

資 料

553.98.061.3:552+550.4

炭酸塩岩の石油根源岩の有機地球化学および岩石学上の特長について*

周中毅* 賈蓉芬*

本 島 公 司 訳

訳者の説明

炭酸塩岩の石油・ガス根源岩に関する実用的かつ詳細な記載部分をもった論文はきわめて少ない。この論文の2人の著者は、末尾の謝辞から考えて、中華人民共和国貴州省貴陽市觀水路にある中国科学院貴陽地球化学研究所の有機地球化学実験室に所属しているものと推測される。

この論文の英文名は、
Chou Chung-yi and Ja Jung-fen: Organic geochemical and petrological characteristics of carbonate rocks as a source rock for petroleum, *Geochimica*, no. 4, p. 278 ~ 298, December 1974
である。

石油のカーボネート根源岩の能力判定には次の指標が用いられた。岩石類型、有機物の色、示差熱分析のピーク温度と曲線の形、有機炭素量、分離したケローゲンの有機炭素量、ケローゲンの free radical 濃度 (ESR で測定)、アミノ酸、ポルフィリンを含む色素類、赤外線スペクトル分析、CPI、蛍光顕微鏡下のピチューメンの薄片観察など。

付表には、67個の中国の炭酸塩岩サンプルに対する上記指標の測定結果と、それによる炭化水素根源岩ないし貯留岩としての判定結果が記入されている。

中国では、前カンブリア紀の震旦系においてさえ、カーボネートの石油根源岩が存在するそうである。頁岩中の有機物にくらべて、炭酸塩岩のそれは、熟成の度合いが低度であるので、今後、中国各地の炭酸塩岩の地層に対する石油・ガスの探査に期待が持たれているようである。

この論文は、すでに3年前の1974年12月に“地球化学”誌に公表されたものであるが、訳者は3年間の国連エスカップ事務局での勤務を終え、帰国した後に、この論文に接した。日本語と中国語を結ぶ辞典類は、現在のところ十分に整っておらず、また中国の現状を紹介するという点もふまえて、訳文には生硬な点が多々あるが、重要な論文であるのでここに全訳をかかげて、日本の方々の参考に供したい。1977年12月訳。

本 文

石油工業の急速な発展につれて、石油根源岩の研究の重要性がますます認められてきた。石油根源岩と、それが持っている石油生成能力とを正しく判断することは、探鉱作業中の盲目性を減少させる。世界の産油量の2分の1近くは炭酸塩岩の地層からえられている。地質状況から判断すると、多くの油田において、石油は炭酸塩岩層に由来している。

碎屑岩系の中にある石油根源岩層を決定する方法については、多くの作業がなされている。中国の陸相の地層中にある頁岩の石油根源岩については、成功的経験をすでに持っている。近来、石油部門において、頁岩の石油根源岩に関するいくつかの地球化学的指標が、炭酸塩岩には適用できないことが明らかにされた。中国の炭酸塩岩地層に対する大規模な石油探鉱作業もその日程にのぼって来たので、炭酸塩岩の石油・ガス根源岩についての研究が出て来たのである。

ここ数10年来、炭酸塩岩中の石油・ガスの大量の発見と採取がある。はじめに、炭酸塩岩の貯留性に関する研究がなされ、同時に炭酸塩岩の岩石学的研究の発展があった。しかし、その石油生成についての研究は、ここ数年来やっとはじまったところである。炭酸塩岩の石油生成についての判断と、その地

* 周中毅・賈蓉芬：炭酸塩岩生油岩の有機地球化学，岩石学特征，地球化学，1974年第4期，278—298頁，1974年12月

球化学的指標についての判断は、たしかに研究されるべきものの一つである。

1. 炭酸塩岩中の石油の成因

石油の中に、ポルフィリン、イソプレノイド類、ステロイド核を持つ炭化水素が発見されたことによって、その有機成因が実証された。すなわち、堆積岩中の有機物が石油の根源である。現世堆積物中の有機物と生きている有機体中の炭化水素については、多くの報告がある。これらの中には、ヘプタンを除いて、 C_2-C_8 のアルカンは含まれておらず、 C_9 あるいはさらに炭素数の多い炭化水素類があるだけであり、 $C_{23}-C_{37}$ のアルカンの存在に特長がある。 C_{10} のシクロ・パラフィンと芳香族炭化水素はまだ現世の有機体中には見つかっていない。

J. M. HUNT が (文献 1), 6 つの異なった地域から採った 55 個の現世堆積物サンプルを分析したところ、 C_{14} 炭化水素の含量は、地質時代の堆積岩中の平均含量の 1,000 分の 1 であった。この結果によって、堆積はじめての有機物が、直接石油中の炭化水素になるのは微量であることがわかる。石油をつくりあげている大切な部分である C_9 アルカン、環状アルカン、芳香族炭化水素が現世において少ないのは、これらが堆積物の岩石化作用の過程に生成されたために違いない。

B. A. ソコロフら (文献 2) は、現代および地質時代の堆積物中の炭化水素量を定量した (第 1 表)。

石油と天然ガスに含まれる低分子量の炭化水素類の形成について一般に認められているのは (文献 3, 4), 炭化水素類の大部分ないし全部が、脂類などの有機物質の化学的変化によってつくられ、そのうちのある種の炭化水素は、堆積後間もなく生成されるが、多くの炭化水素は、岩石化作用の後期になってはじめて生成される、ということである。ある人は (文献 5), 堆積物中のケロゲンが、その熟成過程に可採量の石油を生成したと考えている。最近、岩石中にある有機物の熟成度についての研究が多くの人々の注目を集めるところとなった。それは、有機物の熟成度が石油を生成するか否かの必要条件の中の一つであるからである。有機物の熟成度に影響するファクターは大変多い。有機物と粘土鉱物の間には触媒作用があり、これは前者が炭化水素類へと転化するために有利である。しかしながら、炭酸塩

第 1 表 堆積物中の炭化水素類含量

堆積物の類型	炭化水素類の成分 (10 ⁻⁴ %)		
	C_2-C_7	C_8-C_{13}	C_{14} 以上
現世の堆積物	0.005	1	60
地質時代の堆積物	30	50	270

第 2 表 炭酸塩岩と頁岩の石油生成についての性質における差別

類 別	石灰岩とドロマイト	粘土頁岩
堆積環境	浅水、開き大気に通づる陸棚、しかし蒸発盆地は還元	深水、普通は還元的
堆積速度	ゆっくり	早い
有機物の起源	主に海から	主に陸から
有機物の類型	たん白質、少しのふしよく質	ふしよく質とセルローズ
固結と岩石化作用	水を失うのが早い。岩石化は早く結晶する	ゆっくり、連続的に脱水
堆積物中で微生物の生存する深さ	浅 (1.5m)	深 (46m)
早期にできた岩石中の酸化還元電位	強還元 (大量の H_2S 生成)	弱還元
有機質が炭化水素をつくる作用	熱	触媒作用と熱
炭化水素をつくる時期	遅い	早い
炭化水素類が移動する大略の時期	遅い。岩石化作用、断裂および溶液の透過性ができたあと	早い。液体の主要移動時期

岩石中にある有機物は、それが受けた地温が、転化のための主なファクターである。

炭酸塩岩と頁岩の、鉱物成分、構成成分上の差についてはよく知られている。この重要な2つの岩石類の堆積環境には、また明らかな差がある。これらの差によって、必然的に2つの岩石中の有機物の性質とその熟成作用とは異なる。しかも、この方面の研究と知られていることは少ない。炭酸塩岩中の有機炭素量は、一般に、頁岩にくらべて5-10分の1と少ないが、炭酸塩岩の炭化水素類の含有量は、頁岩にくらべて少なくない。炭酸塩岩の岩石化作用は頁岩と異なり、その固結は早く、堆積面の下で還元環境ができるのが早く、有機物と炭化水素類の保存に有利である。しかしながら、炭酸塩岩は、頁岩がもっている液体をおし出す作用および粘土鉱物の有機物に対する触媒作用に欠ける。これらはすべて、炭酸塩岩中の有機物の熟成作用が、頁岩の中におけるよりも遅くなる原因となる。J. M. HUNT (1967) は、これら2つの岩石の、石油を生成するという性質上の差異を第2表のようにまとめた。

このような結論は、炭酸塩岩と頁岩の石油根源岩の若干の差別を反映するものではあるが、大分大きな欠点をもっている。炭酸塩岩と頁岩はすべて単一の岩類ではなく、これら2つの岩石の亜類の堆積環境は各種各様であり、その石油、ガスへの関係も多種、多様であって、区分した研究が必要である。

2. 有機地球化学的指標の意義

近年、多くの石油根源岩の地球化学的指標についての研究がなされている。それらは石油の生成をいろんな角度から見ている。応用上の便宜のために、われわれはその5つの方向にまとめて述べる。

2.1 有機物の数量的指標

有機物の存在が石油の生成にはまず必要であり、有機物の数量についての指標をつくる必要がある。これらの指標としては次のようなものがある。

岩石中の有機炭素量、全炭化水素量、抽出されたピチューメンA量など、発光するピチューメン量。これらを、石油をつくる有機物の量についての地球化学的指標として使う。

2.2 有機物の品質についての指標

堆積岩中の有機物は、すべて石油を生成するとは限らない。たとえば、炭質頁岩の有機物含有量は大変高いが、それはしばしば石炭へと転化してゆく。すなわち、石油根源岩中の有機物もまた、そのごく一部分が石油に転化するだけである。

現在、われわれが、岩石中の有機物が石油をつくるのに適しているか否かを判断するための指標としては、次のものがある。

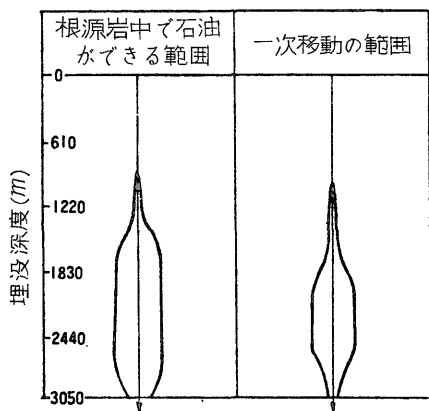
岩石中の有機物の赤外線分光分析（芳香構造分布指数など）、岩石中のアミノ酸の含有量（文献6）、岩石中のポルフィリンおよび色素含有量（文献7）、抽出ピチューメンAの含有量とそれらの有機炭素との比、有機物の示差熱分析など。ある人は、各種有機物および原油の炭素安定同位体 C-13/C-12 比の値を研究し、脂類化合物（パラフィン、脂肪、芳香油および色素）が、石油の主要な生成母質であることを明らかにした。このために、有機物の品質指標としては、これら物質の岩石中の含有量およびそれらの岩石中にある総有機物量との比、などがある。

2.3 有機物の熟成度の指標

岩石中の有機物の熟成度のことを、ある人は変質度といい、またある人は炭化度といっている。堆積物中には、石油をつくる原始母質の有機物と、直ちに石油をつくることのできないものが充分に存在する。これらは、ある温度、圧力、鉱物的触媒作用、および比較的長い時間をへた後に、はじめて石油に転化できる。

J. R. CORDELL (1972) は、石油の生成と一次移動の深さに対応させた多くの文献を論評および総括して、第1図にまとめた。

地温が作用しているところでは、有機物が炭化水素類に分解することが、石油のできる主な道のりである。



第 1 図 石油の生成と一次移動の深度

ある有機物の色 (文献 9), 顕微鏡下の石炭反射率, 岩石中の有機物のフリー・ラジカル濃度 (訳者注: ESR で測定), ケローゲンの熱分解産物など. このほかに, 岩石中の有機物の示差熱分析および赤外線スペクトル分析もまた岩石中の有機物の熟成度を反映することができる.

