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*

田 口 一 雄**

昭和56年 7 月 3 日受理

Study of Carbonate Source Rocks (1)

—Characteristics of Organic Matter in Carbonate Sediments—

By

Kazuo TAGUCHI

Abstract: In spite of the fact that 40% of “reservoir oils” in major oil fields of the world, or 50% of total oil of the “giant oil fields” (Moody, 1975) is in carbonate reservoirs, little worthwhile study has been published on organic matter in carbonates as effective petroleum and gas source rocks for a long time. Lately, however, its study is beginning to attract the attention of many petroleum geochemists.

In this paper, the organic characteristics of carbonates as source rocks are reviewed on the basis of recent informations such as kerogen properties and its content, “hydrocarbon ratio”, even predominance of *n*-alkane and pristane to phytane ratio in carbonates.

1. ま え が き

炭酸塩岩が貯留岩として重要な役割を果たしていることは周知のごとくで、KNEBEL and RODRIGUEZ-ERASO (1956) は、全世界産油量の約40%が炭酸塩貯留岩からであるとし、MOODY (1975) は、巨大油田“貯留岩石油”量のほとんど50%近くのものが炭酸塩岩中に貯留されていることを示している。炭酸塩岩の貯留岩としてのこのような重要性は、炭酸塩岩が根源岩としても重要な役割を果たしているであろうことを十分に想像させるのであるが、炭酸塩岩の石油根源岩としての評価については、石油地質学、地化学者間で必ずしも意見の一致がなく、炭酸塩岩の石油地化学的研究が、粘土質岩のそれに較べてかなり遅れていたことは否めない事実である。

炭酸塩岩に関するこの辺の事情をものがたる良い例は、第9回世界石油会議における“石油・ガスの成因・移動・集積と時間・温度との関係”のパネル討論記事(Proceedings of 9th World Petroleum Congress, 1975)によく表わされている。東大の故河井興三教授が、ペルシヤ湾沿岸の石油は炭酸塩岩を根源岩とする可能性の高いことを主張したのに対し、議長のMOMPERは、一般的意見としては肯定、否定の2つがあるが、自分は頁岩と

マールが主要根源岩であると信じていると述べると同時に、炭酸塩岩の石油根源岩としての有効性に関する研究にはみるべきものがないことを指摘した。一方、著者は、炭酸塩質堆積物と粘土質堆積物との地化学的性質における著しい相違を指摘して、炭酸塩岩が有機物量が少なくとも根源岩となりうることを主張したのに対し、EVANS はカナダのデボン紀の炭酸塩岩が0.5%という少ない有機物量に拘らず根源岩となっている例を挙げてこれに賛成した。炭酸塩岩の根源岩としての諸性を粘土質岩と特に区別して取扱う研究は、最近のTISSOT and WELTE (1978), HUNT (1979) のテキストブックでも明瞭には示されていない。

炭酸塩石油根源岩に関する研究は、世界的にみてもごく最近まで上述のような状態にあり、ましてわが国のように、海外に炭酸塩岩油田をもっているものの、国内にそのような油田のないところでは、炭酸塩根源岩に関する関心が比較的薄かったのも無理からぬことと思われる。

石油の成因(第1次移動を含む広義の成因)問題は、これまで主に粘土質岩を主体として研究が行われてきたが、炭酸塩岩も根源岩として重要であるという前提に立つと、粘土質岩とは、異なった有機物・鉱物組成をもち、また続成作用、固化作用等の点で異なった挙動を示す炭酸塩岩の諸性質が明らかとならない限り、正しい石油成因の解明へ近づくことは不可能であろう。著者は

* 石油技術協会第46回定時総会個人講演における“石油成因的にみた炭酸塩岩有機物に関する諸問題”と題する講演内容に一部加筆したものである。

**東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

第9回世界石油会議以来、上述のような立場から、石油根源岩としての炭酸塩岩の研究を企画していたが、幸いにも、1979年10月ジャパン石油開発KK. アブダビ石油KK. の御好意により、アブダビ炭酸塩岩油田の現地調査をすることができ、貴重なコアの一部を研究試料として恵与された。この実質的研究は現在なお研究途上にあるが（森・田口, 1981）、小論は、上記研究への序論的役割を果たす積りでまとめたもので、第1報では炭酸塩堆積物中に含まれる有機物の一般的性質について述べ、第2報（後報）において炭酸塩岩に関する石油地化学的な諸問題について、著者自身の見解を述べる予定である。

石油根源岩としての炭酸塩岩の地化学的研究は、ごく最近になって国際的にも急速に高まり“炭酸塩岩の石油地化学とポテンシャル”と題するシンポジウムが昨年開催された（1980 Annual Meeting of GSA）。日中石油開発KK. の開発による渤海油田では、第三紀層基盤岩である炭酸塩岩中に経済的な石油の存在することが明らかにされている。小論がこのような情勢を背景として、今後のわが国における炭酸塩根源岩の研究を進めていく上で、その踏台となり何らかの参考となることができれば、この上ない幸いである。

