論 文

ガスクロマトグラフィー・同位体質量分析法の石油地球化学への
応用：東北日本原油の個別長鎖 n-アルカンの炭素同位体組成

石渡 良志・今 亮人・山田 桂太・有信 哲哉
奈良岡 浩*・奥井 明彦**・早稲田 周***

(Received May 6, 1999; accepted September 22, 1999)

Application of gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry to petroleum
geochemistry: Carbon isotopic composition of individual long chain normal
alkanes in oils from Northeast Japan

Ryoshi Ishiwatari, Makoto Kon, Keita Yamada, Tetsuya Arinobu,
Hiroshi Naraoka, Akihiko Okui and Amane Waseda

Abstract: Carbon isotopic compositions of individual n-C₁₅-C₃₀ alkanes of 20 crude oils from Northeast Japan were determined and their variations were discussed in terms of oil maturity with the following results.

(1) The characteristics of carbon isotopic compositions of n-C₁₅-C₃₀ alkanes can be expressed by two parameters: an average $\delta^{13}\text{C}$ value of the n-alkanes (ADC-value) and an increment of $\delta^{13}\text{C}$ values with decreasing carbon chain length of the n-alkane (I-value).

(2) ADC-value shows a general trend of increase with increasing oil maturity. I-value is low at the stage of low maturity and increases with maturity and then decreases at the stage of high maturity.

(3) The variations in carbon isotopic compositions of n-C₁₅-C₃₀ alkanes in crude oils are probably caused by the cleavage of weak C-C bonds in higher molecular weight components of crude oil and the subsequent cracking of the n-alkanes with increasing oil maturity.

(4) The ADC-I diagram is proposed to be useful for determining the level of maturity in oils in Northeast Japan.

Key words: stable carbon isotopes, alkanes, hydrocarbons, maturation index, oil, Japan, maturity, isotope GC

1. はじめに

我が国（東北日本）の原油の炭素同位体組成は世界の原油の中でも重い値（-24~-21‰）を示す。このよう

に重い値はカリフォルニア原油などの第三紀中新世原油に共通した特徴である (Chung *et al.*, 1992)。これら原油の起源有機物は珪藻を主とする海洋植物プランクトンと推定されている (早稲田ほか, 1995)。秋田・山形原油に比べて新潟原油は陸源有機物の寄与が大きい (坂田ほか, 1990)。一般に原油の炭素同位体組成は起源有機物の炭素同位体組成に依存するのみならず、原油の熟成度の影響も受け変動する。東北日本原油では、原油（バルク）および飽和炭化水素、芳香族炭化水素成分の $\delta^{13}\text{C}$ 値は熟成度が増すにつれて大きくなることが知ら

* 東京都立大学大学院理学研究科 Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University.

** 石油公団石油開発技術センター Technology Research Center, Japan National Oil Corporation.

*** 石油資源開発㈱ Japan Petroleum Exploration Co., Ltd.

れている（早稲田，1993）。

最近，ガスクロマトグラフと直結した同位体質量分析計が実用化し，個別分子の炭素同位体比の測定が可能となった。個別 *n*-アルカンの炭素同位体比が測定できると，これまで飽和炭化水素画分の平均の $\delta^{13}\text{C}$ 値しか得られなかったのに対して，多くの *n*-アルカン分子の $\delta^{13}\text{C}$ 値についての情報を原油—原油対比や原油—根源岩対比に利用できることが期待される。Bjørøya ら（Bjørøya *et al.*, 1991；1992；1994；Sofer *et al.*, 1991）の一連の研究によって，*n*-アルカンの炭素同位体比は原油によって大きく異なること，また堆積岩有機物の加熱で生成する *n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は，加熱温度が高くなるとおおむね重くなるが，ケロジェンのタイプその他によって $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化は微妙に異なることが分かってはきた（後述）が，まだ研究例は少ない。我が国の原油の *n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の分布については，まだ系統的研究がなされていない。

本報では東北日本の原油から分離した *n*-アルカンの炭素同位体比とその規則性を明らかにし，次いでこれらの規則性を原油の熟成度の視点から考察した。*n*-アルカンの炭素同位体比と従来の知見との関係を考察するために，本研究では早稲田（1993）で用いられたものと同じ原油試料を用いた。

2. 試料および分析法

秋田・山形，および新潟原油20試料を用いた。内訳は，秋田・山形原油が13試料，新潟原油が7試料（うちコンデンセートが4試料）である。これらの試料については早稲田（1993）によってバイオマーカー分析，炭素および水素同位体組成分析が行われている。

(1) 原油試料の前処理

原油試料 30 μl をガラス管にとり，蒸留水を加え，ヘキサン/エチルエーテル（9：1）にて中性成分を抽出した。溶媒を *n*-ヘキサンに置き換え，シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで *n*-ヘキサン流出分として飽和炭化水素画分を得た。

n-アルカンと他の飽和炭化水素との分離は山田ほか（1994）の操作で行った。飽和炭化水素画分を，イソオクタン中でモレキュラーシープ 5A とともに室温で5時間放置した。次に，モレキュラーシープ 5A をテフロン容器中でフッ化水素酸（46%）で分解後，*n*-アルカンを *n*-ヘキサンで抽出した。これを個別 *n*-アルカンの安定炭素同位体比の測定に供した。

