

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン

米谷 宏*

YONETANI, H. (1989) Formation of gas and n-paraffin by pyrolysis of sedimentary organic matter. *Bull. Geol. Surv. Japan*. vol. 40 (2), p. 71-98.

Abstract : Organic geochemical studies have been carried out on gases and C₁₀-C₃₃ n-paraffin generated by heating kerogen, sedimentary rocks, extracted-coal and standard organic materials at 350°C, for various hours.

1) Pyrolyzed gases from kerogen, sedimentary rocks and extracted-coal are mainly composed of CO₂-H₂-CO-CH₄ and CO₂ is the richest. Gaseous hydrocarbons in pyrolyzed gases show the relative abundance pattern as C₁>C₂>C₃>C₄>C₅ which is similar to that in natural gases.

2) H₂, CO, CO₂ and olefine contents in pyrolyzed gases, in general, decrease with increase of period of heating.

3) The CH₄/C₂-C₅ ratios in pyrolyzed gases from kerogen, sedimentary rocks, extracted-coal and standard organic material are less than 50 which are similar to those in oil field gases. On the other hand, the variation of CH₄/C₂-C₅ ratio in pyrolyzed gases of sedimentary rocks during programmed heating shows from about 10 at middle temperature to more than 10,000 at both low and high temperature, which is similar to that of maturation of natural gases.

4) The C₂₁-C₃₃/C₁₀-C₂₀ ratios in n-paraffin generated from pyrolysis of kerogen and extracted coal at 350°C and for 0.5 hours show a large difference that the ratio of extracted coal ranging from 1.1 to 1.7, is much higher than that in kerogen ranging from 0.1 to 0.2.

5) The experiments of pyrolysis for various samples suggest that two kinds of formation of gases, one of which may be generated from thermal decomposition of high molecular weight n-paraffin and the other directly from kerogen or extracted coal.

1. 緒言

石油系炭化水素の生成は堆積岩中のケロジェンの熱的作用によるとした ABELSON (1963) の指摘が発端となり, その後 TISSOT *et al.* (1971) をはじめ, 多くの研究者によって堆積岩中の有機物の熱的变化に関する研究が行われるようになった。わが国では, ISHIWATARI *et al.* (1976) をはじめ, 最近では武田ら (1986) の報告がある。これらの研究のなかには堆積岩中のケロジェン (以下本文ではケロジェンとして表示) の加熱実験結果から石油系炭化水素の生成機構を論じたものが少なくない。これらの加熱実験は堆積岩中の有機物の熱的变化に関する知見を得るため, その堆積岩試料が実際に経験した地温より高い 300°C 以上で行われるものが多く, かつ加熱時間も最高で数年程度といった制約で行われている。したがって, こうした加熱実験の結果から石油系炭化水素の生成機構を解明するにはまだ多くの問題を解決しなければ

ならないのが現状である。

加熱実験の生成物は堆積岩中の有機物の種類・温度・時間・粘土鉱物の有無などによって異なる。そこで今回の実験においては, 従来行われなかった地質時代の異なる堆積岩から抽出したケロジェン, 石炭, 堆積岩及び標準物質などの加熱によって生成したガス及び C₁₀-C₃₃ n-パラフィンの組成と天然ガス及び石油中の n-パラフィンとの比較を行い, とくにこれまで研究の少なかった加熱実験からみた炭化水素天然ガスの成因及び油田ガスと石油との成因的關係について考察した。

2. 試料及び加熱実験

加熱実験を行った地質試料を第1表に示した。

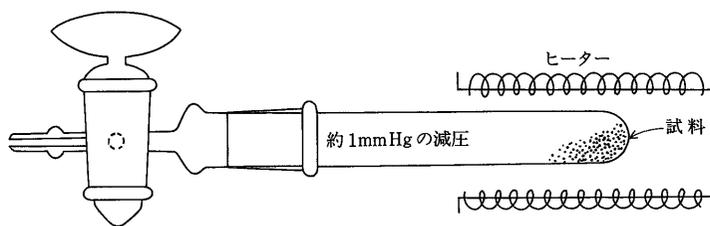
本研究に用いた試料は第1表に示した地質試料のほか, 比較検討のためリグニン, b-アラニン, ステアリン酸, セチルアルコール, n-C₁₇ 及び C₁₀-C₃₂ n-パラフィン (ただし, C_{18,25,28} を除く) などの標準物質も用いた。

ケロジェン試料は牧・永田 (1978) によって分離され

* 地殻化学部

第1表 加熱実験に用いた試料

試料名	地質時代	採取地	試料処理
北陸 No. 13 ケロジェン	新第三系	石川県	牧・永田(1978)の方法による
北陸手取 No. 1 " "	中生界	" "	" "
紀伊 No. 8 " "	" "	紀伊半島	" "
紀伊 No. 24 " "	" "	" "	" "
宮崎 No. 34 " "	新第三系	宮崎県	" "
宮崎 No. 44 " "	" "	" "	" "
宮崎 No. 40 " "	中生界	" "	" "
沖縄3号井 No. 8 " "	新第三系	沖縄県	" "
沖縄3号井 No. 12 " "	" "	" "	" "
赤平石炭 (797)	古第三系	北海道	80-100メッシュ試料に、ベンゼン、アセトン、アルコール混合溶剤を加え、抽出液が無色になるまで行った。
登川石炭 (771)	" "	" "	" "
常盤石炭	" "	福島県	" "
石炭 4347	中生界	岐阜県	" "
" 4350	" "	" "	" "
" 4356	" "	" "	" "
" 4260 (大領)	" "	山口県	" "
池島石炭	古第三系	長崎県	" "
魚沼層 (82-10-26 B)	新第三系	新潟県	80-100メッシュ試料
西山層 (82-10-12)	" "	" "	" "

