論文・報告

ケロジェンのマセラル分離と炭素同位体組成*

沢田 健**・秋山 雅彦***

(Received November 1, 1993; accepted March 15, 1994)

Carbon isotope composition of macerals separated from various
kerogens by density separation method

Ken Sawada and Masahiko Akiyama

Abstract: Source rock-oil correlation has often been inferred from carbon isotope ratios of insoluble organic matter (kerogen) contained in sediments, since each kerogen has a peculiar value controlled by maceral composition. The objective of this study is to characterize $\delta^{13}\text{C}$ values of each maceral separated from various kerogens and to examine whether each maceral has a peculiar value or not.

Firstly, maceral groups of kerogens were separated from the Green River shale, Kimmeridge Clay, Sarufutsu coal and other typical samples by the density separation method (Kinghorn and Rahman, 1983). Amorphous kerogen can be subdivided into three fractions, namely fluorescent (FA), weakly fluorescent (WFA) and non-fluorescent (NFA) amorphous kerogens by visual kerogen method using their fluorescent characters under a high magnification microscope. FA, WFA and NFA are considered to be derived from sporinite and cutinite, alginite of marine planktons, and vitrinite, respectively.

In the next step $\delta^{13}\text{C}$ values of maceral groups, separated from the Middle to Upper Miocene Onnagawa shales of a petroleum exploration well in Akita City, were measured. The WFA fraction has different $\delta^{13}\text{C}$ values ranging within 2‰ in different stratigraphic horizons, while sporinite and vitrinite group macerals have their own constant values throughout different horizons. Carbon isotope composition of whole kerogen is controlled by the WFA fraction which makes up the bulk of the kerogen. It is, therefore, concluded that the $\delta^{13}\text{C}$ value of WFA is much more important than that of total kerogens for source rock-oil correlation since WFA is considered to be the main source matter of petroleum.

1. はじめに

堆積岩中の不溶性有機物(ケロゲン)の炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$ 値)は石油根源岩の判定(重川, 1985; 平井ほか, 1990; 早稲田・重川, 1990)や古環境の解析(Sackett, 1964; 重川ほか, 1990)に利用されてきてい

る。その多くの研究は、ケロジェンを構成する単位物質(マセラル)がそれぞれ特有の $\delta^{13}\text{C}$ 値をもち、それらのマセラルの含有比がケロゲン全体の $\delta^{13}\text{C}$ 値を決定するという考え方に基づいている。

海成のマセラル(おもに海生プランクトン起源)の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、一般に、陸成のマセラル(おもに陸上高等植物起源)のそれより数‰大きいことから、ケロゲン中で海成のマセラルの占める割合が大きければ、ケロゲン全体の $\delta^{13}\text{C}$ 値は大きな値をとることになる。しかし、実際には、海成有機物が陸成有機物より同位体的に軽いなどといった逆の例も報告されている(Lewan, 1986; Golyshev *et al.*, 1991)。

* 平成 4 年度および平成 5 年度石油技術協会春季講演会にて講演

** 信州大学理学部地質学教室(現:名古屋大学大気水圏科学研究所)

*** 信州大学理学部地質学教室

このような事実から、石油根源岩の判定や古環境の解析のためには、これまでの研究のように起源の異なるマセラルの混合物としてのケロジェンではなく、起源を同じくするマセラル単位ごとの $\delta^{13}\text{C}$ 値からの議論がなされなければならない。

そこで本論文では、はじめに、ケロジェンを各種のマセラルに分離して、それぞれのマセラルの炭素同位体比が従来からいわれているような特有の値をとるかどうかが検討するとともに、起源物質についての考察も加えた。その上になつて、八橋油田の女川層の試験試料について、ケロジェンのマセラル単位ごとの $\delta^{13}\text{C}$ 値の層準変化を検討し、そのケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化が、マセラルの組成の違いによるものではなく、マセラル自身の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化によるものであることを明らかにした。そして、最後に、原油・根源岩の対比に際して、不定形ケロジェン中の特定マセラルの $\delta^{13}\text{C}$ 値の重要性を指摘した。

2. 試料とその調製

2.1 測定試料

本研究では、タイプIケロジェンとしてGreen River Shale, タイプIIIケロジェンとして猿払炭, タイプIIケロジェンとして女川層頁岩, イングランド産のKimmeridge ClayとToarcian Shaleから分離したケロジェンを測定試料とした。女川層頁岩は試験試料(ただし、由利町のサンプル<On-1>は地表試料), それ以外

はすべて地表試料である。これらの試料の概要をTable 1に示した。

2.2 マセラルの遠心比重分離法

岩石試料から氏家・秋山(1978)の方法に従って、有機溶媒(ベンゼン:メタノール=3:1), ついでHClとHFによる処理で得られたケロジェンを、さらにマセラルの単位に分離した。