(2) ガスクロマトグラフィー・同位体質量分析（GC-IRMS 分析）

個別 *n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の測定は，フィニガン・マット社製 GC-IRMS システムを用いて行った。GC-IRMS システムは Varian 3400 GC と DeltaS 質量分析計を燃焼炉（CuO または CuO+NiO）で直結している。GC 分離用のカラムは DB-5（0.32 mm i. d. $\times$ 30 m）キャピラリーカラムで，昇温条件は 50~120°C まで 30°C/min. 昇温，120~310°C まで 5°C/min. 昇温，以降 25 min. 定温である。同位体測定用の内部標準物質は CO_2 または *n*- $\text{C}_{16}\text{D}_{34}$ および *n*- $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$ を用いた。 $\delta^{13}\text{C}$ 値は PDB 標準試料からの千分率偏差（‰）で表現した。測定誤差は $\pm 0.5\text{‰}$ である。

3. 測定結果

GC-IRMS での個別有機分子の $\delta^{13}\text{C}$ 値の測定においては，同一試料を繰り返し測定した場合しばしば再現性の悪い測定値が出現する。 $\delta^{13}\text{C}$ 値の再現性に影響を与える因子の1つには，GC 分析において同時または接近して溶出する他の分子の存在のほかに，炭素の酸化に使われる酸素（CuO または NiO から）の酸素同位体比の変動の影響があることが経験的に分かっている。これまでの経験から，記録紙に表示される $\delta^{18}\text{O}$ 値が $\pm 10\text{‰}$ を超える値が出現した場合には $\delta^{13}\text{C}$ 値も異常値を示すことが多い。このことから $\delta^{18}\text{O}$ 値が $\pm 10\text{‰}$ を超える値が出現した場合の $\delta^{13}\text{C}$ 値は排除するか，または参考値にとどめることとした。

3.1 *n*-アルカンの炭素同位体比分布図

得られた結果を Fig. 1 に，まとめた結果を Table 1 に示す。秋田・山形，および新潟原油20試料より分離した *n*-アルカンは，ガスクロマトグラム上には $\text{C}_{13}\sim\text{C}_{38}$ （ C_n ：*n* は 1 分子中の炭素数）のものが観測されたが，測定に足る十分な量が存在しないか，測定できても再現性のよい $\delta^{13}\text{C}$ 値が得られなかったため，以下の考察には *n*- $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{30}$ アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値を用いることにした。Fig. 1 では，*n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値を横軸に，炭素数を縦軸にとり示した。これらの図を以後 *n*-アルカンの「炭素同位体比分布図」と呼ぶこととする。

秋田・山形堆積盆地からの原油では，*n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は $-24\sim-26\text{‰}$ を示し， C_{30} から C_{15} にかけてほとんど同じ値ないし緩やかに重くなる傾向を示す。一方，新潟堆積盆地の原油やコンデンセートの *n*-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は $-22\sim-26\text{‰}$ を示し，片貝 SK-18 と北片貝 SK-1 のコンデンセート試料を除くと，秋田・山形堆積盆地からの原油に比べて C_{30} から C_{15} に向かって *n*-アルカンが同位体的に重くなる傾向を示すものが多い。片貝 SK-18 と北片貝 SK-1 試料を含め *n*-アルカンの炭素同位体比分布の原因については 4.1 節で考察する。

Fig. 1 Carbon isotopic composition maps for n-alkanes from oils in Northeast Japan.

E. I. : evolution index (See text for definition)

n-アルカンの炭素同位体比分布図 (Fig. 1) を細かく見ると, n-アルカン炭素数の違いによる $\delta^{13}\text{C}$ 値の分布に変動が認められるが, 現時点では上述した以外の細かな規則性を指摘することはできない。

n-アルカンの炭素同位体比分布の特徴を次のパラメータで表わすことができる。

- ① n-アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の平均値 (パラメータ 1) :
 $\delta^{13}\text{C}_{15-20}$ (n-C₁₅~C₂₀ アルカン), $\delta^{13}\text{C}_{21-25}$ (n-C₂₁~C₂₅ アルカン), $\delta^{13}\text{C}_{26-30}$ (n-C₂₆~C₃₀ アルカン), $\delta^{13}\text{C}_{15-30}$ (n-C₁₅~C₃₀ アルカン)
- ② C₃₀ から C₁₅ に至る $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化を直線回帰して求めた変化率 (パラメータ 2 : I 値と略称する) : 値 (%/Δ炭素鎖)

得られたパラメータを Table 1 に示す。

3.2 n-アルカンの炭素同位体比分布と石油の熟成度との関係

石油の熟成度の指標にはステラン, トリテルパンの異性化反応, 芳香族化反応を利用したものがあるが, 本原油試料については, 平塚 (1976) によって提唱された進化度指数 (EI 値 : evolution index) が測定されている (早稲田, 1993) ので, これを用いる。EI 値は軽質炭化水素中のトランス-1, 3-ジメチルシクロペンタン (t-1, 3-DMCP) に対するノルマルヘプタンの比 (n-C₇/(t-1, 3-DMCP)) で表わされる。EI 値は平塚 (1976) によって経験的に与えられたものであって, 理論的根拠は必ずしもはっきりとしていない。したがって, EI 値を熟成度指標として用いることの是非についての議論は残るが, 秋田・山形原油および新潟原油のバイオマーカーの熟成度を対比した坂田ほか (1990) の結果の中から読みとり, 産出場所および貯留層準が一致する原油 (コン

