原 著 論 文

原油に対する γ 線照射効果*

(石油成因に関連した地球化学的研究)

平川誠一**・工藤修治***・岩本寿一***

(昭和41年6月3日受理)

γ -ray Radiation Effects on Crude Oils
(A Geochemical Study related to the Origin of Petroleum)

by

Seiichi HIRAKAWA, Shuji KUDO and Hisaichi IWAMOTO

Abstract: In this paper, the authors deal with the effects of γ -ray radiation on crude oils with special reference to the origin of petroleum. The several Japanese crude oils and the mixtures of these crude with pulverized sedimentary rocks and water were irradiated by γ -ray. After irradiation, the amounts and compositions of produced gases, the liquidchromatographic compositions of the heavier components in crude oils and the contents of porphyrins were determined.

The experimental results indicate that the gases, constituted by hydrogen, carbon monooxide, carbon dioxide and gaseous hydrocarbons (methane, ethylene, ethane, propylene, propane, iso-butane, n-butane, iso-pentane and n-pentane) are produced, the heavier components in crude oils are polarized and the porphyrins are decreased. These facts may suggest that γ -ray irradiation is considerably effective on the conversion of oil.

1. 緒 言

石油の成因に関する放射線効果を原油の熟成・進化の面より追求するために、本邦産の原油数種を選び、これに対して ^{60}Co ガンマ線照射をおこなった。これは前報*で予告しておいたものであり、かつ本文の内容はすでに講演で速報**してある。

照射後の原油試料の分析は、生成ガス分析、重質成分の液体クロマト分析、ポーフィリン分析であって、これらの結果として、地球化学的見地よりみた2、3の新しい情報が得られたので、これを本文に提示しようと思う。

2. 実 験

2.1. 試料

検体をそれぞれ精ひょう秤し、内容積約20mlのガラス製アンプルに封入し、照射した。照射試料は、大別すると原油のみの場合と原油に頁岩や水を加えた場合となる。前者に属する黒川原油(これらの試料を1グループと仮称する)・余目中質原油(2グループ)・土崎沖原油(3グループ)は、それぞれ5gづつをアンプル内に空気封入または窒素ガス封入された。一方、後者については、見附原油3ccと黒色頁岩1g(比礼R.2号井、

* 石油技術協会第30回総会個人講演(昭和40年5月)

** 東京大学工学部

*** 石油資源開発(株)技術研究所

* 「ポーフィリン化合物に対する γ -線照射効果について」石技誌, 29巻6号(昭和39年)262頁

** 「原油の熟成・進化に関連しての放射線化学的実験」石技総会個人講演(昭和40年5月)

深度 853m, 寺泊層)と水 2cc (この種類には蒸留水・申川海水・申川油田水を選んだ)とからなる試料群 (4 グループ) は, アンプル内に空気封入した。

2.2. 照射

上記の大気圧封入試料について, 日本原子力研究所東海研究所において 1 万キュリーの ^{60}Co 照射装置を用い, 100時間の照射をおこなった。照射状態は, 1~3 グループでは線量率 $5.8 \times 10^5 \text{r}$ で, 全線量は $5.8 \times 10^7 \text{r}$ であり, 4 グループでは線量率 $6.5 \times 10^5 \text{r}$, 全線量は $6.5 \times 10^7 \text{r}$ である。

2.3. 生成ガス分析

前報ではガス組成 100 分率のみを求めたが, 今回は生成ガス量をも測定した。すなわち, 照射後のアンプルを水銀ガスビューレットに接続, 開封し, 水銀圧 250mm にまで減圧し, アンプル内のガスをビューレットに移して計量した。計量後ガスはねずみ型ガス試料管に捕集し, ガスクロマトグラフ (島津 GC-2A 型) により分析した。

2.4. 重質成分分析

原油中の重質成分の 1 つの概略のめやすをうるために, 液体クロマト分析をおこなった。

試料が原油のみの場合に対しては, 活性アルミナ担体

による溶出法で分析した。すなわち, アンプル内より一定量 (約 100mg) の原油を分取し, これを 70°C で恒量とした上で, 活性アルミナを担体とする液体クロマト分析に供試した。その方法は, 従来から報告されている n-ヘキサン・ベンゼン・ピリジン・アセトン・メタノール溶出方法によるもので, その詳細については省略する。これにより n-ヘキサン留分 (パラフィン+ナフテン系炭化水素 P~N), ベンゼン留分 (芳香族炭化水素 Ar), ピリジン-アセトン-メタノール留分 (アスファルト質成分 As), アルミナ上残さ(渣)成分 (極性物質 Re) とに分別した。