2.4 有機物が原生か次生かを区別するための指標

炭酸塩岩が広範に分布することや, その割れ目系統などから, ある炭酸塩岩の堆積構造は良好な貯留層になりうるし, そこには 2 次的に移動して来た有機成分が大変多く存在することがある. すなわち, 炭酸塩岩が石油根源層をつくっている時には, 有機物 (ビチューメン) が原生か, あるいは次生かを区別し決定することは必要である. この点に関する指標についての情報は比較的少ない.

G. T. ヒリピー (1957) は, C_S/C_T 比を試用して, ある岩層中の石油が原生か次生かを区別した.

C_S は, クロロフォルム可溶の有機炭素を, C_T はクロロフォルムで抽出されない有機炭素を示し, またこれは残余有機炭素ともよばれる. ある岩層中のサンプルについて, 分析値をえた後に, C_S , C_T を縦, 横座標として, 図上で区分する. もしも, この 2 つが正比例し, この地層が岩石中のケローゲンの増加につれて可溶性有機物 (炭化水素類) も増加するならば, その層中の石油は, この層から生成されたものである. ある地層中の岩石についての C_S/C_T 比の値のように, 2 つの値が一定の相関性を示さないなら, この地層中には, 外から入って来た有機成分があると説明される. 対数座標を使って (第 2 図), 移動して来たビチューメンと, 原地生成のビチューメンとを区別できる (文献 1).

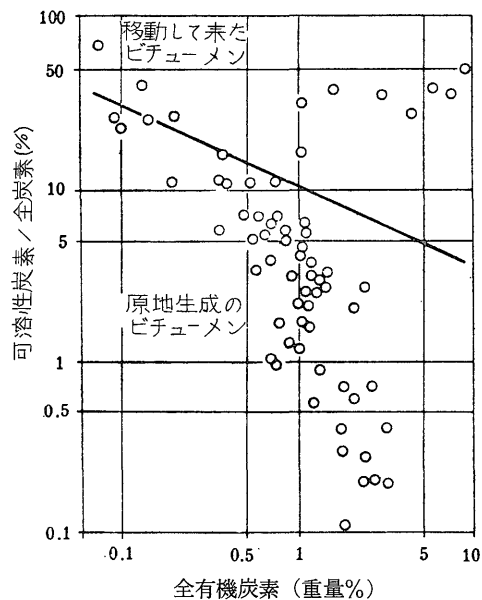
第 2 図の中で, 原生と次生のビチューメンを区別する境界線の位置は, 岩石類型によって一定ではない. 炭酸塩岩のビチューメンをつくる能力は, 常に頁岩よりも高いので, 炭酸塩岩についての原生ビチューメンと, 次生ビチューメンとの境

ある. 外国¹⁾²⁾では, 採油および室内実験によって, 石油生成のはじめの温度が 65.6°C であり, 温度が 148.9°C をこえると液体の石油はこわされることを明らかにした.

堆積岩中の有機物の熟成度指標をつくり出すのは非常に必要であり, これによって有機物が石油に転化しうるか否か, 熟成度が高すぎて石油・ガスがなくなり石油生成の能力が失なわれてしまったのか, などを識別できる.

これら熟成度を測る指標として, 次のようなものがあげられる.

ノルマル・アルカンの奇偶存在比 (訳者注: CPI), 脂肪酸の分布比の値, 固定炭素, 岩石中にある有機物の色 (文献 9), 顕微鏡下の石炭反射率, 岩石中の有機物のフリー・ラジカル濃度 (訳者注: ESR で測定), ケローゲンの熱分解産物など. このほかに, 岩石中の有機物の示差熱分析および赤外線スペクトル分析もまた岩石中の有機物の熟成度を反映することができる.



第 2 図 全有機炭素量と可溶性ビチューメンの比の値の関係

1) J. M. Hunt (1968): 石油・天然ガスの生成と移動.

2) W. C. Pussey (1973): 堆積岩中の有機物の熟成度を確定する新方法—ESR 法.

界線の位置は、頁岩にくらべて高いところにある。

岩石中にあるインプレノイド類の“指紋”化合物と、原油のそれとを比較することによって、原油の移動状況を判断できる。インプレノイド類の示す分布図形は、主に原始生物の影響を受け、岩層中の有機物が原生か次生かを区別するのに用いられる。

岩石中の蛍光物質の性質とその分布状況を蛍光顕微鏡を用いて観察することは、原生ピチューメンと次生ピチューメンとを区別するのに有効である。炭酸塩岩は蛍光薄片をたやすくつくれるし、その中のピチューメン物質を容易に観察できる。われわれは、これが一種の簡便かつ有効な方法であることを認めた。

2.5 堆積環境の酸化還元程度をあらわす指標

この方面で広く用いられる指標には、岩石中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} およびその比の値 K と、 S^{2-} の含有量があり、これらによって岩石が形成された時の酸化還元程度を判断する。

しかし、われわれが炭酸塩岩の薄片を観察する時には、本来酸化環境のもとで堆積した鱗粒の明らかに結晶した石灰岩（亮晶石灰岩）が少なからず見られる。その固結速度が大きいことによって、岩石化の早期に還元的性質ができあがり、大量の黄鉄鉱の鱗粒があらわれることも少なくない（Plate 21-1）。そのため、炭酸塩岩中では、これらの指標を用いると、仮の現象が現われている可能性がある。われわれは、ある石油地質研究グループが述べているように、有機成分を直接使用して、その堆積環境を判断する、ということに同意する。

上に述べたいくつかの指標による区わけは絶対のものではなく、多くの指標によって、有機物の品質が表現されていると同時に、有機物の熟成度も反映されるものである。たとえば、ポルフィリン、色素の含量、ケローゲンの熱分解産物、有機物の示差熱分析などがその用に供される。ノルマル・アルカンの奇数偶数比（CPI）は、岩石中の有機物の熟成度を反映でき、それはまた、石油とガスの移動状況を説明するのに用いられる（文献1）。以上区わけした数個の指標は、われわれが石油根源層を確定する際に、総合的に考慮されるものであり、より実際の結論にあうものをつくり出している。

3. 岩石サンプルの鑑定と分析

炭酸塩岩は石油生成の性能上、頁岩とは明らかな差があるので、頁岩の石油生成に用いる地球化学的指標は、当然炭酸塩岩に対して機械的に転用するわけにはいかない。炭酸塩岩の特長を考えて、われわれが試みたのは、石油（ガス）を生成しないものへの初歩的探究である。われわれは、有機地球化学と岩石学の結合による、炭酸塩岩の石油根源岩の判別方法をさぐったのである。

各サンプルに対する分析項目が異なっていて、ある有機地球化学的指標（たとえばピチューメンA）は、生産部門ですでに広く採用されているものであるが、われわれはこれら指標の分析を必ずしもやらなかった。ここでは、炭酸塩岩が石油（ガス）を生成しない点についての討論は、ただ初歩的なものだけにとどめ、石油地質に従事する者がこの問題を研究する際の参考を提供するだけである。

この項の研究の主要点は、炭酸塩岩で石油を探索する仕事との結びつきで進むことにある。主な分析サンプルは、震旦系、二疊系、三疊系および少量の第三系の炭酸塩岩である。この種の岩石の岩石類型、各種有機地球化学的指標の分析および蛍光顕微鏡下の観察結果のまとめが付表に示されている。

われわれは、上述のサンプルに対して、次に述べる3つの特長を総合分析した。(1)岩石類型と岩石学的特長、(2)岩石中の有機物の発する蛍光色と分布特長、(3)各項に述べた有機地球化学的指標の分析。

上述した3面からの総合分析によって、炭酸塩岩が石油根源岩、貯留岩、非根源岩のいずれに属するのかが確定される。ある石油根源岩は、なお未熟成であり、またあるものは熟成度が高すぎて老化してしまい、天然ガスを産する段階となったり、すでにこかつてしまったりしている。

以下に、われわれは炭酸塩岩中の石油根源岩のもっているいくつかの特殊な問題について初歩的討論を進める。

付表 炭酸塩岩岩石類型—有機

サンプル番号	層位	岩石類型	有機物の色*	示差熱分析のピーク温度				有機炭素%	有機物の自由ラジカル濃度		
				1	2	3	4		有機炭素**	自由ラジカル×10 ⁶ /mg	自由ラジカル×100/有機炭素
				℃	℃	℃	℃				
C-1	Zb	ドロマイト	2		385	550		0.12	42.10	2.59	6.17
C-2	Zb	珪質ドロマイト	2		408	580		2.06	65.10	3.24	4.98
C-3	Zb	珪質ドロマイト	3		400	578		2.49	64.00	7.84	12.26
C-4	Zb	石灰質ドロマイト	1.5	345	415	585		0.36	43.90	0.81	1.86
C-5	Zb	珪質ドロマイト	4			640			15.06	10.62	68.12
C-6	Zb	珪質ドロマイト	3			637		0.09			
C-7	Zb	ドロマイト	3			580		1.63	56.70	0.34	0.59
C-8	Zb	ドロマイト	3			600		0.63	58.91	0.65	1.10
C-9	S ₁	貝殻球粒泥晶石灰岩	3	384	423	483					
C-10	D ₂	貝殻泥晶石灰岩	3	351	410	476			22.94		
C-11	P ₁ ³	ドロマイト質亮晶石灰岩	4	275 ⁺	455	510	530	1.69	32.60	1.70	5.21
C-12	P ₁ ³	縹旋虫, 蠕虫藻泥晶石灰岩						1.86			
C-13	P ₁ ³	有孔虫, 紅藻亮晶石灰岩						0.45			
C-14	P ₁ ³	有孔虫, 紅藻亮晶石灰岩	5	260 ⁺	530	580		0.64	19.80	4.93	25.21
C-15	P ₁ ³	含貝殻泥晶石灰岩						0.60			
C-16	P ₁ ³	含藻, 有孔虫珪質泥晶石灰岩						0.67			
C-17	P ₁ ³	強くドロマイト化を受けた蠕虫藻有孔虫泥晶石灰岩						0.51			
C-18	P ₁ ³	藻貝殻泥晶石灰岩	4	260 ⁺	416	628	670		68.50	4.30	6.27
C-19	P ₁ ³	あや状藻貝殻泥晶石灰岩	4	260 ⁺	423	657	720		68.70	4.30	6.25
C-20	P ₁ ³	黒色泥質亮晶石灰岩	4		440	581		1.30			
C-21	P ₁ ³	再結晶石灰岩			479			0.41			
C-22	P ₁ ³	泥質泥晶石灰岩	4		522	600		0.72	22.34	0.76	3.40
C-23	P ₁ ³	泥質貝殻泥晶石灰岩	1.5	389	423	507		0.73	50.31	0.71	1.41
C-24	P ₁ ³	含貝殻泥灰岩	3.5	394		574			56.09	0.79	1.40
C-25	P ₁ ³	泥質貝殻泥晶石灰岩	3		410	553			64.26	0.73	1.13
C-26	P ₁ ³	石灰質頁岩	3	373	509				76.40	0.52	0.68
C-27	P ₁ ³	貝形虫泥晶石灰岩	2.5		415	526			69.11	0.62	0.89
C-28	P ₁ ³	泥灰岩	3		443	604		1.40			
C-29	P ₁ ³	泥質貝殻泥晶石灰岩	3		455	570					