Table 1 Carbon isotopic compositions of n-alkanes from oils in Northeast Japan

Evil Index #1	0.83	0.93	1.18	1.29	1.38	1.49	1.55	1.69	1.82	1.83	1.86	1.90	2.81	3.03	3.11	3.19	3.69	3.80	15.80	17.34
L/L-HYTA Series**	5	3	1	6	7	4	15	13	2	16	10	9	21	12	17	20	19	22	23	24
Sample Name*	Hashi SK-10D	Fukube SK-21	Fukuka SK-7D	Saru SK-68D	Saru SK-74D	Fukube SK-6	Anaru SK-14D	Anaru SK-14D	Fuku SK-14D	Anaru SK-53D	Nishi- OGATA	Nishi- OGATA	Mitsuke	Yurhara	Shintal NS-9D	Higashi- NS-24D	Higashi- NS-10	Fujikawa SK-2D	Kataai SK-1	Kataai SK-18
Feature*	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil	oil
Formation*	1	13+14	700m	5+6	5+6	14+15	KI	KI	100mB	Ta-K+K	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB
Reservoir*	1	13+14	700m	5+6	5+6	14+15	KI	KI	100mB	Ta-K+K	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB	100mB
Total oil*	-22.82	-22.72	-22.13	-22.70	-22.64	-22.25	-21.92	-22.06	-22.79	-23.30	-22.74	-23.33	-23.33	-22.00	-21.39	-21.44	-22.03	-21.55	-20.49	-20.49
Saturates*	-23.92	-23.91	-22.98	-23.85	-23.77	-23.49	-22.69	-22.69	-22.79	-23.30	-22.74	-23.33	-23.33	-23.41	-22.79	-22.75	-22.54	-22.55	-23.20	-21.59
15#2	-24.2	-25.8	-24.3	-26.1	-25.1	-25.1	-23.6	-23.8	-24.3	-23.8	-23.8	-24.7	-24.7	-23.5	-24.2	-23.5	-22.8	-22.7	-23.1	-22.0
16	-25.2	-25.2	-24.2	-26.2	-26.1	-25.5	-24.3	-23.4	-25.2	-23.1	-23.1	-25.2	-25.2	-24.0	-24.8	-	-23.5	-22.7	-24.3	-23.2
17	-25.3	-25.0	-24.3	-25.6	-25.3	-25.2	-24.3	-23.4	-25.2	-23.1	-25.4	-25.3	-24.1	-24.7	-24.6	-23.8	-22.1	-23.6	-22.9	-22.8
18	-26.0	-25.1	-25.0	-25.4	-25.3	-25.0	-24.3	-24.5	-25.0	-24.6	-25.4	-25.0	-23.9	-24.1	-24.4	-22.9	-23.6	-24.3	-22.9	-23.0
19	-27.5	-26.0	-25.9	-26.0	-26.4	-25.4	-25.1	-25.1	-25.5	-25.1	-25.7	-25.1	-25.3	-24.6	-24.5	-23.9	-24.2	-24.5	-23.4	-23.1
20	-27.7	-25.7	-26.5	-25.7	-26.2	-25.6	-25.1	-24.1	-25.2	-24.8	-25.7	-25.1	-23.8	-	-24.2	-24.3	-24.1	-24.6	-23.2	-23.0
21	-26.8	-25.7	-26.1	-26.1	-25.4	-25.5	-25.1	-24.4	-25.4	-24.8	-26.3	-25.6	-24.6	-25.2	-24.4	-24.3	-25.7	-24.5	-23.2	-22.9
22	-26.5	-25.8	-26.4	-26.5	-26.2	-24.7	-25.1	-24.7	-24.9	-25.4	-26.0	-25.6	-24.3	-25.2	-24.5	-25.1	-25.7	-25.3	-23.2	-22.8
23	-26.5	-25.2	-26.5	-25.8	-26.2	-25.2	-24.8	-25.2	-24.9	-24.9	-25.5	-24.6	-24.1	-25.2	-24.4	-25.2	-24.8	-24.9	-23.1	-22.8
24	-25.3	-25.4	-24.9	-25.6	-25.2	-24.8	-25.0	-24.2	-25.2	-24.8	-25.3	-25.7	-24.8	-24.8	-24.8	-24.1	-25.5	-23.6	-25.6	-22.5
25	-26.4	-25.0	-24.8	-25.8	-25.2	-24.5	-25.0	-24.1	-24.6	-24.4	-25.2	-25.0	-23.9	-25.5	-24.4	-24.8	-24.4	-26.0	-22.7	-23.0
