論文・報告

東北日本原油の炭素・水素同位体組成と熟成度

早 稲 田 周*

(Received September 4, 1992; accepted November 24, 1992)

Effect of maturity on carbon and hydrogen isotopes
of crude oils in Northeast Japan

By

Amane Waseda

Abstract: Carbon and hydrogen isotope analyses of 25 crude oils from Northeast Japan have been performed on total oils, saturates, and aromatics. Carbon and hydrogen isotopic compositions of total oils and saturates become heavier with increasing maturity. This relationship between isotopes and maturity of crude oils can be explained by kinetic isotope effects of oil to gas cracking.

During oil to gas cracking, excess hydrogen should be required in response to high H/C ratio of generated gas. In the case of oil to gas cracking in reservoirs, all the excess hydrogen required must be generated from within the oil, while in source rocks extra hydrogen could be derived from aromatization reactions within the source kerogen. This difference should change the carbon and hydrogen isotope distributions in crude oils. Gross compositions indicate 2 condensate samples are experienced maturation process in reservoirs and the other samples are matured in source rocks. Two condensate samples showed relatively light isotopic compositions in aromatics. This is probably due to aromatization reactions within the reservoirs. The difference of isotopic distributions of total oils and aromatics between carbon and hydrogen in crude oils supposed to be matured in source rocks indicates excess hydrogen was derived from kerogen.

1. はじめに

原油の炭素同位体組成は原油と根源岩、または異なる原油間の対比に有効なパラメーターである(Fuex, 1977; Stahl, 1977)。この場合、原油の炭素同位体組成は根源有機物の炭素同位体組成を反映し、原油生成後のさまざまな変質作用によって組成が大きく変化しないことを前提としている。原油の炭素同位体組成を変化させる要因としては、熟成作用 (Chung *et al.*, 1981; Clayton, 1991)、移動による同位体の分別 (Silverman, 1965)、微生物分解 (Stahl, 1980; Palmer, 1984) などが考え

られる。著者は、本邦に産出する原油の炭素同位体組成、水素同位体組成、軽質炭化水素組成などのデータから、原油の起源、熟成度、微生物分解などの要因と同位体組成の関係を考察し、東北日本の原油は、ほぼ同じ同位体組成をもつ根源岩から生成し、原油の炭素および水素同位体組成のわずかな変化は熟成度に規制されていることを示した (早稲田, 1992)。

原油の熟成度を定めるための地球化学的パラメーターとしては、比重やイオウ／窒素比 (Orr, 1974) など原油の一般性状や一般化学組成を用いるものから、軽質炭化水素の成分比 (平塚, 1976; Thompson, 1983) や重質炭化水素の成分比 (CPI; Bray and Evans, 1961) などの化合物の成分比を用いるもの、ステラン・トリテルパン化合物の異性化 (Seifert and Moldowan, 1981;

* 石油資源開発 技術研究所

MacKenzie *et al.*, 1982) やメチルフェナントレン・インデックス (Radke *et al.*, 1982) などの分子組成を用いるものなど、さまざまな指標が使われている。しかし、これらの指標は、いずれも生成時の根源岩の熟成度と排出前の根源岩中での熟成作用および排出後の貯留岩中での熟成作用を区別することはできない。これを区別することは、炭化水素の生成・移動・集積の時期を考えるうえで重要である。本論文では、東北日本の原油について、飽和、芳香族の各炭化水素成分および軽質蒸留分を除いた原油全体 (以降、全原油と呼ぶ) の炭素および水素同位体組成から、生成時の根源岩の熟成度、根源岩中での熟成作用、排出後の熟成作用が同位体組成に与える影響について考察した。

2. 試料および分析方法

東北日本の原油試料25個について、以下の方法で分析を行った。

液体クロマト分析: 軽質蒸留分 (初留 $\sim$ 125 $^{\circ}$ C) を除いた試料について、シリカゲルカラム溶出法により化合物を分離した。使用する溶媒により溶出する成分が異なり、ノルマルヘプタンにより飽和炭化水素 (ノルマルアルカン・イソアルカン・ナフテン) が、ベンゼン・ヘキサン (1:1) 混合溶媒により芳香族炭化水素が、ベンゼン・クロロホルム (1:1) 混合溶媒により NOS 化合物が溶出する。各溶出分は室温にて乾燥恒量後精秤し、重量比 (%) を求めた。