一方, 頁岩および水をも含む試料に対しては, ベンゼンとアセトンに溶解せしめ, ろ(汙)過して固形分を除去した後, 70°C で恒量にし, これを n-ヘキサン (1 容) + ベンゼン (1 容) に溶解し, これを分液ロートにより水洗の後, n-ヘキサン+ベンゼン溶液を回収し, 70°C で恒量にする。この一部を分取して, 上述の原油のみの試料の場合と同様な液体クロマト分析をおこなった。

2.5. ポーフィリン分析

液体クロマト分析の残り分を試料として, G. H. Hodgson の提案した原油中のポーフィリン分析方法* にしたがっておこなった。すなわち, まず試料をベンゼンに溶

第 1 表 生成ガス分析結果表 (黒川・余目・土崎沖各原油の場合)

試料		1. 黒川原油		2. 余目中質原油		3. 土崎沖原油	
項目		Air 封入	N ₂ 封入	Air 封入	N ₂ 封入	Air 封入	N ₂ 封入
発生全ガス量(ml)		6.9	6.5	7.0	7.5	7.0	8.3
ガ ス 分 析 (ml)	H ₂	1.42	1.30	1.88	1.93	1.59	1.80
	O ₂	0.30	0.15	0.22	0.17	0.37	0.20
	N ₂	5.01	4.91	4.66	5.20	4.14	5.60
	C ₁	0.066	0.056	0.115	0.12	0.11	0.13
	C ₂ ⁼	0.00069	0.00065	0.0042	0.0023	0.0025	0.0046
	C ₂	0.023	0.016	0.039	0.033	0.045	0.044
	C ₃ ⁼	0.0035	0.0020	0.011	0.0075	0.0056	0.011
	C ₃	0.0035	0.0026	0.0084	0.0060	0.22	0.081
	i-C ₄	tr.	tr.	0.0021	0.0015	0.126	0.087
	n-C ₄	tr.	tr.	0.0028	0.0038	0.22	0.18
	i-C ₅	0	0	0.018	0.0098	0.13	0.12
	n-C ₅	0	0	0.00070	tr.	0.013	0.017
CO ₂		0.060	0.049	0.036	0.014	0.023	0.0195
CO		0.0056	0.0020	0.010	0.0045	0.033	0.0017

(備考) 全線量 $5.8 \times 10^7 \text{r}$, 試料原油 5 g

分析者: 平塚隆治 (石開技研)

* 昭和37年9月 G. H. Hodgson 氏来日の際, 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室において, 同氏を講師とする石油ポーフィリンに関する講習会が開催されたが, その時紹介された分析方法である。

解させ, これにベンゼンの10倍容のメタノールを加え, さらに上質の粉末セルローズを加え, 充分振とうしたのちろ紙でろ過する。この操作を数回繰り返す。以上のこ

第2表 生成ガス分析結果表（見附原油の場合）

試料 項目		4. 見附原油と黒色頁岩				
		蒸留水	海水	油田水	海水と油田水*	—— **
発生全ガス量 (ml)		8.0	6.8	8.0	6.8	5.0
ガ ス 分 析 (ml)	H ₂	1.80	1.48	1.69	1.26	1.10
	O ₂	0.180	0.195	0.182	0.195	0.170
	N ₂	5.0	4.1	4.9	4.3	3.1
	C ₁	0.083	0.082	0.100	0.060	0.080
	C ₂ =	0.0016	0.0014	0.0024	0.0014	0.0025
	C ₂	0.045	0.046	0.050	0.041	0.038
	C ₃ =	0.0048	0.0082	0.0088	0.0054	0.0075
	C ₃	0.20	0.19	0.21	0.19	0.12
	i-C ₄	0.12	0.10	0.12	0.11	0.067
	n-C ₄	0.220	0.198	0.250	0.192	0.130
	i-C ₅	0.090	0.088	0.066	0.087	0.055
	n-C ₅	0.057	0.056	0.076	0.066	0.039
	CO ₂	0.18	0.24	0.36	0.31	0.018
	CO	0.022	0.014	0.040	0.015	0.021

（備考）全線量 $6.6 \times 10^7 \gamma$ ，空気封入試料，原油（S.G. 0.8363）3cc，黒色頁岩（寺泊層）1g，水 2ml，* 海水と油田水とが各々 1ml，** 水なしの状態
分析者：平塚隆治

とくして得た脱アスファルト溶液を，100cc 程度に濃縮し分液ロートにとる。これを n-ヘキサン（1容）+ベンゼン（1容）ようばい（溶媒）にうつし，ふたたび 100 c.c.に濃縮する。この前処理試料*を用いて，可視部の吸収スペクトルを調べ（使用スペクトルメーターは，日立 UV3 型），ポーフィリンの同定，定量をおこなった。