26	-25.9	-24.6	-25.7	-25.2	-25.9	-24.4	-25.3	-	-24.9	-24.5	-25.8	-	-24.5	-24.9	-24.3	-25.4	-25.1	-25.6	-23.2	-22.8
27	-26.0	-24.3	-24.7	-26.3	-26.3	-24.5	-25.8	-25.3	-25.7	-25.0	-25.8	-25.0	-25.4	-24.7	-24.5	-25.4	-25.5	-	-23.2	-22.7
28	-25.3	-25.9	-26.0	-26.4	-25.5	-24.2	-26.7	-26.0	-25.9	-26.1	-26.0	-26.1	-26.1	-26.4	-25.2	-25.4	-25.6	-	-23.0	-23.8
29	-26.1	-25.5	-25.3	-26.6	-25.0	-25.3	-26.3	-26.2	-25.4	-25.8	-26.5	-26.0	-25.8	-26.3	-25.6	-	-26.6	-	-24.2	-23.7
30	-26.8	-26.1	-26.8	-25.9	-26.0	-26.1	-26.0	-24.6	-26.7	-26.2	-25.1	-25.9	-25.5	-25.2	-25.6	-26.7	-26.6	-	-	-23.8
31	-27.8	-27.8	-	-28.3	-28.6	-	-27.1	-26.3	-27.1	-26.6	-26.7	-25.6	-25.6	-26.0	-	-26.3	-	-	-	-23.2
32	-27.9	-26.6	-	-26.4	-26.1	-	-26.5	-26.2	-25.8	-26.2	-26.6	-25.8	-26.0	-	-	-	-	-	-	-
33	-28.4	-28.2	-	-26.6	-25.1	-	-26.6	-24.2	-26.4	-27.6	-26.9	-25.4	-27.8	-24.5	-	-	-	-	-	-
34	-27.1	-26.8	-	-26.3	-26.2	-	-26.2	-25.2	-	-	-25.1	-27.5	-29.3	-26.0	-	-	-	-	-	-
35	-26.6	-	-	-25.1	-25.3	-	-26.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AV(C15-C20)	-26.0	-25.5	-25.0	-25.8	-25.7	-25.3	-24.5	-24.1	-25.0	-24.2	-25.3	-25.1	-24.1	-24.5	-24.2	-23.5	-23.2	-24.1	-23.0	-22.9
stdev	1.4	0.4	1.0	0.3	0.6	0.2	0.6	0.6	0.4	0.7	0.4	0.2	0.6	0.3	0.4	0.6	0.9	0.6	0.6	0.3
AV(C21-C25)	-26.3	-25.4	-25.7	-26.0	-25.8	-24.9	-25.0	-24.5	-25.0	-24.9	-25.7	-25.3	-24.3	-25.0	-24.4	-25.0	-24.8	-25.3	-22.9	-22.8
stdev	0.6	0.3	0.8	0.4	0.5	0.4	0.1	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.1	0.5	0.9	0.6	0.3	0.2
AV(C26-C30)	-26.0	-25.3	-25.7	-26.1	-25.7	-24.9	-26.0	-25.5	-25.7	-25.5	-25.8	-25.8	-25.6	-25.5	-25.0	-25.7	-25.9	-25.6	-23.4	-23.3
stdev	0.5	0.8	0.8	0.5	0.5	0.8	0.5	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	-	0.5	0.5
AV(C31-C35)	-27.5	-27.4	-	-26.5	-26.2	-	-26.6	-25.5	-26.4	-26.8	-26.3	-26.1	-26.2	-25.5	-	-26.3	-	-	-	-23.2
stdev	0.7	0.8	-	1.1	1.4	-	0.3	1.0	0.7	0.7	0.8	1.0	2.7	0.9	-	-	-	-	-	-
AV(C15-C30)	-26.1	-25.4	-25.5	-25.9	-25.8	-25.1	-25.2	-24.6	-25.2	-24.8	-25.6	-25.3	-24.7	-25.0	-24.5	-24.6	-24.6	-24.7	-23.1	-23.0
stdev	0.9	0.5	0.9	0.4	0.5	0.5	0.8	0.8	0.6	0.8	0.5	0.5	0.9	0.7	0.6	1.1	1.4	0.9	0.5	0.4
Dif from sat.	-2.2	-1.5	-2.5	-2.1	-2.0	-1.6	-2.5	-1.8	-1.9	-2.1	-2.3	-2.0	-1.3	-2.2	-1.8	-2.1	-2.0	-1.5	-1.5	-0.9
l-value	0.041	-0.005	0.080	0.018	0.005	-0.025	0.154	0.114	0.070	0.133	0.045	0.058	0.146	0.092	0.087	0.220	0.243	0.217	0.043	0.043

