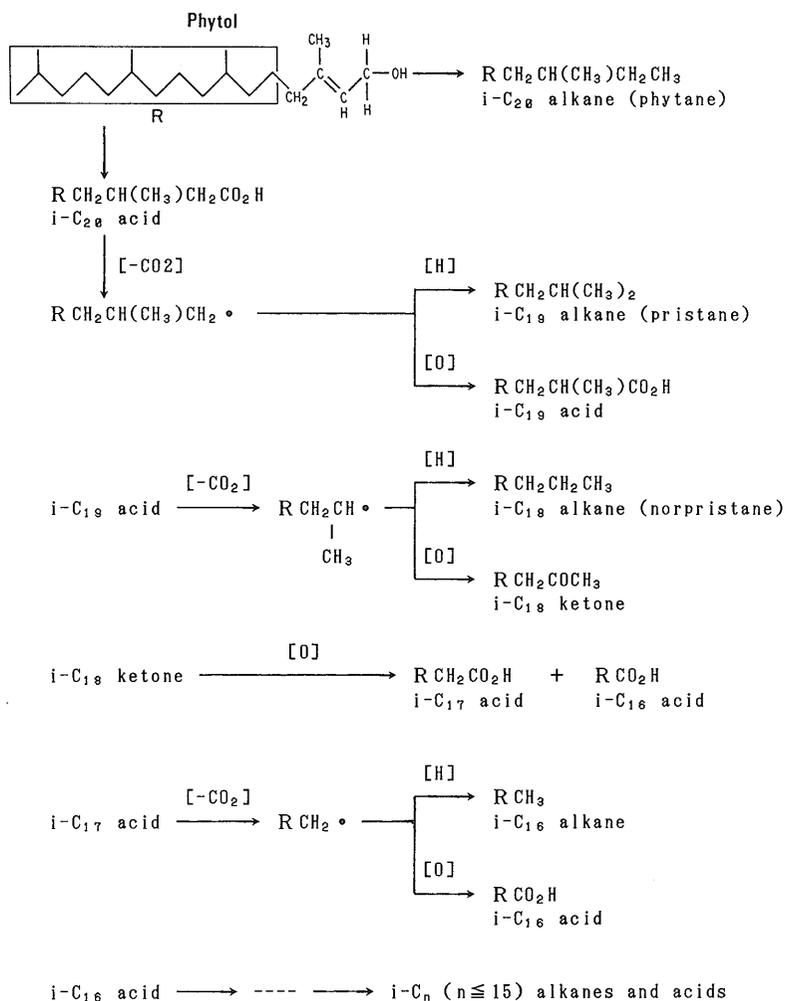
る(第5表の脚注^{#2-#4}参照)。石油のステラン組成は全試料を通じて、%C₂₇=28.0-42.5, %C₂₈=34.2-41.5, %C₂₉=19.3-30.5という狭い範囲にある。またVRの石油とSRの石油の領域は大きくオーバーラップしており、平均組成を比較しても、VRの石油(%C₂₇=37.5, %C₂₈=38.3, %C₂₉=24.2)とSRの石油(%C₂₇=35.3, %C₂₈=39.7, %C₂₉=25.0)は類似性が高い。特に、原油サンプルに限定すると、VRの石油とSRの石油は、ほぼ同じところにプロットが集中しており、両石油が共通の有機物タイプの石油根源岩に由来することが推定される。一方、片貝ガス田の泥質岩についても、石油の領域内、もしくは近傍にプロットされており、VRの石油と同じ様なステラン組成を有する泥質岩試料も見いだされている。このことから、VRの石油に含まれるステランが、火山岩の周辺に存在する堆積岩から移動してきたものである可能性が強く示唆され、VRの石油を生物起源と考えるモデルが支持される。

b) 異性体組成

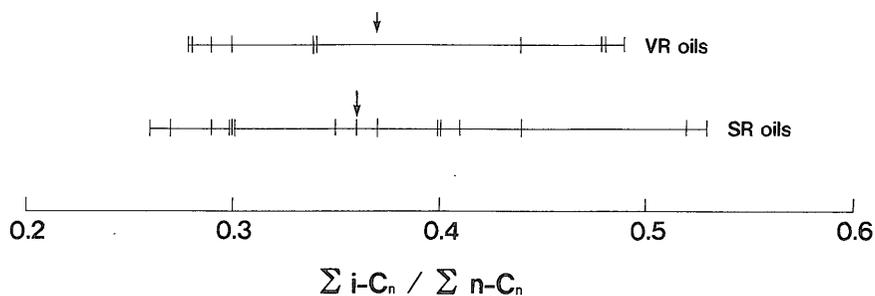
石油の飽和炭化水素画分のm/z 217のマスフラグメントグラム(第9図)において、C₂₉ステランは4本の異性体ピーク(No. 3, 4, 5, 7)の形で検出される。このうち、No. 7は生体ステロール由来の立体構造 [5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R] をそのまま保有している異性体のピークであり、No. 3は20位の不斉炭素に関する立体配置が20Sに変化した異性体 [5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S] のピークである。このNo. 3とNo. 7のピーク面積の和に対するNo. 3のピーク面積の比を20S/(20S+20R)比と表記することにする。このパラメータは、有機物の熟成度指標 [有機物の熱変質の程度を示すパラメータ] として有効であることが、天然におけるピチュメン試料の分析結果(Mackenzie *et al.*, 1980; Suzuki, 1984; 坂田ほか, 1987; Sakata and Akiyama, 1989)や、岩石、ケロジェン等の加熱実験の結果(Mackenzie and McKenzie, 1983; Suzuki, 1984; Tannenbaum *et al.*, 1986; Lewan *et al.*, 1986) によって明らかにされている。