軽質炭化水素: 軽質蒸留分 (初留 $\sim$ 125 $^{\circ}$ C) をガスクロマトグラフ (ヒューレットパッカード社製 5890 型) にて分析した。分析カラムは PONA カラム (ヒューズドシリカ製、液相: 化学結合型メチルシリコン, 50m $\times$ 0.2mm i.d.) を用いた。本論では、平塚 (1976) により提唱された進化度指数 (1 トランス 3 ジメチルシクロペンタンに対するノルマルヘプタンの比) と、水蝕指数 (ノルマルヘプタンに対する 2,3 ジメチルペンタンの比) を、それぞれ原油の熟成度、微生物分解の程度を示す指標として用いた。

炭素および水素同位体組成: 酸化剤として酸化銅 1g, ハロゲン除去剤として銀粒 200mg を入れた石英管に、軽質蒸留分 (初留 $\sim$ 125 $^{\circ}$ C) を除いた原油あるいは液体クロマト分析により分取した飽和、芳香族の各成分を石英キャピラリーにより採取、挿入し、真空封入する。これを電気炉で 900 $^{\circ}$ C, 2 時間加熱し、炭酸ガスと水に変換した後、真空ラインにて炭酸ガスと水を分離する。水は 480 $^{\circ}$ C での亜鉛との反応により水素ガスに変換する。精製した炭酸ガスと水素ガスの同位体組成を安定同位体質量分析計 (VG アイソテック社製 SIRA Series

II) にて測定した。炭素同位体組成と水素同位体組成は、PDB と SMOW をそれぞれ標準とした千分率偏差 ($\delta^{13}\text{C}$, δD) で表示した。二次標準物質として、NBS-22 ($\delta^{13}\text{C} = -29.81\text{‰}$, $\delta\text{D} = -119\text{‰}$) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 原油の同位体組成と熟成度

分析結果を Table 1 に示す。原油の熟成度といった場合、生成時の根源岩の熟成度、根源岩内での熟成作用、根源岩から排出、移動後の貯留層内での熟成作用の 3 段階が考えられる。東北日本の原油がほぼ同じ同位体組成をもつ根源岩から生成した (早稲田, 1992) ことを前提として、以下にそれぞれの熟成段階での原油の同位体組成の変化について考察する

本論では、原油の熟成度の指標として、平塚 (1976) による進化度指数を用いた。進化度指数は、軽質炭化水素中の 1 トランス 3 ジメチルシクロペンタンに対するノルマルヘプタンの比である。本指数は原油の熱分解によりノルマルヘプタンが増加することを利用しており、原油生成後の熟成作用をおもに反映していると考えられる。東北日本の原油の進化度指数は、水蝕指数 (平塚, 1976) が高く、微生物分解を受けていると推定される 3 試料を除いて 0.83 から 17.34 の範囲に分布し、新潟の原油の方が秋田の原油よりも全体的に高い値を示している。特にコンデンセートの進化度指数が高い。進化度指数を含めて軽質炭化水素の成分比は微生物分解作用や移動などの作用で変化しやすく、試料間の微小な差を議論することはあまり意味がない。しかし、今回測定した東北日本の原油のように進化度指数の変化が大きい場合、その大小関係は原油がそれまでに受けた熟成作用の大小をほぼ反映しているものと考えられる。

全原油における炭素同位体組成および水素同位体組成と進化度指数の関係を Fig. 1 に示す。炭素および水素同位体組成は、水蝕指数が 0.5 以上の値を示し微生物分解を受けていると推定される 3 試料を除いて (Table 1), 進化度指数と相関している。

ケロジェンから原油が生成する場合の同位体分別として、カイネティックな同位体効果と分子間あるいは成分間の同位体分布の違いによるものの二通りが考えられる。カイネティックな同位体効果の大きさはクラッキングによって生じるフラグメントの分子量に大きく関係している。生成した子分子の同位体組成は軽くなり、残された親分子の同位体組成は重くなるが、石油生成反応のように高分子の有機物が生成される場合、この効果は無視しうほど小さいと考えられる。また、ケロジェン内部の飽和化合物、芳香族化合物などの成分間で同位体組成に