ケロジェンのマセラル単位の分離は、これまでいくつかの方法が試みられている(Dyrkacz and Horwitz, 1982; Kinghorn and Rahman, 1980 and 1983; Karas *et al.*, 1985; 西島ほか, 1992)。それらのうち、本研究では、特殊な器具を使わず、かつ良好な分離結果を得ているKinghorn and Rahman(1983)の方法を一部改良して使用した。その方法は次のとおりである(Fig. 1)。

- ① 黄鉄鉱を除去するために、分離したケロジェン(約0.5~2g)を200mlの蒸留水に入れ、 NaBH_4 (水素化ホウ素ナトリウム)1gを加え、60~70°Cで60分間、攪拌する(3回以上くり返す)。
- ② 過剰の NaBH_4 を分解するために5N HClを滴下して、60分間以上放置する。
- ③ 遠心分離して、上澄みを捨てた後、蒸留水で3回以上洗浄する。
- ④ 黄鉄鉱を除去したケロジェンを、1.85比重液($\text{ZnBr}_2 + \text{HCl}$)50~60mlに入れ、超音波洗浄する。
- ⑤ 遠心分離(2,000rpm, 20分)を行い、上澄みは回

Table 1 Total organic carbon content and maceral composition by fluorescent visual kerogen analysis.

Sample name	Locations	TOC (%)	Fluorescent visual kerogen(%)								R0 (%)
			FA	WFA	NFA	alg	spo	cut	vit	others	
Green River Shale	Mahogany zone of Green River Formation, Anvil point, Colorado	28.74	0	0	0	100	0	0	0	0	
Sarufutsu Coal	Soya Formation, Sarufutsu village, Hokkaido, Japan	80.19	0	0	0	0	0	0	100	0	0.21
Onnagawa Shale(On-1)	Onnagawa Formation near Omizuguchi, Yuri-machi, Akita, Japan	0.39	6.2	77.6	<0.1	<0.1	10.6	1.0	4.6	#<0.1	*0.35
Onnagawa Shale(On-2)	Onnagawa Formation, Yabase R-78 well(1289.5m), Akita, Japan	*0.90	4.4	66.4	<0.1	<0.1	8.8	0.6	19.7	#<0.1	*0.40
Kimmeridge Clay	South Ferriby quarry, Yorkshire, England	1.37	9.6	<0.1	35.8	2.0	22.0	0.8	29.4	#0.4	0.62
Toarcian Shale	Robin Hood's Bay, Ravenscar, Yorkshire, England	3.04	9.1	<0.1	26.6	2.0	14.0	37.9	10.4	#<0.1	0.51

FA: fluorescent amorphous kerogen. WFA: weakly fluorescent amorphous kerogen. NFA: non-fluorescent amorphous kerogen. alg: alginite. spo: sporinit. cut: cutinite. vit: vitrinite. others: other macerals. TOC: total organic carbon content. *: by Teikoku Oil Co. #: other macerals: sclerotinite and resinite from the Onnagawa Shale, and resinite from the Kimmeridge Clay and the Toarcian Shales.

Fig. 1 Flow chart of density separation.

収し、沈殿物（鉍物質）は捨てる。

- ⑥ 上澄みは吸引ろ過し、残査を得る。
- ⑦ 得られた残査を、1.20 比重液（ $\text{ZnBr}_2 + \text{HCl}$ ）50～60ml に入れ、超音波洗浄する。
- ⑧ 遠心分離（2,000rpm, 20分）を2回以上行い、上澄みと沈殿物をそれぞれ回収する。
- ⑨ 上澄みは別の遠沈管に移し、蒸留水を加えて遠心分離（3,000rpm, 20分）して、洗浄する（3回以上くり返す）。
- ⑩ 沈殿物は、次の段階の比重液に入れ、⑧へ戻り、同様の処理を行う。
- ⑪ 1.20 から 1.30, 1.40, 1.53, 1.70 の比重液で5段階の比重分離を行う。得られたフラクションはその都度、検鏡して、分離の程度を確認する。分離が不完全である場合は、さらに、比重 0.03 刻みで遠心比重分離を行う。

- ⑫ 最終的に得られたフラクションは、凍結乾燥して、バイアル管に保存する。

なお、参考までに NaBH_4 処理で黄鉄鉍を除去したものとそれを行わなかったものとの分離状況を Table 2 に示した。この表から、黄鉄鉍を除去しなかった場合は、各々のマセラルの比重が大きい方へシフトし、分離も不完全であることがわかる。したがって、ケロジェンの比重分離には、黄鉄鉍の除去処理が不可欠であるといえる。

また、Dyrkacz and Horwitz (1982) は、界面活性剤 Brij-35 を使用すれば界面張力の影響を取り除くことができ、分離がよくなるという実験結果を報告している。しかし、本研究の比重分離法では Brij-35 の使用によって、かえって分離が不完全になるので、界面活性剤は使用していない。