VR, SRの石油の20S/(20S+20R)比の分析結果を第6表に示した。VRの石油の20S/(20S+20R)比の分布(0.45-0.58, 平均0.50)は、SRの石油の同比の分布(0.39-0.57, 平均0.49)とほとんど差がなく、Grantham(1986)による海外の第三系の石油のデータの範囲(0.19-0.59)に含まれている。

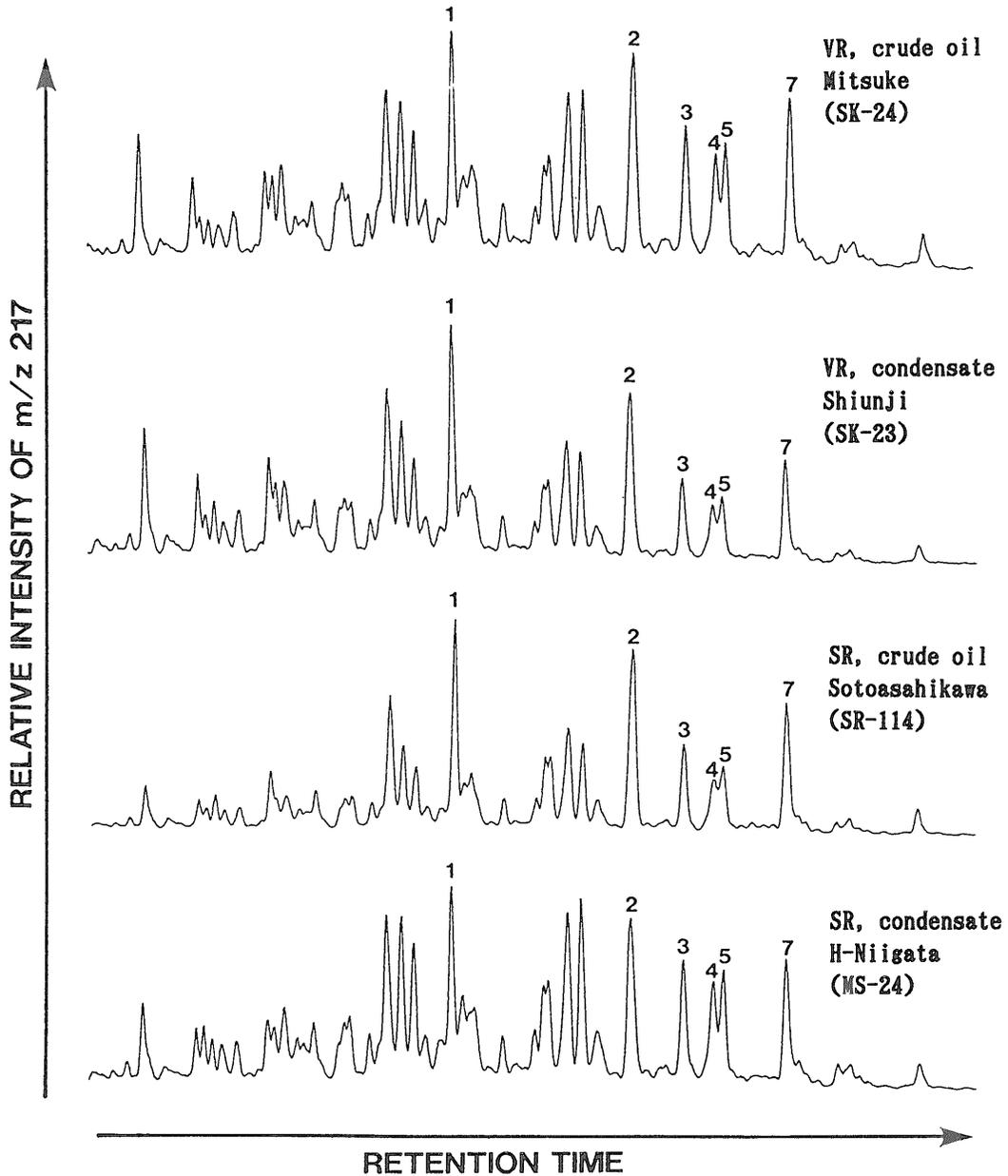
鈴木ほか(1987)は、グリンタフ地域(新庄地域及び片貝ガス田)におけるピトリナイト反射率とステランの20S/(20S+20R)比の対応関係を報告している。本研究の石油の20S/(20S+20R)比をこの関係に当てはめると、



