

## 地球の堆積層中の炭化水素類\*

N. B. VASSOEVICH · I. V. VISOTSKI

A. N. GUSEVA &amp; V. B. OLENIN

米谷 宏 本島 公司 抄訳

## 要 約

堆積層圏 (stratisphere) における炭化水素類 (HC) の大部分は、微小石油 (micro-oil: おもに頁岩中) あるいは微小ガス (microgas; 地下水に溶解されて) として、分散状態で存在する。堆積層圏の大陸区 (Continental sector) に分散している炭化水素類の量はおよそ  $10^{14}$  トンで、この量は炭素質有機物総量の約2.5%相当し、またガス・石油鉱床および他の naphthide (melta, asphalt) 全 HC 埋蔵量の 15~20 倍にも達する大きさである。

地質学的に見積った大陸区の石油埋蔵量は、約  $1.5 \times 10^{12}$  トンである。石油埋蔵量のフィールド分布は大変不均一で、全鉱床数の約5%で全埋蔵量のおよそ75%を占める。HC ガスの埋蔵量も同じような不均一さで分布する。

堆積層圏におけるすべての HC 生成のおもな根源物は、堆積物中に埋没された有機物 (OM) である。HC のいちばん初めの発生は、おもに水中生物 (hydrobionts; ほとんどプランクトン) によっており、ついでは微生物 (Pelobionts, 一好気および根本的 (Primarily) には嫌気微生物) によっている。これら生物起源の HC は、水成岩石生成作用 (Lithogenesis) のはじめの段階にあらわれ、おもに固体 ( $C_{15}$  あるいはそれ以上) で、そのままあるいは少々変質して堆積物の中へくりこまれる。もっと先へ進んだ段階における HC の生成は、堆積 OM の脂質 (Lipid) および脂質構成成分 (Lipoid Components) の熱分解および、あるいは熱触媒の分解のような、非生物的過程によっている。benzin および kerosene 溜分を構成する軽い HC は、水成岩石生成の katagenetic stage で形成される。

集積した HC の性質と特態および初生的組成 (乾性あるいは湿性ガス、原油の paraffinicity, condensates の存在) などは、次の二項によって支配される。

- 1) HC 生成のどの段階 (Stage; Level) のものが、流体移動の通路で trap したか。
- 2) 空間的關係、とくに HC 根源岩と "HC" 油層の埋没深度。

## 炭化水素類の量と分布

人類は一世紀以上にわたって、絶えず量をふやしつづけながら、固体、液体、ガス体炭化水素 (HC) を、主として石油およびガス体として地球堆積層から採取してきた。

1965 年の世界産量は、石油  $1.507 \times 10^9$  トン、ガス約  $900 \times 10^9 m^3$  であった。大略の地質学的計算によると、世界の石油埋蔵量は約  $1.5 \times 10^{12}$  トンである。ガス・キャップを含むガスおよびガス・コンデンゼイトの埋蔵量を石油に換算すると、石油埋蔵量のおおよそ  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$  である。

HC 埋蔵量のフィールド分布における特長は、顕著な不均一性である。ソ連では、全鉱床数の 1.5% が石油埋蔵量の 50% をもっている。その残り 50% のうちの 30% の埋蔵量を 4.5% の鉱床が占め、さらに残余の 20% 埋蔵量は全数の 94% を占める数百の小さな鉱床に分布している。ソ連のガス鉱床もまた不規則な分布をしている。1965年の資料によると、ソ連国内の50%

\* N. B. VASSOEVICH, I. V. VISOTSKI, A. N. GUSEVA & V. B. OLENIN; Hydrocarbons in the Sedimentary mantle of the earth, Panel discussion 1. origin of oil and gas, 7th petroleum Congress, Mexico, 1967.

のガス埋蔵量が、3つのガス鉱床で占められる(これは全鉱床数のおよそ1%にあたる)。さらに15の鉱床は35%のガス埋蔵量を占め、残り15%に相当するガス埋蔵量は300(94%)の小さな鉱床に分散している。

以上に述べた傾向は、世界的にみても同じである。すなわち、アメリカ合衆国では、 $5 \times 10^7 \text{m}^3$ 以上の初期埋蔵量をもっている鉱床は、国内にある10,500鉱床中の2%以下であり、その鉱床がおよそ国内全埋蔵量の50%をになっている。残り91%の鉱床で、20%の埋蔵量をもっているにすぎない。アメリカ最大の二層系 Panhandle-Hugoton ガス鉱床についてみると、その初期埋蔵量は $2 \times 10^{12} \text{m}^3$ で、これは全ガス埋蔵量の12%以上を占め、初期埋蔵量 $10^{10} \text{m}^3$ 以下の鉱床は非常に数が多い。すなわち97%の鉱床で65%以下の全ガス埋蔵量を占めるにすぎない。