炭酸塩岩の石油根源岩の有機地球化学および岩石学上の特長について（本島公司訳）

地球化学的指標一覧表

アミノ酸		色 素			赤外線スベクトル		CPI	蛍光顕微鏡下の観察	石油をつくる性質***
総量 / 有機炭素 ppm	アミノ酸 / 有機炭素 ppm	総量 ppm	色素総量 / 有機炭素 ppm	ポルフィリン ppm	芳香炭化水素構造分布指数 12.4μ / 13.4μ	メチル基 / メチレン基 / 芳香核 6.85μ / 6.25μ			
60	0.0500						1.30	割目・結晶間に浸染状の橙黄一淡黄色あり	生
65	0.0032						1.50		貯
120.5	0.0049						1.70		貯
60	0.0166						1.40	割目・結晶間にオレンジ赤一橙黄色あり	生, 貯
56							1.00		老化
67	0.0744						1.30		老化
70	0.0043						1.50		非
90	0.0143								非
									生, 貯
46									生
195	0.0012	585	0.0343		0.69	1.20	0.99	生物体とその殻壁が暗赤一黒色, 粒間に橙黄色あり	生, 貯, 気
		2370	0.1274		0.66	1.48			生氣
195	0.043							藻はオレンジ赤一黒, 粒間に橙黄一亮黄色	老化
195	0.030							生物はオレンジ赤一黒色, 粒間に暗橙黄色少量あり	干涸
235	0.038							生物はオレンジ赤一黒色, 粒間に暗橙黄色少量あり	生氣
220	0.033							生物はオレンジ赤一黒色, 粒間に暗橙黄色少量あり	生氣
235	0.046							暗赤色基質 (あみ状), ドロマイトは橙黄色	生氣
140		2370						暗赤一オレンジ赤多し, 孔隙に橙黄色少し	生氣
88.5									生氣
30.2	0.0023			0		1.50			老化
127	0.0310						1.44		非
140	0.0194			痕跡					老化
51	0.0069			3.1	0.52	1.60			生
									生
				0					生
									生
				0					生
70.8	0.0050						1.07		生
							1.74		生

(付表つづき)

サン プル 番号	層 位	岩 石 類 型	有* 機 物 の 色	示差熱分析の ピーク温度				有 機 炭 素 %	有機物の自由 ラジカル濃度		
				1 °C	2 °C	3 °C	4 °C		有 機 炭 素 **	自由ラ ジカル ×10 ⁶ / mg	自由ラ ジカル ×100/ 有機炭 素
C-30	P ₂ ³	泥 晶 石 灰 岩	3	416	489	558		0.59	17.26	0.68	3.96
C-31	P ₂ ³	あや状れき青質泥晶石灰 岩	2	400	428	504		1.39			
C-32	P ₂ ³	れき青頁岩とれき青質泥 晶石灰岩の互層	3	358	433	490			58.39	0.12	0.21
C-33	Tf ₁	亮 晶 石 灰 岩	3.5		529				35.77	0.55	1.54
C-34	Tc ₁	鱈粒亮晶石灰岩		265 ⁺	410	485		0.22	8.10	1.563	19.29
C-35	Tc ₁	貝屑鱈粒亮晶石灰岩						0.27			
C-36	Tc ₁	貝屑亮晶石灰岩						0.08			
C-37	Tc ₁	貝屑亮晶石灰岩						0.23			
C-38	Tc ₁	貝屑団粒亮晶石灰岩	3.5	275 ⁺	400			0.27	18.90	2.863	15.15
C-39	Tc ₁	球粒貝殻亮晶石灰岩		275 ⁺	480	560		0.14			
C-40	Tc ₁	球粒きよく皮屑亮晶石灰 岩						0.07			
C-41	Tc ₁	貝殻碎屑亮晶石灰岩						0.46			
C-42	Tc ₁	貝殻泥晶石灰岩						0.26			
C-43	Tc ₁	貝屑碎屑亮晶石灰岩						0.06			
C-44	Tc ₁ ²	微小孔隙をもったドロマ イト化した亮晶石灰岩		429	488			0.32			
C-45	Tc ₁	なかで砕けた貝殻亮晶石 灰岩						0.63			
C-46	Tc ₁	貝屑鱈粒亮晶石灰岩						0.12			
C-47	Tc ₁	粉屑泥晶石灰岩						0.10			
C-48	Tc ₂	泥質泥晶石灰岩		435	510						
C-49	Tc ₁	貝屑亮晶石灰岩をはさむ 粉屑泥質泥晶石灰岩						0.06			
C-50	Tc ₁	泥晶石灰岩をはさむ内碎 屑貝殻亮晶石灰岩		410	500			0.15			
C-51	Tc ₁ ²	ドロマイト質泥晶石灰岩	3	400	500				9.5	0.77	8.10
C-52	Tc ₁	クロライト質泥晶石灰岩						0.03			
C-53	Tc ₁	泥 晶 石 灰 岩						0.09			
C-54	Tc ₁	ドロマイト質泥晶石灰岩						0.04			
C-55	Tc ₁	泥 晶 石 灰 岩	4		705				55.7	3.90	7.00
C-56	Tc ₁	泥質粉屑泥晶石灰岩	2	415	500				7.5	0.27	3.56
C-57	Tc ₁ ²	泥晶質泥晶石灰岩	3.5	383	448				66.3	5.90	8.89
C-58	Tc ₁	貝殻亮晶石灰岩							51.7	1.90	3.67

炭酸塩岩の石油根源岩の有機地球化学および岩石学上の特長について（本島公司訳）

附表（つづき）

アミノ酸		色素			赤外線スペクトル		CPI	蛍光顕微鏡下の観察	石油をつくる性質***
総量 ppm	アミノ酸 / 有機炭素	総量 ppm	色素総量 / 有機炭素	ポルフィリン	芳香炭化水素分布指数	メチレン / 芳香核			
1290	0.2186			156.7		0.96		生, 貯	
1290	0.0728			3114.6	0.54	1.76	層に従ってあやあり暗赤—オレンジ赤—橙黄色多し	生	
				678.8				生	
				3.9				貯	
235	0.1068						鱗粒の間は淡青色, 淡黄色	貯	
							鱗粒の間は淡青色, 貝殻は橙黄, われめと破れた鱗のまわりは暗赤	生, 貯	
80	0.1000						貝屑粒間は淡青緑色	貯	
105	0.0456						孔隙と層片のまわりは暗赤粒間は青緑色	貯	
50	0.0185						貝屑粒間は淡青色, 孔隙間は暗赤色	貯	
20.5	0.0146						球粒と貝殻はオレンジ赤色粒間は淡青色	貯, 生	
205	0.2928						球粒間に少量の青緑—黄緑色あり, 球粒はオレンジ赤色	貯, 生	
130	0.0283						貝殻はオレンジ赤色, 粒間に少しの淡青色あり	貯, 生	
115	0.0442						ある貝殻は明るい黄—黄緑色あるものはオレンジ赤色	生	
90	0.1500						貝殻とふちが橙黄—明るい黄色	貯, 生	
140	0.0436	1350	0.4219		0.63	2.77	0.88	星のように点在するオレンジ赤—暗い橙黄色あり	貯
57.2	0.0091	1250	0.1984		0.67	1.78		貝殻はオレンジ赤—橙黄色粒間は橙黄—明るい黄色	貯
65	0.0542	915	0.7625		0.71	1.80		鱗粒割目は暗赤, 粒間に少量橙黄色あり	貯
155.8	0.1558	87.5	0.0875				1.00	微層理に従って均等に分散したオレンジ赤—橙黄色あり	生
119.5		1380							生
207	0.3450	540	0.0900				0.92	いくらかの微層に従って少量の分散する橙黄色あり	生
179.2	0.1195	312	0.2080		0.67	1.82	1.04	貝殻はオレンジ赤—暗赤, 粒間に橙黄—黄緑色あり	貯, 生
78		950						星状に分散する橙黄色がごく少量あり	非
		60	0.2000				0.92	いくらかの微層に従う非常に少量の分散する橙黄色あり	非
88.5	0.0983	410	0.4556				0.89	細脈状の暗黄色があるだけ	非
80.5	0.0201							ほとんど蛍光なし, いくらかの微層が黄橙色をしめす	非
		770			0.40	2.50	1.10		老化
158.5		218			0.39	2.85	0.95	少量の星状に分散するオレンジ赤—橙黄色あり	生
183		120					0.97		生
							1.10		貯

サンプル番号	層位	岩石類型	*有機物の色	示差熱分析のピーク温度				有機炭素 %	有機物の自由ラジカル濃度		
				1 °C	2 °C	3 °C	4 °C		有機炭素**	自由ラジカル ×10 ⁶ / mg	自由ラジカル ×100/ 有機炭素
C-59	Tc ₁	泥質ドロマイト質粉層泥晶石灰岩	3	360	455	500					
C-60	Es	微層状砂質泥質球粒泥晶石灰岩					0.28				
C-61	Es	孔隙の多い砂質球粒, 団粒泥晶石灰岩		276	370	400	570	3.37			
C-62	Es	油頁岩		361	505			5.58	微		
C-63	Es	黄鉄鉱を含む泥質泥晶石灰岩	1	366	400			1.64	極微		
C-64	Es	泥岩	2	390	445	590		1.53	微		
C-65	Es	砂質球粒泥晶石灰岩						0.10			
C-66	Es	砂泥質球粒泥晶石灰岩						0.23			
C-67	Es	砂質泥質球粒泥晶石灰岩	2					0.16			

* 有機物の色は 5 段階: 1. 黄色, 2. オレンジ色, 3. 褐色, 4. 黒褐色, 5. 黒色.

** 岩石サンプルを HCl, HF, 重液で処理した後有機炭素を測定.

*** “生” 石油根源岩, “貯” 貯留岩, “非” 非石油根源岩貯留岩.

* 吸熱谷, その他示差熱分析曲線の放熱ピーク. 有機炭素分析者: 叶維蕪, 范善発 示差熱分析者: 林茂福, 李承書 フリー・ラジ

4. 炭酸塩岩の石油根源岩はなぜ頁岩にくらべて有機炭素量が非常に低いのか

すでに石油根源岩としての能力を明らかにそなえている炭酸塩岩の分析表によって, 有機炭素が 0.1% 以上のものが石油根源岩であることが明らかである. しかし, ある結晶の微細な石灰岩は (泥晶石灰岩), 有機炭素量が 0.1% 以下のものでも, たしかな石油根源岩としての能力をもっている. この種の岩石は, 蛍光顕微鏡の下では, 微層中に石油からなる発蛍光物質を均等に分散させている. しかし, 炭酸塩岩中の有機物が多ければ多いほど, その石油生成がよりよくなるとはいえず, 有機炭素量が 0.1% のある炭酸塩岩は, 石油根源岩にならずに, 石油の貯留岩になっている.

一般に, 石油の根源岩は, 最低の有機炭素量として, 0.4-0.6% の値が必要である. なぜ炭酸塩岩の石油根源岩の有機炭素量は, 上述の頁岩に対する数値よりもずっと低い値になるのであろうか?

石灰岩と頁岩中の有機物について, その比較研究もなされている (文献 10). 64 個の現世炭酸塩堆積物中の平均有機炭素量は 1.2% であり, 世界各地から集めた 346 個の地質時代の石灰岩の有機炭素量は平均 0.24% である. 頁岩の値はこれらと異なって, 74 個の現世泥質堆積物の有機炭素量は 1%, また 1,006 個の地質時代の頁岩の有機炭素量は 1.14% である. これらの値をみると, 石灰岩の有機炭素量は, 地質時代のものは現世のもののおよそ 5 分の 1 という低い値になっているのに対して, 頁岩では古くなくても, その含有量の低下がみられない.