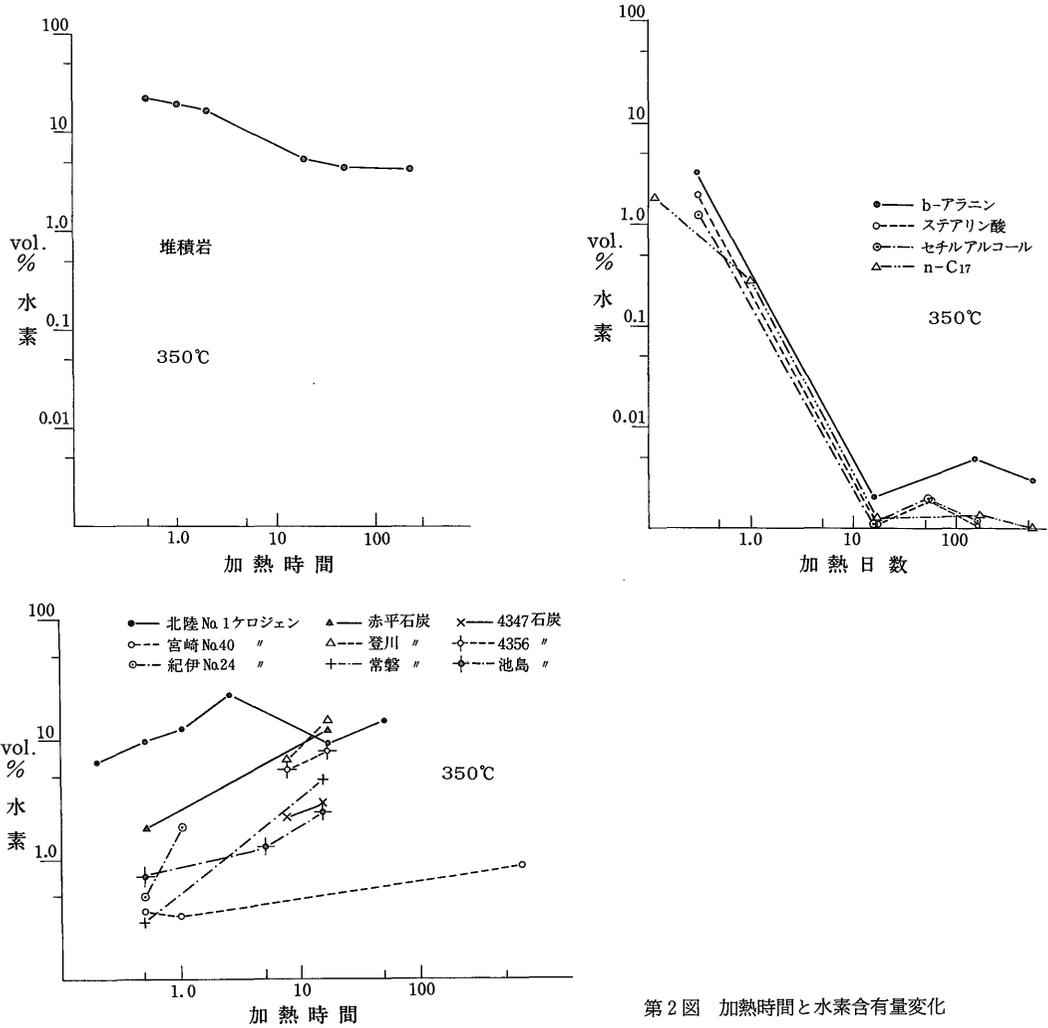


第1図 堆積岩試料の加熱のパターン

たものを使用した。また、石炭は、80-100メッシュに粉碎し、ベンゼン・アルコール・アセトンの混合溶剤でn-パラフィンのバックグラウンドが検出限界以下になるまでの抽出処理をくり返した。西山層(82-10-12)の堆積岩試料(以下本文では堆積岩として表示)は80-100メッシュに粉碎し、約2年程度25-28°Cの室温で保存していたもので、加熱実験には50-60°Cで減圧乾燥したものをを用いた。n-パラフィンの標準物質は99.5%以上の純度のものであるが、その他の標準物質は特級試薬を用いた。ケロジェン及び溶剤で抽出処理した石炭(以下本文で