第7図 フィトールからイソプレノイドアルカンへの続成変化 (Kvenvolden and Roedder, 1971)
 本経路では、i-C₁₇が生成されない。



第8図 石油試料のi-アルカン/n-アルカン比の分布
 矢印は平均の位置を示す。



第9図 石油試料の飽和炭化水素画分のm/z 217マスフラグメントグラム
ピークの帰属は第10図に示す。

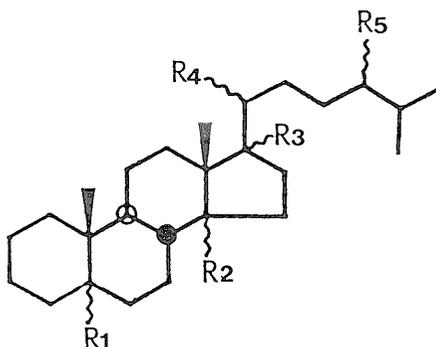
VRの石油の熟成度は反射率0.6%以上に相当することが推定される。Tissot and Welte(1984)によれば、石油の生物起源説(ケロジェン根源説)において、石油生成帯の下限(石油根源岩から石油が生成され始める時期)は、ピトリナイト反射率で0.5%とされている。VRの石油は、いずれも、この石油生成帯の下限よりも高い熟成度を有

することが、20S/(20S+20R)比のデータから明らかであり、生物起源説に整合的である。

VR, SRの石油のバルクの $\delta^{13}C$ 値と20S/(20S+20R)比の関係を第13図に、また、石油の飽和炭化水素画分の $\delta^{13}C$ 値と20S/(20S+20R)比の関係を第14図に示した。両図とも、20S/(20S+20R)比が高くなるに連れて、 $\delta^{13}C$

Peak No.	Substituents [#]					Abbreviation of Compounds
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
1.	α(H)	α(H)	α(H)	R(CH ₃)	H	αααC ₂₇ (20R)
2.	α(H)	α(H)	α(H)	R(CH ₃)	CH ₃	αααC ₂₈ (20R)
3.	α(H)	α(H)	α(H)	S(CH ₃)	C ₂ H ₅	αααC ₂₉ (20S)
4.	α(H)	β(H)	β(H)	R(CH ₃)	C ₂ H ₅	αββC ₂₉ (20R)
5.	α(H)	β(H)	β(H)	S(CH ₃)	C ₂ H ₅	αββC ₂₉ (20S)
6.	β(H)	α(H)	α(H)	R(CH ₃)	C ₂ H ₅	βααC ₂₉ (20R)
7.	α(H)	α(H)	α(H)	R(CH ₃)	C ₂ H ₅	αααC ₂₉ (20R)

[#] Location on Structure:



第10図 m/z217マスフラグメントグラムのピークの帰属

値が高くなる傾向が認められ、石油の炭素同位体比が熟成度と正の相関関係を有している。類似の相関関係は、これまで、北米のWilliston堆積盆(Williams, 1974)やBig Horn堆積盆(Chung *et al.*, 1981)の石油について報じられている。Lewan(1983)は未熟成頁岩(Woodford Shale)の含水熱分解(hydrous pyrolysis)によって生成される石油の $\delta^{13}\text{C}$ 値が、加熱温度の上昇(330→365°C)や加熱時間(72→808時間)の増加とともに高くなることを示し、天然に見られる石油の炭素同位体比と熟成度の相関関係を実験的に説明している。ここで同論文は、石油の飽和炭化水素画分の $\delta^{13}\text{C}$ 値がバルクの $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも、加熱温度、時間に対する変化が大きいことを指摘している(バルクで-30.2%→-28.0%、飽和炭化水素画分で-30.4→-25.9%)。第13図と第14図を比較すると、飽和炭化水素画分の $\delta^{13}\text{C}$ 値の方が、バルクの $\delta^{13}\text{C}$ 値よりも、20S/(20S+20R)比に対する変動の幅が大きいこと、すなわち、熟成度に対する変化が大きい傾向が認められ、Lewan(1983)の熱分解実験で生成する石油の傾向と一致している。