小論をまとめるに際して、炭酸塩石油根源岩の研究に積極的な御援助を与えて下さったジャパン石油開発株式会社々長田中武喜氏、同常務取締役細井 弘博士、同探鉱課長戸野 聡氏、UMM AL-DALKH DEV. Co. 所長の岩佐三郎博士（現石油公団理事）、アブダビ石油株式会社常務取締役アブダビ鉱業所天達義久氏、並びに種々お世話頂いた両社の多数の方々に深甚なる謝意を表する。

なお石油根源岩としての炭酸塩岩の重要性を早くから提唱された、故河井興三東大教授に謹んで小稿を捧げる。

2. 炭酸塩堆積物の有機物量と抽出性有機物

2.1 有機物量（有機炭素量）と炭化水素量

石油根源岩としての立場から、炭酸塩岩と粘土質岩における有機物、炭化水素含有量の著しい相違をいち早く指摘したのは、HUNT（1961）である。HUNT は、地質時代堆積物を主に扱い炭酸塩岩、頁岩の平均的全有機量、炭化水素量のそれぞれの相違を第1表のように示した。すなわち、炭酸塩岩は、粘土質岩（頁岩）に較べて、その平均有機量は約1/7に過ぎないにもかかわらず、炭化水素量は逆に多いことを示した。今1つの重要な指摘として炭酸塩岩中の平均ケロジェン量は粘土質岩よりも遙かに少なく、その1/9に過ぎない値であること

Table 1 Comparison of average contents of hydrocarbon, kerogen and total organic matter between shales and carbonates. (After Hunt, 1961) Bracketed number indicates samples analysed for total organic matter.

	No. of Samples	Hydrocarbon (p.p.m.)	Kerogen (p.p.m.)	Total Organic Matter (%)
Shales	791	300	20,100	2.1
Limestones	281 (397)	340	2,160	0.29

を示した。このデータは、今日の石油成因の“ケロジェン根源説”の立場からは、炭酸塩岩が根源岩となりうるかどうかについて議論の百出するところであろう。

HUNT（1972）は、この後、より広域にわたって種々の堆積岩中の有機炭素量の資料を検討し、第2表（田口1980）に示したような改変した結果を与え、炭酸塩岩と粘土質岩の全有機量比を1/3としているが、炭酸塩岩有機量が粘土質岩に比較し、より低い点では変りがない。第2表には、HUNT（1972）以外の研究者による研究結果をも示してあるが、どの研究者による結果も、HUNTと同様に炭酸塩岩の方が粘土質岩よりも低い平均有機物量であることを明瞭に示している。

HUNT（1961）の研究に少し遅れた GEHMAN（1962）は、第3表に示したように、炭酸塩岩と粘土質岩との比較において、全有機物量のみならず、炭化水素量についても、HUNT（1961）と類似の結果を与え、HUNT（1961）の結果の信頼すべきことを裏付けている。GEHMAN（1962）は、さらに現世堆積物についても考察をすすめ、次のような注目すべき結果を明らかにした。

Fig. 1 Histogram showing comparison of total organic content between Recent lime sediments and mean ancient limestones. (Gehman, 1962)

Table 2 Average values of organic carbon in various type sediments and sedimentary rocks.
(After Taguchi, 1980)

Origin	Sediments type	Organic carbon (wt. %)	Author
Continents, shelf, and slope areas	Clays and shales	0.99	Hunt (1972)
	Carbonates	0.33	
	Sands	0.28	
Oceanic area	Clays and shales	0.22	
	Carbonates	0.28	
	Siliceous	0.26	
Rocks of various origin	Shales	0.90	Vassoyevich (1967)
	Silts	0.45	
	Carbonates	0.20	
Rocks of various origin	Clay sediments	1.00	Gehman (1962)
	Shales	1.14	
	Lime sediments	1.2	
	Limestones	0.24	
Nonpetroliferous areas of the Russian Platform	Claystones	0.41	Ronov (1958)
	Sandstones	0.20	
	Carbonates	0.16	
Source rocks from 18 sedimentary basins	Shales and silts	2.16	Tissot and Welte (1978)
	Calcareous shales	1.90	
	Carbonates	0.67	
Petroliferous areas of the Russian Platform	Claystones	1.40	Ronov (1958)
	Sandstones	0.41	
	Carbonates	0.49	

Table 3 Mean organic and hydrocarbon contents
of shales and limestones. (After Gehman,
1962)

	Mean Total Organic Content (% of rock)	Mean Hydrocarbon Content (p.p.m. of rock)	Mean Hydrocarbon Content (% of total organic content)
Shales	1.14	96	0.9
Limestones	0.24	98	4.1

その第1は、第1、2図から明らかなように炭酸塩堆積物の平均全有機物量を現世と地質時代のものとに分けて比較すると、地質時代堆積物（カムブリアンから新第三紀後期まで）の量が、著しい減少（現世有機物量の約1/5）を示している。これに対して、粘土質堆積物ではその差異はほとんどなく、地質時代のものが僅かの減少（5～10%）を示しているに過ぎないことである。

第2は、第3図から明らかなように、炭酸塩堆積物の

平均炭化水素量は、地質時代試料で多少の増加は認められるものの、現世、地質時代試料間に大きな差異はないと言ってよい。然るに粘土質堆積物では、地質時代試料の方へ明瞭な増加を示していることである。

