

1. 8. 石油地球化学

1. 石油の成因と有機分子

石油（原油・天然ガス）は炭化水素を主体とする様々な有機分子の集合体である。構成する炭化水素の分子量等の違いにより、固体から気体まで様々な状態をとる。石油の起源については古くから無機起源説と有機起源説があったが、今日では「ケロジェン根源説」とよばれる有機起源説が広く受け入れられている（田口, 1993）。この説では、海・湖・河川などの様々な環境に生息する生物の遺骸が細粒堆積物中に取り込まれ地層として堆積し、その後、地下深く埋没して行く過程でケロジェンとよばれる酸・アルカリ・有機溶媒に不溶の高分子有機物に変化する。さらに埋没が進み地温が上昇するにつれてケロジェンは熱分解を起こし、石油が生成する。一方、有機物を多く含み石油生成能力のある岩石（根源岩）を有機溶媒で抽出することにより高分子有機分子の集合体（根源岩抽出物）を得ることができる。石油や根源岩抽出物中の有機分子については石油の探査・開発を目的として様々な研究が行われてきた。現在、特に使われているのがバイオマーカー組成と炭素同位体組成である。

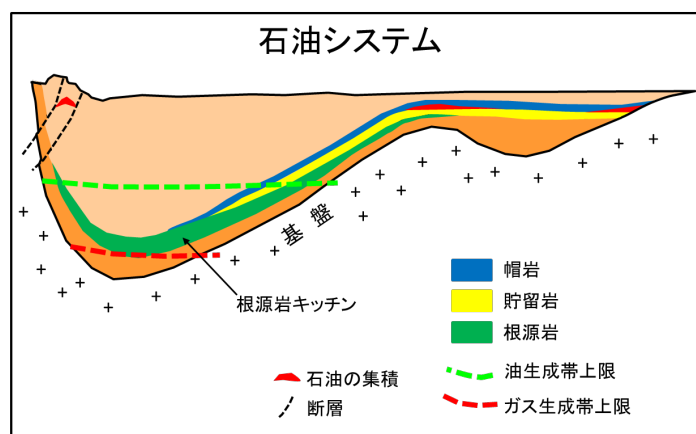


図 1. 石油システム概念図。Magoon and Dow (1994)を改変。

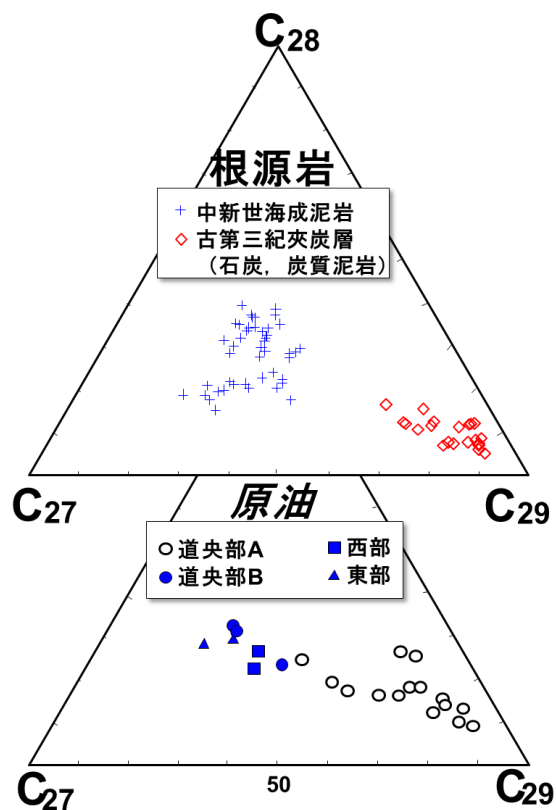
2. バイオマーカー組成

石油中の有機分子の一部には、元となった生体分子の分子骨格を保持しているものがあり、バイオマーカーとよばれる (Peters *et al.*, 2005)。バイオマーカーからは生物の種類やその遺骸がとりこまれた堆積物の堆積環境、地下で受けた熱の量（熟成度）などの情報を得ることができる。また、石油は根源岩から生成したあと、流体として移動し貯留層へ集積したものであるため、移動・集積の過程でその異性体の組成比などが変化する。変化の要因としては、微生物

物分解，地層水への溶解，ジオクロマトグラフィー，貯留層中での熱熟成などが考えられる．バイオマーカー組成から，これらの二次的要因による変質の程度についても検討することができる．一方，原油を生成した根源岩を特定する原油－根源岩対比では原油および根源岩に共通に含まれる成分のなかで，二次的要因による変化が少ない成分を対比の指標として選ぶ必要がある．対比技術は，石油システム (Magoon and Dow, 1994 ; 図 1) の理解に不可欠な技術である．対比に使われるバイオマーカーの代表的なものには，イソプレノイド，ステラン，トリテルパン，芳香族ステランなどがある．