3. 測定方法

3.1 蛍光ビジュアルケロジェン法

ケロジェンのマセラル組成の判定には、従来のビジュアルケロジェン法に蛍光顕微鏡下での観察を加えた。この方法を“蛍光ビジュアルケロジェン法”と呼ぶことにする。蛍光顕微鏡は、Carl Zeiss 社製の顕微分光度計 MPM 03 を用いた。プレパラートの作成や生物顕微鏡下でのケロジェンの鑑定は平井 (1980)、嶋崎 (1986) に従い、また、蛍光顕微鏡下の鑑定は Tissot and Welte (1984) を参考にした。ただし、基本的にケロジェンを生物遺骸ではなく堆積物として扱うため、マセラルの定義で分類した (Table 3)。ケロジェンのマセラル組成比は、倍率 800 倍で透過光（タングステン光）と蛍光（水銀ランプの紫外光による励起）による観察をあわせて、ポイントカウンターを用いて計数した。カウント数は、1つのプレパラートにつき 500×2 回である。

Table 2 Results of maceral separation with and without NaBH_4 treatment.

S.G.	Kerogen without NaBH_4 treatment		Kerogen with NaBH_4 treatment	
	maceral composition	Yield(%)	maceral composition	Yield(%)
1.20	sporinite with vitrinite and amorphous kerogen	N.D.	sporinite with vitrinite and amorphous kerogen	1.0
1.30	sporinite with vitrinite and amorphous kerogen	3.1	sporinite with amorphous kerogen	1.8
1.33			amorphous kerogen with vitrinite	72.7
1.37			amorphous kerogen with vitrinite	1.6
1.40	amorphous kerogen with sporinite and vitrinite	77.4	vitrinite with amorphous kerogen	22.8
1.53	amorphous kerogen with sporinite and vitrinite	15.6		
1.70	amorphous kerogen with sporinite and vitrinite	4.0		
1.85				

Table 3 Classification of macerals by fluorescent visual kerogen analysis.

Conventional visual kerogen	Fluorescent visual kerogen
amorphous kerogen	fluorescent amorphous kerogen (FA)
	weakly fluorescent amorphous kerogen (WFA)
	non-fluorescent amorphous kerogen (NFA)
herbaceous kerogen	sporinite
	cutinite
	resinite
woody-coaly kerogen	sclerotinite
	vitrinite
aquatic organic microfossil	alginite

本研究は、マセラルの炭素同位体の定量分析を行うことから、その含有率については、特に注意を払わなければならない。細粒の不定形ケロジェンと比較的粗粒のマセラル（スポリナイト、ビトリナイトなど）が共存するケロジェンの場合、細粒の不定形ケロジェンは細粒物の間隙を充填しているため、その含有率はプレパラート上の細粒マセラルの含有率（濃度）に支配される。したがって、プレパラートを作るときには、なるべく使用するケロジェンを均質化することが必要である。

また、同一の試料について反射顕微鏡下での特徴も観察するとともに、ビトリナイトの反射率も測定した。

3.2 炭素安定同位体比の測定法

炭素安定同位体比（ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）の測定には、ケロジェンおよび分離した各フラクションから精製した CO_2 を使用した。 CO_2 精製は、Craig (1953)、重川 (1985) の方法に従った。

炭素同位体比は、Varian Mat 社製 MAT 250 型質量分析計を用いて測定し、PDB に対する相対千分偏差（ $\delta^{13}\text{C}$ 値）で表した。

$\delta^{13}\text{C}$ 値の測定精度は、 $\pm 0.1\text{‰}$ 以下である。しかし、各々の比重フラクションの $\delta^{13}\text{C}$ 値をマセラル単位の値として扱う場合、分離の不完全さを考慮しなければならない。マセラル組成のわかっているフラクションについて、次式の補正計算で各々のマセラルの 100% 濃集物にした場合の計算値を出すことができる。

$$a_1x + b_1y + c_1z = \delta_1 \cdot 100$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$a_3x + b_3y + c_3z = \delta_3 \cdot 100$$

a_i, b_i, c_i : ビジュアルケロジェン法による各々のマセラル含有率 (%)

x, y, z : 各マセラルの 100% 濃集物の $\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)

δ_i : 分離した各フラクションの $\delta^{13}\text{C}$ 値 (‰)

本論文では、計算値と実測値との差はマセラルの分離の不完全さによる測定誤差として記載されているが、その値は 0.4‰ を越えることはない。

4. 蛍光特性によるマセラルの分類と炭素同位体組成

4.1 マセラルの分類と比重分離

ここで扱った試料に含まれる不定形（アモルファス）ケロジェンは、蛍光顕微鏡下で次の 3 つに細分できる。

- 白～黄色の強い蛍光を発するもの
- 高倍率（ $\times 800$ ）で、紫外光をある程度の時間照射して、はじめて弱い蛍光をとらえることのできるもの
- 全く蛍光を発しないもの

これらの不定形ケロジェンについては、(a) を Fluorescent amorphous kerogen (FA)、(b) を Weakly fluorescent amorphous kerogen (WFA)、(c) を Non-fluorescent amorphous kerogen (NFA) と呼ぶことにする。