2.2 有機フラクション組成

炭酸塩堆積物と粘土質堆積物間には、研究例はきわめて少ないが、現世・地質時代堆積物の両者を通じて含有有機物のフラクション別組成にも大きな差異がある。

第4図は、現世の炭酸塩堆積物と粘土質堆積物との有機フラクション別の違いを示したものである。フロリダ湾の炭酸塩堆積物では相対的にアミノ化合物量が多く、残渣有機物量（今日でいうヤングクロジェンあるいはプロトクロジェンに相当するものの量）が少ないのに対し、サンディゴトラフの粘土質堆積物では反対にアミノ化合物量が少なく、残渣有機物量が大きな割合（全有機量の約70%）を占めている。また炭酸塩堆積物の有機物組成

Fig. 2 Histogram of total organic content of Recent and ancient limestones and shales. (Gehman, 1962)

Fig. 3 Histogram of hydrocarbon content of Recent and ancient limestones and shales. (Gehman, 1962)

Fig. 4 Distribution of major organic fractions in Recent marine carbonates and clay muds. (After Degens, 1967)

比は、貝殻のそれに類似していて興味深い。

地質時代堆積物の炭酸塩岩と粘土質岩における比較はどうかというと、炭酸塩岩に関する研究が少なく、特に両者の比較を行なった研究はほとんどないため、適切な例を示すことができないが、BERGMANN (1963) は、第4表に示したような比較を与えている。まず第1に指

摘できることは、既述した HUNT (1961) の研究 (第1表) の場合と同様に、石灰岩の残渣有機物 (現在のいわゆるケロジェン) が25%と少ないのに対し、シルト、粘土質岩、マールは80~88%という高いパーセンテージ範囲を示していることである。石灰岩のこの特質は、既述の現世炭酸塩堆積物の場合と一致する結果とみてよ

Table 4 Bitumen, humic matter and residual organic matter from various type sedimentary rocks as percentage of total organic matter. (After Bergmann, 1963)

Formation	Bitumen		Humic matter	Residual organic matter
	Free	Bound		
Silt (hard)	10.76	5.27	0.6	83.26
Argillite	6.39	4.40	0.37	88.24
Marl	13.02	6.58	trace	80.39
Limestone	48.0	27.0	none	25.0

く、注目すべきことといわねばならない。第4表中、Free bitumen というのは、BERGMANN によると岩石試料からエーテル、ベンゼン、アセトン、クロロフォルムによって最初に抽出される有機物であり、今日の“抽出性有機物”量(ビチューメン量)に相当するものである。Bound bitumen というのは、最初の溶媒抽出後の残渣を10% HCl で処理した後、さらにクロロフォルム、アセトンで抽出してえられる有機物で、この有機物をケロジェン本来のものとみるか、ケロジェンと抽出性有機物の中間物とみるかについては問題を残すところであるが、今後の研究課題として興味のあるところである*。しかし今日では、一般に最初の溶媒抽出物のみをビチューメンとして扱っているので、この定義にしたがうと、HCl 処理後のビチューメン量はケロジェン量に含められるべきものであり、従って石灰岩のケロジェン量は52%、シルト、粘土質岩のケロジェン量は86.97~92.64%ということになる。また HUNT (1961) のデータでは、炭酸塩岩の炭化水素+アスファルト量をビチューメン量とみなすと、そのケロジェン量は約74%である。恐らく実際にはビチューメン量はもっと多いと思われるのでケロジェン量はもっと少なくなるであろう。HUNT (1961), BERGMANN(1963) 何れのデータでも石灰岩のケロジェン量が粘土質岩に比較して著しく低いことは明瞭である。

BERGMANN の Free bitumen 中には全炭化水素を含んでいる故、石灰岩の Free bitumen の48%という値は、石灰岩中に圧倒的に炭化水素量の多いことを示す事実にはかならない。既述した HUNT (1961), GEHMAN(1962) の結果とやはり一致した傾向である。

Bound bitumen (BERGMANN, 1963) は実験条件が示されていないので明言できないが、HCl 処理をしている点を考慮すると、より多くアミノ化合物、脂肪酸類を含んでいる可能性があり興味深い。炭酸塩岩に関する有機

Table 5 Characteristics of organic matter of carbonate rocks (I).

(K. Taguchi, 1981)

Organic Matter		Example
Organic Matter Type	Sapropelic	St. Genevieve Limestone, Kentucky (HUNT, 1979)
		St. Genevieve Stylolite, Kentucky (HUNT, 1979)
		Collier Limestone, Ark. (HUNT, 1979)
		Lower Cretaceous, Florida (PALACAS, 1980)
		Upper Cretaceous, Denver (RICE, 1980)
Kerogen Type	Type I	Cambrian, Australia (MCKIRDY,1980)
		Cretaceous, Abu Dhabi (MORI and TAGUCHI, 1981)
	Type II	Cretaceous-Eocene, Tunisia (TISSOT et al., 1980)
		Cambrian, Australia (MCKIRDY et al., 1980)
		Miocene, Spain (DEMAISON et al.,1980)
		Cretaceous, Abu Dhabi (MORI and TAGUCHI, 1981)