Table 1 Results of gross, gasoline range, and isotopic compositions

Well Name	Formation*	Reservoir Feature**	Gross Composition			Gasoline Range***			δ 13C (‰)			δ D(‰)		
			Saturates	Aromatics	Polar	B.I.	E.I.	Total	Saturates	Aromatics	Total	Saturates	Aromatics	Total
Akita-Yamagata Basin														
1 Fukukawa SK-7D	u.Te	700m	oil	43.7	38.2	18.1	0.30	1.18	-22.13	-22.98	-22.60	-126	-136	nd
2 Fukukawa SK-14D	l.Te	900mB	oil	44.6	39.8	15.6	0.18	1.82	-22.38	-23.30	-22.80	-118	-127	-122
3 Fukubezawa SK-21	On	13+14	oil	57.8	6.0	36.2	0.21	0.93	-22.72	-23.91	-22.23	-132	-142	-103
4 Fukubezawa SK-6	On	14+15	oil	43.0	29.5	27.5	0.17	1.49	-22.25	-23.49	-21.95	-122	-135	nd
5 Hashimoto SK-10D	l.Te	1	oil	48.0	29.7	22.3	0.18	0.83	-22.82	-23.92	-22.94	-128	-135	-123
6 Sarukawa SK-68D	Fu	5+6	oil	56.1	25.8	18.1	0.18	1.29	-22.70	-23.85	-22.63	-129	-131	-119
7 Sarukawa SK-74D	Fu	5+6	oil	52.0	29.5	18.5	0.18	1.38	-22.64	-23.77	-22.60	-124	-129	-119
8 Sarukawa SK-26aD	l.Te	1	oil	49.1	29.7	21.2	0.18	1.25	-22.36	-23.20	-22.61	-124	-126	-122
9 Nishi-Oogata SK-14D	l.Te	900mA	oil	49.7	31.3	19.0	0.18	1.90	-22.27	-23.34	-22.41	-119	-124	-125
10 Nishi-Oogata SK-6D	l.Te	900mA	oil	57.0	25.4	17.6	0.17	1.86	-22.27	-23.33	-22.36	-149	-160	-119
11 Yurihara SK-5D	l.Te	4F+4G	oil	26.6	33.0	40.4	0.85	0.57	-21.74	-22.36	-22.01	-120	-123	-119
12 Yurihara SK-9D	Ni (Ba)	BIII	oil	24.9	50.5	24.6	0.15	3.03	-22.12	-22.79	-22.00	-119	-123	-113
13 Amarume SK-2	Ki		oil	64.6	23.1	12.3	0.30	1.69	-22.06	-22.79	-21.94	-118	-132	-113
14 Amarume SK-8D	Ta		oil	59.6	28.5	11.9	23.47	0.19	-21.75	-22.29	-21.81	-121	-126	-114
15 Amarume SK-14D	Ta+Ki		oil	67.6	23.7	8.7	0.32	1.65	-21.92	-22.69	-21.78	-116	-126	-113
16 Amarume SK-53D	Ta+Ki+Ku		oil	69.6	21.3	9.1	0.29	1.83	-21.75	-22.74	-21.91	-117	-121	-110
Niigata Basin														
17 Shintainai NS-16aD	Sy	Slb	oil	61.1	18.4	20.5	0.14	3.11	-21.39	-22.75	-22.27	-117	-125	-119
18 Hirakida SK-7	Ny	750mA	oil	62.9	25.9	11.2	0.77	0.65	-21.93	-22.23	-22.15	-122	-122	-119
19 Higashi-Niigata NS-10	Sy	3100m	cond.	75.5	20.4	4.1	0.11	3.69	-21.44	-22.55	-22.09	-108	-116	-101
20 Higashi-Niigata MS-24D	Ny	2100m	oil	73.6	17.3	9.1	0.14	3.13	-20.86	-22.54	-22.18	-109	-113	-95
21 Mitsuoka SK-40D	Nt (Gr.Tf.)	I	oil	63.3	27.4	9.3	0.15	2.81	-22.00	-23.41	-22.43	-129	-128	-101
22 Fujikawa SK-2D	Sy	I	cond.	88.2	10.5	1.3	0.16	3.80	-22.03	-23.20	-22.97	-106	-115	-103
23 Kita-Kataikai SK-1	Nt (Gr.Tf.)	GI	cond.	78.3	16.6	5.1	0.12	15.80	-20.55	-21.59	-21.04	-99	-98	-102
24 Karakai SK-18	Nt (Gr.Tf.)	GI	cond.	34.8	62.7	2.5	0.12	17.34	-20.49	-22.12	-22.90	-95	-99	-125
25 Yoshii SK-7aD	Nt (Gr.Tf.)	GI	cond.	12.4	85.9	1.7	0.14	4.59	-20.61	-22.75	-23.25	-93	-111	-133
* u.Te: upper Tentokuji l.Te: lower Tentokuji Ni (Ba): Nishikurosawa (Basalt) Ki: Kitamata Ta: Tateyama Ku: Kusanagi														
Ny: Nishiyama Sy: Shiya Nt (Gr. Tf.): Nanatani (Green Tuff)														