堆積層圏における HC 分布の不規則性は、カナダの Athabascu River における大量の asphalt (“tar-sand”) を考えにいれると、もっと明かである。また大気影響下の油が変化(hypergene alteration)してできた naphthid ( $n \times 10^9$  トン) は、たとえば Melekessko-Radaye-vskaya depression, Uchita の olenekscoye uplift の北斜面、アンゴラおよびマルガシヤ共和国などにある。石油、その半液状物、石油系の固体とその誘導体の全部を合すると、全世界の量はおよそ  $2 \times 10^{12}$  トンと見積られ、全鉱床数の5%に、全量の75%があつまっていることになる。

この埋蔵量  $2 \times 10^{12}$  トンには、分散している経済的に重要でない non-gaseous naphthides のものは入れてない。こうした経済的に重要でない naphthides は、およそ  $5 \times 10^{12}$  トンと見積られる。したがって、鉱床および分散しているもの全量は  $7 \times 10^{12}$  トンになり、このうち  $5.2 \times 10^{12}$  トンが HC と説明される。

1950年代の研究によると、大量の HC は、よそから移動してきたもの(allochthonous)でなくて、堆積岩中の現地生成物(autochthonous)であり、多くは未変成堆積岩中に分散する。これらの HC は Synbitumoid の一部であって、bitumen 様の物質から生成されたもので、四塩化炭素や比較的非極性の溶媒によって抽出される。Synbitumoid は、生物圏に広く分布する生物質が、堆積の過程でつくり出す炭質有機物の成分である。

第1表は、クラーク数、有機炭素および HC の大陸区における分布を示したものである。200~250°C 沸点の HC は、サンプリングの条件や、抽出過程で失われることがあるので、この表では少なめになっている。さらに表では、分散した微小石油の全 HC 量が、 $77.5 \times 10^{12}$  トン以上になっている。これは地質学的に見積った石油、瀝油(malta)およびアスファルトのなかの HC 埋蔵量の、約15倍の量である。

第1表 堆積層圏の大陸区にある堆積岩中の有機炭素、分散状の液状および固体炭化水素の量

堆積層圏の大陸区の堆積岩			有機炭素				分散状炭化水素			
タイプ	堆積層圏 (%)	全質量 ( $\text{km} > 10^6$ )	岩石のクラーク (%)	全量		含量 ( $10^6$ トン/ $\text{km}^3$ )	岩石のクラーク (%)	全量		含量 ( $10^6$ トン/ $\text{km}^3$ )
				$10^{14}$ (トン)	(%)			$10^{12}$ (トン)	(%)	
粘土	50	29.3	0.9	26.4	75.7	19—23	0.018	52.75	68.04	380—450
シルト	15	9	0.45	4	11.5	9.5—11	0.009	8.1	10.46	190—230
砂質岩	15	9	0.2	1.8	5.1	4—5	0.004	3.6	4.65	85—100
炭酸塩岩	20	13	0.2	2.6	7.5	5—5.5	0.01	13.0	16.77	250—270
石炭および油頁岩	0.003	0.0013	50	0.065	0.2	900	0.5	0.065	0.08	9,000
原岩	100	60.3	0.577	$34.8 + 0.065$	100%	14	0.0128	77.515	100%	310

また堆積層圏は、岩石中に分散したり、地層水中に溶存したりするガス状 HC の著量を含む。これら分散および溶存ガス量は、それぞれ  $3 \times 10^{15} \text{m}^3$  と概算され、これを石油量に換算すると  $6 \times 10^{12}$  トンになる。そしてこの数字は、すべてのガス鉱床に集まっている HC のおよそ

10倍も多い。

堆積層圏の大陸区にある、分散・濃集した固体・液体・ガス体 HC の全量は、 $88.75 \times 10^{12}$  トンを下まわらないであろう。そしてこの量は、堆積岩の 0.014% (重量) に相当し (平均比重を  $2.35 \text{g/cm}^3$  として)、ほんの概略値としては  $10^{14}$  トンと言える。Kalinko は、これよりも 1.5 倍大きな値を出したが、それは HUNT がしたように、微小石油の HC を 0.02% とした結果である。

#### 石油形成の最初の段階としての堆積岩中における分散した HC の発生

石油の濃集部が、特定根源岩中に分散した油 (micro oil) の集積によって形成されることが、20世紀はじめに多くの研究者によって仮定された。この考えは、1950年代になり、石油中の HC、多くの現世堆積物中および先カンブリア紀層を含めた古期堆積物中の HC についての分布に関するデータが信頼できるようになるにつれて、よくあてはまる仮説になった。

この種の研究は、現在おもにソ連とアメリカで行なわれており、それらによるといくつのおもな HC 供給源が微小石油の形成にあずかる。そのまず第 1 は、天然にある HC、すなわち動植物中に非常に多くあるいは非常に少なく存在している生物炭化水素 (bio-HC) である。これは生物に本源をおき、多くの生物の lipid 分を構成する生物化学成分中に、少量であるが広く分布している bio-HC である。

bio-HC のおもな供給源となる有機体には、水中生物があり、とくに太平洋における生物生産は大部分プランクトンによっている (1年に  $10^{10}$  トン以上の有機炭素に生産する)。海底に生えている植物から有機物の量は少ない。最初に発生した HC は、堆積岩化 (Progenesis および Sedimentogenesis) の段階で堆積物へとりこまれる。