J. M. HUNT は, 世界各地からとった 1,000 個近いサンプルの分析結果を, 第 3 表のように示した.

現世の炭酸塩堆積物が含有する有機物は泥質堆積物よりもやや多い. しかし, 地質時代の石灰岩の有機炭素とケロゲンは, 地質時代の頁岩よりも非常に少なく, およそ 10 分の 1 であり, しかも炭化水素の含有量は地質時代の頁岩よりもかえって多い.

炭酸塩岩と頁岩中の有機物には明らかな差があり, それは堆積の特長に由来し, 岩石化作用および鉱物構造上の差によって解釈される.

アミノ酸 総量 ppm	アミノ酸 ／有機炭 素	色 素			赤外線ス ペクトル		CPI	蛍光顕微鏡下の観察	石油を つくる 性質 ***
		総 量 ppm	色素総 量／有 機炭素	ポルフ ィリン ppm	芳香炭化 水素構造 分布指数 12.4μ/ 13.4μ	メチレン 基 核 6.85μ/ 6.25μ			
		300					0.94		生
56	0.0200						0.92	球粒はオレンジ，基質は明 るい黄—淡黄色	貯，生
138	0.0041						0.88	球粒の多くはオレンジ赤，少 量は橙黄粒間は青緑と青紫色	貯，生
59	0.0016						1.47	均等分散の明るい黄—浅黄 色あり	生
102	0.0060						2.06		未熟
400	0.0261						2.64		未熟
							1.06	球粒は明るい淡黄色	貯，生
200	0.0870						1.03	均等分散の明るい黄—浅黄 色	貯
61	0.0381						1.45	星のように分散したオレンジ 赤—橙黄色	生

カル分析者：富硫徳，温桂蘭，唐榮炳 アミノ酸分析者：閻作鵬，徐芬芳，黄彩玉 色素分析者：徐廉 赤外線分光分析者：陳
徳玉，蘭芳有，彭文世，荆高魁 CPI 分析者：汪本善，粟能先，盛国英，周鴻名，鍾悦佳。
〔訳者注：Zb…震旦紀，S₁…シルル紀，D₂…デボン紀，P₁…下部二疊紀，P₂…上部二疊紀，Tf₁…三疊紀，Tc₁…三疊紀，
Es…古第三紀〕

第3表 炭酸塩岩と頁岩の有機炭素および炭化水素の量

堆 積 物	有 機 物 (重 量 %)	炭 化 水 素 (ppm)	ビチューメン (ppm)	ケ ロ ー ゲ ン (ppm)
炭 酸 塩 岩 (現 世)	1.7	40		
粘 土 (現 世)	1.5	50		
炭 酸 塩 岩 (地 質 時 代)	0.2	340	400	2,100
粘 土 (地 質 時 代)	2.0	300	600	20,100

中国某所の上部震旦系のドロマイトの中には，大量の海藻類生物化石が，二疊系陽新統石灰岩の中には多量の藻類・有孔虫などの生物化石が，三疊系嘉陵統の石灰岩の中には大量の甲虫などの生物化石があるが，いずれもこれらが堆積した時には有機物が多かったことを証明しており，さらにこれら有機物の組成はたん白質，脂肪などであったことがわかり，これらの成分は石油を生成するには有利であることは疑いない。

E. T. DEGENS は，現世の海洋堆積物の有機物組成を分析し，炭酸塩堆積物ではたん白質が主であり，泥質堆積物では腐植酸などの不溶性有機物が主であることを述べた。

泥質堆積物中の有機物と早期岩石化作用とは明らかに関連があり，それはアミノ酸，脂肪酸が堆積物の表面から下部へゆくにつれて漸減することで示される。脂肪酸の直鎖状炭化水素濃度の変化は割合に小さい。これに反して，腐植酸は深さとともに増加し，いささかも減少しない。17mの深さにある堆積物の有機炭素は，主として腐植酸の構成成分からきている。

炭酸塩堆積物中の有機成分はアミノ酸が主で，岩石化作用の早期に容易に失われてしまう。これに対して，頁岩中の有機物は腐植酸が主であるので大量に保存される。

粘土鉱物は，大量の有機物を吸着する性質を持っているが，方解石，ドロマイトにはこの種の性質が

ない。このことが地質時代の石灰岩中の有機物量が、現世の炭酸塩のそれにくらべて非常に少ない重要な原因である。

地質時代の石灰岩の数多いサンプルに対する平均有機炭素量が、頁岩に比較して非常に低い第3の原因は次のようである。すなわち、相当数のサンプルは、潮せき帯の上下および海流の動きが大分強い生物堤礁の環境でつくられたものである。これらの環境は空気に満たされた酸化環境にあり、たとえ大量の生物化石があっても、その中の有機物は堆積過程中にその大部分が酸化によって消失してしまう。潮間環境のなかに形成された炭酸塩岩の中には、波の痕、クロスベッディング、水流であらわれてきた溝(冲刷溝)および蠕虫のあけた孔などの堆積構造(Plate 21-2, 3)が数多く保存されている。生物の貝殻が堆積してできた生物砂浜の中の貝殻には、多数の海流によってこすられてできた貝殻破片があり、広く開いた浅海で發育した、いわゆる骨片石灰岩などもみな酸化環境のもとに堆積した岩石である。これらの中有機物は、大量に地下に保存されない。

炭酸塩岩中の有機炭素量は低いけれど、他の面では頁岩にくらべて石油を生成するのに好都合なところがある。

その1は、岸に近い潟湖、堤礁の背後にある潟湖および礁の前にある深海盆地の水の静かな環境中に堆積した球粒泥晶石灰岩、紋層状の泥質泥晶石灰岩、大量の浮ゆう微生物体(Plate 21-4)およびごく細かい生物碎屑、あるいは有機質の球粒(化石糞)を大量に含みかつ大量に保存されたもの(Plate 22-1)、などである。この種の岩石中の有機炭素量は多く、1-2%に達する。

その2は、R. M. MITTERER (1972) は、現世炭酸塩堆積物中のアラゴナイト淤泥および鍾乳中のたん白質化合物を研究した。これらは有機物の大部を占め、少なくとも3分の1をこえる。非骨片のカルシウム質淤泥中のアミノ酸組成は、骨片炭酸塩中のアミノ酸に依っている。吸着テストによると、炭酸塩の表面は、せんたく的にアスパラギン酸を吸着する。骨片と非骨片炭酸塩中のたん白質の組成は類型上では実際に区別はない。これらの研究結果は、大部分の石灰岩中の有機物が石油の生成の概念から有利であることを示す。

その3は、炭酸塩岩が石油を生成するのに有利な最後の理由で、その早期の岩石化作用がすばやく、固結も早く、炭化水素類の保存に対して有利であるところにある。

炭酸塩の石油根源岩層中にあった原始有機物の大部分は、たん白質と脂肪類化合物で、これらは炭化水素に転化する率が非常に高い。中国の石油生産部門は、石油根源岩層中の抽出ピチューメンAについて、大量の分析をおこない、第4表の数値をえた。

頁岩の石油根源岩のピチューメン含有量は0.1%前後が多く、有機炭素の含有量は1-2%が多い。またその転化係数は5-10のものが多い。炭酸塩岩の石油根源岩は、有機物の転化係数が、頁岩の石油根源岩にくらべて低くはない。

炭酸塩岩の石油根源岩中の炭化水素類は、構造的われ目に沿って付着しており、結晶のすき間などのわれ目につれて上方へ移動したことがわかり、そのことによって石油根源岩中の有機炭素量の低下がおこる。ある石油地質研究グループは、嘉陵江統の炭酸塩岩の下部の産油層およびその上・下位層の中の有機物組成を研究し、産油層の上では軽い溜分中の重炭化水素含有量が増え、産油層の下ではピチュー

第4表 炭酸塩岩の石油根源岩中のピチューメンAの含量と転化係数

サ ン プ ル	ピチューメンA(%)	有 機 炭 素 (%)	ピチューメンA 有機炭素 (%)
G-31	0.108	1.39	7.8
G-23	0.085	0.45	19
T _c 石油根源岩層*	0.01 — 0.09	0.1 — 0.6	10—15
T _{2b} " *	0.024—0.073	0.23—0.45	10—16

* 訳者注: T_c 三疊紀
T_{2b} 中部三疊紀

メンA含有量が最高であることを明らかにした。産油層の下にある岩層が石油根源岩である。彼らは、炭酸塩岩の石油根源岩は有機炭素含有量が0.1-0.4%であると述べた。炭酸塩岩の中の有機物は、大量に石油・天然ガスへ転化でき、外へ向かって移動する。このことは、必然的に岩石中の残留有機炭素量の減少をきたす。炭酸塩岩の石油根源岩の有機炭素含有量は、頁岩の根源岩におけるよりも、必ず低い。したがって、炭酸塩岩の有機炭素含有量が低いからといって、石油を生成することがないと考えてはいけない。

5. 炭酸塩岩の石油根源岩の品質上の特長

大多数の炭酸塩岩は、その中の有機物が海棲の無脊椎動物と藻類に由来するので、石油の生成には有利である。

太平洋、印度洋の現世堆積物中の有機物の分析結果（文献2）から、炭酸塩堆積物のピチューメン化の程度は、非炭酸塩堆積物よりも高いことが判明した（第5表）。

炭酸塩岩の石油根源岩の品質上の特長は、岩石中のアミノ酸、ポルフィリンあるいは色素含有量、有機物の赤外線分光分析（芳香炭化水素の構造指数など）および有機物の示差熱分析に反映される。

われわれが分析した岩石のなかで、最良の石油根源岩 C-31 は、アミノ酸とポルフィリンの含有量が最高である。石油を生成する性能が比較的良好な T_{c1} 層（三疊紀）の石灰岩のアミノ酸含量も比較的高い。天然ガスだけを産出する P₁³ 層（下部二疊紀）と、年令が大変古い Zb（震旦紀）ドロマイトのアミノ酸含量は比較的低い。第三系の泥質泥晶石灰岩のアミノ酸含量もまた比較的低い。

石油根源岩層の上にあるレザパー中にもポルフィリンがあり、あるレザパー中の色素含有量も大分高いが、これは移動の結果そうなったものである。

E. E. プレイ（1970³⁾）は、芳香炭化水素構造分布指数をもって石油根源岩の地球化学的指標とすることを提唱した。陳 徳玉、蘭 芳友の両名は、この指標の分析研究を進めた。

有機物の示差熱分析を、われわれは、数年間、堆積岩の分散有機物の変質程度の研究に応用してきた⁴⁾⁵⁾。示差熱分析は岩石中の有機物の性質も反映できる。H. R. ウェンカイトネルら（1963, 文献13）は示差熱分析器で産油区の頁岩を研究し、それが石油生成の指標になることを認めた。あるグループは、炭酸塩岩の石油根源岩の中の有機物に対して、多量の示差熱分析をおこなった。石油根源岩の有機示差熱曲線はピークが2つ出る型であって、はじめのピークは低温（330-400℃）にかたよっていて、そこはアルカンと環状アルカンが、一般に50%をこえる。われわれは、多量の炭酸塩岩のサンプルについて有機物の示差熱分析をおこなった（第3図）。その結果、示差熱分析によって石油の根源岩と非根源岩とを区別できることが明らかになった。石油根源岩の中の有機物は、軽い成分に富み、2つあるいは3つの放熱ピークをもっている。非石油根源岩の中の有機物の組成は、単調であって、ピークの形も比較的簡単になる。炭酸塩岩のレザパーの有機物に対する示差熱曲線では吸熱谷がでるし、あるものでは放熱