* u.Te: upper Tentokuji l.Te: lower Tentokuji Fu: Funakawa Ni (Ba): Nishikurosawa (Basalt) Ki: Kitamata Ta: Tateyama Ku: Kusanagi

Ny: Nishiyama Sy: Shiiya Nt (Gr. Tf.): Nanatani (Green Tuff)

** cond.: condensate

*** B.I.: Biodegradation Index (2.3 DMP/n-C7) E.I.: Evolution Index (n-C7/1n3 DMCP)

Fig. 1 Carbon and hydrogen isotopic compositions of total oils versus evolution index

差があり、特定の化合物が選択的に原油になることで、ケロジェンと原油の間で同位体分別が起こることが予想される。この効果の大きさについては、必ずしも明らかでないが、ケロジェンの含水熱分解実験の結果 (Lewan, 1983) などから、この効果も比較的小さいと考えられる。また、原油生成後の熱分解の程度を示すと考えられる進化度指数と同位体組成が相関していることは、同位体組成の変化が石油生成後に起こっていることを示唆している。以上の結果から、東北日本原油の場合、原油生成時の根源岩の熟成度に差はなかったか、あったとしても、同位体組成にはその影響は現われていないと考えられる。そこで、原油の同位体組成の変化は、生成後、熟成の進行に伴い原油がクラッキングを起こすことで説明される。この場合、根源岩あるいは貯留岩中で原油のクラッキングにより、軽い同位体組成をもつガスを生成したため、残りの原油の同位体組成が重くなったと解釈される。

次に、根源岩中での熟成と排出後の貯留岩中での熟成

が同位体組成に与える影響について考察する。炭化水素が熟成の進行によりクラッキングを起こす場合、生成物の H/C 比が高いため、必ず水素不足が起きることになる。この時、水素は有機物の一部が芳香族化することで供給されると考えられるが、根源岩内ではケロジェン内部での芳香族化反応による水素の供給が考えられるのに対して、貯留層内での熟成では、原油内部での芳香族化反応によってのみ水素が供給される。つまり、貯留岩中では原油中の飽和化合物が芳香族化することにより、水素が供給されると考えられる。このため、根源岩中での熟成と貯留岩中での熟成では、成分間の同位体組成の分布に差がでることが予想される。

熟成度 (進化度指数) と原油の液体クロマト分析による全原油中の飽和炭化水素量は正の相関関係を示しており (Fig. 2), 熟成の進行とともに熱分解が進んでいることを示している。ところが、福米沢 SK-21 号井, 片貝 SK-18 号井, 吉井 SK-7aD 号井の 3 試料はこのトレンドから大きく外れており、福米沢 SK-21 号井では極性化合物が多く、片貝 SK-18 号井, 吉井 SK-7aD 号井では芳香族が圧倒的に多くなっている (Fig. 3)。福米沢 SK-21 号井で極性化合物が多くなっている原因は明らかでないが、片貝 SK-18 号井, 吉井 SK-7aD 号井で芳香族が多い原因は飽和化合物の芳香族化によるものと思われる。この結果は、片貝 SK-18 号井, 吉井 SK-7aD 号井の 2 試料は貯留層での熟成作用を強く受けており、これら以外の試料は、おもに根源岩中での熟成作用を受けたことを示唆している。