*Quoted from Waseda (1993). Samples of no. 1-16 are from Akita-Yamagata Basin, those of no. 17-24 from Niigata Basin; #1: evolution index; #2: Carbon number in n-alkane; Av: average; stdev: standard deviation; Dif from sat.: difference in $\delta^{13}C$ from saturated hydrocarbon fraction; cond: condensate; l-value: see text. **Quoted from Sakata et al. (1990)

デンセートを含む) 5 試料 (Table 1 中の試料 No. 9 または 10, 19, 21, 22) について EI 値とバイオマーカー成熟度を比較すると、おおむねよい一致を示す。特に TA-ステロイド ($C_{20}+C_{21}$)/($C_{20}+C_{21}+C_{26}+C_{27}+C_{28}$) 比とよい一致を示すことが分かったので、EI 値を成熟度指標として用いることは妥当であると考えられる。平塚 (1976) はプロト原油 (proto petroleum) が油に転換するまでを成熟、油になってから以後の変質を進化とするの考えを示しているが、「成熟」と「進化」の区別は事実上困難なのでこれを区別をせずに、「成熟」と

呼ぶこととする。

Fig. 2 に示すように、EI 値が増すと $\delta^{13}C_{15-30}$ は大きくなり、EI 値の対数と $\delta^{13}C_{15-30}$ との間には比較的よい相関が見られる。つまり、秋田・山形原油と新潟原油の $\delta^{13}C_{15-30}$ は EI 値 (成熟度) の関数として整理される。ここで、n-アルカンの $\delta^{13}C$ と EI 値との関係をより詳細に調べるために、n- $C_{15}\sim C_{20}$ 、n- $C_{21}\sim C_{25}$ 、n- $C_{26}\sim C_{30}$ アルカンの 3 グループに分けて Fig. 3 に示す。

EI 値が 4 付近までは、 $\delta^{13}C_{26-30}$ はほぼ一定値 ($-25.6\pm 0.3\%$) を示す。新潟原油のうち 5 試料 (コンデンセート 2 試料を含む) は EI 値が 4 以下であるが、それらの $\delta^{13}C_{26-30}$ 値は秋田・山形試料と区別がつかない。バイオマーカー (トリテルペノイド) から見ると新潟原油は秋田・山形原油に比べて陸起源有機物の寄与が大きいにもかかわらず $\delta^{13}C_{26-30}$ に違いが認められないのは、n- $C_{26}\sim C_{30}$ アルカンの前駆物質は新潟原油および秋田・山形原油間で共通していること、また $\delta^{13}C_{26-30}$ が -25.6% であることは、前駆物質の $\delta^{13}C$ 値は n- $C_{26}\sim C_{30}$ アルカンの $\delta^{13}C$ 値よりも重いと考えるのが妥当である。これらの理由から海起源有機物が n- $C_{26}\sim C_{30}$ アルカンの前駆物質であると考えられる。EI 値が 4 以上の領域では、 $\delta^{13}C_{26-30}$ は -23.4% となり、EI 値が 4 以下での $\delta^{13}C_{26-30}$ 値 (-25.6%) よりも 2.2% 重い値を示す。

一方、n- $C_{15}\sim C_{20}$ アルカンの $\delta^{13}C$ 値は $\delta^{13}C_{26-30}$ とは異なり、EI 値が 4 以下の領域において EI 値の増加に伴って増加する。この解釈については 4.2 節で述べる。ここで、新潟原油の $\delta^{13}C_{15-30}$ 値は秋田・山形原油のそ

Fig. 2 $\delta^{13}C$ for n- $C_{15}\sim C_{30}$ alkanes vs. evolution index* for oils in Northeast Japan
*See text for definition

Fig. 3 Changes in $\delta^{13}C$ values of n-alkanes with different chain lengths with increasing oil evolution index*. *See text for definition

Fig. 4 Relationship between $\delta^{13}C$ and I-values* for n-alkanes from oils in Northeast Japan. EI: evolution index*. *See text for definition

れより重いが、石油の熟成に伴う炭素同位体比の変化曲線上にあると見なして違和感がない。この結果は、新潟原油と秋田・山形原油の $\delta^{13}\text{C}_{15-30}$ 値の違いは熟成度の違いによると解釈して無理がないことを示唆している。 $n\text{-C}_{21}\sim\text{C}_{25}$ アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動は中間的である。

次に、I 値（パラメータ 2）と $\delta^{13}\text{C}_{15-30}$ 値との間には、Fig. 4 に示すような関係が見られる。つまり、EI 値の増加に伴って n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ は大きくなり、I 値は増加する。しかし、EI 値が 16~17 の 2 試料（北片貝 SK-1 および片貝 SK-18）では、 $\delta^{13}\text{C}_{15-30}$ 値は大きくなるが I 値は低い方向にシフトする。この I 値と $\delta^{13}\text{C}_{15-30}$ 値の間の規則性の存在は、 $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{30}$ アルカンの個別分子炭素同位体比の測定のみから石油の熟成度を推定できることを示すものであり、I 値対 $\delta^{13}\text{C}_{15-30}$ 値ダイアグラム（Fig. 4）は石油—石油対比、石油—根源岩対比に使える可能性がある。

3.3 n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ と飽和炭化水素フラクションおよび原油（バルク）の $\delta^{13}\text{C}$ との関係

早稻田（1993）は同一試料について、飽和炭化水素フラクションと原油（バルク）の $\delta^{13}\text{C}$ 値を求めている（Table 1）ので、これらの $\delta^{13}\text{C}$ 値を n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値との関係を調べた。その結果、原油（バルク）の $\delta^{13}\text{C}$ 値は $\delta^{13}\text{C}_{15-30}$ より $3.0\pm 0.3\text{‰}$ （試料数=20）重く、また飽和炭化水素フラクションのそれは $1.9\pm 0.4\text{‰}$ （試料数=20）重いという、明瞭な比例関係があることが分かった。