このように蛍光ビジュアルケロジェン法によって再分類されたマセラルの組成を Table 1 とともに Fig. 2 の円グラフに示した。

Green River Shale に含まれるケロジェンのほとんどすべては、淡水生藻類の *Botryococcus* (黄色植物門) からなるアルジナイトである。

猿払炭は、ビトリナイト（コリナイト、テリナイト、デグラディナイト）をおもな構成要素とし、イナートナイトも含む。ここでは、それらが陸上高等植物起源であることから、ビトリナイトとして一括して扱う。

女川層頁岩のケロジェンは、主に WFA、スポリナイト、ビトリナイトからなり、WFA の占める割合が最も大きい（66%, 78%）。それらの顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。

Kimmeridge Clay のケロジェン (Fig. 3) は、NFA, FA, ビトリナイト、スポリナイト、クチナイトが主要マセラルである。スポリナイトは、シダ植物の胞子が主体で、Acritarch などの海生プランクトン由来のアルジナイトも比較的目立つ。

Toarcian Shale のケロジェン (Fig. 3) は含有量が多く、おもにクチナイト、NFA, FA, スポリナイト、ビトリナイトからなる。この試料のクチナイトとしたマセラルは、田口 (1992) や Buiskool Toxopeus (1983) が報告しているビチューミナイト（ビトリナイト 2）にあたると考えられる。半透明で、植物の表皮のようにも、木質部がゲル化したものにもみえる。弱～やや強い蛍光を発し、反射光下ではコリナイトに似るが、それより反射率が低い。Tissot *et al.* (1987) は Toarcian

Fig. 2 Maceral composition of whole kerogen in pie graphs (%) and each density separated fractions in bar graphs (%).

Fig. 3 Photomicrographs of the Onnagawa Shale kerogen (On-2). 1. Whole kerogen; scale bar = 50 μ m. 2. Sporinite fraction, specific gravity <1.3; scale bar = 50 μ m. 3. Weakly fluorescent amorphous fraction, S. G. = 1.33-1.37; scale bar = 20 μ m. 4. Vitrinite fraction, S. G. = 1.40-1.53; scale bar = 20 μ m. 5. Weakly fluorescent amorphous fraction under tungsten light, S. G. = 1.30-1.40; scale bar = 25 μ m. 6. Fluorescent photomicrograph of the same amorphous fraction as Photo #5 under ultraviolet light; bright grains are sporinite and fluorescent amorphous kerogen. 7. Photomicrograph of non-fluorescent amorphous/vitrinite fraction of the Kimmeridge Clay kerogen, S. G. = 1.60-1.70; scale bar = 50 μ m. 8. Photomicrograph of non-fluorescent amorphous/vitrinite fraction of the Toarcian Shale kerogen, S. G. = 1.53-1.60; scale bar = 50 μ m.

Fig. 4 Specific gravity of each maceral fraction.

Shale からビチューミナイトが見いだされることを報告しているが、ここでは、このマセラルについて形態上、蛍光特性を重視してクチナイトに分類した。

それらの試料の遠心比重分離の結果を Fig. 2 に示す。Green River Shale と猿払炭は、すべてがそれぞれ比重 1.20 以下と 1.40~1.60 の値を示し、これまで報告されているアルジナイトおよびビトリナイトの比重範囲内である (Dyrkacz and Horwitz, 1982; Karas *et al.*, 1985)。

女川層頁岩のケロジェンでは、比重 1.20~1.33 でスポリナイトの濃集したフラクションを、1.33~1.40 で WFA, 1.40~1.53 でビトリナイトの濃集したフラクションを回収できた。これらをそれぞれスポリナイトフラクション、WFA フラクション、ビトリナイトフラクションと呼ぶことにする。各フラクションの顕微鏡写真を Fig. 3 の 1~6 に示す。

Kimmeridge Clay のケロジェンは、スポリナイトの比重が 1.30~1.45 であり、とくに 1.33~1.40 で濃集度の高いフラクションを得ることができた。比重 1.45~1.70 では、NFA (Fig. 3 の 7, 8) とビトリナイトの濃集物が得られた。女川層ケロジェンの場合と同様に、それらをスポリナイトフラクション、NFA・ビトリナイトフラクションとするが、女川層の場合よりも各フラクションの比重が大きくなっているのはビトリナイト反射率が 0.62 (Table 1) であることから分かるように熟成度が高いことに起因しているのかも知れない。

Toarcian Shale は、比重 1.20~1.40 でクチナイト・スポリナイトフラクション、比重 1.40~1.70 で NFA・ビトリナイトフラクションが得られた。

これらの比重分離の結果から、本研究の対象試料に含

Fig. 5 Van Krevelen diagram of various kerogens.