Fig. 2 Saturate contents versus evolution index

Fig. 3 Triangular diagram of gross compositions

Fig. 4 Carbon and hydrogen isotopic compositions of saturates versus evolution index

飽和炭化水素、芳香族炭化水素について炭素同位体組成および水素同位体組成と進化度指数の関係を Fig. 4, 5 にそれぞれ示す。これらの図では、微生物分解を受けていると推定された3試料を除いてプロットしてある。飽和炭化水素については、全原油と同様に同位体組成は進化度指数と相関しており、クラッキングによる同位体分別が起こっていることを示している。一方、芳香族炭化水素については、同位体組成と進化度指数の間の相関関係は弱く、液体クロマトによる化学組成から貯留層中での熟成が示唆された片貝 SK-18号井、吉井 SK-7aD 号井の同位体組成が炭素、水素ともに特に軽くなっているのが注目される。

炭素同位体組成と水素同位体組成について各試料における全原油、飽和、芳香族の成分別の同位体組成の変化を Fig. 6 に示す。微生物分解を受けたと考えられる3試料については、炭素同位体組成において、飽和炭化水素の炭素同位体組成が他の油試料と比較して相対的に重くなっている。この結果は、微生物による飽和炭化

Fig. 5 Carbon and hydrogen isotopic compositions of aromatics versus evolution index

Fig. 6 Variations of carbon and hydrogen isotopic values in saturates, total oils, and aromatics

水素の選択的分解によるものと考えられ、フィリピン Palawan の水蝕油の分析結果 (Palmer, 1984) や微生物分解の室内実験の結果 (Stahl, 1980) と調和的である。

その他の試料では、貯留層中での熟成が示唆された片貝 SK-18号井、吉井 SK-7aD 号井とそれ以外の試料で、成分別の同位体組成の分布パターンに差が見られる。片貝 SK-18号井、吉井 SK-7aD 号井では、炭素同位体組成についても水素同位体組成についても芳香族炭化水素が全原油よりも異常に軽い値を示している。これは、貯留層中での飽和炭化水素や極性化合物の芳香族化が原因と考えられる。

原油内部の炭素同位体組成は化合物の形だけでなく、蒸留温度 (分子量) によっても異なる (Silverman, 1967; Fuex, 1977)。Northam *et al.* (1985) は、同じ根源岩から生成したと考えられる北海 Beryl 油田の一連の原油について、熟成度が低い原油では低沸点の留分が高沸点留分に比べて軽い同位体組成を示すが、熟成度が上がるにつれて、このトレンドの傾きはしだいに緩くなりやがて逆に低沸点領域の同位体組成が高沸点領域よりも重い同位体組成をもつ例を示した。Bjørøy *et al.* (1991) は、ガスクロマトグラフと安定同位体質量分析計を組み合わせた装置を使って、Big Horn Basin の原油中のノルマルアルカンの炭素同位体組成を測定した結果、同様な結果を得ている。

これらの結果の原因について、Clayton (1991) は以下のように説明している。前述したように、カイネティックな同位体効果の大きさはクラッキングによって生じるフラグメントの分子量に大きく関係している。生成した子分子の同位体組成は軽くなり、残された親分子の同位体組成は重くなる。この結果は、低分子のフラグメント (究極的にはメタン) が生成するほど大きい。生成する子分子の平均分子量は親分子の分子量が小さいほど小さくなると考えられるので、クラッキングによる同位体分別は高分子化合物では小さく、分子量が小さくなるほど大きくなる。そこで、熟成が進み、クラッキングの進行とともにガスを生成することで、原油の同位体組成は全体に重くなるが、その重くなっていく速度は、原油成分の分子量の低いものほど速くなる。従って、熱分解の進んでいない原油では、原油中の高分子の化合物ほど重い同位体組成を持つが、熱分解が進むにつれて、低分子の化合物ほど重い同位体組成を持つようになる。片貝 SK-18号井、吉井 SK-7aD 号井の場合、熱分解が進んでいるため、高分子のフラクシオンほど軽い同位体組成を示すと推定される。飽和炭化水素や NSO 化合物のなかで芳香族化するのは比較的高分子の化合物と考えられるの