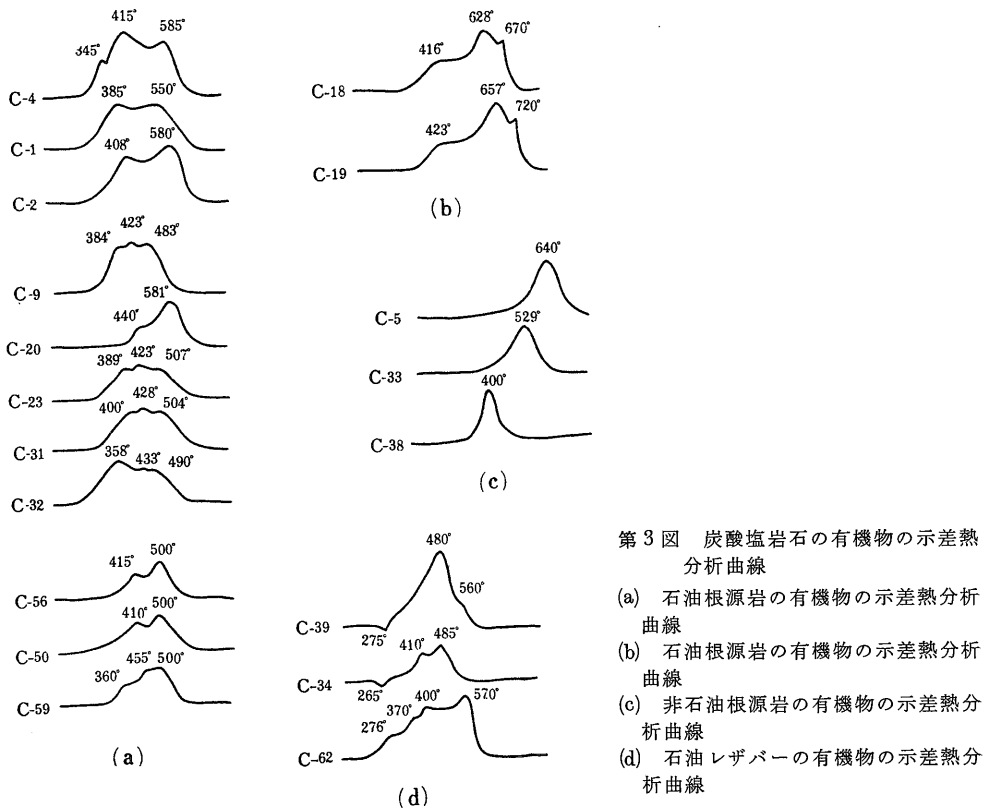
第5表 炭酸塩および非炭酸塩堆積物中の有機炭素とピチューメン含有量

地 区	堆積物の類型	有機炭素 (乾燥重量%)	ピチューメン (乾燥重量%)	有機物のピチューメン化程度 (%)
印 度 洋	非炭酸塩	0.68—1.65	0.02—0.043	0.87—2.06
	弱炭酸塩	0.26—0.95	0.012—0.03	1.01—5.36
	炭酸塩	0.42—1.73	0.02—0.035	2.20—6.23
太 平 洋	非炭酸塩	0.08—0.53	0.03—0.034	2.78—8.7
	炭酸塩	0.12—0.30	0.01—0.097	1.76—12.6

3) 有機化学実験室：石油の地球化学探鉱の新しい指標——芳香炭化水素構造分布指数（1972）

4) 有機化学実験室：堆積岩の分散有機物の変質度に関する初歩研究（1972）

5) 鉱物合成実験室：石油の高温高圧実験研究（1972）



第 3 図 炭酸塩岩石の有機物の示差熱分析曲線

- (a) 石油根源岩の有機物の示差熱分析曲線
- (b) 石油根源岩の有機物の示差熱分析曲線
- (c) 非石油根源岩の有機物の示差熱分析曲線
- (d) 石油レザバーの有機物の示差熱分析曲線

ピークが多数あらわれて、有機成分が各種のものから由来していることを反映する。軽い溜分を比較的多量に含む岩石の示差熱曲線上には、吸熱谷がでる。

6. 炭酸塩岩の石油根源岩の熟成度に関する特長

われわれは、熟成度の指標として次のものを用いている。

有機物の色、示差熱分析、自由ラジカル濃度、ノルマルパラフィンの奇偶量比 (CPI)。

1972年、われわれは岩石中の有機物の自由ラジカルの相対含量を用いて、その変質度を判別した。近年、われわれの研究所では、岩石の自由ラジカル濃度測定を進めてきた。測定結果は有機物の熟成度をよく反映している。

W. C. PUSEY (1973) も、この方法によって堆積岩中の有機物の熟成度の研究を行った。彼はさらに、地温と岩石の埋没深度を用いて、石油をつくる区間である“liquid window”の概念を提起した。自由ラジカル……遊離ラジカルともいわれる……濃度によって、古地温を推測し、石油生成が有利なところを判別できる。

石油・ガスの生成と、石炭の変質段階とを対応させる多くの報告がある(文献14)。主な石油生成段階は長焰炭、ガス炭および低瀝青炭(中国語で肥煤)⁹⁾の段階にあたる。天然ガスの生成段階は(少量の石油の生成が続く)、コークス炭、瀝青炭(瘦煤)および高瀝青炭(貧煤)の各段階に対応する。

第 6 表に各種の変質度の石炭に対する示差熱、自由ラジカルなどの測定結果を示す。

岩石中の有機物の自由ラジカル濃度指標は、ただ堆積岩の続成作用(後生作用)の初期段階に応用できるだけである。われわれはすでに低度変成した千枚岩、片岩(板岩)中の有機物の自由ラジカル濃度

6) 訳者注：肥煤，瘦煤，貧煤は、第 6 表から推測して、仮に低瀝青炭，瀝青炭，高瀝青炭とした。

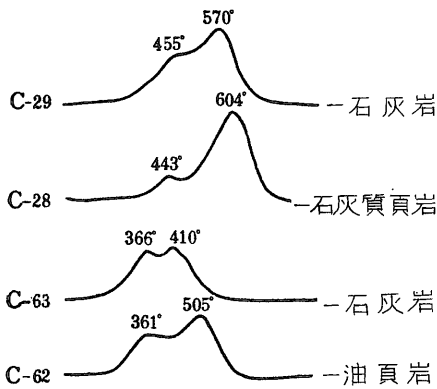
炭酸塩岩の石油根源岩の有機地球化学および岩石学上の特長について（本島公司訳）

第6表 各種変質程度の石炭の色，示差熱分析のピーク温度，自由ラジカル濃度

サンプル	色	ピーク温度 (°C)	自由ラジカル濃度 (10 ¹⁹ /mg)	有機炭素 (%)	自由ラジカル濃度/有機炭素
褐炭	黄	(375), 519	0.106	42.10	0.252
長焰炭	オレンジ	522	1.630	53.27	3.077
低瀝青炭	褐	613	5.464	57.22	9.549
コークス炭	褐, 黒	627	9.669	65.42	14.779
無煙炭	黒	650	11.562	80.95	14.283

測定を進めたが，これら岩石の自由ラジカルは変質が進みすぎたために消失している。しかしながら，自由ラジカル濃度は，規則的に変化する熟成度の区間では，ちょうど有機物が石油とガスに転化し，固かつするそこに当たっている。

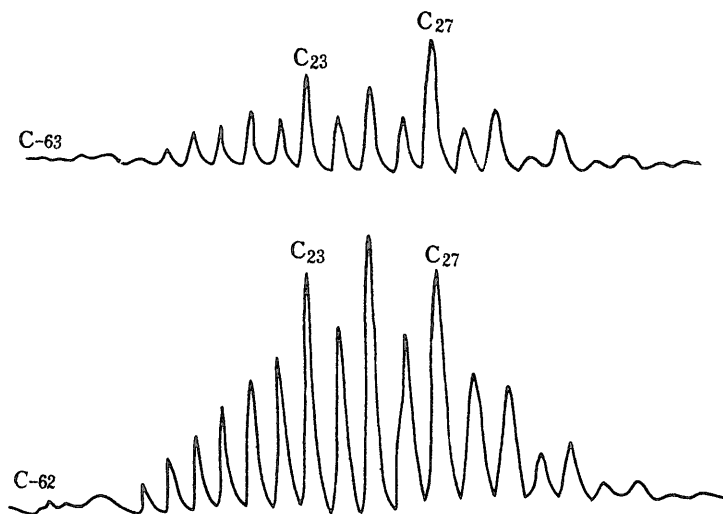
この指標を応用するためには，岩石サンプルに，あらかじめ塩酸，弗酸などを反ぶく作用させて，純すいの有機物を岩石サンプルから取り出さなければならないのであるが，この化学処理をしている間に，自由ラジカル濃度への影響がでる可能性があり，この点について注意が要る。



第4図 石油根源岩になる石灰岩と石灰質頁岩の有機物の示差熱分析曲線

ある地区の古生代炭酸塩岩の CPI 値は1.1以下であるが，これはすでに石油生成～天然ガス生成の段階まで熟成している，と説明される(文献15)。第三系の若い地層の岩石サンプルの分析結果は，その値が有機物のいろいろな熟成度をよく反映している。注意すべきことは，レザパーの CPI 値は，原油の熟成度を示すのであって，岩石中に分散する有機物の熟成度を示すのではない，ということである。

炭酸塩岩と頁岩の岩石的性質は異なり，その中の有機物の熟成速度も異なる。1972年，われわれはP₁³（下部二疊紀）のゴッタ(gēda)石灰岩層位



第5図 石灰岩(C-63)と頁岩(C-62)のノルマル・アルカンのスペクトル

の石灰岩と石灰質頁岩との有機物の変質度の差異を報告した。同じ層位、同じ塊のサンプルの2つの部分からなる6組のサンプルを分析した結果、石灰岩中の有機物の熟成度は、石灰質頁岩のそれよりも低いことが証明された。有機物の示差熱分析は、石灰岩中の有機物の第1ピーク温度が頁岩にくらべて高く、第2ピーク温度はかえって低いことを明らかにした。このことは、石灰岩中の有機物は、地質営力のもとにおける熟成作用の速度が、石灰質頁岩中の有機物のそれよりもおそいことを説明している。

第4図に同じ地質条件のもとにあり、かつ対をなしている石灰岩と頁岩の示差熱分析曲線の差の特長を示した。

同じ層位で、上下のへだたりがわずか1mしかない石灰岩(サンプル C-63)と頁岩(C-62)のCPI値は、明らかな差があって、石灰岩は2.06、頁岩は1.47である(第5図)。それらの自由ラジカル濃度にもまた差が見られる。石灰岩(C-25)と泥灰岩(C-24)の1対のサンプル分析結果も、また、同一層位の泥質石灰岩の熟成度のほうが、石灰岩よりも高いことを示している。M. CORREA (1969)⁷⁾は、有機物の色を指標として、粘土岩と石灰岩中の有機物の熟成度の差異を研究した。彼は数10個のサンプルについての統計結果から、粘土岩中の有機物は石灰岩中のそれにくらべて、容易に変質するという結論をえた。