まれるマセラルの比重範囲を Fig. 4 にまとめた。ただし、このような値は熟成の進行していないケロジェンに限って適用される。

ケロジェンの H/C, O/C を Van Krevelen ダイアグラム上にプロットすると Fig. 5 のようになり、マセラル組成から予想されるタイプと一致する。

また、分離した各フラクションの H/C もそれぞれ特徴的な値 (Table 4, Fig. 8) を示す。女川層ケロジェン (On-2) は、ビトリナイト、WFA、スポリナイトの順に水素が多くなる。Toarcian Shale も、NFA・ビトリナイト、クチナイト・スポリナイトの順に水素が多くなる。分離したビトリナイトは、タイプⅢケロジェンの範囲内に入り、予想どおりの結果である。女川層の WFA は、ビトリナイトより水素にとみ、スポリナイト

Table 4 $\delta^{13}\text{C}$ values of various kerogens and their separated fractions. Values in parentheses express deviations due to incomplete separation of each fraction.

Sample name	Specific gravity	H/C	O/C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Green River Shale	whole kerogen	1.56	0.12	-29.7
Sarufutsu Coal	whole kerogen	0.82	0.25	-25.5
	1.40-1.53 1.53-1.60			-25.5 -25.6
Onnagawa Shale(On-1)	whole kerogen	1.45	0.20	-22.3
	<1.33			-23.1(-0.2)
	1.37-1.40 1.40-1.53			-22.2 -22.4
Onnagawa Shale(On-2)	whole kerogen	1.11	0.12	-22.8
	<1.30			-23.4
	1.30-1.33			-23.2
	1.33-1.37			-22.2
	1.37-1.40 1.40-1.53			-22.2 -22.8
Kimmeridge Clay	whole kerogen	0.81	0.04	-23.4
	<1.41			-21.6(+0.3)
Toarcian Shale	1.51-1.70	0.84	0.15	-23.8
	whole kerogen			-27.7
	1.33-1.40 1.60-1.70			-28.6(-0.2) -27.6

の値とも異なる独特の値であることに注目したい。

4.2 各マセラルの炭素同位体組成

それぞれの試料のケロジェンと分離した各フラクションの $\delta^{13}\text{C}$ 値を Table 4 と Fig. 6 に示した。Green River Shale 中のケロジェンと猿払炭の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、それぞれ湖沼生藻類と石炭の特徴的な値をもつ。

女川層と Kimmeridge Clay のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、ともに典型的な海成のタイプII ケロジェンの値をとる。女川層ケロジェンの各フラクションの $\delta^{13}\text{C}$ 値に

は大きな違いはなく、1‰の範囲内で異なっている。女川層のビトリナイトの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、平均的な陸上高等植物のそれよりやや大きい値を示す。

Kimmeridge Clay は、スポリナイトとビトリナイト・NFA の $\delta^{13}\text{C}$ 値が 2.2‰ も異なり、女川層の場合とは逆に、スポリナイトの方が大きい値を示す。女川層のスポリナイトは、マツ科などの花粉がほとんどを占め、同じ頁岩に含まれるビトリナイトと広い意味で同様な陸上の森林から供給されたものであると考えられる。そのようなスポリナイトは、同じケロジェンを構成しているビトリナイトよりも小さい値を示す。それとは異なり、Kimmeridge Clay のスポリナイトの $\delta^{13}\text{C}$ 値が大きい値をとるのは、スポリナイトがシダ植物の胞子を主体としているからであろう。このことから、スポリナイトの炭素同位体組成は、花粉、胞子の種類によって異なってくるので、スポリナイト自体の内容にも常に注意しなければならない。

Toarcian Shale のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、陸上植物の平均的な値を示す。また、クチナイト・スポリナイトフラクションと NFA・ビトリナイトフラクションの間に 1‰ ほどの違いがあり、前者の方が小さい。これは、女川層ケロジェンの場合と同様である。

前述したように、Toarcian Shale のクチナイトとしているマセラルは、ビチューミナイトと考えられる。このビチューミナイトの起源については2つの意見があり、高等植物に伴う起源の違う植物がコロイド化したも

Fig. 6 $\delta^{13}\text{C}$ values of whole kerogens and maceral fractions. (Refer to the caption in Table 1.)

のであるという説 (Tissot *et al.*, 1987) や紅藻類あるいは褐藻類を起源とする説 (田口, 1992) がある。しかし、本論の $\delta^{13}\text{C}$ 値が陸上植物の範囲を示したことから、Tissot *et al.* (1987) の説を支持することになる。 $\delta^{13}\text{C}$ 値とともに比重範囲からもこのマセラルは、当初の形態上の分類どおりに、クチナイトとするのが妥当である。

以上に述べてきた代表的なケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値などから、蛍光特性によって分類した不定形ケロジェンの起源物質は次のように推定される。

FA は単独のフラクションを得ることができなかったため、その $\delta^{13}\text{C}$ 値は得られていないが、比重範囲や蛍光特性がスポリナイト、クチナイトと類似していることから、それらに由来する細粒破片であると考えられる。