フラクション別の研究は今後の重要な課題である。

3. 有機物のタイプ・ケロジェン型

堆積物中の有機物およびケロジェン型に関する研究自体が比較的近年の研究であるため、炭酸塩岩についての資料は粘土質岩に比較してきわめて少ない状態にある。数少ない公表資料に基づいてまとめた結果が第5表に示される。すなわち炭酸塩岩に含まれる有機物の型は、HUNT (1979) の定義(第6表参照)にしたがうと、腐泥型(Sapropelic type)に属し、ケロジェンはI型かII型の何れかである。第6表から推定されるように、このような有機物は主に海成あるいは湖成起原の生物に由来しているものとみられ、石油・石油ガスの発生に優れたケロジェンとなっている。ケロジェン型とそのケロジェンを含む堆積物の沈積環境、石油炭化水素生成との関係については、すでに通常のテキストブック(例えば、TISSOT and WELTE, 1978; HUNT, 1979)に詳しいので詳細はそれらに譲ることとする。

4. 炭化水素

第7表は炭酸塩岩に含まれる炭化水素について種々の特徴をとりまとめたものである。順を追って説明する。

* 森・田口(1981)は、類似の研究を行ない、HCl 処理後の抽出性有機物は、処理前の抽出性有機物よりもアスファルテンおよび N-O-S 化合物に富んでいることを明らかにしている。

Table 6 Classification of organic matter in sedimentary rocks. (After Hunt, 1979)

	Sapropelic			Humic	
Kerogen (by transmitted light)	Algal	Amorphous	Herbaceous	Woody	Coaly (Inertinite)
Coal	Liptinite (Exinite)			Vitrinite	Inertinite
Macerals (by reflected light)	Alginite	Amorphous	Sporinite Cutinite Resinite	Telinite Collinite	Fusinite Micrinite Sclerotinite
Kerogen (by evolutionary pathway)	Types I, II		Type II	Type III	Type III
H/C	1.7-0.3		1.4-0.3	1.0-0.3	0.45-0.3
O/C	0.1-0.02		0.2-0.02	0.4-0.02	0.3-0.02
Organic source	Marine and lacustrine		Terrestrial	Terrestrial	Terrestrial and recycled
Fossil Fuels	Predominately oil Oil shales, boghead and cannel coals		Oil and gas	Predominately gas Humic coals	No oil, trace of gas

4.1 *n*-アルカンの CPI 値

生物、堆積物中に含まれる比較的高分子部分（通常 $C_{22} \sim C_{34}$ ）の *n*-アルカンの分布が、生物の種類、堆積物の沈積環境により特徴的に奇数炭素、あるいは偶数炭素の優位性 (Odd-even predominance) を示すことは広く知られた事実である（詳しくは、田口, 1968b 参照）。特に粘土質堆積物中の *n*-アルカン分布が強い奇数炭素優位性を示すと同時に、続成作用の進行にともない優位性が弱くなり、原油の CPI 値 ≈ 1 に近づくことは、石油根源岩に関する重要な特質として知られていると同時に、粘土質堆積物の奇数炭素優位性を支配するものは、主に供給された植物ワックスであるとされている。

しかしながら一方で、現世あるいは未熟成の地質時代堆積物でも、奇数炭素優位性をきわだたて示さない例が、数多くはないが幾つか知られている (KOONS et al., 1965; 田口, 1967a, 1968a; CLARK and BLUMER, 1967; PALACAS et al., 1972; POWELL and MCKIRDY, 1973; TISSOT et al., 1977, 佐竹・田口・鈴木, 1979)。理由を示す主たるケースとして、1) これらの堆積物が植物ワックスの供給され難かった環境堆積物である、2) 海生脂質を主に含む砂質堆積物である、3) 石油炭化水素の 2 次移動汚染による場合の 3 つを挙げることができる。

上述とは反対に偶数炭素優位性を示す例も知られている。偶数炭素優位性問題の重要性については、著者（田口, 1967b, 1968b）がいち早く取り上げたが、長い間強い偶数炭素優位性を示す例が発見されなかったこ

と*、そしてこれから述べるように、偶数炭素優位性は炭酸塩岩の特質であるにもかかわらず、炭酸塩岩の研究が遅れていたことなどにより、ごく最近までこれに関する報告はほとんどなかった。しかしながら、著者の指摘後、偶数炭素優位性を示す例が KVENVOLDEN (1970), WELTE and WAPLES (1973), DOUGLAS and GRANTHAM (1974) らにより多数の堆積物から報告されだし、その他原油 (ALBAIGES and TORRADAS, 1974)、生物合成炭化水素 (HAN and CALVIN, 1969) からも報告され、今日では必ずしも珍らしい例ではなくなった。

上記の報告の中でとくに重要な事実は、KVENVOLDEN (1970), DEMBICKI et al. (1976), TISSOT and WELTE (1978)** による、炭酸塩質堆積物から偶数炭素優位性が多く発見されるという指摘である。この後、急速に高まった炭酸塩岩の研究は、第 7 表に示した如く、すべてこの傾向を明瞭に示し、偶数炭素優位性は炭酸塩岩の一つの特質として挙げられるまでになっている。