4. 考 察

4.1 石油の熟成（EI 値の増加）に伴う n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化の解釈

熱分解によって有機化合物の $\text{C}-\text{C}$ 結合が切断されて低分子炭化水素（ $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ ）が生成する際には、 $^{13}\text{C}-^{12}\text{C}$ 結合よりも $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 結合のほうが切れやすい（反応速度論的効果）。したがって、長鎖（ここでは C_{26} 以上とする：以後 C_{26+} と表す） n -アルカンから熱分解（クラッキング）によって $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンが生成すると仮定すると、生成した $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンは残った $n\text{-C}_{26+}$ アルカンよりも ^{12}C に富み、また $n\text{-C}_{26+}$ アルカンは反応前に比較して同位体的に重くなるはずである。しかし測定結果を見ると、EI 値が 4 以下の石油の熟成段階では、 $n\text{-C}_{26+}$ アルカンには同位体的にほとんど変化が見られない（ $25.6\pm 0.3\text{‰}$ ）。また $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンは熟成に伴ってむしろ同位体的に重くなる。

EI 値が 4 以下の熟成段階で $n\text{-C}_{26+}$ アルカンの炭素同位体比をほぼ一定に保つためには、 $n\text{-C}_{26+}$ アルカンから $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンへのクラッキングが起こらないか、あるいは $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンへのクラッキングに伴って残った $n\text{-C}_{26+}$ アルカンの炭素が同位体的に重くなる作用と、炭素同位体比が軽い $n\text{-C}_{26+}$ アルカンが新たに供給される作用とがバランスする必要がある。しかし、 $n\text{-C}_{26+}$ アルカンから $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンへのクラッキングが起こっているとすると、生成した $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンは同位体的に軽くなるはずである。ところ

Fig. 5 Scheme for explaining changes in carbon isotopic compositions of n -alkanes in oils in Northeast Japan with increasing maturity. light alkanes: C_{15-} ; mid MW alkanes: $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{20}$; high MW alkanes: C_{26+}

が $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンはむしろ同位体的に重くなっている。このことは、 $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンからさらに低分子アルカンへのクラッキングが起こり、その結果、 $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンは同位体的に重くなることを示唆している。あるいは、同位体的に重い $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンが高分子成分 (asphaltene) の熱分解で直接生成し、引き続き低分子 n -アルカンへのクラッキングが起こるとしても説明できる。Bjørøyd *et al.* (1992) によれば、タイプII ケロジェンの加熱によって生成する $n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$ アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は、加熱温度 340°C から 360°C に変化させたとき約 2‰ 重くなった。Bjørøyd らは、これを高分子成分のクラッキングで同位体的に重い n -アルカンが生成した結果と解釈している。

これまでの解釈に基づき、ケロジェンから石油炭化水素生成に至る過程として以下のように要約できる。Fig. 5 のように模式的に示す。

(1) ステップ1 (ケロジェンから石油炭化水素が生成する初期段階) では、ケロジェン中の比較的弱い化学結合の切断が起こり、高分子成分 (Fig. 5 には asphaltene と表現する) が生成する (e.g. Ishiwatari *et al.*, 1977)。

(2) 次に、高分子成分 (asphaltene) から $n\text{-C}_{26+}$ アルカンおよび $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンが生成 (排出) する (ステップ2)。次いで EI 値が 4 以下では、排出した $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンの熱分解 (クラッキング) によって低分子炭化水素が発生する (ステップ3: e.g. Kissen, 1987)。 $n\text{-C}_{26+}$ アルカンのクラッキングも起こるが、高分子成分から付加される $n\text{-C}_{26+}$ アルカンがクラッキング量を上回っている (Mango, 1990, 1991)。

(3) EI 値が 4 以上の熟成段階 (ステップ4) では、

$n\text{-C}_{26+}$ アルカンおよび $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンの低分子炭化水素 (同位体的に軽い) へのクラッキングが進行する。高分子成分 (asphaltene) から補充される $n\text{-C}_{26+}$ アルカンはなくなり、 $n\text{-C}_{26+}$ アルカンは同位体的に重くなる。また $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{20}$ アルカンも同位体的に重くなる。原油が火成岩貯留層に入ってから熟成したために、ケロジェンからの n -アルカンの供給が絶たれたという条件下でクラッキングが進行したのであろう。

4.2 堆積岩有機物の加熱実験結果との対比

Bjørøyd *et al.* (1992) はケロジェンのタイプの異なる堆積岩有機物の水熱分解実験を加熱温度を変化させて行っている (Bjørøyd *et al.*, 1991; 1992; 1994; Sofer *et al.*, 1991)。これらの熱分解実験は、ケロジェンからの n -アルカンの生成と、引き続き熱分解の進行に伴って n -アルカンの炭素同位体比がどのように変化するかを調べたものであり、本研究で得られた結果を解釈する上で重要である。Table 2 に結果を要約し、以下に比較する。