VRの石油は、両図において、SRの石油と共通の相関

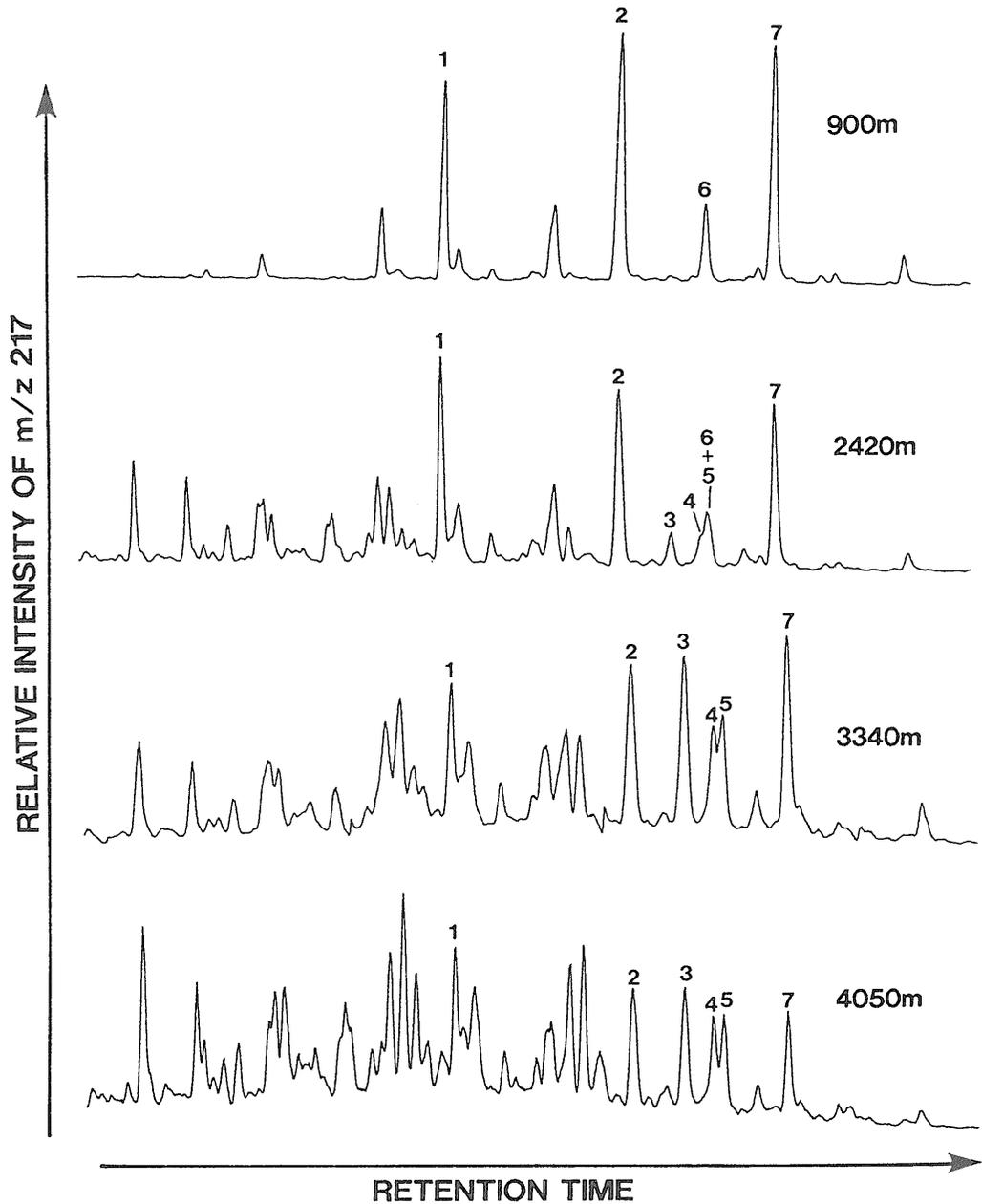
関係を示している。このことは、熟成度が共通の石油であれば、VRの石油とSRの石油の間で、炭素同位体比に差がないことを意味している。もし、VRの石油に非生物起源の有機物が多量に含まれているならば、両図においてVRの石油のプロットはSRの石油のトレンドから逸脱することが予想されるが、そのような傾向は認められない。以上のことから、VRの石油はSRの石油と同様に生物起源である可能性が支持される。

5. まとめ

グリンタフ地域の火山岩貯留岩(VR)の石油と堆積岩貯留岩(SR)の石油について、比重、元素組成、炭化水素成分の化学組成(n-アルカン、i-アルカン、ステラン)、炭素同位体比(バルク、飽和炭化水素画分)を測定し、VRの石油の生物起源の可能性を中心に、石油の起源に関する検討を行った。