4.2 イソプレノイド炭化水素のプリスタン/フィタン比

イソプレノイド炭化水素（田口, 1973: 1980 参照）のうち、もっとも普通に産出し、よく知られているのが第

* BRAY and EVANS (1965) は論文に、実際には CPI 値がごく僅かながら 1 より低い例を記載しているにもかかわらず、偶数炭素優位性という認識を与えておらず、田口 (1967a, 1968a) は仙台付近竜ノ口層試料の CPI 値として 0.9 という値を得ながら、最初の論文（田口, 1967a）では低 CPI 値試料として扱い、後の論文（田口, 1968b）で始めて偶数炭素優位性という認識の重要性を強調した。

** 分析した 31 試料のうち、28 試料が炭酸塩岩および蒸発残留岩であった。

Table 7 Characteristics of organic matter of carbonate rocks (II) (K. Taguchi, 1981)

Hydrocarbons			Examples
n -Alkane			Miocene, West Bakr (KIKUCHI et al., 1980)
CPI value	<1.0		L. Cretaceous, Florida (PALACAS, 1980)
(Odd-even predominance)	even		Unknown Age, Aquitaine
			ditto Guatemala } (CONNAN et al., 1980)
			ditto Irak }
			ditto Tunisia/Lybia }
			Cretaceous-Eocene, Tunisia (TISSOT et al., 1980)
			Cretaceous, Abu Dhabi (MORI and TAGUCHI, 1981)
Isoprenoid Hydrocarbon			Middle Devonian, Alberta (POWELL, 1980)
Pr/Ph Ratio	<1.0		Silurian, Ontario (POWELL, 1980)
			Aquitaine
			Guatemala } (CONNAN et al., 1980)
			Irak }
			Tunisia/Lybia }
			Cretaceous-Eocene, Tunisia (TISSOT et al., 1980)
			Cretaceous, Abu Dhabi (MORI and TAGUCHI, 1981)
	>1 (Similar to Oil)		L. Cretaceous, Florida (PALACAS, 1980)
Satulats/Aromatics	Relatively Low		Phosphoria Limestone (BRENNEMAN, 1958)
(Immature Sample)			Middle Devonian, Alberta (POWELL, 1980)
			Silurian, Ontario (POWELL, 1980)
			(Oil: 3.1-2.1, Argillaceous Source Rock: 1.3-0.8)
Isoprenoids/ n -Alkanes	High		Middle Devonian, Alberta (POWELL, 1980)
C_{15} - C_{25} , C_{30} Acyclic Hydroc.			Silurian, Ontario (POWELL, 1980)
Hopane-triterpanes (C_{35}) high			Cambrian, Australia (MCKIRDY et al., 1980)
C_{27} - C_{30} cyclic alkanes high			Aquitaine, Guatemala, Irak, Tunisia (CONNAN et al.)
			L. Cretaceous, Florida (PALACAS, 1980)

Fig. 5 Pathways from phytol to pristane (C_{19}) and phytane (C_{20}) in diagenesis. (After Bendoraitis et al., 1963)

Table 8 Occurrence of isoprenoids in crude oils, showing pristane/phytane ratio.
(After LIJMBACH, 1975)

Depositional environment of the related source rock	Well	Country	$\frac{pr^*}{n-C_{17}}$	$\frac{ph^*}{n-C_{18}}$	$\frac{pr^*}{ph}$
A. PEAT SWAMP	E6-1x	Brunei	1.6	0.2	9.7
	Baram-8	Sarawak	1.3	0.2	6.7
	Bomu-1	Nigeria	1.4	0.4	1.6
	Umuechem-5	Nigeria	1.0	0.5	2.2
B. INTERMEDIATE STATE Fluviomarine, coastal swamp	Umuechem-3	Nigeria	0.9	0.5	2.3
	Benim West-1	Nigeria	0.7	0.5	1.6
	West Guara WGG 45	East Venezuela	0.9	0.4	2.2
	Santa Ana AM 12	East Venezuela	0.7	0.1	3.9
C. AQUATIC Marine, fresh and/or brackish water	Mara DM 3	West Venezuela	0.3	0.4	0.7
	Edjeleh North DL 154	Algeria	0.3	0.3	1.6
	Ghaba North	Oman	0.5	0.4	1.6
	North Sea Ekofisk	Norway	0.4	0.4	1.8
	North Sea 211/26-1	United Kingdom	0.4	0.2	2.0

* $\frac{pr}{n-C_{17}}$: pristane/*n*-heptadecane. $\frac{ph}{n-C_{18}}$: phytane/*n*-octadecane. pr/ph: pristane/phytane.

5図に示した、プリスタン (pristane, $C_{19}H_{40}$) とファイトン (phytane, $C_{20}H_{42}$) である。第5図から明らかなように、両者ともフィトール (phytol) から形成されるが、プリスタンは酸化的環境下で脱炭酸作用により生成され、ファイトンは、酸素の少ない還元的環境下で形成される。このようなプリスタン、ファイトンの形成過程は、BROOKS et al. (1969) により、pr/ph は根源岩の沈積したときの酸化還元電位環境を示すものとされた。POWELL and MCKIRDY (1973) は、同じく pr/ph を堆積環境解析のパラメータに用い、その高い値は酸化的沈積環境を、低い値は還元的環境を示すものとした。一方、LIJMBACH (1975) は、第8表に示したように、ピートの生成されるような陸成環境ではその値が高く、海成～淡水成の環境下では低い値をとることを具体的に示している。