パリ堆積盆地の Toarcian 頁岩 (タイプII ケロジェン) の未加熱の $n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$ アルカンの炭素同位体比は $-31.4\sim-32.7\text{‰}$ を示すのに対して、加熱温度 $330\sim350^\circ\text{C}$ では $n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$ アルカンは $-29.8\sim-31.6\text{‰}$ 、 360°C では $-27.6\sim-30.3\text{‰}$ と重くなる。この変化の傾向は、東北日本油の $n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{30}$ アルカンで見られた $\delta^{13}\text{C}$ 値の変化の傾向と似ている。さらに細かく見ると、加熱温度 $330\sim360^\circ\text{C}$ における n -アルカンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の極小は $\text{C}_{13}\sim\text{C}_{20}$ 付近にあり東北日本油の場合とは異なる。

バレンツ海の ジュラ紀石炭 (タイプIII ケロジェン) では、未加熱試料の $\text{C}_{13}\sim\text{C}_{32}$ n -アルカンの炭素同位体比が $-29.0\sim-30.9\text{‰}$ であるのに対して、加熱温度 360°C

Table 2 Variations in $\delta^{13}\text{C}$ for n -alkanes on hydrous pyrolysis of sedimentary rocks or kerogen (Unit: ‰)

Kerogen Type	n-alkane	Unheated		Pyrolysis at 360°C		Remarks	
		Range	Average	Range	Average	Increase or decrease in $\delta^{13}\text{C}$ on heating	Reference
I	Green River shale, Wyoming	$-28.1\sim-30.1$ ($n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{31}$)	-29.1 ± 0.6	$-26.3\sim-28.6$ ($n\text{-C}_{15}\sim\text{C}_{32}$)	-27.9 ± 0.7	Increase	Bjørøyd <i>et al.</i> (1992)
II	Toarcian marine shale, Paris Basin	$-31.4\sim-32.7$ ($n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$)	-32.2 ± 0.3	$-27.6\sim-30.3$ ($n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$)	-29.1 ± 0.8	Increase	Bjørøyd <i>et al.</i> (1992)
II	Marine shale, Onnagawa	$-25.9\sim-30.6$ ($n\text{-C}_{16}\sim\text{C}_{32}$)	-27.4 ± 1.4	$-24.4\sim-26.9^*$ ($n\text{-C}_{16}\sim\text{C}_{32}$)	-25.4 ± 0.8	Increase	Ishiwatari & Kon (unpublished, 1994)
II	Cretaceous marine limestone, Guatemala	$-24.2\sim-29.5$ ($n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$)	-26.8 ± 1.4	$-25.2\sim-30.8^{**}$ ($n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$)	-27.6 ± 1.9	No change or slight decrease	Bjørøyd <i>et al.</i> (1992)
III	Mid-Jurassic coal, Barents Sea	$-29.0\sim-30.9$ ($n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$)	-29.6 ± 0.5	$-26.9\sim-30.6$ ($n\text{-C}_{13}\sim\text{C}_{32}$)	-28.1 ± 1.1	Increase	Bjørøyd <i>et al.</i> (1992)

* Compaction pyrolysis (Takeda *et al.* 1990) at 370°C ; ** pyrolysis at 350°C

では-26.9~-30.6‰と少し重くなる。重くなり方は炭素数によって異なり、 $n-C_{30+}$ アルカンではほとんど変わらないのに対して $n-C_{13}\sim C_{25}$ アルカンでは2‰程度重くなる。この傾向は n -アルカンの炭素数の範囲は異なるが、東北日本油の n -アルカンの場合と似ている。

Green River 頁岩 (タイプ I ケロジェン) では、未加熱試料では-28.1~-30.1‰ ($n-C_{15}\sim C_{31}$ アルカン) であるのに対して、加熱温度360℃では-26.3~-28.7‰ ($n-C_{13}\sim C_{32}$ アルカン) と若干重くなるように見える。しかし、重くなり方は $n-C_{26}\sim C_{32}$ アルカンで大きく、 $n-C_{15}\sim C_{20}$ アルカンではほとんど変わらない。熟成の進行によって炭素鎖の大きな n -アルカンのほうが同位体的に重くなる傾向は、東北日本油の場合とは異なる。Bjørøyet *et al.* (1992) は、同位体的に軽い n -アルカンがケロジェンから新たに付加したために、 $n-C_{15}\sim C_{20}$ アルカンの同位体比が変化しなかったであろうと説明している。

一方、炭酸塩岩 (白亜紀) 試料 (タイプ II ケロジェン) の加熱実験では、未加熱試料では-24.2~-29.5‰ ($n-C_{15}\sim C_{32}$ アルカン) で、 $n-C_{15}$ から $n-C_{32}$ に向かって単調に同位体的に軽くなる。350℃の加熱でも-25.2~-30.8‰ ($n-C_{15}\sim C_{32}$ アルカン) とほとんど変わらない。

以上を整理すると、(1)ケロジェンから生成する n -アルカンの炭素同位体比分布はケロジェンが異なると異なる。これは、起源有機物がもともと持つ炭素鎖の $\delta^{13}C$ 値分布を反映しているためであると推定される。特に石油の熟成度が低い段階では、 n -アルカンの炭素同位体比分布は起源有機物の同位体比を強く反映していると思われる。(2)ケロジェンの加熱で得られた $n-C_{15+}$ アルカンは未加熱の $n-C_{15+}$ アルカンに比べて同位体的に変わらないか重くなる。後者の現象は東北日本油で見られた現象と同じである。