3. 実験結果と考察

γ 線照射により生成したガスは，H₂，CH₄，C₂H₄，C₂H₆，C₃H₆，C₃H₈，i-C₄H₁₀，n-C₄H₁₀，i-C₅H₁₂，n-C₅H₁₂，CO₂，CO であって，これらは定量測定をおこなった。そのほか，定性的には C₂H₂ の存在と，未同定の不飽和の C₄ グループおよび C₅ グループの存在が認められた。

黒川・余目・土崎沖各原油からの生成ガス分析結果を第1表に示す。これによれば，CO₂ および CO の生成量は，アンブルに空気を封入したときの方が，ちっ(窒)素ガスを封入したときよりも大であることが知れる。これは原油の酸化によると判断される。

見附原油からの生成ガス分析結果を第2表に示す。この黒色頁岩共存下の試料照射結果によれば，ガス状飽和炭化水素とガス状不飽和炭化水素との比，および CO₂

の発生量とに着目すると，水が共存した状態のときの方が，水が共存しない状態のときに比べて大である。

液体クロマト分析結果およびポーフィリン分析結果を第3表にまとめてある。

まず，液体クロマト分析結果で顕著に現われている点は，照射により Re 成分が増加し，その様相は空気封入試料の方が強いことである。したがって， γ 線を照射すると，上述のごとく軽質炭化水素のガス生成もみられる反面，原油の重質成分においても極性化が促進されることが判る。

ポーフィリン分析結果より，原油中に普遍的にしかも最も安定な形で存在しているニッケル ポーフィリンおよびバナジル ポーフィリンは，ガンマ線照射により減少することが知れる。そしてちっ(窒)素ガス封入時の方が空気封入時よりも，その減少度合いが多少大きい。また，両ポーフィリン中，デソキシ フィロ エリスロ エチオ ポーフィリンの減少がみられるが，この原因として，他の形態への変換や完全なる分解が予想される。

4. 結 語

原油の熟成・進化に関連していくつかの放射線化学の実験をおこない， γ 線照射効果による原油の熟成・進化への方向を裏付ける資料が得られた。放射線による収率は，圧力・温度・共存物質の種類などの環境により変化するものであるから，本実験で得た収率をそのまま自然

ただし，スペクトル分析をするときには，この試料は適当な濃度に n-ヘキサン+ベンゼンで希釈する。

第3表 液体クロマト分析およびポーフィリン分析結果

試 料	全 線 量 (γ)	液 体 ク ロ マ ト 分 析 (%)				ポーフィリン分析(ppm)		
		P~N	Ar	As	Re	Ni-P	Vo-P	
(1) 黒川原油	—	未 照 射	26.3	25.0	32.7	16.0	38.1	6.3
	Air 封入	5.8×10 ⁷	21.3	25.5	23.6	29.6	12.8	4.3
	N ₂ 封入	同 上	21.1	26.3	24.9	27.7	16.5	4.5
(2) 余目中質原油	—	未 照 射	15.1	31.0	20.5	33.4	8.5	4.0
	Air 封入	5.8×10 ⁷	10.9	30.1	11.8	47.2	2.1	1.8
	N ₂ 封入	同 上	11.6	33.2	11.0	44.2	2.3	1.7
(3) 土崎沖原油	—	未 照 射	10.1	23.0	19.8	47.1	29.8	2.1
	Air 封入	5.8×10 ⁷	3.3	20.5	17.3	58.9	8.5	0.9
	N ₂ 封入	同 上	6.0	22.3	17.4	54.7	10.6	0.5
(4) 見附原油と黒色頁岩	—	未 照 射	33.8	24.1	16.3	25.8	3.8	0.2
	蒸 留 水	6.6×10 ⁷	31.7	26.5	14.2	27.6	tr.	0
	海 水	同 上	31.3	20.6	12.1	36.0	tr.	0
	油 田 水	同 上	25.3	18.7	19.0	37.0	tr.	0
	海 水 と 油 田 水	同 上	25.6	20.0	18.8	35.6	tr.	0
	—	同 上	25.2	25.6	12.8	36.4	tr.	0

(備考) (4)の場合は Air 封入のみ。試料の種別および量は第1表・第2表と同じ。ポーフィリンは原油に対する ppm 単位で示してある

分析者：平塚隆治

界における地層内でのそれに直結することはできないが、化学反応の方向をみきわめる上に意味があると思われる。しかしながら、われわれは地層内における原油の熟成・進化を、放射線効果のみの立場から考えようとするものではなく、ただ地球化学的および地質学的に石油の成因を研究するさいの参考資料として、本文に示した

研究結果を備えておく心算である。

謝辞：この共同研究をおこなうについて、ご理解およびご便宜を賜った石油資源開発(株)技術研究所長越前屋卯一氏，ならびにポーフィリン分析についてご教示戴いた東北大学理学部教授牛島信義博士に対して，筆者らは深甚の謝意を表するものである。