NFA は、比重範囲がビトリナイトと同じであることと蛍光を発しないことから、ビトリナイト由来の細粒不定形ケロジェンであろう。Toarcian Shale から得られた約 80% の濃集物の $\delta^{13}\text{C}$ 値が、陸上高等植物の範囲であるという事実は、そのような推定を支持しているものと考えられる。また、H/C もタイプⅢケロジェンの範囲を示し、ビトリナイト由来であることを裏付けている。

女川層だけにみられる WFA については、これが従来の典型的な不定形ケロジェンとされている海成プランクトン起源の不定形ケロジェンであると考えられる。蛍光特性や比重範囲が独特であり、 $\delta^{13}\text{C}$ 値も海成プランクトンであることを支持する値である。また、H/C において、スポリナイトやビトリナイトと異なった範囲を示し、ビトリナイトよりも大きな値をとることも、海生プランクトン由来であることを示唆している。

5. 八橋 R-78 試錐コア中の女川層ケロジェンの検討

5.1 マセラル組成

これまで述べてきた各タイプの代表的なケロジェンについてマセラル単位での $\delta^{13}\text{C}$ 値をうけて、女川層ケロジェンの層準変化を系統的に検討した。分析したコア試料は、秋田市の八橋 R-78 試錐の女川層ケロジェンである。女川層は秋田油田地域の主要な石油根源層とされている (平井ほか, 1990)。

これらの試料の有機炭素含有率は、0.7~2.8%、熟成度はビトリナイト反射率 (Ro) で 0.32~0.45% の値をとり、下位の層準で大きな値をとるものの、すべて未熟成段階にあたる (Table 5)。

蛍光ビジュアルケロジェン法によるマセラル組成を Table 5 と Fig. 7 に示す。層準によるマセラル組成は

Table 5 Total organic carbon content and maceral composition of the Onnagawa Shale from the Yabase R-78 well (Data of On-2 is presented in Table 1). Refer to the caption in Table 1.

Sample No.	Depth(m)	*TOC (%)	Fluorescent visual kerogen(%)								*Ro (%)
			FA	WFA	NFA	alg	spo	cut	vit	others	
On-3	1314	2.12	21.4	54.6	<0.1	<0.1	9.2	1.0	13.6	#0.2	0.32
On-4	1457	2.64	11.4	64.0	<0.1	<0.1	8.5	0.4	15.7	<0.1	0.37
On-5	1517	1.42	2.5	84.9	<0.1	<0.1	8.6	0.3	3.5	<0.1	0.39
On-6	1713	0.70	13.5	73.3	<0.1	<0.1	3.7	0.5	9.0	0	0.43
On-7	1794	2.77	3.2	88.9	<0.1	<0.1	2.6	0.2	5.0	0	0.45

Fig. 7 Maceral compositions of whole kerogen of the Onnagawa Shale from the Yabase R-78 well.

ほとんど変化なく、WFA が約 55~70% と最も多く、FA が約 5~20%、スポリナイト 3~10%、ビトリナイト 10~20%、クチナイト 1% という組成である。わずかに、アルジナイト、レジナイト、スクレロチナイト(?) が含まれる。

スポリナイトは、マツ科などの花粉が目立ち、海生藻類の孢子と思われるものも含まれる。また、わずかに見られるアルジナイトは、Tasmanite (緑藻植物門プラシノ藻綱) や Dinocyst (渦鞭毛藻類の孢子) などである。

比重分離の結果は、下位の層準のものも上位の試料 On-2 と同様に、比重 1.20~1.33 でスポリナイトフラクション、1.33~1.37 で WFA フラクション、1.40~1.53

Table 6 $\delta^{13}\text{C}$ values of whole kerogens and their separated fractions of the Onnagawa Shale from the Yabase R-78 well (Data of On-2 is presented in Table 4). Values in parentheses express deviations due to incomplete separation of each fraction.

Sample No.	Specific gravity	fraction	H/C	O/C	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
On-3	whole kerogen <1.30 1.30-1.33 1.33-1.37 1.40-1.53	sporinite sporinite,WFA WFA vitrinite	1.45 1.29 1.14 1.01 1.03	0.16	-22.5 -25.3 -23.1 -22.3(+0.1) -22.5
On-4	whole kerogen 1.33-1.37	WFA	1.44	0.34	-22.9 -22.8(+0.2)
On-5	whole kerogen <1.33 1.33-1.40 1.40-1.53	sporinite WFA vitrinite	1.16 1.27 1.14	0.11 0.10	-24.2 -23.4 -24.3(-0.1) -22.7(+0.4)
On-6	whole kerogen 1.33-1.37 1.40-1.53	WFA vitrinite	1.43 1.27	0.27	-23.4 -23.5 -22.6(+0.2)
On-7	whole kerogen <1.30 1.30-1.33 1.33-1.37 1.40-1.53	sporinite sporinite,WFA WFA vitrinite	1.22 1.38 1.22 0.89	0.11 0.09	-23.2 -23.7(-0.1) -23.3 -23.1 -22.9(-0.1)

Fig. 8 H/C vs $\delta^{13}\text{C}$ values of each maceral.