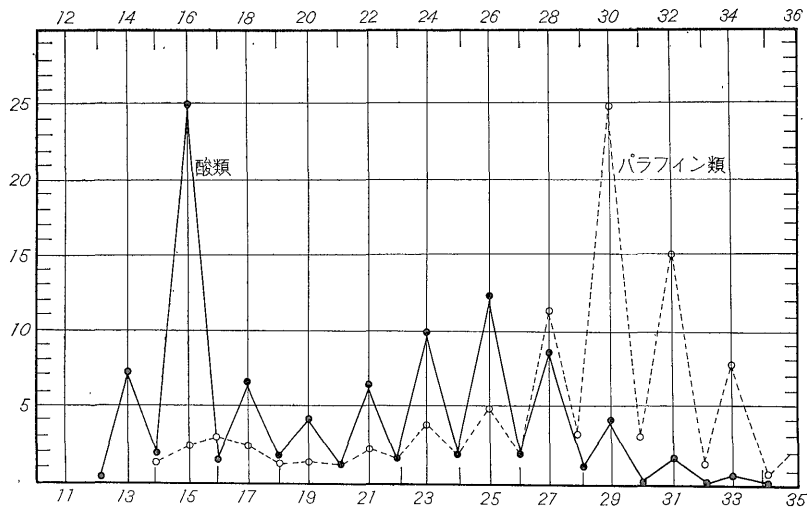
第 2 の HC の生成は、堆積岩中の早期続成作用の段階でおこる。これらは、微生物 (Pelobionts) すなわちおもに底泥中に生存する嫌気性微生物によってつくられた bio-HC であり、変化させられた有機物は泥の中に残る。この第 2 の HC が生成するための原料には、微生物の細胞内で作られたものがあてられる。そしてこれはまた、水中生物でできたもの、および周囲の微生物がつくった bio-HC に似たものを含んでいる。bio-HC は、化学的には HC に似た Lipids や Lipoids の成分をなしている。このような化学成分としては、たとえば fatty acid, steroid, isoprenoid, Lipo-Protein などである。これらは、炭化水素先駆物質 (HC-precursors) あるいは前炭化水素 (Pre-HC) とよばれる。

bio-HC には、大変多くの種類があり、n- および iso- の alkanes, isoprenoid 構造をもった多分岐状 HC, Steranes, terpanes, olefines および arenes などがある。 $C_7H_{16} \sim C_{62}H_{126}$  の n-パラフィンが植物中に存在していることは、知られている。

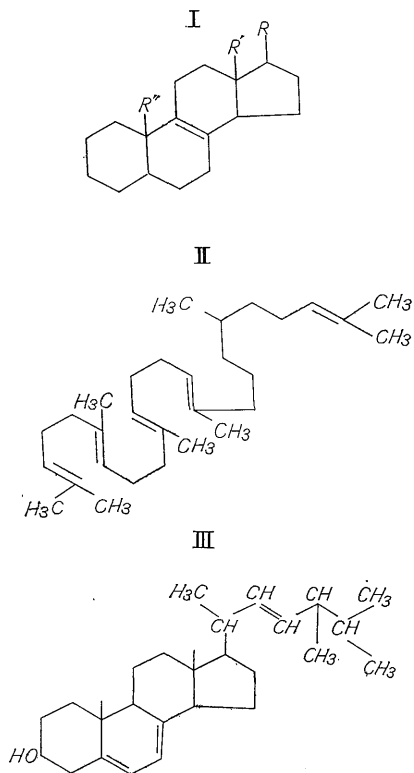
石油の生成を研究する場合に重要なことは、bio-HC の構造決定、生物質のなかにこれらが分布する割合の決定、また堆積物や岩石中にある微小石油や、特に原油のなかにこのような構造をもった HC を発見すること、などである。アメリカでは、とくにこのような観点から研究が進められている。

融点が  $74^\circ\text{C}$  までの固体 n-alkanes の存在度の研究が広く進められてきている。生物中では、奇数炭素数の n-alkanes (たとえば  $C_{19}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{25}$ ) が常に優勢である。奇数/偶数比を CPI (Carbon Preference Index) として表現することを、アメリカの研究者が提案した。奇数/偶数比は、とくに陸成植物に高い。しかしこのことから、ただちに若い微小石油 (Proto micro-oil) 中に存在する奇数の炭素をもつ n-alkanes の供給が、陸成有機体由来であると結論づけることは早計である。奇数炭素数の n-alkanes は、偶数炭素数の脂肪酸から誘導されうる。これはとくに典型的な前炭化水素 (pre-HC) である脂肪酸の炭素数の 2 倍をもった keton の段階を経て行なわれる。さらに、この結論は、生物に最も普通に存在する脂肪酸の炭素数に比較して、ほとんど 2 倍の炭素数をもつ奇数炭素数の alkane が、堆積物中に多く存在することによ