W. C. PUSEY III は、石油の生成と地温の関係を総括して、高温生成(148.9°C)の石油があることを発見した。通常この種の“熱流”の石油と炭酸塩岩とは共存する。このことは、炭酸塩岩と共生する石油は割合高い地温の下ではじめて生成されることを説明している。

中国の大部分の炭酸塩岩はその年令がやや古く、埋没深度もやや大きく、その中の有機物は熟成度が高すぎるのではないかと、という点に対して、われわれは充分な注意を払った。石灰岩では、粘土鉱物が有機物の熟成に及ぼす触媒作用がないので、熟成作用の速度は頁岩の石油根源岩におけるよりもゆっくりである。われわれはサンプルの分析結果から次のことを明らかにした。

すなわち、ある地区の上部震旦系のドロマイトを含む地層中の有機物は、石油とガスを生成する段階にある。P₁³(下部二疊紀)石灰岩の熟成度は比較的高く、有機物の色は平均4級にあり、個別的には5級にもなっている。その示差熱分析のピーク温度は非常に高く、自由ラジカル濃度も大変高い。これらのことから、その有機物は天然ガス生成の段階にあることがわかる。Tc₁(三疊紀)石灰岩の大部分のサンプルは、有機物の熟成が石油およびガスの生成段階にあることが、分析結果によって示された。

われわれの分析結果によると、中国の若干の地区では、炭酸塩岩の年代は比較的古いが、なお石油・天然ガスを探査する希望がもてる。

7. 炭酸塩岩の石油根源岩の岩石学的特長

貯油岩と石油根源岩とを区別するのは、はじめに出会う問題である。

蛍光顕微鏡のもとで岩石を観察するときに、中にある有機物が蛍光を発するその色や、明かるさ、分布状態によって、炭酸塩岩の石油生成層であることを見わけるのは、比較的簡単で、信頼しうる方法である。この方法には、あらかじめ岩石の蛍光薄片をつくる必要がある。われわれの研究所の耿建民は薄片をつくる新しい方法をつくり出した。蛍光薄片のつくりかたについては別に発表する。

われわれは大量の蛍光薄片を観察したうえで、石油根源岩の特長的蛍光分布は、層にしたがった分布(順層)をするか、岩石中に比較的均等に分布するか、または生物の貝殻とそのまわりに分布すること

第7表 蛍光の色さい類別

蛍光の色	ビチューメンの組成
青, 青緑, 黄緑	油質
橙, 淡褐, 橙褐, 赤褐	膠質 $\left\{ \begin{array}{l} \text{ベンゼン系膠質} \\ \text{アルコール・ベンゼン系膠質} \end{array} \right.$
褐, 深褐, 黒褐	ビチューメン質
無 蛍光	炭素質

7) M. 科里可(1969): 有機物の顕微鏡観察の良好な石油生成地帯の探査に対する利用。

を発見した。蛍光の色は波長に応じて赤、橙、黄、緑、青などに分けられ、波長が比較的長い蛍光色は比較的重質の有機物組成を代表する。いくつかの石油地質研究グループでは蛍光の色を第7表のようにわけている。

石油根源岩中の蛍光は割合に重い有機成分(膠質、ビチューメン質ビチューメン)が多い。しかし、それは石油根源岩の熟成度が異なるにつれて変化する。若い地層中の石油根源岩の蛍光物質は、層につれて均等に分布する黄色あるいは黄緑色の油質ビチューメンである。熟成度が高すぎると、石油・ガスはなくなり、炭素質ビチューメンになる。レザパー中の蛍光物質は、多くの比較的軽い有機成分からなり、油質ビチューメンが主である。その分布上の特長は、割れ目、溶けてできた孔(溶洞)あるいは孔隙を充たして、不均等である。炭酸塩岩は、少量の異なる色調と、異なる分布状況をもった蛍光物質を、同一薄片中に共存することがあるが、これはその岩石の石油・ガスがそこで生成され、貯留されたことを示す。

炭酸塩岩の現在の分類概念は(文献16)、生物一碎屑成因をもとにしている。R.L. Folk (1962, 文献17)とR. J. DUNHAM (1962)の分類は、すでに広く採用されている。それらは、岩石成因と堆積環境をよく反映できる。2人が用いた岩石分類には、2つの基本的部分がある。1つは、顆粒の化学組成で、これには、内碎屑、鱗粒、骨屑、球粒も含められる。2つは、顆粒の間のセメンチング・マテリアル(基質)であって、結晶がきわめて小さい泥晶方解石(ミクライト)と、結晶がキラキラと明瞭な亮晶方解石(スパーライト)とに分けられる。

泥晶方解石は、海水の動きが弱い、比較的低いエネルギー環境下でできたものである。亮晶方解石は高いエネルギー環境下の化学的沈積物である。ある人は、顆粒とマトリックス比の値を、水の動きによるエネルギーの強弱をあらわす指標に用いている。

炭酸塩岩の各種岩石類型中には、石油根源岩でないものが多数ある。われわれのところで行った鑑定と分析とを総合してみると、以下の何種類かは石油根源岩ではない。すなわち、潮上帯のドロマイト質泥晶石灰岩と、いくらかの海浜帯のクロライト質泥晶石灰岩などである。これらの岩石は、いずれも低エネルギー環境のもとで形成されたのであるが、有機物に欠ける。これらの岩石中にはつねに、斜層理、層面が水でこすられた痕、蠕虫が孔をあけた痕などが見つかると、岩質上は泥晶石灰岩である。

炭酸塩岩系の多量の粗い構造内碎屑礫状の亮晶石灰岩、貝殻碎屑の亮晶石灰岩、鱗粒一団粒の亮晶石灰岩は、いずれも高エネルギー環境のもとでできた堆積岩で、これらはしばしばレザパーとなる。これらの岩類は、蛍光顕微鏡下で、生物貝が分泌した一種の油質と膠質ビチューメンとを認めるのが少数あり、これら岩石は石油を自から生成し、自から貯留していると説明される。しかし、粗い構造の礫状石灰岩と礁状石灰岩などが主な貯留岩である。

われわれは、石油根源岩の岩石類型は、低エネルギー環境下でつくられた生物あるいは有機物質を多くもつ泥晶石灰岩が多いことを認めた。岩石類型として主要なものは、次の5種類である。

紋(あや)層状のビチューメン質泥晶石灰岩、泥質の泥晶石灰岩、球粒の泥晶石灰岩、貝殻泥晶石灰岩、藻有孔虫および貝殻屑泥晶石灰岩。

7.1 紋層状のビチューメン質泥晶石灰岩

一般に岩石は黒色、泥晶方解石が主で、時には部分的にドロマイト化している。平行な微層理があり、常に大変薄い黒色ビチューメン質頁岩を挟む。薄片の中には、大量のプランクトン微生物化石が見られ、また貝形虫がよく保存され、層に従って黒色ビチューメンの微層があり、泥晶方解石からなる石基の中には大量のビチューメンが散在している。蛍光顕微鏡下では、層に従った大量の暗赤ないしオレンジ色の膠質ビチューメンが見られる。さらに、2組の明かるとい褐色ないし橙黄色の次生ビチューメンの細脈が見られる。1組はおおむね層理方向にある。他の1組はおおむね層理に垂直であり、後者は原生ビチューメンと外から移動して来たビチューメンとを区別できる。これらの細脈は石油が移動する通り道である。P₂³層位(上部二疊紀)であるサンプル番号C-31の岩石は、この種の石油根源岩に属する(Plate 21-5)。

J. G. C. M. FULLER (1969) などは、カナダのアルバーター地区のデボン系とミシシッピー系蒸発岩すなわち炭酸塩岩の中の紋層状ビチューメン質炭酸塩岩を研究した。そして、これらは比較的水深が大きく、水の動きの静かな環境下で堆積したものであり、主な構成はアラゴナイト季節泥と腐泥であり、それらは石油を生成するケローゲンのもとになると述べた。

7.2 泥質の泥晶石灰岩

常に黒色または灰色、層理は発達しない。その主要鉱物成分は0.01 mm位の小さい方解石で、多くは0.004 mm 以下、りんかくははっきりしない。少量の粘土は雲霧状に散在し、それは方解石の間またはある微層中に割合多く分布する。いつも、黄鉄鉱と、分散する褐色有機物が見られる。ある微層中には、完全な形をした有孔虫、介形虫（訳者注、ostracodaと思われる）化石がある。蛍光薄片中に、オレンジ色ないし橙黄色の膠質ビチューメンが分散している若干の微層を認めることができる。T_{C1} 層位（三疊紀）は、このような石油根源岩層を多く挟んでいる（Plate 21-6）。

7.3 球粒泥晶石灰岩

球粒というのは、ごく小さい泥晶方解石が集まって円球の顆粒をつくっているものをさす。粒径は0.2 mm 以下で、薄片中の球粒はいつも褐色で有機物に富み、ふん化石からできた可能性がある。顆粒の間の基質は泥晶方解石からなり、いく分か粘土を含む。T_{C1} 層位（三疊紀）中には、この種の石油根源岩が少量存在し、その中には介形虫、きよく皮動物の骨片または骨屑がある。Es層位（古第三紀）の球粒泥晶石灰岩は比較的多量の粘土と石英の細かい砂をもち、また介形虫などの微体化石を含む。T_{C1} 層位（三疊紀）のこの種類の岩石の球粒は、オレンジ赤～橙黄～淡黄色蛍光を発する。淡黄色を発光するのは埋没深度が比較的浅い岩石であって、その有機物の熟成度は比較的低い（Plate 22-1）。

7.4 貝殻泥晶石灰岩

常に灰黒色または灰色、微小化石と少量の粘土を含む。P₁³ 層位（下部二疊紀）のコォター (gēda) 石灰岩中にはこの種の石油根源岩があり、その中には、形が完全な介形虫などの微体化石を含み、泥晶方解石（石質質）マトリックス中にはビチューメン物質が一様に分散している（Plate 22-2）。

T_{C1} 層位（三疊紀）中には、少量の貝殻亮晶ないし泥晶石灰岩があり、石油の生成能力が認められる。この類の岩石マトリックス中には亮晶と泥晶の2種の方解石があり、貝殻は体が比較的大きい弁鰓類、腹足類が主である。貝殻の保存度は一定ではない。蛍光薄片中には橙色蛍光を発する貝殻部分がある。貝殻のふちは橙黄ないし黄色の蛍光を発する（Plate 22-3）。

T_{C1} 層位（三疊紀）中には粉屑泥晶石灰岩と泥晶石灰岩の互層からなる一種の石油根源岩がある。蛍光薄片中では、その微層中に、橙黄色の蛍光が均しく分布するものがある。

7.5 藻有孔虫と貝屑泥晶石灰岩

岩石は深灰色あるいは黒色、微層理があり、粘土物質も含む。比較的多くの蠕虫藻、繞旋虫⁸⁾ および介形虫、腕足類、うに類などの生物碎片があり、これらはおおむね層面に沿って分布し、かつ圧力によって押しつぶされた形をしている。方解石脈が何回も貫ぬき、また方解石の再結晶現象がある。局部的に天青石化ないし水雲母化があらわれる。蛍光顕微鏡の下では、ビチューメンはオレンジ赤ないし黒色を呈し、それらは層に沿い、あるいは生物体または再結晶した鉱物の隙間に分布する。この種類の岩石は、主に P₁³（下部二疊紀）層位の下部にあつて、水の動きが比較的弱い条件下に堆積し、有機物は過度の圧力と変質作用を受けてしまっている。この類の岩石のあるものは、天然ガス根源岩であり、あるものは中の有機物がすでに老化して、こかつしてしまい、石油・ガス根源岩といえない（Plate 22-4, 5）。