VRの石油の元素組成と比重はSRの石油のそれらとよく一致し、海外に産する石油のデータとも差が認められない。

VRの石油の飽和炭化水素の化学組成は、SRの石油と

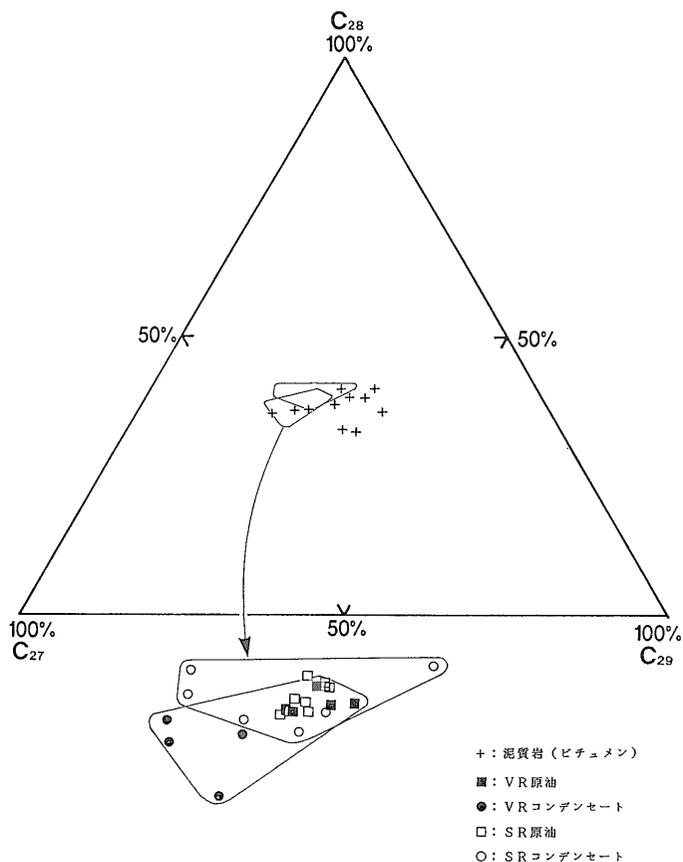


第11図 坑井泥質岩試料(ピチュメン)の飽和炭化水素画分のm/z 217マスフラグメントグラム
ピークの帰属は第10図に示す。

同様に、*n*-アルカンが主成分で、 C_{10} 以下から C_{25} 以上までの範囲で連続的な分布を示し、 C_{16} 以上では炭素数の増加とともに濃度が単調減少する。*n*-アルカンのCPI値は、VRの石油とSRの石油のいずれにおいても、1に近い値ながら、1.00よりも有意に高く、生物起源の特

徴である奇数炭素優位性が僅かに保存されている。VRの石油のCPI値は、SRの石油のCPI値と差がなく、VRの石油に非生物起源の*n*-アルカンが多く含まれている傾向は認められない。

一方、この*n*-アルカンに次いで高い濃度で、プリス



第12図 石油と泥質岩(ビチューメン)のステランの C_{27} , C_{28} , C_{29} 同族体組成の三角ダイアグラム

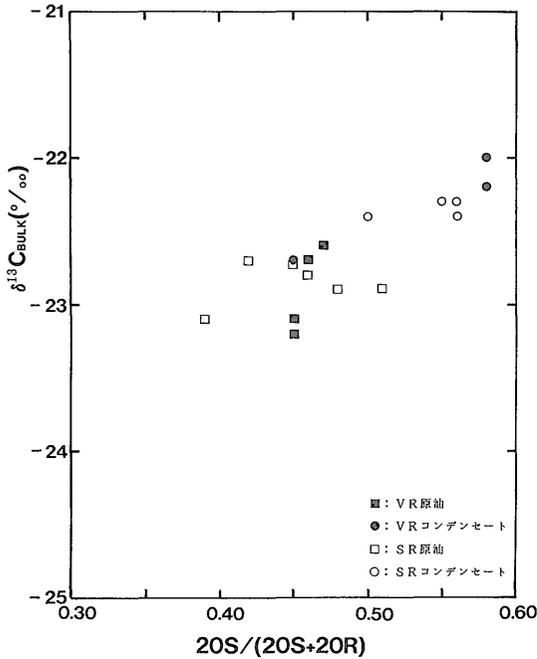
タン, フィタン等の一連の*i*-アルカンが検出された。これらは、主にクロロフィルに由来するバイオマーカーであり、生物起源であることが明白である。しかも*i*-アルカンの*n*-アルカンに対する比の値は、VRの石油とSRの石油の間で差がなく、非生物起源の*n*-アルカンがVRの石油に多く含まれている可能性は否定された。

更に、VRとSRのすべての石油から、生体脂質由来のバイオマーカーであるステランが微量成分として検出された。ステランの $20S/(20S+20R)$ 比からみたVRの石油の熟成度は石油生成帯ないしそれ以上の熟成度に対応しており、ケロジェン根源説と整合的である。対比の指標とされるステランの C_{27} , C_{28} , C_{29} 同族体組成は、VRの石油とSRの石油の間で殆ど差がなく、いずれも同地域の泥質岩(ビチューメン)と対比される。このことは、VRの石油のステランがSRの石油のステランと同様に、貯留岩周辺の泥質岩に由来することを示しており、泥質岩