でビトリナイトフラクションが得られている。

ケロジエンの H/C は 1.1~1.2, O/C が 0.11~0.12 であり, Van Krevelen ダイアグラムからタイプ II ケロジエンの範囲に入る (Table 6, Fig. 5)。分離したマセラルの H/C は, スポリナイト, WFA, ビトリナイトの順に小さくなり, それぞれの値は, 1.3~1.4, 1.1~1.2, 0.9~1.0 である (Fig. 8)。

5.2 ケロジェンの炭素同位体組成と石油根源岩

女川層のケロジェンおよび各マセラルの $\delta^{13}\text{C}$ 値を Table 6 と Fig. 9 に示す。ケロジェンの値は、 $-22.8 \sim -24.2\text{‰}$ の値をとり、約 1.5‰ の幅での変動がみられ

Fig. 9 $\delta^{13}\text{C}$ values of whole kerogen and each fraction of the Onnagawa Shale from the Yabase R-78 well. Refer to the caption in Table 1.

る。とくに、On-5 が小さな値を示す。一般的には、ある一定の地域の堆積有機物の炭素同位体比は、それを構成するマセラルの炭素同位体比がそれぞれ一定の値をとり、それらの含有比の違いが全体の炭素同位体比を決めると考えられている。ところが、八橋 R-78 試錐の試料はマセラル組成がほとんど変化しないにもかかわらず、 $\delta^{13}\text{C}$ 値に有意な違いが認められる。

そこで、分離したマセラルごとの $\delta^{13}\text{C}$ 値を測定した。スポリナイトとビトリナイトでは、それぞれ $-23.2 \sim -23.7\text{‰}$ 、 $-22.5 \sim -22.8\text{‰}$ の値をとり、層準の違いによる変化はほとんどみられない。しかし、WFA の $\delta^{13}\text{C}$ 値は、スポリナイトやビトリナイトとは対照的に、約 2‰ の変動を示す。その変化曲線は、ケロジェンのそれに対応していて、On-5 でとくに大きい。このことから、ケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化は WFA 自身の $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化に規定されている、と結論できる。

石油根源岩の評価は、これまでに、原油とケロジェン全体の $\delta^{13}\text{C}$ 値の対比によって行われている。このような研究から、重川（1985）は、新潟地域で七谷層から寺

泊層下部 (D 層) と椎谷層最上部から西山層最下部 (S 層) の 2 層準が石油根源岩層であるとしている。

平井ほか (1990) は、秋田地域で女川層のケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値が原油のそれと一致するところから、女川層が石油根源岩になっていると推論している。また、早稲田・重川 (1990)、早稲田 (1992) も同様の議論を行っている。これらの論文はともに上位の層準では軽い炭素同位体からなるビトリナイトなどの陸源有機物が多く入り込むため、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は小さくなるとしている。

基本的には、このような議論は正しいとしても、石油の排出がケロジェンのなかで、主として海成起源の不定形ケロジェンの WFA に由来するとすれば、原油-根源岩の対比にあたっては、原油-WFA の $\delta^{13}\text{C}$ 値の比較で議論する必要がある。たとえば、特定の層準において不定形ケロジェンのケロジェン全体に占める割合が小さくても、石油の排出に関わることがありうるからである。したがって、女川層より上位の層準でのケロジェンの炭素同位体比が一致しないからといって、ただちにその層準の地層が根源岩ではないとするのは正しくないことになる。

すでに八橋 R-78 試錐の不定形ケロジェン (WFA) の例で述べたように、WFA そのものの $\delta^{13}\text{C}$ 値が層準によって変化するため、ケロジェン全体の $\delta^{13}\text{C}$ 値が変化する事実を指摘した。したがって、この場合には、一般にいわれる陸成起源マセラルの含有量の変化とは無関係である。

このように見てくると、 $\delta^{13}\text{C}$ 値をもとに石油根源岩の議論をする際には、原油とケロジェン全体の対比ではなく、原油-WFA の対比が必要となる。今後、このような観点から石油根源岩の炭素同位体組成の検討が望まれる。この場合には、すでに $\delta^{13}\text{C}$ 値が変化してしまったと考えられる熟成根源岩と原油の対比ではなく、未熟性のポテンシャル根源岩と原油との対比であることは論をまたない。

6. ま と め

1) これまで生物顕微鏡下で同定が困難であった不定形 (アモルファス) ケロジェンを蛍光特性により Fluorescent amorphous kerogen (FA), Weakly fluorescent amorphous kerogen (WFA), Non-fluorescent amorphous kerogen (NFA) の 3 つに分類した。それらそれぞれの蛍光特性、比重範囲、 $\delta^{13}\text{C}$ 値から、FA は花粉・孢子起源のスポリナイトや植物の葉や表皮起源のクチナイト由来の細粒不定形ケロジェン、NFA は陸上高等植物の木質起源のビトリナイト由来の細粒不定形ケロジェン、そして WFA は海生プランク