現世堆積物 (カリフォルニア沖 San Nicolas) 盆  
CPIA=7.06, CPIP=4.85



第1図 南カリフォルニア沖の San Nicolas 盆から採取した現世堆積物中の n-脂肪酸と n-アルカンの相対含有量 (K. A. Kvenvolden, 1966)



第2図 微小石油と石油に見られる基本的分子構造

- I. ステロイド基の形成 1,2 シクロペシテノ・フェナンスレンの水添による  $R'$ ,  $R''$  は普通メチル・グループ。 $R$  各種アルキル。
- II. イソプレノイド・ユニットからなるスクアレン。各種ステロイドがこのユニットから生物学的に合成される。
- III. エルゴステレール。酵母から分離されたステロールの一種。

っても支持される (Fig. 1)。この酸の例としては、飽和では Lauric ( $C_{11}H_{23}COOH$ ), Myristic ( $C_{13}H_{27}COOH$ ), Palmitic ( $C_{15}H_{31}COOH$ ), Stearic ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) などがあり、また不飽和では、Oleic ( $C_{17}H_{33}COOH$ ), Linoleic ( $C_{17}H_{31}COOH$ ) がある。

これらのほか、bio-HC 組成の重要な特長としては、多くの前炭化水素 (pre-HC) の特長になっている isoprenoid 構造のものが、多量に存在することである。前炭化水素の例としては、acyclic, mono および bicyclic terpen, Sesquiterpenes, diterpenes (mono, di, tri, tetra および pentacyclic), tetraterpenes がある。これらの化合物は、陸成の植物や微生物中に広く分布し、また海の生物や動物に分布する。たとえば、Squalene は海棲の脊椎動物の肝油に広く分布する。

堆積物中の環状炭化水素 (Cyclic HC) の形成にとって、Polycyclic terpen の役割は重要である。Steroid は広く自然界に分布し、Fig. 2 のような hydrogenated cyclopentenophenanthrene の系に基本をおいた環状系をもっている。これは (Steroid), Carotenoids と同様に、多くの環状 HC の源と考えられる、とくに tetracyclic 化合物や、polycyclic aromatics たとえば、phenanthrene, chrysene, Perylene を基本とした種々な trinuclear aromatics, naphthlene 誘導体および hybrid naphthene aromatic HC の源である。種々の proteids や proteins はまた堆積物および岩石中の HC の源と考えられる。

飽和の HC は、化学的、生化学的に比較的安定な有機化合物なので、堆積物中に集まる。最終的に、堆積物中の有機物の HC fraction は、生物質のなかにおけるよりも多くなる。続成作用の早期段階にある若い堆積物中の HC は、ある特長を示す。バクテリアの醗酵で生成した  $CH_4$  は広く存在するが、容易に堆積物を経て失なわれる。他のガス状 HC ( $C_2 \sim C_6$ ) はもちろん、液状 HC ( $C_6 \sim C_{13}$ ) は、存在しないか、かろうじて検出される程度しか存在しない。この段階における堆積物中の HC の全景は、固体か高分子のもので占められる。

堆積物中の全 HC は、広い意味での生物起源である。このなかのあるものは、変化されずに残る。これが本当の bio-HC を表わす。これに対して他のものは、生物のなかに存在しなかったが、醗酵その他の理由でわずかの分子構造変化を伴って、HC の生物的前駆物質から、容易に誘導される。たとえば、分子構造の最少変化をともなったものの例としては、偶数の炭素をもつ脂肪酸から、奇数の炭素をもつ n-alkanes が生成するようなものである (Fig. 1)。生物のなかにある bio-HC で、かつ堆積物中で微小石油へくみいれられる bio-HC の例には、多くの場合 fats, waxes, isoprenoid HC から誘導された  $C_{15}$  以上からなる若干の n-alkanes がある。

堆積物における生命活動が大方止むと、好気および嫌氣的続成作用の微生物学的段階は、種々な酵素による半生物学的段階 (semi-biotic) の作用によってかわる。ここで第 3 の HC 発生がおこる。現世堆積物中の HC の主要部分は、それぞれ水中生物や微生物によって生成された bio-HC の、第 1 および第 2 段階で生じたものである。この際微生物の貢献が特に大きいこうした現世堆積物中の第 1 から第 3 段階の HC の生成は、多くの要素で支配されるが、HC 含量は全有機物の  $n \times 10^{-2} \sim n\%$ 、また乾燥堆積物の  $n \times 10^{-4} \sim 0.1\%$  程度である。こうした HC 混合物と石油との類似性あるいは相異性を考案すると、とくに現世の HC 混合物中に、kerosen や benzine 溜分をつくっている低沸点の HC が不足していることであり、現世堆積物中の HC、樹脂状およびその他の付随化合物の混合物を若い微小石油 (young micro-oil) と呼ぶ 100 万年から 1,000 万年の経過のなかで、この若い微小石油は熟成して、原油により近い組成になる。