第7表から明らかなように最近における炭酸塩岩の pr/ph 比の研究は、ほとんどすべての試料が1あるいはそれより低い値を示していて、炭酸塩岩の1つの特質となっている。

4.3 飽和炭化水素/芳香族炭化水素比 (S/Ar)

飽和炭化水素/芳香族炭化水素比 (S/Ar) は、HUNT (1961) により、根源岩あるいは原油を特徴づけるため用いられた一種のパラメータであるが、通常その比は、粘土質岩では相対的に根源岩抽出性炭化水素の方が、“貯留岩石油” (原油) よりも小さいとされている (BAKER, 19

62; BRAY and EVANS, 1965)。

例えば、BAKER (1962) によると、ある根源岩の比とそれに対応する原油の比として、1.3 : 3.1, 0.18 : 2.1 が与えられている。然しながら S/Ar 比は当然ながら根源有機物の質的相違と熟成度との両者により支配される故、単純な対比により根源岩と原油とを対比することは困難である。しかも現時点では分析結果も少なく、また粘土質岩と炭酸塩岩との特質を比較するために行なわれた研究はほとんどない。したがって今のところ、これによってある傾向を指摘することは困難であるが、第7表に示したように熟成度の進んだ炭酸塩岩では S/Ar 比は比較的高く、むしろ原油のそれに近い。しかし未熟成炭酸塩岩では当然のことながら低い傾向を示している。

既述したように粘土質岩とそれとともなう“貯留岩石油”では、その S/Ar 比は根源岩の方が遙かに小さいが、これは芳香族炭化水素の方が飽和炭化水素に比較して岩石 (鉱物) に吸着され、残留し易いためと考えられている (YOUNG and McIVER, 1977)。これに対し炭酸塩根源岩では、根源有機物が腐泥型であることと粘土質岩に乏しいことから、S/Ar 比は、一般的には粘土質岩に比較して高く、また炭酸塩根源岩とそれから発生した石油の S/Ar 比の差は小さい値を示すものと予測される。今後の研究の望まれる点である。

4.4 イソプレノイド/*n*-アルカン比

イソプレノイドは、既述した鎖状のいわゆる “regular

Table 9 Hopane derivatives isolated from sediments and crude oils.
(Ensminger et al., 1974)

	Environment	Main triterpane series	
		(17 β H, 21 β H) hopane	(17 α H, 21 α H) hopane
Messel oil shale (Germany; 50m.y.)	terrestrial	X	
Bouxwiller shale (France; 50m.y.)	//	X	
Menat shale (France; 50m.y.)	//	X	
Yallourn lignite (Australia; 25m.y.)	//		X
Lorraine coal (France; 275m.y.)	//		X
Green River shale (USA; 50m.y.)	//		X
Stockstadt shale (Germany; 50m.y.)	//		X
Mediano oil shale (Spain; 180m.y.)	marine		X
Cretaceous shale (Gaboon; 120m.y.)	//		X
Crude oil from:			
Aquitaine (France; 150-200m.y.) (six oils)	//		X
Nigeria (10-25m.y.)	?		X
Kuwait, Lybia, Iran (age?)	?		presumably
Texas (age?)	?		X

isoprenoid (C₁₅~C₂₀)”のほか、C₁₅以下のもの、C₂₀以上のものも知られているが、C₁₅~C₂₀がもっとも普通で主にクロロフィルのフィトール鎖の続成変化に由来するものとみられている(田口, 1973参照)。

上記のほか、広義には環状のイソプレノイドがあり、3, 4, 5環のものが多数知られている。3環のものは陸生高等植物起源とみられ、5環のトリテルペノイドのあるものは、第9表に示したように環境解析に用いられている。

上述したことから明らかなように単純にイソプレノイド/*n*-アルカン (Isop/*n*-P) といっても、どのイソプレノイドを用いるかによって意義は大きく変わってくる。またイソプレノイドは、いわゆる生物指標化合物 (Biological marker) として知られている生物起源物質であるのに対し、*n*-アルカンは続成作用中にケロジェンから多量に生成される物質である。したがって一般的には、続成作用の進行とともに Isop/*n*-P 比は減少してくる筈のものである。しかしながら、BURLINGAME et al. (1969), TISSOT and WELTE (1978) は、イソプレノイド炭化水素の一部は熱的作用によりケロジェンと結びついたイソプレノイド酸、アルコールから生成されるため、その比は必ずしも減少するとは限らないことを指摘している。

何れにしても現時点では、粘土質岩においても、炭酸塩岩においても、Isop/*n*-P 比の意義は確立されておらず、今後の研究課題である。第7表は、単に現時点でえられる炭酸塩岩についての Isop/*n*-P 比の情報を示した

ものに過ぎない。

5. ま と め

石油産出量の40~50%は、炭酸塩岩を貯留岩としているにもかかわらず、石油根源岩としての炭酸塩岩の研究は必ずしも満足すべき状態になく、国際的にみても漸く開始されたばかりといつてよい。