トンなどから由来する不定形ケロジェンであると推論した。

2) 秋田市の八橋 R-78 試錐から得られた女川層頁岩のコア試料の $\delta^{13}\text{C}$ 値について、スポリナイトやビトリナイトの値は層準による差異を示さないが、WFA の $\delta^{13}\text{C}$ 値は約 2‰ の幅で変化することが明らかになった。

3) 石油根源岩の評価にあたって、これまでのようなケロジェン-原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値の対比によるものではなく、石油の直接の根源物質と推定される WFA と原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値を対比することが必要である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、帝国石油株式会社には、貴重な試資料を提供していただいた。また、同社の平井明夫氏には、ビジュアルケロジェン法による鑑定についての助言をいただいた。また、石油資源開発株式会社からも貴重な試資料を提供していただき、同社の武田信従氏には、ケロジェンの比重分離法について助言していただいた。北海道大学の福沢仁之氏には元素分析に関してお世話になった。信州大学の森清寿郎氏には質量分析計の測定方法について助言していただいた。また、イギリスの Sheffield 大学の M.A. Whyte 博士には、試料採取にあたって現地の案内の労をとっていただくとともに英文要旨の校閲をいただいた。以上の方々に対し、厚く御礼申し上げる。なお、本研究の一部は、秋山に交付された文部省科学研究費補助金 (課題番号 04453050) を使用した。

文 献

- Buiskool Toxopeus, J. M. A., 1983: Selection criteria for the use of vitrinite reflectance as a maturity tool. In Brooks, J., ed: *Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe*, 295-307. Blackwell Scientific Publications.
- Craig, H., 1953: The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 3, 53-92.
- Dyrkacz, G. R. and Horwize, E. P., 1982: Separation of coal macerals. *Fuel*, 61, 3-12.
- Golyshev, S. I., Verkhovskaya, N. A., Burkova, V. N. and Matis, E. R., 1991: Stable carbon isotopes in source-bed organic matter of West and East Siberia. *Org. Geochem.*, 17, 277-291.
- 平井明夫, 1980: ケロジェンタイプの識別法, 帝国石油 (株) 技研報告, 32(2), 25-39.
- 平井明夫・佐藤時幸・高島 司, 1990: 八橋油田における油の根源岩と生成・移動・集積. 石技誌, 55, 37-47.
- Karas, J., Pugmire, R. J., Woolfenden, W. R., Grant, D. M. and Blair, S., 1985: Comparison

- of physical and chemical properties of maceral groups separated by density gradient centrifugation. *Intern. J. Coal Geol.*, **5**, 315-338.
- Kinghorn, R. R. F. and Rahman, M., 1980: The density separation of different maceral groups of organic matter dispersed in sedimentary rocks. *J. Petrol. Geol.*, **2**, 449-454.
- Kinghorn, R. R. F. and Rahman, M., 1983: Specific gravity as a kerogen type and maturation indicator with special reference to amorphous kerogen. *J. Petrol. Geol.*, **6**, 179-194.
- Lewan, M. D., 1986: Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from Phanerozoic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 1583-1591.
- 西島辰巳・一色英樹・林 石英・二宮善彦・平戸瑞穂・岡田清史, 1992: 脱灰炭 CO₂ ガス化反応速度のマセラルによる統一的評価, 日本エネルギー学会誌, **71**, 428-434.
- 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.
- 重川 守・近藤和也・早稲田 周, 1990: 北海道石狩北部地域の油・ガス田—その地球化学と地質的背景. 石技誌, **55**, 23-36.
- Sackett, W. M., 1964: The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments. *Marine Geol.*, **2**, 173-185.
- 嶋崎統五, 1986: 石油探鉱におけるビジュアルケロジェン分析法とその応用. 田口一雄教授退官記念論文集, 269-302.
- 田口一雄, 1992: 最近における無定形ケロジェンの研究と石油の生成—新しいケロジェン成因説の台頭—. 石技誌, **57**, 274-289.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1984: *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd ed. Springer-Verlag.
- Tissot, B. P., Pelet, R. and Ungerer, P. H., 1987: Thermal history of sedimentary basins, maturation induces, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bull.*, **71**, 1445-1466.
- 氏家良博・秋山雅彦, 1978: 基礎試錐「浜勇知」コアサンプル中のケロジェン. 石技誌, **43**, 60-67.
- 早稲田 周・重川 守, 1990: 由利原油・ガス田における炭化水素の生成・移動・集積. 石技誌, **55**, 233-244.
- 早稲田 周, 1992: 本邦原油の炭素・水素同位体組成. *Res. Org. Geochem.*, **8**, 29-33.