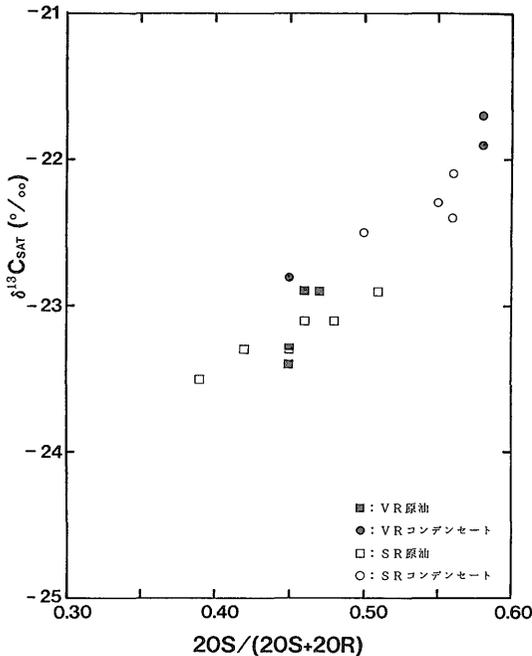
から火山岩に有機物の移動が行われたことを表している。

VRの石油の $\delta^{13}C$ 値(バルク、及び飽和炭化水素画分)はSRの石油の $\delta^{13}C$ 値と類似し、同じグリーンタフ地域のケロジェンの $\delta^{13}C$ 値の範囲に含まれている。また、ケロジェンの熱分解実験で生成する石油と同じように、 $\delta^{13}C$ 値と熟成度の間には正の相関関係が存在し、その関係においても、VRの石油はSRの石油と区別されない。このことは、熟成度が同等の石油であれば、VRの石油とSRの石油の間で炭素同位体比に差がないことを意味しており、VRの石油がSRの石油と同じ様な炭素同位体比を有するケロジェンから生成した可能性を示唆している。

謝辞：本研究の遂行にあたり、東京都立大学石渡良志教授、島根大学鈴木徳行助教授には有機地球化学全般に渡って御指導と御鞭撻を賜りました。石油公団石油開発技



第13図 石油のバルクの炭素同位体比とステランの20S/(20S+20R)比の関係



第14図 石油の飽和炭化水素画分の炭素同位体比とステランの20S/(20S+20R)比の関係

術センター町原 勉博士には石油の炭化水素分析について、石油資源開発株式会社重川 守技術研究所次長には石油の炭素同位体分析について、星野一男燃料資源部長(現清水建設株式会社顧問)、鈴木尉元地質情報センター長(現在燃料資源部主任研究官)、小玉喜三郎首席研究官には石油地質学に関して、それぞれ御指導を賜りました。燃料資源部徳橋秀一燃料資源課長には、工業技術院特別研究「資源評価のための三次元モデリング手法に関する研究」の地質地化学グループのリーダーとして研究の御支援をいただくとともに、本誌に投稿する機会を与えていただきました。ここに関係各位に深甚なる謝意を表します。

また、石油試料、カッティングス試料を御提供いただきました石油資源開発株式会社、帝国石油株式会社に感謝致します。

文 献

- Arpino, P., Albrecht, P. and Ourisson, G. (1972) Studies on the organic constituents of lacustrine Eocene sediments-Possible mechanism for the formation of some lipids related to biologically occurring terpenoids. In von Gaertner, J.R. and Wehner, H. eds., *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Pergamon, p.173-185.
- Baker, D.R. and Claypool, G.E. (1970) Effects of incipient metamorphism on organic matter in Mudrock. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.54, p.456-468.
- Bray, E.E. and Evans, E.D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.22, p.2-15.
- and ——— (1965) Hydrocarbons in non-reservoir-rock source beds. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.49, p.248-257.
- Chung, H.M., Brand, S.W. and Grizzle, P.L. (1981) Carbon isotope geochemistry of paleozoic oils from Big Horn basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.45, p.1803-1815.
- , Rooney, M.A., Toon, M.B. and Claypool, G.E. (1992) Carbon isotope composition of marine crude oils. *Amer.*

- Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.76, p.1000-1007.
- Curiale, J.A., Cameron, D. and Davis, D.V. (1985) Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.49, p.271-288.
- Degens, E.T. (1969) Biochemistry of stable carbon isotopes. In Eglinton, G. and Murphy, M.T.J. eds., *Organic Geochemistry Methods and Results*, Springer-Verlag, p.304-356.
- Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In Fritz, P. and Fontes, J.Ch. eds., *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Elsevier, p. 329-406.
- Des Marais, D.J. and Hayes, J.M. (1976) Tube cracker for opening glass-sealed ampoules under vacuum. *Anal. Chem.*, vol.48, p.1651-1652.
- and Moore, J.G. (1984) Carbon and its isotopes in mid-oceanic basaltic glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol.69, p.43-57.
- Dow, W.G. (1977) Kerogen studies and geochemical interpretations. *J. Geochem. Explor.*, vol.2, p.79-99.
- Eglinton, G. (1972) Laboratory simulation of organic geochemical processes. In von Gaertner, J.R. and Wehner, H. eds., *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Pergamon, p.29-48.
- Fuex, A.N. (1977) The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *J. Geochem. Explor.*, vol.7, p.155-188.
- Gelpi, E. and Oro, J. (1970) Organic compounds in meteorites IV. Gas chromatographic-mass spectrometric studies on the isoprenoids and other isomeric alkanes in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.34, p.981-994.
- Grantham, P.J. (1986) Sterane isomerization and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks. *Org. Geochem.*, vol.9, p.293-304.
- 平井明夫 (1982) 秋田・新潟地域の泥質岩の有機物相. *Res. Org. Geochem.*, vol.3, p.46-49.
- Hoefs, J. and Frey, M. (1976) The isotopic composition of carbonaceous matter in metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.40, p.945-951.
- Huang, W. and Meinschein, W.G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.43, p.739-745.
- Javoy, M., Pineau, F. and Dolorme, H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.*, vol.57, p.41-62.
- Kvenvolden, K.A. and Roedder, E. (1971) Fluid inclusions in quartz crystals from South-West Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.35, p.1209-1229.
- Lancet, M. and Anders, E. (1970) Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites. *Science*, vol. 170, p.980-982.
- Levorsen, A.I. (1967) *Geology of Petroleum* (2nd ed.), W.H. Freeman.
- Lewan, M.D. (1983) Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford Shale. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.47, p.1471-1479.
- , Bjorøy, M., and Dolcater, D.L. (1986) Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.50, p.1977-1987.
- Mackenzie, A.S. and McKenzie, D. (1983) Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geol. Mag.*, vol.120, p.417-470.
- , Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandembrouke, M. and Durand, B. (1980) Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-I. *Geochim. Cosmochim. Acta*,

- vol.44, p.1709-1721.
- Mackenzie, A.S. Brassell, S.C., Eglinton, G., and Maxwell, J.R. (1982) Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science*, vol.217, p.491-504.
- 米谷盛壽郎・井上洋子・尾形英雄(1980) 古環境と有機物。(その1)新第三紀新潟堆積盆地における古環境と古地理の変遷。石油技術協会誌, vol.45, p.323-336.
- McKirby, D.M. and Powell, T.G. (1974) Metamorphic alterations of carbon isotopic composition in ancient sedimentary organic matter: new evidence from Australia and South Africa. *Geology*, vol. 2, p.591-595.
- Meinschein, W.G. and Huang, W.Y. (1981) Stenols, stanols, steranes, and the origins of natural gas and petroleum. In Atkinson, G. and Zuckerman, J.J. eds., *Origin and Chemistry of Petroleum*, Pergamon, p.35-55.
- Morikiyo, T., Hirano, H. and Matsuhisa, Y. (1990) Carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from the Jacupiranga and Catalao I carbonatite complexes, Brazil. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.41, p.619-626.
- Nelson, W.L. (1974) What are the amounts of nitrogen and oxygen in U.S. products? *Oil and Gas J.*, vol.72(5), p.112-114.
- Nooner, D.W. and Oro, J. (1967) Organic matter in meteorites-I. Aliphatic hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.31, p.1359-1394.
- , Gibert, J.M., Gelpi, E. and Oro, J. (1976) Closed system Fischer-Tropsch synthesis over meteoritic iron, iron ore and nickel-iron alloy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.40, p.915-924.
- 重川 守(1983) 堆積岩および原油・ガスの炭素同位体比測定法。石油公団石油開発技術センター, 技術資料第33号, p.1-12.
- (1985) 炭素同位体組成による原油と根源岩の対比。石油技術協会誌, vol.50, p.9-16.
- ・町原 勉(1984) バイオマーカーによる原油と根源岩の対比—その2。石油公団石油開発技術センター, 技術資料第38号, p.1-27.
- Philp, R.P. (1986) Fossil Fuel Biomarkers. *Applications and Spectra Methods in Geochemistry and Geophysics*, No.23., Elsevier.
- Pineau, F. and Javoy, M. (1983) Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 62, p.239-257.
- Ross, L.M. (1980) Geochemical correlation of San Juan Basin oils - a study. *Oil & Gas J.*, Nov.3, p.102-110.
- Sakata, S. (1991) Carbon isotope geochemistry of natural gases from the Green Tuff Basin, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.55, p.1395-1405.
- 坂田 将(1992) 火山岩を貯留岩とする石油炭化水素の起源について。 *Res. Org. Geochem.*, vol.8, p.41-45.
- ・高橋 誠・星野一男(1986) 深部火山岩中の天然ガスの成因に関する地球化学的考察。石油技術協会誌, vol.51, p.228-237.
- ・鈴木祐一郎・金子信行(1987) 長岡周辺新第三系ガス田の生物指標化合物。石油技術協会誌, vol.52, p.221-230.
- Sakata, S., Suzuki, N. and Kaneko, N. (1988) Biomarker study of petroleum from the Neogene Tertiary sedimentary basins in Northeast Japan. *Geochem. J.*, vol.22, p.89-105.
- and Akiyama, M. (1989) Steroid and hopanoid hydrocarbons in the Miocene formations from the MITI-Hamayuchi borehole in northern Hokkaido, Japan. *Geochem. J.*, vol.23, p.237-244.
- , Takahashi, M., Igari, S. and Suzuki, N. (1989) Origin of light hydrocarbons from volcanic rocks in the Green Tuff region of Northeast Japan: Biogenic versus magmatic. *Chem. Geol.*, vol.74, p.241-248.
- , Matsuhisa, Y. and Igari, S. (1994) Organic geochemistry of petroleum from the Green Tuff Basin, Japan. *Org.*