この過程は、Katagenesis の段階 (zone, stage) で進み、その時と場所における温度・圧力が、変化のための重要な因子になる。また岩石の触媒的性質が有機物を変える重要な役割となる。

Proto-Katagenesis の早期の段階 (早期褐炭の stage) で、堆積岩中の HC や、前炭化水

素 (Pre-HC) の組成はいちじるしい変化をしない。後期褐炭のステージで、新しい HC の生成や、源物質である有機物の変質が徐々に増加する。これらの変化は、地温が60~100°Cあるいはこれ以上の温度でいちじるしい (meso katagenesis staga)。温度が有機物を変化させる要因であることは、石炭の場合に考察され、M. TEICHMULLER がこれを“地質温度計”と呼んでいるのは正しいことである。石油生成における温度の役割については、N. B. VASSOVICH や G. A. AMOSOV らによって研究された。

分散している有機物の katagenetic 変成は、有機酸の脱カルボキシル反応によって進められ、その結果、coal rank “II” に相当する mesokatagenesis のはじめて、フミン酸は存在しなくなる不安定な酸の重合、分子の低変化作用はもちろん、不均衡反応さえも起こる。synbituminoid は、より中性のより低分子量の化合物で富化され、化学組成上微小石油に相当するものが増加する。

組成上の他の変化としては、iso-alkanes に比較して、n-alkanes が徐々に増加し、n-alkanes の CPI が減少する。また一般に、naphthenic HC が消費されて、paraffinic HC が増加する。

Katagenesis で注目されることは、この間に低沸点の HC が大量に生成されることである。J. HUNT は、0.01~1% の有機物を含む種々なタイプの岩石中に、C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub> の HC をみだしている。1963年 R. MARTIN, J. WINTER および J. WILLIAMS は、油田地域の頁岩中の微小石油から、C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub> の n-alkanes, iso-alkanes, cyclopentanes, cyclohexanes および aromatic HC を固定している。ソ連の E. A. ROGOZINA と A. E. KONTOROVICH は、西シベリヤの中生代泥岩のなかの有機物を調べ、benzine や kerosene の含量を測定した。またガスや石油を生成する原物質になる種々の有機物の影響を調べた。それによると、フミン質有機物は、大量の CH<sub>4</sub> を、腐泥質有機物は CH<sub>4</sub> のほか炭素数の多い HC を生成した。腐泥有機物はまた、かなり多くの微小石油を含んでいることで特徴づけられる。

熱分解および/あるいは触媒作用の結果、微小石油中の HC、とくに液状およびガス状のその量は増加し、synbituminoid の fraction は、より大切になってくる。それが原油の組成に近づいたがって、移動能力を増大する。

最近ソ連における石油移動の研究はかなり進んでいて、微小石油の根源岩からの移動を明らかにした。いわゆる HC のぬけがらである残留 synbituminoid は、炭素にかわって、複素環中の N, S, および O が増加する。このことは、V. A. USPENSKI によって予測され、S. G. NERUCHEV によって証明された。最近この“残留効果”は、石油ポテンシャルの推定に利用されるようになった。

#### 炭化水素の移動とガスおよび石油鉱床の生成

地球の堆積層は、直接生物からきたものあるいは堆積物中の有機物変成によって誘導された分散した大量の炭化水素の微小が、(HC-microgas) や微小石油を含んでいる。これら堆積性流体の移動とその濃集は、石油とガスのプールを形成する。この過程は、地殻内でおこり、HC を含み、かつ一定の沈降が多少とも起こる結果できる、厚い堆積物で満たされたトラフである堆積盆地内で進められる。

HC の移動は、いろんな因子のもとでおこる岩石化のあらゆる過程でみられる。これらをおこす最も大切な因子は、重力に起因する堆積岩の固化でおこる圧密現象および HC 根源岩と reservoir 間の圧力勾配である。