で、同位体的には相対的に軽い組成をもつ分子が芳香族に変わることによって芳香族の同位体組成が相対的に軽くなったと思われる。

今回、分析した試料の現在の貯留層の温度は油試料が 101℃ 以下なのに対して、コンデンセートは 101℃ 以上である。貯留層中でのクラッキングが示唆された片貝 SK-18 号井は 177℃ と特に高い値を示すが、吉井 SK-7aD 号井は 132℃ となっている。一方、芳香族の同位体組成が重くなっていない北片貝 SK-1 号井は 185℃ という最も高い貯留層温度を示しており、必ずしも現在の貯留層温度と貯留層中でのクラッキングの進行とは関係していないようである。

片貝 SK-18号井、吉井 SK-7aD 号井以外の、主に根源岩中で熟成作用を受けたと推定される試料においては、成分別の同位体組成の分布に、炭素同位体組成と水素同位体組成の間に違いが認められる。炭素同位体組成については、全原油と芳香族炭化水素の同位体組成はほぼ同じか全原油に対して芳香族のほうがやや軽い値を示す試料が多いのに対して、水素同位体組成に関しては、芳香族炭化水素が全原油よりも重い値を示す傾向がある (Fig. 6)。全原油は飽和炭化水素と芳香族炭化水素に、NSO 化合物あるいはアスファルテンと呼ばれる高分子極性有機化合物が加わったものであるため、水素同位体組成と炭素同位体組成を比較した場合、水素同位体組成の方が芳香族に対する飽和炭化水素および極性化合物の同位体組成が相対的に軽い試料が多いことを示している。根源岩中で原油がクラッキングする場合、クラッキングにより生成した飽和炭化水素および極性化合物は、ケロジェンの末端から生成した軽い同位体組成をもつ水素を得ることができる。そこで、結果的に、全原油の水素同位体組成が芳香族炭化水素の水素同位体組成に対して相対的に軽くなると考えられる。つまり、これらの原油には、原油からガスへのクラッキング時に、ケロジェンから軽い同位体組成をもつ水素が供給されたと考えられる。

3.2 コンデンセートの成因と同位体組成

コンデンセートは、一般に、石油生成帯よりも高い熟成度で原油のクラッキングにより生成すると考えられている。本研究で分析した試料の熟成度も高く、このような成因で生成したと推定される。しかし、コンデンセートの成因は、これ以外にも多様である。

まず第 1 に、脱アスファルト化と呼ばれる現象がある。原油に大量のガスが注入されると、アスファルトが沈殿し、原油は軽質化する (Bailey *et al.*, 1974)。大量のガスの起源は、貯留層中での原油の熱分解によるものと外部から移動してきたガスの二通りが考えられる。脱アスファルト化と熱熟成による原油の変質を、原油の組成

から区別することは困難であるが、同位体的には脱アスファルト化によって沈殿したアスファルト (reservoir bitumen) は元の原油と似た炭素同位体組成を持つものに対して、熱分解で残った有機物 (pyrobitumen) はかなり重い同位体組成を持つことで区別される (Rogers *et al.*, 1974)。

第2に、低熟成度の原油が移動の過程で、適当な温度-圧力条件の下で液相と気相に分離し、その後それぞれが独立して移動すればコンデンセート貯留層が形成される可能性がある (Silverman, 1965)。この場合、分離するときの原油の熟成度と関連して、前述したような分子量による同位体組成の分布により、液相 (油) と気相 (コンデンセート) の同位体組成は規制されると考えられる。

第3に、陸源有機物からピトリナイト反射率 (R_o) = 0.4~0.6 といったような低い熟成度でできたと考えられるコンデンセートの例が報告されている (Connan and Cassou, 1980; Snowdon and Powell, 1982; Nissenbaum *et al.*, 1985)。Galimov (1988) は、これらの生成メカニズムについて、芳香族化合物を多量に含む陸源有機物は芳香環の縮合により、大量のメタンを生成し、このメタンがキャリアとなり根源岩中の液状炭化水素を溶かしこむことによりコンデンセートを形成すると考えている。このようにしてできたコンデンセートの同位体組成は、高熟成度で熱分解で生成するコンデンセートよりも軽い値を示すと予想される (Galimov, 1988)。