重ねて説明したいことは、ここにあげた炭酸塩岩の石油根源岩類型は、われわれがそうぐうした幾種

8) 繞はラオと発音し、まきつける意味（訳者）。

類かに限られることである。震旦系ドロマイトについては岩石学的研究がない。このため、その岩石類型の区分けをしていない。震旦系の紋層状藻ドロマイトは、つねに大量の分散したピッチューメンを含み、細粒ドロマイト(再結晶作用もある)中のドロマイト結晶の間には、均等に分散したピッチューメンがある。これらは、みな石油(ガス)の根源岩になる。岩層の石油生成潛力を評価する際には、各岩類中の有機物が石油を生成した後、石油・ガスが容易に移動できるか否かに注意しなければならない。大多数の油頁岩中の石油は移動できない。炭酸塩岩の各種岩石類型において生成した原油が、すべて移動できるというわけではない。可採油田が形成されるのか? これは、今後の岩石学が必ず答えるべき問題である。

粘土鉱物と石油生成の関係は、すでに人々の重視するところである。石油地質の中で、自生粘土鉱物の研究は意義がある(文献19)。一般にモンモリロナイト類の膨張できる鉱物の存在が認められていて、石油根源岩層の判定指標にそれが使用されている。モンモリロナイトが脱水してハイδροマイカに転化する事は、有機物が石油に転化する過程を反映できる。われわれはき塩酸で炭酸塩岩を処理した後には不溶物の中から粘土鉱物を取り出し、X線分析、電子顕微鏡および示差熱分析でかん定する。

T_{c1}(三疊紀)の岸に近いところで堆積した非石油根源岩的な若干の泥晶石灰岩(C-52)中の粘土鉱物はクロライト、イライトである。レザーになるドロマイト化している亮晶石灰岩(C-44)中の粘土鉱物は、ナトリウムモンモリオナイトとイライトである。石油根源岩中の粘土鉱物は、混合層粘土鉱物で特長づけられる。混合層粘土鉱物は、モンモリオナイトがイライトへ転化する過渡的鉱物であり、モンモリオナイトがハイδροマイカへ転化する段階を代表している(Plate 22-6)。

粘土鉱物に対するX線分析で、混合層粘土鉱物をかん定できる(文献20)。岩石サンプルC-11, C-31から分離した粘土鉱物は、未処理、グリセリン添加、加温処理でX線照射された(第8表)。

炭酸塩岩の堆積環境に関する研究は、近年大いに発展した。ある人は、水深の大きいところの炭酸塩岩の堆積環境とマイクロ・ファーススによって、堆積盆地における堆積モードを、開闊型と閉塞型の2種類に分けた。これら2種類の深海盆地における堆積は、いずれも黒色の薄層状粉屑泥晶石灰岩であり、閉塞型の浅海盆地中の堆積は泥晶石灰岩である。

L. F. LAPORTE (1969) は、アメリカのニューヨーク州の下部デボン紀の陸源の海進炭酸塩岩の層序を研究し、潮上、潮間、潮下帯炭酸塩岩の堆積を区分けし、さらにそれらのもつ特長を述べた。低エネルギー環境にある潮下帯(海浪作用の基準面の下)の下部には、粘土を含む泥晶石灰岩が堆積する。

ある石油地質グループは、T_{c1}層位(三疊紀)の炭酸塩岩の堆積環境に対して初歩的研究を行い、これは多くの骨片と骨屑炭酸塩が浅部によってへだてられた浅海盆地へ堆積したものであることを指摘した。隔離された局地的な地区には、有機物を多く含む泥晶石灰岩が発達し、これらは長い地質時代中に、石油根源岩へと変化した。

P. シュレルら(1968)は、ドイツ民主共和国北部シュタスフルト炭酸塩岩中の炭化水素の成因を研究した。

シュタスフルト炭酸塩岩中の有機炭素と陸源成分の含量は、盆地の水深の大きい部分にある層状炭酸

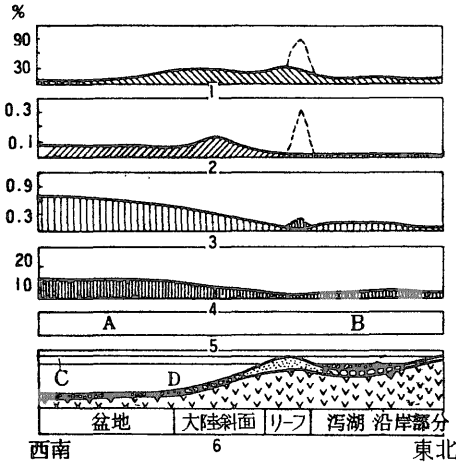
第8表 粘土鉱物のX線粉末法による判定数値

C-11									C-31				
<i>I</i>	10	10	5	6	5	10	10	10	<i>I</i>	9	10	10	10
<i>d</i>	10.6	10.1	4.99	3.31	10.9	9.96	10.1	9.79	<i>d</i>	10.77	9.99	10.9	10.0
<i>hkl</i>		002	004	006		002	002	002	<i>hkl</i>		002		002
	C.C.	I	I	I	C.C.	I	C.C.I	C.C.I		C.C.	I	C.C.	I
	未 処 理			グリセリン 添 加	加熱400°C	加熱500°C			未 処 理	グリセリン 添 加			

C.C. 混合層粘土鉱物

I. イライト

分析者 王冠シン(Xin), 洪礼文, 鄧秉鈞, 陳静瑜



第 6 図 シュタスフルト炭酸塩岩中に分散する有機物の地球化学的特長

1. ビチューメン・ファクター
($\frac{\text{ビチューメンA}}{\text{有機炭素}} \times 100$)
2. ビチューメンA%
3. 有機炭素%
4. 炭酸塩岩の不溶残渣
5. 岩石成分
A: 石灰質 B: ドロマイト質
6. 環境
C: 酸化 D: 還元

塩岩から、リーフ帯および盆地縁辺の錮状石灰岩へと向かって規則的に減少する。潟湖の堆積とリーフ石灰岩、すなわち錮状と藻類炭酸塩岩は、次生のクロロフォルム・ビチューメンAを多量に含有する。盆地と潟湖の浅い水深部分にできた層状炭酸塩岩が含有するビチューメンは、同生である。したがって、分散有機物の含量と性質および岩石性の特長は密接に関連する。

炭酸塩岩の石油根源岩は、低エネルギー環境下、すなわち水深の大きい炭酸塩盆地、潟湖盆地および陸棚潮下帯で形成され、これらの部分は石油の生成に有利な相帯である (第 6 図)。

G. O. WINSRON (1972) は、アメリカのフロリダ南部の下部白亜系炭酸塩—蒸発岩のサイクルと石油の生成を研究した。彼は、リーフの後方の蒸発岩—炭酸塩岩サイクルは、根源岩、貯留岩、キャップロックの組み合わせになることを認めた。さらに彼は、この種のサイクルが、層厚40mの石油根源岩をもつならば、工業的生産量の石油をつくるに足ることを認めた。このため、炭酸塩岩の石油根源岩を研究するさいには、その堆積環境とサイクルの厚さの双方に注意する必要がある。

8. 数点についての説明

われわれが、炭酸塩岩の石油 (ガス) を生成する性質について行った研究は大変少なく、結論的な意見を出すに至っていないので、今後の研究をまわっている問題のいくつかをここに提出するだけである。

1. 炭酸塩岩と頁岩中の、有機物の性質とその石油への転化過程には、大きな差がある。各種炭酸塩堆積物中の有機物組成とその岩石化作用の変化についてのさらに一歩進めた解明が必要であるし、石油ができるために有利な有機物の保存とその転化条件についての解明も必要である。

2. 現在あるいくつかの有機地球化学的指標は、原油の中にある特長的成分をもとにして定めたもので、それらが炭酸塩岩の石油根源岩についても同様に由来するとの判断からなっている。炭酸塩岩は、良好なレザパー・ロックにもなりうるし、レザパー・ロック・サンプルから抽出される有機物成分は、原油の特長を必ずそなえている。このため、石油をつくる原始のケローゲン中の、ある比較的安定な成分を調べて、その岩石中での存在度合を石油生成の指標に用いようとするのは、今後の探究にまつ課題である。

3. 炭酸塩岩中の有機物の熟成作用は、頁岩におけるよりもゆっくりすすむ。このことは、われわれが年代の比較的古い炭酸塩岩地層中で石油探査を実施しようとする意欲をつよめる。しかし、炭酸塩岩中の有機物の熟成度に関する指標を実際に応用するには、さらに多くのテストがいる。

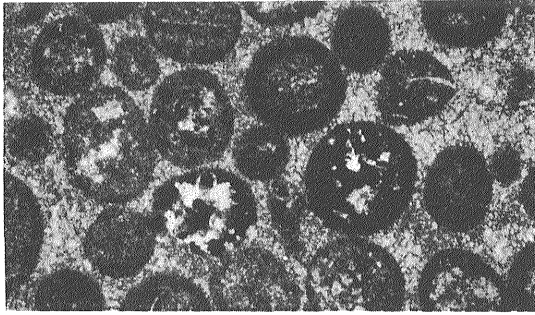
4. 炭酸塩岩の石油生成は、特別な堆積環境を必要とする。その発達程度と、炭酸塩根源岩、レザパー・ロック (往々にして非根源岩) とキャップ・ロック層の組み合わせが共存在は、工業量の油田が備えるべき条件の一つである。これは、広域にわたる岩石学的作業と、岩相的 (マイクロ・ファーシスを含めた) 研究によってはじめて理解できるであろう。

この研究は、石油地質部門からの関心と大きな支持のもとで進められ、そこからわれわれはサンプルとデータの提供をうけ、実際の作業中にも多大の援助をうけた。岩石学の作業と古生物の鑑定については、中国科学院地質研究所と南京地質古生物研究所の多くの人々の熱心な援助を受けた。ここに心から感謝する。この作業は、われわれの研究室の全体の人々の共同によって完成されたものである。われわれの討論は初歩的なものであって、欠点と至らない点に関して読者の批判、指摘を待つものである。

