東北日本の堆積盆地における油のバイオマーカー*

坂田 将**・金子 信行**・鈴木 徳行***

(平成元年10月12日受付, 元年11月28日受理)

Biomarkers in Petroleum from Sedimentary Basins in Northeast Japan

By

Susumu SAKATA, Nobuyuki KANEKO and Noriyuki SUZUKI

Abstract: Crude oils and condensates from two sedimentary basins in Northeast Japan were analyzed for steroid and triterpenoid hydrocarbon biomarkers. Based on the biomarker parameters, the following conclusions were drawn concerning their maturities and sources:

(1) The condensates are distinctly more mature than the crude oils. Some crude oils from the Akita-Yamagata basin are more immature than any of the oils from the Niigata basin. The stage of primary migration of petroleum in the former basin was possibly earlier than in the latter.

(2) The source material for the oils from the Niigata basin is more terrigenous than that for the oils from the Akita-Yamagata basin. No systematic difference exists between the source material for the oils and that for the condensates from the Niigata basin.

1. はじめに

油のバイオマーカーは、石油の生物起源を裏付ける直接的な証拠である。また近年の研究によれば、油のバイオマーカーは、その熟成度 (SEIFERT and MOLDOWAN, 1978, 1981; GRANTHAM, 1986) や、起源有機物のタイプ (SEIFERT and MOLDOWAN 1978; MACKENZIE *et al.*, 1984; MOLDOWAN *et al.*, 1985), 移動や微生物分解作用の影響 (SEIFERT and MOLDOWAN, 1978, 1979, 1981; ALEXANDER *et al.*, 1983) などを評価するための有効な指標となる。これまでわが国の油のバイオマーカーについては、新潟堆積盆地の油について重川・町原 (1984), 関口ほか (1984), 鈴木ほか (1987), SAKATA *et al.* (1988), また、秋田、山形堆積盆地の油について、平井 (1988), SAKATA *et al.* (1988) などの報告がある。本稿は、

東北日本の油について、新たに起源有機物に関する指標の分析を行い、これまでのデータ (SAKATA *et al.*, 1988) と併せて、バイオマーカーからみた油の熟成度と起源有機物に関する概説を行うものである。

2. 試料と分析法

油試料の採取地点を図1に、また油の産出深度・層準等に関する記載を表1に示した。試料の内訳は、秋田・山形堆積盆地から原油8試料、新潟堆積盆地から原油4試料とコンデンセート4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、またはセパレーターから採取した。

適量の試料 (~0.05cc) を60℃で減圧濃縮の後、シリカゲルクロマトカラム (10mm i.d.×200mm) にて、*n*-ヘキサン28ml, *n*-ヘキサン22ml, *n*-ヘキサン/ベンゼン (1:1) 30mlの順に溶媒で展開させ、それぞれ飽和炭化水素 (SAT) 画分, アルキルベンゼン (AB) 画分, 多環芳香族 (PAH) 画分とした。各画分とも溶媒除去し、ベンゼンで定容化の後、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に導入し、SIM法により、SAT画分

* 平成元年6月6日 第54回石油技術協会総会、地質・探鉱部門シンポジウム「石油の探鉱と有機地球化学」講演

** 地質調査所

*** 島根大学理学部

図1 試料採取地点

からステラン (m/z 217) とホパン (m/z 191) を、AB 画分から一芳香環ステロイド (m/z 253) を、PHA 画分から三芳香環ステロイド (m/z 231) を分析した。GC/MS の測定条件等の詳細は坂田ほか (1987)、鈴木

ほか (1987) を参照されたい。

3. 結果と考察

熱成指標

熱成度に関するいくつかのバイオマーカー指標の分析結果を図2に示した。20S/(R+S) Steranes は C_{29} ステランの側鎖の異性化反応 (20R→20S) に基づく熱成指標である。各試料の値の分布範囲は、秋田・山形の原油が 0.39-0.53、新潟の原油が 0.45-0.54、新潟のコンデンセートが 0.54-0.58 である。コンデンセートは原油より明瞭に異なって高い値を示しており、このことは、熱成帯下部において、原油の熱分解によりコンデンセートが生成するという考え方 (TISSOT and WELTE, 1984) を支持している。一方原油試料の中では、秋田・山形の原油が新潟の原油に比べ、より未熟成の領域にまで広く分布している。新第三系の原油の熱成度は、石油の一次移動の時期 (根源岩の熱成度) の上限を示しており (鈴木ほか, 1987)、本研究の結果は、秋田・山形堆積盆地における石油の一次移動の時期が、新潟堆積盆地におけるよりも早期 (未熟成) であった可能性を示している。石油の一次移動の時期を左右する要因として、石油根源岩の相違 (岩質、有機物の濃度とタイプなど) や堆積盆地の古地温勾配、埋没速度の相違などが考えられるが、本研究の結果からどの要因が効いているかを判定するこ