移動はいろんな形で行なわれる。すなわち、拡散、流出、液体状および気体状溶液の形、表面張力や選別作用などである。

続成作用の早期段階における HC の移動は、バクテリアの作用によって生成された CH<sub>4</sub> の損失に似ている。

しかし、一次移動 (根源岩から reservoir への HC の移動) および二次移動 (reservoir 内

地球化学的分帯と対応の水成岩生成作用段階 (炭化水素を生成する地域の連続沈降による)	地質学的パラメーター			水成岩生成作用の段階			現地成炭化水素鉱床の生成大気影響下のガス、石油の変質は考慮しない (×××)		
	深さ km	温度 °C	地圧 kg/cm <sup>2</sup>	アメリカの石炭のランクに対応	フミン質石炭のランク	ピトリユットの輝度 R %		V <sup>*</sup> 可燃物中の揮発分量 %	
1. 続成作用のゾーン 有機物の変質からみれば泥炭ステージ。 期間 n×10 <sup>3</sup> ~7×10 <sup>5</sup> 年 (X)	0.1-0.3	10-20°	25-100kg/cm <sup>2</sup>		泥炭の段階		V <sup>*</sup>	生物学的にできたCH <sub>4</sub> が水圏および/あるいは気圏へにげる。	
					初期褐炭：B-1	56%	>41	特別な場合 まれに小さな鉱床	
					中期褐炭：B-2	平均 60%		乾性ガス鉱床 (××)	
2. プロトカタゲネシスのゾーン 褐炭ステージに対応—このステージ末期にはガス・液体の炭化水素発生が多い。 期間 n×10 <sup>6</sup> ~n×10 <sup>7</sup> 年	1.5-20	65-100°	340-400		末期褐炭：B-3	65-68		ナフテン-メタン系原油および半乾性ガス鉱床 ガス・キャップは半湿性および湿性ガス	
					高揮発分の瀝青炭および垂瀝青炭	長燐炭：II	70-75	>39	
					中程度揮発分の瀝青炭	ガス炭：F	76-84	35-44	深さと共にナフテン系原油からメタン系炭化水素へ。 ガスは湿性
3. メソ、カタゲネシスのゾーン 初~中期硬炭(無煙炭)のサブ、ステージに対応—本期の初めには、液状とガス状炭化水素の着量が発生。 期間 n×10 <sup>7</sup> ~n×10 <sup>8</sup> 年	3-4	110-150°	700-950		餅炭：M	85-93	26-35	n-アルカンに富んだ高パラフィン系の油 ガス・コンデンセート	
					低揮発分の瀝青炭	粘結炭：K	94-102	18-26	ガス
					半無煙炭	微粘結炭：oc-IIc	103-109	12-18	ガス 乾性ガス
4. アポ、カタゲネシスのゾーン 後期硬炭(無煙炭)サブ、ステージに対応—岩石は水成岩から変成岩へかわる。 期間 n×10 <sup>7</sup> ~n×10 <sup>8</sup> 年	6-7	180-250°	1500-1800		メター無煙炭	微粘結炭：T	7-17	乾性ガス	
					半無煙炭：II A	121-130	2-8	メタン (カタゲネシスによる)	
					無煙炭：A	131-170			
5. 変成作用のゾーン —真の変成作用のはじまり—有機物は石墨化作用をうける	9-10	300-350°	2350-2600		石墨		V <sup>*</sup> <2	少量のメタン (変質作用による)	

(X) 図は試案  
 (××) 段階的な線は、大体の区分けと油田ガスが上にゆくことを示す。  
 (×××) 本図では、岩石をとおる垂直移動はてきぎ除外し、層内の横への移動だけを扱った。

同時生成の石油鉱床が主として存在するゾーン  
 経済的石油鉱床の深度限界  
 経済的ガス鉱床の深度限界

第3図 堆積層の垂直分帯とそれと同時生成の炭化水素鉱床の分布

あるいは、きれつ、ジョイント内の移動)のおもな機構は、温度上昇によって増進される微小石油の地下水への溶解および/あるいはガス類中への溶解による。微小石油の移動は、岩石が protokatagenesis の zone の後期に達した時にはじまり、mesokatagenesis の zone へ入った後に、さらに増加する (Fig. 3)。これらの zone では、微小石油の熟成がおこり、低分子量の HC に富むようになる。また有機物は大量の  $\text{CO}_2$  や  $\text{CH}_4$  を生成し、高分子量 HC の発生量が減少する。

一般に HC を含んだ盆地の連続的沈降により水理地質学的にみて、地下水は深部から隆起部へと移る。reservoir rock 中では、温度低下や圧力降下のような物理、化学的变化で、HC の遊離状態が起こる。

集積初期における HC の組成、性質、状態などは、地質時代、どんな HC 発生の段階でトラップされたかによって決まる。

一般に  $\text{CH}_4$  集積がまず最初起こる。HC としての  $\text{CH}_4$  は自然界に最も多く分布しており、石油生成の中間段階および終局段階においても生成される。大量の  $\text{CH}_4$  はまた拡散、ある場合には泥火山などで失われる。

$\text{CH}_4$ 、他の HC ガスおよび液状 HC の発生につづいて移動がはじまる。根源岩からの微小石油の移動は、褐炭の後期段階ではしばしば起こらない。すなわち、後期の褐炭の stage とは、微小石油の組成が石油のそれに似てくるところの、ほぼ gas-coal stage よりも以前の stage である。G. PHILIPPI はこれに反論している。若い微小石油の n-alkanes の CPI は 1 以上、これに対して移動した石油の CPI はほとんど 1 に近い。つまり、移動によって起こるこれらの変化からこれを上述の議論に用いることはむづかしい。

ガスと石油根源岩のひきつづく埋没によって、油の性質はパラフィン系を多く含むものへとかわり、あるいはさらに後には高度に熟成した微小石油の移動が起こる。埋没深度がかなり深く、ほぼ coking coal 段階に対応するようになると、ここは高温と高压であって、もはやプロパーの石油は生じなく、ガス・コンデンセートがとって代わり、最後に、さらに没深度が大きいと“高温  $\text{CH}_4$ ”がとって代わる。