3.3 熟成度による原油の同位体組成の変化と原油

—原油、原油—根源岩対比

炭素同位体組成による原油—原油および原油—根源岩対比では、根源岩から生成した原油の炭素同位体組成は根源ケロジェンの同位体組成とほぼ同じか、0.5~3‰ 軽く、原油生成後の熱変質作用などによって大きく変化しないことを前提としている (重川, 1985)。

本研究の結果では、東北日本に産出する原油の炭素同位体組成の変化は、熟成が主な原因と推定され、その変化の大きさは、特に熟成度の高いコンデンセート試料を除いても、全原油で最大約 2.0‰ 程度認められた。Table 2 に、コンデンセート試料を除いた原油 20 試料の原油成分ごとの炭素および水素同位体組成の平均 (Mean)、標準偏差 (Std. Dev.)、値の範囲 (Range) を示す。Chung *et al.* (1981) はワイオミング州 Big Horn Basin の古生代貯留層から産する原油の炭素同位体組成を測定し、同一の根源岩に由来する原油全体の $\delta^{13}\text{C}$ 値が貯留層内での熟成度の増加にともなって最大約 3‰ 重くなっている傾向を報告している。これらの

Table 2 Variability of carbon and hydrogen isotopic values of 20 oil samples

Components	Mean (‰)	Std. Dev. (‰)	Range (‰)
Carbon Isotope			
Total	-22.16	0.50	-20.86 ~ -22.82
Saturates	-23.22	0.46	-22.54 ~ -23.92
Aromatics	-22.33	0.34	-21.78 ~ -22.94
Hydrogen Isotope			
Total	-123	9	-109 ~ -149
Saturates	-130	10	-113 ~ -160
Aromatics	-114	9	-95 ~ -125

結果は、対比を行う上では、熟成による同位体組成の変化を考慮する必要があることを示している。特に、生成、排出後の貯留層での熟成作用を考えた場合、根源岩の炭素同位体組成よりも原油の同位体組成が重くなる可能性があると考えられ、原油—根源岩対比を行う上で注意が必要である。

4. ま と め

東北日本に産出する原油試料 25 個について、全原油、飽和炭化水素、芳香族炭化水素の炭素同位体組成および水素同位体組成を測定した結果、全原油および飽和炭化水素は、微生物分解を受けていると推定された 3 試料を除いて軽質炭化水素組成から推定された熟成度と正の相関関係を示した。この結果は、原油生成後の熟成の進行にともない原油がクラッキングを起こすことで説明される。

炭化水素が熟成の進行によりクラッキングを起こす場合、生成物の H/C が高いため必ず水素不足が起きることになる。この時、水素は有機物の一部が芳香族化することで供給されと考えられるが、根源岩内ではケロジェン内部での芳香族化反応による水素の供給が考えられるのに対して、貯留層内での熟成では、原油内部での芳香族化反応によってのみ水素が供給される。この違いが成分別の炭素および水素同位体組成に影響を与える。

炭素同位体組成と水素同位体組成について各試料における全原油、飽和、芳香族の成分別の同位体組成の分布パターンを検討した結果、片貝 SK-18 号井、吉井 SK-7aD 号井の 2 試料は、炭素同位体組成、水素同位体組成ともに、芳香族炭化水素が全原油よりも異常に軽い値を示している。これは、貯留層中での飽和炭化水素や極性化合物の芳香族化が原因と考えられる。これら以外の原油試料については、根源岩中での熟成作用により、ケロジェンから軽い同位体組成をもつ水素が供給されたと考えられる。

本研究で分析したコンデンセート試料は高い熟成度で原油のクラッキングにより生成したと考えられるが、コンデンセートの成因は、これ以外に、脱アスファルト化作用、移動過程での気液分離、陸源有機物からの低熟成度での生成、などが考えられるため、解釈には注意が必要である。