表1 油試料の内訳

No.	油 ガ ス 田		タイプ		深度 (m)	貯 留 岩	
						層 準	岩 質
(秋田・山形堆積盆地)							
1.	申	川	原	油	630	下部天徳寺	凝灰質砂岩
2.	西	大 瀧	原	油	810	下部天徳寺	凝灰質砂岩
3.	八	橋	原	油	1260	女 川	凝灰質砂岩
4.	八	橋	原	油	1740	女 川	凝灰質砂岩
5.	由	利 原	原	油	670	下部天徳寺	凝灰質砂岩
6.	由	利 原	原	油	2020	西 黒 沢	玄武岩質溶岩
7.	吹	浦	原	油	830	船 川	砂岩
8.	余	目	原	油	820	下部天徳寺	軽石／砂岩
(新潟堆積盆地)							
1.	南	阿 賀	原	油	2080	椎 谷	凝灰質砂岩
2.	桑	山	原	油	3220	椎 谷	凝灰質砂岩
3.	見	附	原	油	1610	七 谷	石英安山岩
4.	頸	城	原	油	1000	寺 泊	凝灰質砂岩
5.	東	新 瀧	コンデンセート		3050	椎 谷	凝灰質砂岩
6.	藤	川	コンデンセート		2430	椎 谷	角礫凝灰岩
7.	雲	出	コンデンセート		1740	椎 谷	角礫凝灰岩
8.	吉	井	コンデンセート		2740	七 谷	凝灰岩／溶岩

図2 成熟指標に関する油の分布。数字は試料番号、黒丸は原油、白丸はコンデンセートを示す

とは困難である。

$\beta\alpha/\alpha\beta$ Hopanes は、ホパンの核の異性化反応 (17β , $21\alpha \rightarrow 17\alpha$, 21β) に基づく指標で、熟成の進行に伴って値が減少すると考えられる (SEIFERT and MOLDOWAN, 1980; MACKENZIE *et al.*, 1980; GRANTHAM, 1986)。また、 $L/(L+H)$ Steranes と $L/(L+H)$ TA Steroids はそれぞれ、飽和及び三芳香環ステロイドの側鎖の開裂反応 $C_{26} \sim C_{29}$ (H) $\rightarrow C_{20} \sim C_{22}$ (L) に基づく指標で、熟成の進行に伴って、値が増加することが期待される (LEWAN *et al.*, 1986; WINGERT and POMERANTZ, 1986; 鈴木ほか, 1987)。図2によれば、これらの指標に関する油の分布は、 $20S/(R+S)$ Steranes の場合と同様の傾向が認められる。即ち、コンデンセートが原油より熟成度の高い領域に分布し、原油同志では、秋田・山形の原油が新潟の原油に比べ、より未熟成の領域にまで広く分布している。新潟において、原油とコンデンセートの境界にあたる熟成度は、図2から、 $L/(L+H)$ TA Steroids ではば

図3 ステランの側鎖の異性化指標とホパンの核の異性化指標の関係。黒丸は原油、白丸はコンデンセートのプロットを示す。また領域1は白亜系・ジュラ系上部・カンブリア系の熟成した根源岩に由来する油の分布 (GRANTHAM, 1986) を、領域2は、ジュラ系下部の比較的低熟成度の低い根源岩に由来する油の分布 (GRANTHAM, 1986) を示す

0.4であり、尼瀬油田泥質コアの同指標とビトリナイト反射率の関係 (未発表) から、この境界の熟成度は反射率0.9%に相当する。TISSOT and WELTE (1984) によれば、コンデンセート (および湿性ガス) の熟成領域の上限は、反射率1.2~1.4%とされている。今回の結果は、東北日本の堆積盆地において、より低い反射率に相当する熟成段階でコンデンセートが形成されている可能性を示している。

$\beta\alpha/\alpha\beta$ Hopanes と $20S/(R+S)$ Steranes の関係を図3に示した。全試料を通じて、両指標の間に明瞭な負の相関関係が認められる。同ダイアグラムはGRANTHAM (1986) によって提起され、同時に世界各地の様々な油の分析結果がプロットされている。本研究の油の分布は、同報告の第三紀の油 (極東地域とナイジェリア産) の分布領域に含まれており、両指標の相関性は同報告よりも鮮明である。このことは、GRANTHAM (1986) の分析した油が、より広範な地域から採取したものであり、堆積盆の熟史が、より多様であることに由来するものと思われる。GRANTHAM (1986) はまた、先第三紀の油についても分析しており、本研究の油はこれとは明瞭に異なるところにプロットされている (図3)。例えば、西オランダのジュラ系を根源岩とする比較的低熟成の油 (図3の領域2: GRANTHAM, 1986) は、 $20S/(R+S)$ Steranes 値が0.34~0.50で、本研究の油と同様であるが、同じ $\beta\alpha/\alpha\beta$ Hopanes における比較では、本研究の油よりも $20S/(R+S)$ Steranes の値が低く、識別が可能である。本地域の油が西オランダの