第 3 図は概念図である。自然界における HC の集積の有様は、第 1 に流体の垂直移動に原因し、第 2 に退化的水成岩化作用 (regressive lithogenesis) を伴う。沈降に代わる上昇が起こり、埋没深度に変化が起こることに原因している。

第 1 の場合、二次移動は HC 生成と関連のない非現地生成鉱床をつくる。

石油が岩石中を通ると、通常 Katagenesis によってできたものと似た組成変化をもたらす。時には、透過された石油は Katagenesis の結果できた石油と同じものになる。

第 2 の場合、上にある地層の侵食に伴った鉱床の隆起は、油槽を天水の受け易いところは (hypergenesis zone) へ置くことになる。地下やや深い zone では (Cryptohypergenetic zone)、HC は嫌気バクテリアによって選択的に消費されるが、これに対して直接天水を受けるいわゆる露出した zone (Hiohypergenetic zone) では、地層水中にある好氣的微生物の作用により、HC metabolism はいちじるしく進む。組成の変化には、パラフィン度の消失や、拡散、流出および地下水への溶解による軽い HC の消失を含む。これらのすべては、パラフィン分の多い油から、芳香族系およびナフテン系 HC の増加を伴いながら、重い樹脂質で粘質の油へと変える。HC 生成後沈下をはじめめるか、沈下を続ける鉱床では、そのなかの HC は上記のこととなった変化を起こす。すなわち、ガスの集積は、おそらく地層水への溶解や、石油の gas caps の形となる。また石油はよりパラフィン系で樹脂質が少なく、軽い芳香族 HC に富むようになる。比較的重い石油は dry ガスを、軽い石油は wet ガスをともなうことは長い間知られてきた。

深い沈降は、たとえば asphaltenes や樹脂のような重い成分の沈着によって、石油集積を、condensate へと変化させる原因になるだろう。非常な深部における gas condensate 鉱床は、



かなり温度が高い地層水への溶解度によって、またガスを失うことが可能である。

沈下が隆起に変わると、HC の発生が止まる。しかしさらにガスおよび石油根源岩の沈降がある間は、HC の発生が再度起こる。かくして地殻での HC 生成は、地殻運動によって支配され、これは連続的なものである。

#### 文 献

- AMMOSEV, I. I. & TAN, SJU-I. (1961) : Stages of coal transformation and paragenetic relations between combustible minerals, *Izdatelstvo Akademii Nauk USSR*, Moscow.
- BENDORAITIS, J. G., BOWN, B. L. & HEPNER, L. S. (1963) : Isolation and identification of isoprenoids in petroleum. *Proceedings 6th World Petroleum Congress*, Frankfurt-am-Main, Section V.
- BLUMER, M., MILLIN, M. & THOMAS, D. : *Science*, May, vol. 140, p. 974.
- BRAY, E. E. & EVANS, E. D. (1961) : *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, p. 2-15.
- BRAY, E. E. & EVANS, E. D. (1965) : *Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists*, vol. 49, no. 3.
- BRENNEMAN, M. C. & SMITH, P. V., JR. (1958) : The chemical relationships between crude oils and their source rocks. In *Habitat of Oil*, edited by L. G. Weeks, Tulsa, p. 1384.
- CHEKNIKOV, K. A. & IVANTSOVA, V. V. (1965) : Results of the investigation of dispersed O. M. and bitumens in rocks of West-Siberian platform. *Trudi VNIGRI*, vipusk 236, Leningrad.
- COLUMBO, U. (1965) : Aspetti geochimici dell'evoluzione del petrolio. *La Rivista dei Combustibili*, vol. 19, no. 1.
- COOPER, J. E. & BRAY, E. E. (1963) : *Geochim. et Cosmochim. Acta*. Oxford, vol. 27, p. 1113-1127.
- DUNTON, M. L. & HUNT, J. M. (1962) : *Amer. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 46, no. 12, p. 2246-2258.
- DVALI, M. F. (1963) : Oil source formations and fundamentals of their diagnostics. *Trudi VNIGRI*, vipusk 211, Gostoptechizdat, Leningrad.
- GERBER, M. I. (1959) : HC solubility in water as a possible factor of migration. Articles "Autoreferaty and referaty nauchnich trudov VNIGRI", vipusk 19, Leningrad.
- GORSKAYA, A. I. (1960) : Investigation of O. M. of Quaternary and recent sediments of various facies. Articles "Bitumen formation in Quaternary sediments and oil genesis", Moscow.
- HODGSON, G. W. & HITCHON, B. (1965) : Research trends in petroleum genesis. Paper presented at the 8th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, Australia and New Zealand.
- HUNT, J. M. (1961) : *Geochimica et Cosmochim. Acta*, Oxford, vol. 22, no. 1, p. 37-49.