- Geochem.*, vol.21, P.27-34.
- 佐藤俊二 (1980) 古環境と有機物相(その2). 新潟平野部における古環境と有機物タイプ. 石油技術協会誌, vol.45, p.337-344.
- Schoell, M. (1984a) Recent advances in petroleum isotope geochemistry. *Org. Geochem.*, vol.6, p.645-663.
- (1984b) Stable isotopes in petroleum research. In Brooks, J. and Welte, D. eds., *Advances in Petroleum Geochemistry*, Academic Press, vol.1, p.215-245.
- Seifert, W.M. and Moldowan, J.M. (1978) Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.42, p.77-95.
- and ——— (1979) The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.43, p.111-126.
- Shi Ji-yang, Mackenzie, A.S., Alexander, R., Eglinton, G., Gowar, A.P., Wolff, G.A. and Maxwell, J.R. (1982) A biological marker investigation of petroleum and shales from the Shengli oilfield, The Peoples Republic of China. *Chem. Geol.*, vol.35, p.1-31.
- Shimoyama, A. and Matsubaya, O. (1985) Stable carbon isotopes of organic matter in Neogene sediments of the Shinjo basin. *Geochem. J.*, vol.19, p.175-179.
- Sofer, Z. (1984) Stable carbon isotope compositions of crude oil: application to source depositional environment and petroleum alteration. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.68, p.31-49.
- Stahl, W. (1977) Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chem. Geol.*, vol.20, p.121-149.
- Studier, M.H., Hayatsu, R. and Anders, E. (1968) Origin of organic matter in early solar system I. Hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.32, p.151-173.
- , ——— and ——— (1972) Origin of organic matter in early solar system V. Further studies of meteoritic hydrocarbons and a discussion of their origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.36, p.189-215.
- Suzuki, N. (1984) Estimation of maximum temperature of mudstones by two kinetic parameters; epimerization of steranes and hopanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.48, p.2273-2282.
- 鈴木徳行・坂田 将・金子信行 (1987) バイオマーカー組成から見た新潟堆積盆地新第三系原油・コンデンセート油の熟成度と一次移動の時期. 石油技術協会誌, vol.52, p.499-510.
- Tannenbaum, E., Ruth, E. and Kaplan, I.R. (1986) Steranes and triterpanes generated from kerogen pyrolysis in the absence and presence of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.50, p.805-812.
- Taylor, H.P.Jr., Frechen, J. and Degens, E.T. (1967) Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.31, p.407-430.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag.
- Volkman, J.K. and Maxwell, J.R. (1986) Acyclic isoprenoids as biological markers. In Johns, R.B. ed., *Biological Markers in the Sedimentary Record*, Elsevier, p.1-42.
- , Alexander, R., Kagi, R.I., Noble, R.A. and Woodhouse, G.W. (1983) A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.47, p.2091-2105.
- Williams, J.A. (1974) Characterization of oil types in Williston Basin. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol.58, p.1243-1252.
- Wakita, H. and Sano, Y. (1983) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in CH_4 -rich natural gases suggest magmatic origin. *Nature*, vol.305, p.792-794.
- , ———, Urabe, A. and Nakamura, Y.

(1990) Origin of methane-rich natural gases in Japan : formation of gas fields due to large-scale submarine volcanism. *Appl. Geochem.*, vol.5, p.263-278.

早稲田周・重川 守(1988) 本邦油ガス田地帯における天然ガスの起源に関する地球化学的考

察. 石油技術協会誌, vol.53, p.213-222.

—————・—————(1990) 由利原油・ガス田における炭化水素の生成・移動・集積. 石油技術協会誌, vol.55, p.233-244.

(受付: 1994年1月19日; 受理: 1994年3月7日)