図4 起源有機物指標に関する油の分布. 数字は試料番号, 黒丸は原油, 白丸はコンデンセートを示す

油よりも, 比較的被熱時間が短く高温下で生成したことを考慮すると, $20S/(R+S)$ Steranes のほうが $\beta\alpha/\alpha\beta$ Hopanes よりも温度に強く依存する指標であると推定される。

起源指標

起源有機物に関するいくつかのバイオマーカー指標の分析結果を図4に示した。 C_{27}/C_{29} Steranes と C_{27}/C_{29} MA Steroids は, ステランと一芳香環ステロイドという二種類のステロイド炭化水素の炭素数分布に関する指標で, 海棲プランクトンと陸上高等植物が, それぞれ主として C_{27} ステロールと C_{29} ステロールを合成すること (HUANG and MEINSCHEN, 1976, 1979) に基づいて定義された指標である。すなわち, 陸源有機物の寄与が大きいほど C_{29} ステロイド炭化水素の割合が多くなり, 指標の値が小さくなることが予想される。

C_{27}/C_{29} MA Steroids については, 新潟の油の方が秋田・山形の油よりも値が小さく, 陸源有機物の寄与が大きい傾向がある。 C_{27}/C_{29} Steranes の場合, 原油試

料の範囲内では同様の関係が認められるものの, 新潟のコンデンセートは, 逆に, 秋田・山形の原油よりもなお C_{29} ステランの少ない傾向を示している。

C_{30} Hopane/ C_{29} Steranes はこれまで海成原油と非海成原油との比較から, 陸源有機物の寄与の大きさを反映すると考えられている (MACKENZIE *et al.*, 1984; MOLDOWAN *et al.*, 1985)。また, C_{30} Oleanane/ C_{30} Hopane はオレアナンが高等植物に由来すること (EKWEOZOR *et al.*, 1979; RICHARDSON and MILLER, 1983) から, 陸源有機物の寄与を表す指標と考えられている。図4によれば, この二つの指標に関する油の分布は, いずれも新潟の油が秋田・山形の油よりも値が高く, 陸源有機物の寄与が大きい可能性を示している。また, 新潟の油の中で, 原油とコンデンセートの間に系統的な大小関係が認められない。このことは, ステロイド炭化水素の2つの指標のうち, C_{27}/C_{29} MA Steroids の分析結果と調和的である。

起源指標は, 熟成度に依存しないことが必要な条件である。しかしながら, MACKENZIE (1980) や LU *et al.* (1989) は, 熟成が進行すると油の C_{27}/C_{29} Steranes の値が, 高くシフトする可能性を報じている。本研究において, 新潟のコンデンセートが原油に比べて高い値を示したのはこのためかもしれない。また, C_{30} Oleanane/ C_{30} Hopane についても, 熟成の進行とともに増大する傾向が, 泥質岩抽出物について認められており (金子, 1987), 油についても同様の影響を考慮する必要がある。ただし, 図4の C_{30} Oleanane/ C_{30} Hopane の分布は, 頸城 (No. 4) の原油が最も高いこと (C_{27}/C_{29} MA Steroids と同傾向) や, 東新潟 (No. 5) のコンデンセートが最も低いこと (C_{30} Hopane/ C_{29} Steranes と同傾向) など, 熟成指標の分布と明らかに異なり, 起源有機物の相違が反映されているものと考えられる。

平井 (1982) は顕微鏡下でのケロジェン観察の結果, 新潟の主たる石油根源層と考えられている七谷・寺泊層が, 秋田の主たる石油根源層と考えられている女川・船川層よりも, Woody-Coaly タイプのケロジェンの比率が高いことを報じている。本研究において, 新潟の油に陸源有機物の寄与が比較的多いと推定されたことは, この観察結果と調和的である。

4. ま と め

ステロイド, トリテルペノイド炭化水素の熟成指標と起源有機物指標を東北日本産の原油・コンデンセートに応用し, 以下の知見が得られた。

(1) コンデンセートは原油よりも熟成度が高い。また原油の中では, 秋田・山形の原油の方が新潟の原油より

も熟成度の低いものがあり、秋田・山形では新潟に比べて石油の一次移動の時期が早かった可能性がある。

(2) 新潟の油は秋田・山形の油に比べて陸源有機物の寄与が大きい傾向がある。新潟の油の中で、原油とコンデンセートの間に、起源有機物の系統的な差異は認められない。

謝 辞

本研究の遂行において、前地質調査所燃料資源部長星野一男博士（現在清水建設㈱技術本部）、地質調査所地質情報センター情報管理普及室長鈴木尉元博士、同国際協力室長藤井敬三博士には、貴重な御指導をいただいた。また本稿をまとめるにあたり、帝国石油㈱技術研究所関口嘉一主任研究員より、有益な助言をいただいた。以上の方々に、厚く御礼申し上げます。また、原油・コンデンセート試料を御提供いただいた石油資源開発㈱、帝国石油㈱に、謝意を表します。