ステランの起源物質は生体に普遍的に含まれているステロールである．ステロールが堆積物中で水素添加と脱水反応によってステランに変化する．現世堆積物のステロール組成に関する研究によれば，堆積環境や有機物の起源によって，ステロール組成が規定されることが知られている (Huang and Meinschein, 1979 など)．一般に，陸上植物の寄与が大きい堆積環境では C₂₉ ステランが多く，海生藻類の寄与が大きい環境では C₂₇ ステランが多い．これらの組成比は原油－根源岩対比に有効な指標として用いることができる．北海道で産出した原油について，ステランの相対組成による根源岩の対比結果 (Waseda and Nishita, 1998) を図 2 に示す．海成原油は中新世海成泥岩に，陸成原油は古第三紀夾炭層の石炭，炭質泥岩に対比される．バイオマーカー化合物は原油や根源岩抽出物中で ppm あるいはそれ以下のオーダーでしか存在しない．特に軽質な原油はバイオマーカーの存在度が低く，移動中に周囲の泥質岩からバイオマーカーを溶かし込む可能性がある．図 2 で古第三系夾炭層と比べて「道央部 A」の原油の一部が C₂₇ ステランに相対的に富んでいるのは，移動・集積過程でステランに富む海成層を通過する際にバイオマーカーを取り込んでいたためと推定される．

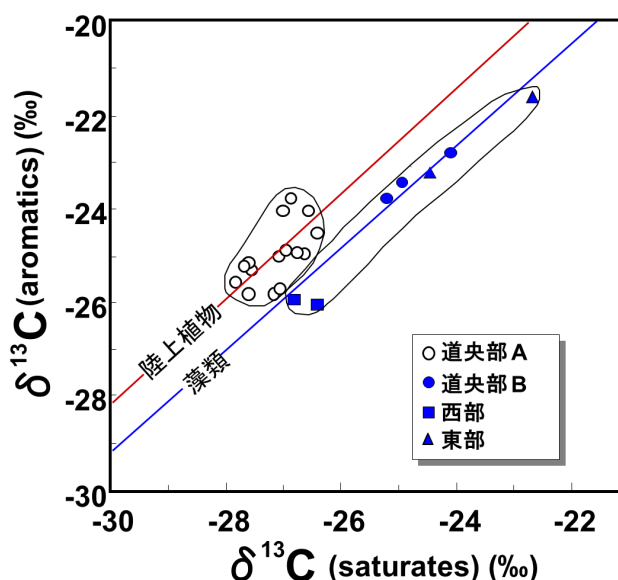
図 2. 北海道原油のステラン組成による対比．Waseda and Nishita(1998)を改変．



3. 炭素同位体組成

ケロジェンから熱分解で原油が生成する場合、同位体分別が起こる。その大きさは、ガスの場合大きく、メタンでは10~30‰となる。一方、原油の場合は小さく、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は根源ケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値とほぼ同じか最大でも2‰小さい程度と考えられている。つまり、原油とほぼ同じか、やや重い $\delta^{13}\text{C}$ 値を示すケロジェンが原油に対比される(Schoell, 1984)。原油-根源岩対比では原油全体とケロジェンの炭素同位体組成を比較するのが一般的であるが、原油と根源岩抽出物中の飽和、芳香族などの成分ごとの炭素同位体組成を比較する場合もある。特に、原油-原油対比では飽和と芳香族の炭素同位体組成によるクロスプロットがよく使われる。陸上植物を起源とする原油と海洋や湖の藻類を起源とする原油では、飽和と芳香族の炭素同位体組成の関係が異なることが経験的に知られている(Sofer, 1984)。図3は図2と同じ試料の飽和と芳香族の炭素同位体組成である(Waseda and Nishita, 1998)。北海道の原油は、陸上植物起源原油の相関線近くにプロットされるグループと藻類起源原油の相関線近くにプロットされるグループに分かれる。最近では飽和炭化水素やバイオマーカーの分子ごとの炭素同位体を測定する方法(Bjørøy *et al.*, 1994)も普及している。

図3. 北海道原油における飽和と芳香族炭素同位体組成。Waseda and Nishita(1998)を改変。



文献

- Bjørøy M., Hall K., Gillyon P., Jumeau J., 1991. Carbon isotope variations in n-alkanes and isoprenoids of whole oils. *Chemical Geology* 93, 13–20.
- Huang W.-Y., Meinschein W. G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 739–745.
- Magoon L. M., Dow G. D., 1994. The petroleum system. In: Magoon L. B, and Dow W. G. (eds.) *The petroleum system—from source to trap*. pp. 3-24. 1994, AAPG Memoir 60.
- Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M., 2005. *The biomarker guide 2nd edition*, Cambridge University Press.
- Schoell M., 1984. Recent advances in petroleum isotope geochemistry. *Org. Geochem.* 6, 645-663.

- Sofer Z., 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. AAPG Bulletin 68, 31-49.
- 田口一雄, 1993. 石油はどうしてできたか. 青木書店.
- Waseda A., Nishita H., 1998. Geochemical characteristics of terrestrial and marine-sourced oils in Hokkaido, Japan. Org. Geochem. 28, 27-41.

執筆者：早稲田周

*以下の形式で引用ください。

早稲田周（著），第1部第8章 石油地球化学「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル2015（暫定版）」，日本有機地球化学会，2015
<http://www.ogeochem.jp/manual.html>