- HUNT, J. M. (1962) : Geochemical data on organic matter in sediments. *Proc. Int. Sci. Oil Conf.* Budapest.
- KALINKO, M. K. (1964) : Basic pattern of oil and gas distribution in the earth's crust. Izdatelstvo "Nedra" Moscow.
- KONTOROVICH, A. E., BERMAN, B. L. BOGORODSKAYA, L. I. & et al. (1966) : Geochemistry of Jurassic Lower Cretaceous deposits of West-Siberian Lowland. Izdatelstvo "Nedra", Moscow.
- KVENVOLDEN, K. A. (1962) : *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 43, no. 9, p. 1643-1652.
- KVENVOLDEN, K. A. (1966) : *Nature*, 209, no. 5023, p. 573-577.
- LANDES, K. K. (1966) : *Oil and Gas J.*, 64, no. 18, p. 172-174, 177.
- MARTIN, R. L., WINTERS, J. C. & WILLIAMS, J. A. (1963) : Composition of crude oils by gas chromatography : geological significance of hydrocarbon distribution. *Proceeding 6th World Petroleum Congress*, Frankfurt-am-Main, Section. V.
- MEINSEHEIN (1961) : Oil origin. Articles "Problems of oil geology in interpretation of foreign scientists", Gostoptechizdat, Leningrad.
- MEINSCHEN, W. C. (1961) : *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Oxford, vol. 22, no. 1.
- NERUCHEV, S. G. (1964) : *Doklady Akademii Nauk USSR*, vol. 157, no. 4.
- NERUCHEV, S. G. & KOVACHEVA, I. S. (1965) : *Doklady Akademii Nauk USSR*, vol. 162, no. 4.
- PHILIPPI, C. T. (1965) : *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, no. 9.
- ROGOZINA, E. A. (1964) : *Oil and gas geology*, no. 11.
- SMITH, P. W. (1954) : *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 38, no. 3.
- SOKOLOV, V. A. (1965) : Processes of oil and gas formation and migration. Izdatelstvo "Nedra".
- TROFIMUK, A. A. & KONTOROVICH, A. E. (1965) : *Geology and geophysics Novosibirsk*, no. 12.
- USPENSKY, V. A., INDENBOM, F. B., CHERNISHOVA, A. S., & SENNIKOVA, V. N. (1958) : To the development of genetic classification of dispersed O. M. Articles "Problems of oil formation", *Trudi VNIGRI*, vipusk 128, Leningrad.
- USPENSKY, V. A. (1962) : *Geochemistry*, no. 12.
- USPENSKY, V. A., RADCHENKO, O. A. & GLEBOVSKAYA, E. A., et al. (1964) : Principles of genetic classification of bitumens. *Trudi VNIGRI*, vipusk 230, Leningrad.
- VASSOEVICH, N. B. (1959) : Microoil. Articles "Investigations of VNIGRI in the field of oil geology", *Trudi VNIGRI*, vipusk 132, Leningrad.
- VASSOEVICH, N. B. & AMOSOV, G. A. (1960) : Change of properties of the oil and its accessories in oil deposits. *Handbook "Oil Geology"*, v. I, Gostoptechizdat, Moscow.
- VASSOEVICH, N. B. & NERUCHEV, S. G. (1964) : Formation, subsequent evolution

- and primary migration of microoil. Articles "Reports of Soviet geologists on the problem of oil origin at XXII session of International Geological Congress", Moscow.
- VASSOEVICH, N. B. & NEIMAN, G. V. (1964) : *Oil and gas geology*, no. 7.
- VASSOEVICH, N. B. & SOKOLOV, V. A. (1966) : Genesis of oil in the light of data of organic geochemistry. Articles "oil and gas genesis", Izdatelstvo "Nauka".
- VASSOEVICH, N. B. & AMOSOV, G. I. (1966) : Geological and geochemical evidences of oil formation from living matter. Articles of All-Union Conference on oil and gas genesis, v. I, Izdatelstvo "Nedra", Moscow.
- VASSOEVICH, N. B., KONTOROVICH, A. E., NERUCHEV, S. G. & TROFIMUCK, A. A. (1967) : The new investigation in the field of diagnostics of oil-producing deposits and estimation of oil and gas reserves by volume ..... genetic method. Report to be made at VII Inter. Oil Congress in Mexico.
- VISHMIRSKI, V. S. (1963) : Geological settings of coal and oil metamorphism, *Izd. of Saratov University*, Saratov.
- VISOTSKI, I. V., OLENIN, V. B. & VESTNIK, M. G. U. (1964) : Series IV, no. 6.
- VISOTSKI, I. V. (1966) : Vertical zoning in the fermentation and distribution of HC accumulations. Reports of All Union Conference on oil and gas genesis, v. I, Izdatelstvo, "Nedra".
- WELTE, D. H. (1964) : *Erdöl und Kohle*, 17 Jahrg., no. 6.
- ZHUZE, T. P., YUSHKEVICH, G. N. & USHAKOVA, G. S. (1963) : *Doklady Akademii Nauk USSR*, vol. 152, no. 3, p. 713-716.