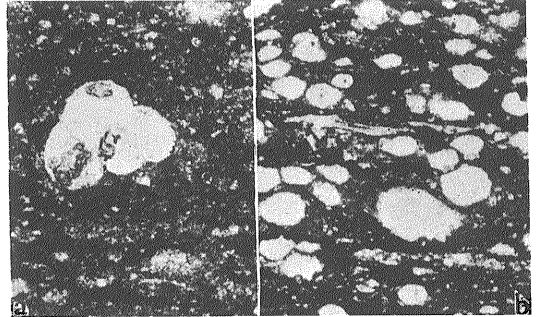
参 考 文 献

- [1] Hunt, J. M.: 1967, The origin of petroleum in carbonate rocks, In: Chilingar, G. V. et al. (ed.): Carbonate rocks, Developments in Sedimentology, 9B. pp. 225—248.
- [2] Соколов, В. А. и др.: Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением, стр. 121—137.
- [3] Erdman, J. G.: 1967, Geochemical origins of the low molecular weight hydrocarbon constituents of petroleum and natural gases, In: Seventh world petroleum congress proceedings, vol. 2. pp. 13—24.
- [4] Vassoevich, N. B. et al.: 1967, Hydrocarbons in the sedimentary mantle of the earth, In: Seventh world petroleum congress proceedings, vol. 2. pp. 37—44.
- [5] Melver, R. D.: 1967, Composition of kerogen—clue to its role in the origin of petroleum, In: Seventh world petroleum congress proceedings, vol. 2. pp. 25—36.
- [6] Degens, E. T.: 1963, Geochemistry of sediments, pp. 1—342.
- [7] 徐濂: 1973, 卟啉化合物和有机色素的分析方法及其在地质上应用的初步探讨, 《地球化学》, 第3期, 173—184页。
- [8] Cordell, R. J.: 1972, Depths of oil origin and primary migration: a review and critique, «Am. Assoc. Petrol. Geologists Bull.», vol. 56, no. 10, pp. 2029—2067.
- [9] Staplin, F. L.: 1969, Sedimentary organic matter, organic metamorphism, and oil and gas occurrence, «Bulletin of Canadian Petrol. Geology», Vol. 17, No. 1, pp. 47—66.
- [10] Gehman, H. M.: 1962, Organic matter in limestones, «Geochim. Cosmochim. Acta», vol. 26, pp. 885—894.
- [11] Browe, F. S. et al.: 1972, Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia—III Changes in organic constituents of sediment, «Geochim. Cosmochim. Acta», vol. 36, no. 11, pp. 1185—1201.
- [12] Mitterer, R. M.: 1972, Biogeochemistry of aragonite mud and oolites, «Geochim. Cosmochim. Acta», vol. 36, no. 12, pp. 1407—1422.
- [13] Н. Р. 文盖特纳等: 1963, 波西当尼亚页岩中的有机质可作为残余石油沉积的标志, 《第六届世界石油会议报告论文集》, 第一卷 第二分册, 165—171, 中国工业出版社。
- [14] Будиков, В. И. и др.: 1965, Зависимость состава нефтей от степени постдиагенетического изменения пород и метаморфизма углей, «Геология Нефти и Газа» № 8, стр. 22—25.
- [15] Cooper, J. E. et al.: 1963, A postulated role of fatty acids in petroleum formation, «Geochim. Cosmochim. Acta», Vol. 27, No. 11, pp. 1113—1127.
- [16] Chilingar, G. V. et al.: 1967, Carbonate rocks, Development in sedimentology, 9A. pp. 87—144.
- [17] Folk, R. L.: 1962, Spectral subdivision of limestone types, In: Ham W. E. (ed.): Classification of carbonate rocks; «Am. Assoc. Petrol. Geologists, Mem.», vol. 1, pp. 62—84.
- [18] Fuller J. G. C. M. et al.: 1969, Evaporite formations with petroleum reservoirs in Devonian and Mississippian of Alberta, Saskatchewan, and North Dakota, «Am. Assoc. Petrol. Geologists Bull.», Vol. 53, No. 4, pp. 909—926.
- [19] Sarkisyan, S. G.: 1972, Origin of authigenic clay minerals and their significance in petroleum geology, «Sedimentary Geology», vol. 7, no. 1, pp. 1—19.
- [20] Уивер Ч. Е.: 1970, Роль глинистых минералов в осадках, в книге: Основные аспекты геохимии нефти, стр. 44—82.
- [21] Wilson, J. L.: 1969, Microfacies and sedimentary structures in “deeper water” lime mudstones, In: Friedman, G. M. (ed.): Depositional environments in carbonate rocks, pp. 4—16.
- [22] Laporte, L. F.: 1969, Recognition of a transgressive carbonate sequence within an epeiric sea: Helderberg group (lower Devonian) of New York state, In: Friedman, G. M. (ed.): Depositional environments in carbonate rocks. pp. 98—117.

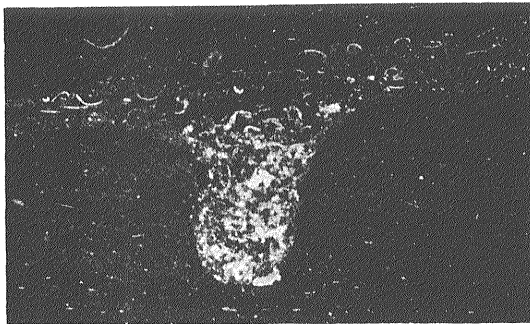
- [23] Мюллер, П. и др.: 1968, О генезисе углеводородов в карбонатных отложениях Цехштейна верхняя Пермь на территории Германской Демократической Республики, «Геология Нефти и Газа» № 5, стр. 56—61.
- [24] Peterson, J. A. et al.: 1969, Pennsylvanian evaporite-carbonate cycles and their relation to petroleum occurrence, southern Rocky Mountains, «Am. Assoc. Petrol. Geologists Bull.», vol. 53, No. 4, pp. 884—908.
- [25] Winsron, G. O.: 1972, Oil occurrence and lower Cretaceous carbonate evaporite cyclothem in south Florida, «Am. Assoc. Petrol. Geologists Bull.», vol. 56, no. 1, pp. 158—160.



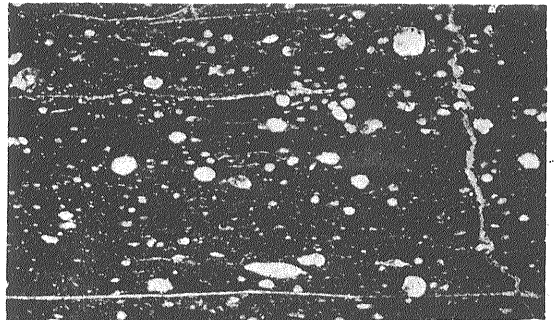
1. 試料番号C-46. 貝がくだけた鱗粒をもつ亮晶石灰岩
鱗粒の中には多量の黄鉄鉱がある(黒色)
(オープンニコル, $\times 44$)



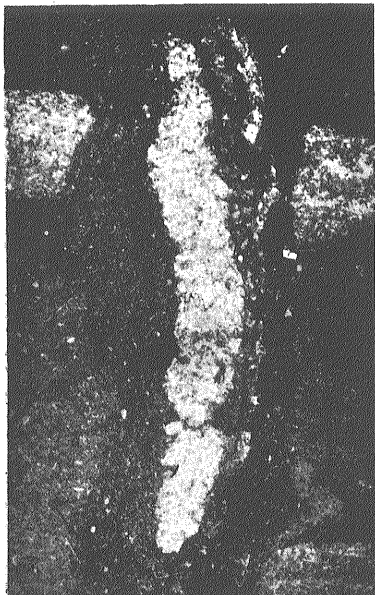
4. C-31. あや状の層状ビチューメン質泥晶石灰岩
微体は浮遊生物
(オープンニコル, a: $\times 65$, b: $\times 44$)



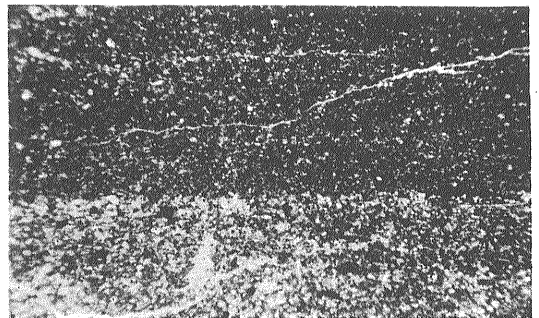
2. C-53. 泥晶の石灰岩
層面上の水にあらわれてできた溝の構造を示す
(オープンニコル, $\times 11$)



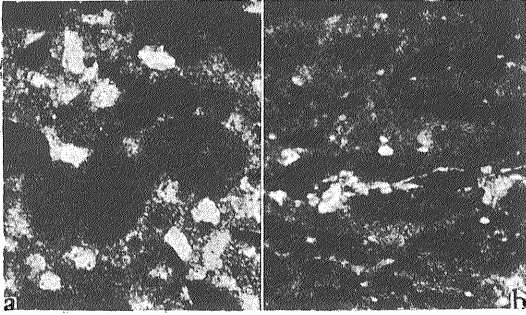
5. C-31. 紋層状ビチューメン質泥晶石灰岩
黒色で層に従って分布するのが原生ビチューメン, 淡色の垂直および平行層理の2組の細脈は次生ビチューメン
(オープンニコル, $\times 11$)



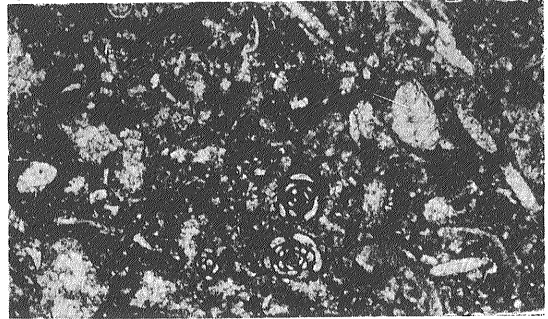
3. C-54. ドロマイト質泥晶石灰岩
層面に垂直な蠕虫があけた孔を示す(層面に垂直)
(オープンニコル, $\times 5$)



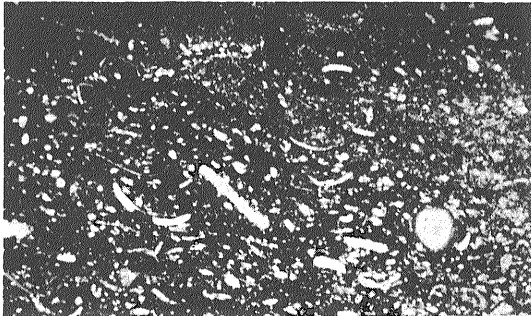
6. C-56. 泥質粉屑泥晶石灰岩
灰黒色の微層中に有機物が比較的多い
(オープンニコル, $\times 24$)



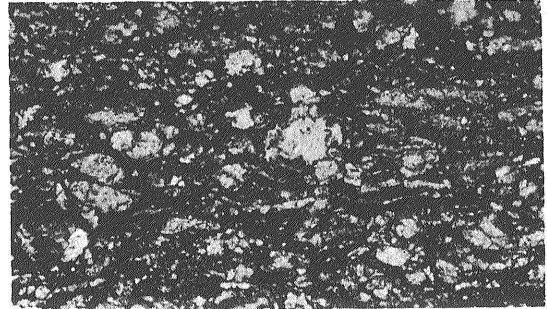
1. C-60, 67. 石英粉を含む砂質および泥質の球粒泥晶石灰岩
黒色部は有機物に富んだ球粒(オープンニコル, ×63)



4. C-12. 有孔虫藻泥晶石灰岩
黒色はピチューメンでこう結物内と繞旋虫体内に分布(オープンニコル, ×44)



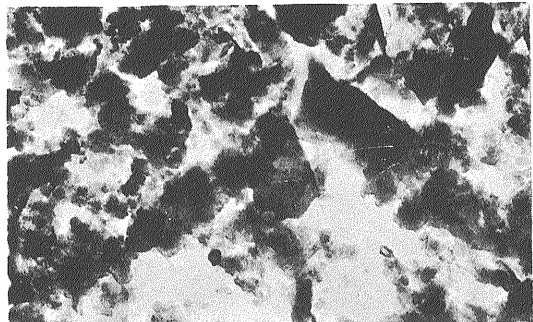
2. C-25. 泥質貝殻泥晶石灰岩
黒色で均等に分布しているのはピチューメン(オープンニコル, ×11)



5. C-19. 藻貝殻泥晶石灰岩
生物体は層に沿って分布, 黒色はピチューメンと泥質物(オープンニコル, ×44)



3. C-50. 碎屑貝類内は亮晶をもっている泥晶石灰岩
貝殻内とそのまわりは黒色と灰黒色のピチューメン(オープンニコル, ×16)



6. ドロマイト化したトンボ状の亮晶石灰岩中の混合層粘土鉱物とハイドロマイカ(透射式電顕, ×12200)