炭酸塩堆積物中に含まれる有機物の特質として次の諸点が挙げられる。1) 平均全有機物量が粘土質岩に比較してきわめて低く、粘土質岩の1/7~1/3に相当する。しかしながら全石油炭化水素の平均量は、僅かながら逆に炭酸塩岩の方が高い。すなわち、炭酸塩岩の“炭化水素比”は粘土質岩に比較して著しく高い。2) 炭酸塩質の現世と地質時代堆積物とでは、その平均全有機物量に著しい差があり、地質時代堆積物(炭酸塩岩)の有機物量は、現世炭酸塩堆積物の約1/5である。粘土質堆積物にはこのような傾向はない。3) 現世、地質時代堆積物を通じて、炭酸塩質堆積物は粘土質堆積物に比較して低いケロジェン量をもっている。4) 炭酸塩堆積物の有機物タイプは、腐泥型”で、そのケロジェンは、I型かII型である。5) 炭酸塩岩の CPI 値は、最近の研究では一般に1.0より低く、すなわち偶数炭素優位性を示して注目される。6) pr/ph 比は低く、一般に1.0以下である。7) 飽和炭化水素/芳香族炭化水素比は一般に高い値を示し、原油に近い場合がある。

引用文献

- ALBAIGES, J. and TORRADAS, J.M. (1974): Significance of the even-carbon *n*-paraffine preference of a Spanish crude oil, *Nature*, Vol. 250, pp.567-568.
- BAKER, D.R. (1962): Organic geochemistry of Cherokee Group in southeastern Kansas and northeastern Oklahoma, *AAPG. Bull.*, Vol. 46, pp.1621-1642.
- BENDORAITIS, J.G., BROWN, B.L. and HEFNER, L.S. (1963): Isolation and identification of isoprenoids in petroleum. In *6th World Petroleum Congress, Proc.*, Vol. 5, pp.13-29.
- BERGMANN, W. (1963): Geochemistry of lipids. In I.A. BREGER (ed.), *Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, pp.503-542.
- BRAY, E.E. and EVANS, E.D. (1965): Hydrocarbons in nonreservoir-rock source beds: Part 1., *AAPG. Bull.*, Vol. 49, pp.248-257.
- BRENNEMAN, M.C. and SMITH, P.V. JR. (1958): The chemical relationships between crude oils and their source rocks. In L.G. WEEKS (ed.), *Habitat of oil*, Am. Assoc. Petrol.-Geol., Tulsa, Oklahoma, pp.818-849.
- BROOKS, J.D., GOULD, K. and SMITH, J.W. (1969): Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum, *Nature*, Vol. 222, pp.257-259.
- BURLINGAME, A.L., HAUG, P.A., SCHNOES, H.K. and SIMONEIT, B.R. (1969): Fatty acids derived from the Green River Formation oil shales by extraction and oxidation, a review. In P.A. SCHENCK and I. HAVENAAR (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1968*, Pergamon Press, Oxford, pp.85-128.
- CLARK, R.C. and BLUMER, M. (1967): Distribution of *n*-paraffins in marine organisms and sediment, *Limnol. Oceanogr.*, vol. 12, pp.79-87.
- CONNAN, J., HUSSLER, G. and ALBRECHT, P. (1980) Geochemistry of crude oils and crude oil-source rock correlations in four carbonate basins, *Abstracts of 1980 Annu. Meetings of GSA.*, p. 405.
- DEGENS, E.T. (1967): Diagenesis of organic matter. In G. LARSEN and G.V. CHILINGER (eds), *Diagenesis in Sediments*, Elsevier, Amsterdam, pp. 343-390.
- DEMAISON, G., BOURGEOIS, F. and MELENDEZ, F. (1980): Geochemistry and petrology of Miocene (Alcanor) carbonate source beds, Casablanca Field, Tarragona Basin, Spain, *Abstracts of 1980 Annu. Meetings of GSA.*, pp.411-412.
- DEMBICKI, H., MEINSCHEN, W.G. and HATTIN, D. E. (1976): Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C₂₀-C₃₀ *n*-alkanes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 40, pp.203-208.
- DOUGLAS, A.G. and GRANTHAN, P.J. (1974): Fingerprint gas chromatography in some native bitumens, asphalts and related substances. In B. TISSOT and BIENNER, F. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Editions Technip, Paris, pp.261-276.
- ENSMINGER, A., VAN DORSSELAER, A., SPYCKERELLE, CH., ALBRECHT, P. and OURISSON, G. (1974): Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: Origin and Significance. In B. TISSOT and BIENNER, F. (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Éditions Technip, Paris, pp.245-260.
- GEHMAN JR, H.M. (1962): Organic matter in limestones, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.26, pp.885-897.
- HAN, J. and CALVIN, M. (1969): Hydrocarbon distributions of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proc. Nat. Aca. Sci.*, vol. 64, pp. 436-443.
- HUNT, J.M. (1961): Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*. vol. 22, pp.37-49.
- HUNT, J.M. (1972): Distribution of carbon in the crust of the earth, *AAPG. Bull.*, vol. 56, pp. 2273-2277.
- HUNT, J.M. (1979): *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, p. 617.
- 菊地良樹・高須洋一・渡辺 亨(1980): ウエスト・バルク (エジプト) の石油地質, 石油技誌, vol. 46, pp. 107-119.
- KOONS, C.B., JAMIESON, G. W. and CIERESZKO, L. S. (1965): Normal alkane distributions in marine organisms: Possible significance to petroleum origin. *AAPG. Bull.*, vol. 49, pp.301-316.
- KNEBEL, G.M. and RODRIGUEZ-ERASO, G. (1956): Habitat of some oil, *AAPG. Bull.*, vol. 40, pp.547-560.
- KVENVOLDEN, K. (1970): Evidence for transformation of normal fatty acids in sediment. In G.D. HOBSON and G.C. SPEERS (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1966*, Pergamon Press, Oxford, pp.355-