次に、女川頁岩から分離したケロジェンの圧密熱分解実験 (Takeda *et al.*, 1990) で得られた n -アルカンの個別炭素同位体比の測定結果 (石渡ら、未発表) と比較する。この実験ではケロジェンは250~370℃に加熱された。結果の詳細は別途報告する予定なので、ここでは結論のみを紹介すると、加熱温度が増すにつれて、(1) $n-C_{15}\sim C_{30}$ アルカンの炭素は同位体的に重くなる、(2) $n-C_{15}\sim C_{30}$ アルカンのなかでは炭素鎖が短い n -アルカンほど同位体的に重くなり、その後 I 値は小さくなる、という傾向が見られた。この結果は東北日本原油で見られた結果とおおむね一致する。以上のように、ケロジェンの加熱実験結果は、熟成度の増加に伴う東北日本原油の n -アルカンの $\delta^{13}C$ 値の変化の解釈とも矛盾しない。

5. 結 論

(1) 東北日本原油中の $n-C_{15}\sim C_{30}$ アルカンの炭素同位体比の特徴は、 EI 値で表した石油の熟成度との間に相関が認められる。つまり石油の熟成度が増すにつれて、(i) $n-C_{15}\sim C_{30}$ アルカンの炭素同位体比 (ADC 値) は大きくなる、(ii) $C_{15}\sim C_{30}$ アルカンの範囲では、炭素鎖が短い n -アルカンは炭素鎖が長い n -アルカンよりも同位体的に重くなる。

(2) I 値 ($n-C_{15}\sim C_{30}$ アルカンの C_{30} から C_{15} に至る $\delta^{13}C$ 値の変化率: ‰/ Δ 炭素鎖) と $n-C_{15}\sim C_{30}$ アルカンの $\delta^{13}C$ 値 (ADC 値) との間に規則性が認められ、この規則性は石油の熟成度と関係がある。

(3) 熟成度の異なる原油中の n -アルカンの炭素同位体比分布には、起源有機物 (ケロジェン) 中の炭素鎖の $\delta^{13}C$ 値分布、およびクラッキングで生じた n -アルカンの $\delta^{13}C$ 値分布が反映していると解釈される。

謝 辞

本論文には石油公団大型研究「原油根源岩対比技術」の成果の一部を使用した。また原油試料は石油資源開発株式会社から提供を受けた。結果の公表の許可を頂いたこれらのかたがたに感謝いたします。

引 用 文 献

- Bjørøyet, M., Hall, K., Gillyon, P. and Jumeau, J., 1991: Carbon isotope variations in n -alkanes and isoprenoids of whole oils. *Chem. Geol.*, **93**, 13-20.
- Bjørøyet, M., Hall, P. B., Hustad, E. and Williams, J. A., 1992: Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity. *Org. Geochem.*, **19**, 89-105.
- Bjørøyet, M., Hall, P. B. and Moe, R. P., 1994: Stable carbon isotope variation of n -alkanes in Central Graben oils. *Org. Geochem.*, **22**, 355-381.
- Chung, H. M., Rooney, M. A., Toon, M. B. and Claypool, G. E., 1992: Carbon isotope composition of marine crude oils. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bulletin*, **76**, 1000-1007.
- 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.
- Ishiwatari, R., Ishiwatari, M., Rohrbach, G. B. and Kaplan, I. R., 1977: Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 815-828.
- Kissin, Y. V., 1987: Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n -alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2445-2457.

- Mango, F. D., 1990 : The origin of light hydrocarbons in petroleum : Kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1315-1323.
- Mango, F. D., 1991 : The stability of hydrocarbons under the time-temperature conditions of petroleum genesis. *Nature*, **352**, 146-148.
- 坂田 将・金子信行・鈴木徳行, 1990 : 東北日本の堆積盆地における油のバイオマーカー. 石技誌, **55**, 48-53.
- Sofer, Z., Bjorøy, M. and Hustad, E., 1991 : Isotopic composition of individual n-alkanes in oils. In : *Organic Geochemistry, Advances and applications in the natural environment*, (Ed. by D. A. C. Manning), pp.207-211, Manchester University Press, Manchester and New York.
- Takeda, N., Sato, S. and Machihara, T., 1990 : Study of petroleum generation by compaction pyrolysis-I. Construction of a novel pyrolysis system with compaction and expulsion of pyrolyzate from source rock. *Org. Geochem.*, **16**, 143-153.
- 早稲田 周, 1993 : 東北日本原油の炭素・水素同位体組成と熟成度. 石技誌, **58**, 199-208.
- 早稲田 周・辻 隆司・梶原義照・西田英毅, 1995 : 女川層の有機物相と堆積環境—モンテレー層との比較—. 石技誌, **60**, 49-61.
- 山田桂太・鶴崎 実・今 亮人・奈良岡 浩・石渡良志, 1994 : 原油中の個別長鎖 n-アルカンの安定炭素同位体分析のためのモレキュラーシーブ分離法の検討. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn*, **42**, 237-246.