以上の結果から、炭素同位体組成による原油-原油および原油-根源岩対比を行う上では、熟成による同位体組成の変化を考慮する必要があると考えられる。特に、生成、排出後の貯留層での熟成作用を考えた場合、根源岩の炭素同位体組成よりも原油の同位体組成が重くなる可能性があると考えられ、原油-根源岩対比を行う上で注意が必要である。

謝 辞

本稿の公表を許可された石油資源開発株式会社専務取締役片平忠實博士に深く感謝します。本稿をまとめるにあたり、石油資源開発株式会社探鉱部および技術研究所の関係諸氏には日頃の討論を通じて多くのご意見をいただきました。以上の方々に厚く感謝します。

文 献

- Bailey, N. J. L., Evans, C. R., and Milner, C. W. D., 1974: Applying petroleum geochemistry to search for oil: examples from Western Canada Basin. *A. A. P. G. Bull.*, **58**, 2284-2294.
- Bjørøy, M., Hall, K., Gillyon, P., and Jumeau, J., 1991: Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils. *Chemical Geology*, **93**, 13-20.
- Bray, E. E. and Evans, E. D., 1961: Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 2-15.
- Chung, H. M., Brand, S. W., and Grizzle, P. L., 1981: Carbon isotope geochemistry of Paleozoic oils from Big Horn Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1803-1815.
- Clayton, C. J., 1991: Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates. *Org. Geochem.*, **17**, 887-899.
- Connan, J. and Cassou, A. M., 1980: Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1-23.
- Fuex, A. N., 1977: The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *J. Geochem. Expl.*, **7**, 155-188.
- Galimov, E. M., 1988: Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. *Chemical Geology*, **71**, 77-95.
- 平塚隆治, 1976: 石油の生成および進化の地化学的考察—後報 油の進化, 変質—. 石技誌, **41**, 338-350.
- Lewan, M. D., 1983: Effects of thermal maturation on stable organic carbon isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodford shale. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1471-1479.
- MacKenzie, A. S., Lamb, N. A., and Maxwell, J. R., 1982: Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments. *Nature*, **295**, 223-226.
- Nissenbaum, A., Goldberg, M., and Aizenshtat, Z., 1985: Immature condensate from southeastern Mediterranean coastal plain, Israel. *A. A. P. G. Bull.*, **69**, 946-949.
- Northam, M. A., 1985: Correlation of northern North Sea oils: the different facies of their Jurassic source. In Thomas, B. M. et al. eds.: *Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf*, 93-99, Graham & Trotman, London.
- 重川守, 1985: 炭素同位体組成による原油と根源岩の対比—新潟平野油・ガス田地域におけるケーススタディ—. 石技誌, **50**, 9-16.
- Orr, W. L., 1974: Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation—study of Big Horn basin Paleozoic oils. *A. A. P. G. Bull.*, **58**, 2295-2318.
- Palmer, S. E., 1984: Effect of water washing on C_{15+} hydrocarbon fraction of crude oils from northwest Palawan, Philippines. *A. A. P. G. Bull.*, **68**, 137-149.
- Radke, M., Welte, D. H., and Willsch, H., 1982: Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1-10.
- Rogers, M. A., McAlary, J. D., and Bailey, N. J. L., 1974: Significance of reservoir bitumens to thermal-maturation studies, Western Canada Basin. *A. A. P. G. Bull.*, **58**, 1806-1824.
- Seifert, W. K. and Moldwan, J. M., 1981: Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783-794.
- Silverman, S. R., 1965: Migration and segregation of oil and gas. In Young, A. and Galley, J. E. eds.: *Fluids in subsurface environment; AAPG Mem.*, **4**, 53-65.
- Silverman, S. R., 1967: Carbon isotope evidence for the role of lipids in petroleum formation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 691-695.
- Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982: Immature oil and condensate—modification of

- hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter. *A.A.P.G. Bull.*, **66**, 775-788.
- Stahl, W.J., 1997: Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology*, **20**, 121-149.
- Stahl, W.J., 1980: Compositional changes and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionations during the degradation of hydrocarbons by bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1903-1907.
- Thompson, K.F.M., 1983: Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 303-316.
- 早稲田 周, 1992: 本邦原油の炭素・水素同位体組成. *Researchs in Organic Geochemistry*, **8**, 29-33.