- 366.
- LIJMBACH, G.W.M. (1975): On the origin of petroleum. In *9th World Petroleum Congress, Proc.*, vol. 2, Applied Science Publishers Ltd., London, pp. 357-369.
- MCKIRDY, D. M. and KANTSTLER, A. J. (1980): Hydrocarbon genesis in Cambrian carbonates of the eastern Officer basin, South Australia. *Abstracts of 1980 Annu. Meetings of GSA.*, p. 481.
- MOODY, J.D. (1975): Distribution and geological characteristics of giant oil fields. In A.G. FISCHER and S. JUDSON (eds.), *Petroleum and global tectonics*, Princeton Univ. Press, Princeton, N.J., pp.307-320.
- 森 一司・田口一雄(1981): アブダビ沖上部白亜紀層炭酸塩岩類の石油地化学的研究, 石油技誌, vol. 46, p. 264
- PALACAS, J.G., LOVE, A.H. and GERRILD, P.M. (1972): Hydrocarbons in estuarine sediments of Choctawhatchee Bay, Florida, and their implications for genesis of petroleum, *AAPG, Bull.*, vol. 56, pp.1402-1418.
- PALACAS, J.G. (1980): South Florida basin, a prime example of carbonate source rocks of petroleum, *Abstracts of 1980 Annu. Meetings of GSA.*, p. 495.
- POWELL, T.G. and MCKIRDY, D. M. (1973): The effect of source material, rock type and diagenesis on the *n*-alkane content of sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, pp.623-633.
- POWELL, T.G. (1980): Geochemical characteristics of oils and source rocks in carbonate regimes of N. Alberta/N.W.T. and Southern Ontario, Canada. *Abstracts of 1980 Annu. Meetings of GSA.*, p. 502.
- Proceedings of 9th World Petroleum Congress*, vol. 2, (1975): Panel Discussion, Time and temperature relations affecting the origin, expulsion and preservation of oil and gas. pp.199-207. (Applied Science Publishers Ltd.)
- RICE, D.D. (1980): Indigenous biogenic gas in Upper Cretaceous chalks, eastern Denver basin. *Abstracts of 1980 Annu. Meetings of GSA.*, p. 509.
- RONOV, A.B. (1958): Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). *Geochemistry*, no. 5, pp.497-509.
- 佐竹朋子・田口一雄・鈴木徳行(1979): 新庄盆地大芦沢付近新第三系のケロジエンと炭化水素, 石油技誌, vol. 44, p. 218.
- 田口一雄(1967a): 本邦産堆積岩中に見出されるアルカンおよびポリフィリン類の堆積学ならびに石油地化学的知見(要旨), 地質雑, vol. 73, p. 124.
- 田口一雄(1967b): 原油とその母岩の対比について—特に本邦産原油・母岩に関する予察(要旨)—石油技誌, vol. 31, pp.189-190.
- 田口一雄(1968a): 本邦産堆積岩中に含まれる*n*-アルカン, メタルポリフィリン, 多環芳香族化合物の堆積学的並びに石油地化学的研究—堆積岩の有機物の研究 2—地質雑, vol. 74, pp.385-396.
- 田口一雄(1968b): 石油の成因に関連した*n*-パラフィンの諸問題—特に Carbon Preference Index について—, 石油学会誌, vol. 11, pp. 414-423.
- 田口一雄(1973): 炭化水素の有機地球化学—その新しい研究への萌芽—, 地質雑, vol. 79, pp.569-584.
- 田口一雄(1980): 石油の地化学探査, 岩鉱特別号, 2, pp. 179-188.
- TISSOT, B., PELET, R., ROUCACHE, J. and COMBAZ, A. (1977), Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques. In R. CAMPOS and J. GONI (eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Madrid, pp. 117-154.
- TISSOT, B.P. and WELTE, D.H. (1978): *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, Berlin, p. 538.
- TISSOT, B., PELET, R., FUROLLET, B.F. and OUDIN, J.L. (1980): Recurrent appearance of source-rock facies in Cretaceous to Eocene carbonate series of Tunisia. *Abstracts of 1980 Annu. Meetings of GSA.*, p. 536.
- VASSOEVICH, N.B., VISOTSKII, I.V., GUSEVA, A.N. and OLENIN, V. B. (1967): Hydrocarbons in the sedimentary mantle of the earth. In *7th World Petroleum Congress, Proc.*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, pp.37-45.
- WELTE, D.H. and WAPLES, D. (1973): Über die Bevorzugung geradzahlicher *n*-alkane in Sedimentgesteinen. *Naturwissenschaften*, vol. 60, pp.516-517.
- YOUNG, A. and MCIVER, R.D. (1977): Application of physical chemistry to petroleum geochemistry. Part 2: Distribution of hydrocarbons between oils and associated fine-grained sediments, *AAPG, Bull.*, vol. 61, pp. 1407-1436.