参 考 文 献

- ALEXANDER, R., KAGI, R. I., WOODHOUSE, G. W. and VOLKMAN, J. K., 1983: The geochemistry of some biodegraded Australian oils. *APEA J.*, **23**, 53-63.
- EKWEOZOR, G. M., OKOGUN, J. I., EKONG, D. E. U. and MAXWELL, J. R., 1979: Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria) I. Analyses of crude oils for triterpanes. *Chem. Geol.*, **27**, 11-28.
- GRANTHAM, P. J., 1986: Sterane isomerisation and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks. *Org. Geochem.*, **9**, 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.*, **3**, 46-49.
- 平井明夫, 1988: 秋田地域産出原油に関する地化学的検討—特に八橋油田の起源に関して—*Res. Org. Geochem.*, **6**, 29-30.
- HUANG, W. and MEINSCHIN, W. G., 1976: Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 323-330.
- HUANG, W. and MEINSCHIN, W. G., 1979: Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 739-745.
- 金子信行, 1987: 西山・中央油帯坳井試料中のステロイド・トリテルペノイド系炭化水素. 石技誌, **52** (4), 354 (要旨).
- LEWAN, M. D., BJØRØY, 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*, **50**, 1977-1987.
- LU, S., RUTH, E. and KAPLAN, I. R., 1989: Pyrolysis of kerogens in the absence and presence of montmorillonite—I. The generation, degradation and isomerization of steranes and triterpanes at 200 and 300 °C. *Org. Geochem.*, **14**, 491-499.
- MACKENZIE, A. S., 1980: Application of biological marker compounds to subsurface geological processes. Ph. D. Thesis, Univ. of Bristol.
- MACKENZIE, A. S., PATIENCE, R. L., MAXWELL, J. R., VANDENBROUKE, M. and DURAND, B., 1980: Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales. Paris Basin, France—I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1709-1721.
- MACKENZIE, A. S., MAXWELL, J. R., COLEMAN, M. L. and DEEGAN, C. E., 1984: Biological marker and isotope studies of North Sea crude oils and sediments. *Proc. 11th World Petrol. Congr.* **2**, PD1 (4).
- MOLDOWAN, J. M., SEIFERT, W. K. and GALLEGOS, E. J., 1985: Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG Bull.*, **69** (8), 1255-1268.
- 重川 守・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—(新潟平野油・ガス田のケーススタディ). 石油開発技術センター技術資料第38号, 1-27.
- RICHARDSON, J. S. and MILLER, D. E., 1983: Biologically-derived compounds of significance in the saturate fraction of a crude oil having a predominant terrestrial input. *Fuel*, **62**, 524-528.
- 坂田 将・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. 石枝誌, **52** (3), 221-230.
- SAKATA, S., KANEKO, N. and SUZUKI, N., 1988: A biomarker study of petroleum from the Neogene Tertiary sedimentary basins in Northeast Japan. *Geochem. J.*, **22**, 89-105.
- SEIFERT, W. K. and MOLDOWAN, J. M., 1978: Application of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration, and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 77-95.
- SEIFERT, W. K. and MOLDOWAN, J. M., 1979: The effect of biodegradation on steranes and terpanes in the crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 111-126.
- SEIFERT, W. K. and MOLDOWAN, J. M., 1980: The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. In DOUGLAS, A. G. and MAXWELL, J. R., eds.: *Advances in Organic Geochemistry* 1979. 229-237, Pergamon Press.
- SEIFERT, W. K. and MOLDOWAN, J. M., 1981: Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783-794.
- 関口嘉一・重川 守・平井明夫・宮本泰行, 1984: 地化学的見地から見た長岡・柏崎地域のグリーンタフ油ガス鉱床の形成. 石枝誌, **49** (1), 56-64.
- 鈴木徳行・坂田 将・金子信行, 1987: バイオマーカー組成からみた新潟堆積盆地新第三系原油, コンデーンセート油の熟成度と一次移動の時期. 石枝誌, **52** (6), 499-510.
- TISSOT, B. P. and WELTE, D. H., 1984: *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition. 1-699, Springer-Verlag.
- WINGERT, W. S. and POMERANTZ, M., 1986: Structure and significance of some twenty-one and twenty-two carbon petroleum steranes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2763-2769.