は処理石炭として表示)の粉末試料は30-100mg、標準物質試料では3-10mgを内径約5mm、長さ12cmのパイレックスガラス管にとり、これに蒸留水約0.1mlを加え管内をアルゴンで充填してから両端を熔封する。熔封したガラス管を350±5°Cの電気炉で0.61時間から最高552日加熱し、生成したガス及びn-パラフィンを分析した。

堆積岩は、第1図に示した内容積約150mlのパイレックス管に、試料5gをとり、内部を約1mmHgに減圧してから140-500°C、0.25-230時間加熱した。生成した



第2図 加熱時間と水素含有量変化

ガス及びn-パラフィンの分析はいずれもガスクロマトグラフで行った。なお、加熱試料からのn-パラフィンの抽出は米谷ほか(1983)によるが、これら成分の分析はバックドカラムとキャピラリーカラム(SE-30, 45m)で行った。

3. 結果

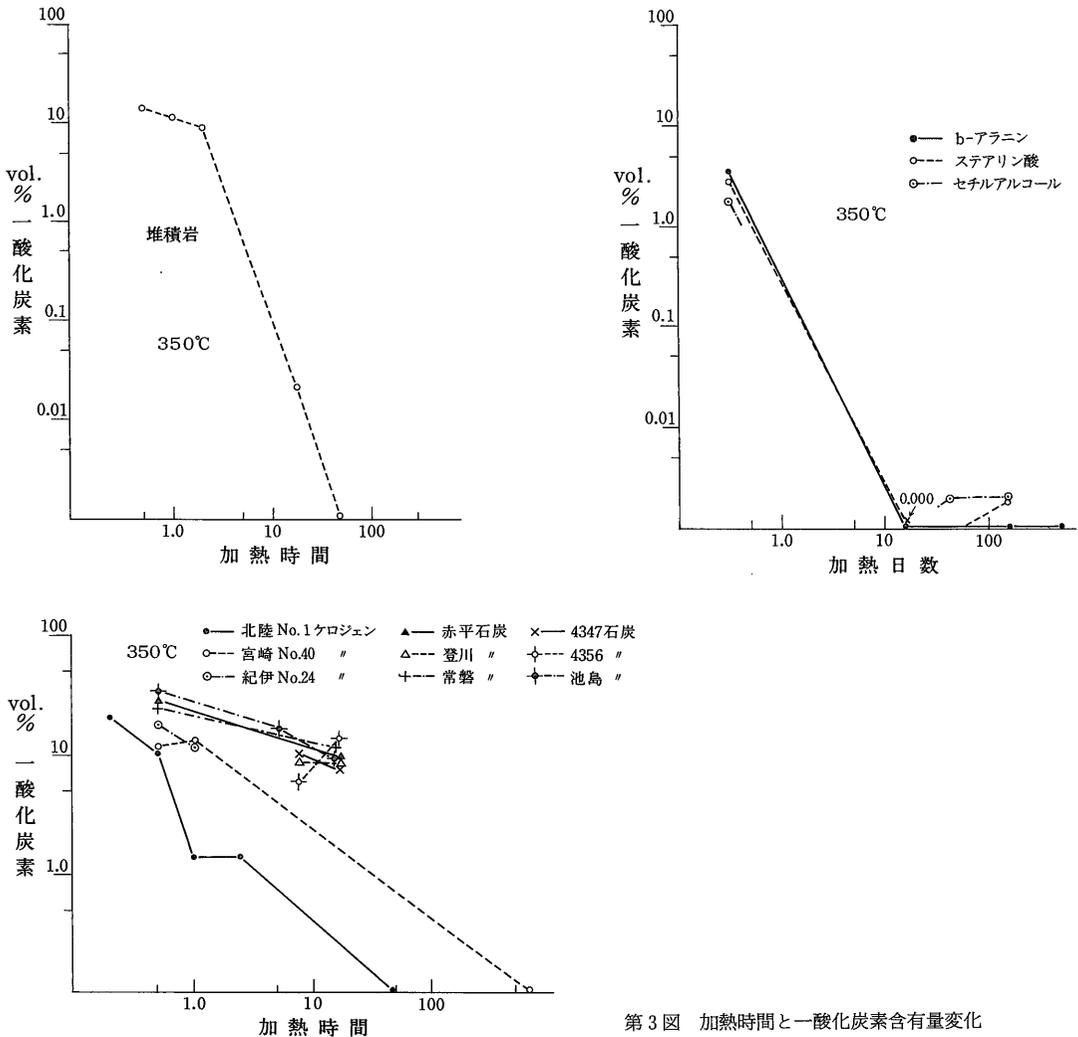
各試料の加熱実験の結果を付表A-1-A-2に示した。

3.1 加熱による生成ガス

3.1.1 ガス成分及び全ガス量

各種試料を350°Cで加熱したとき生成したガス及び天然ガスの成分の組成パターンを付図A-1-A-3に示した。一般に、350°Cで加熱したときの生成ガス(以下本文では加熱ガスとして表示)には、油田ガスに0.01 vol. %

以上含まれているメタン、エタン、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン及びノルマルペンタン(以下本文ではC₁-C₅として表示)のほか、可燃性天然ガスには微量(一般に0.0n vol. %以下)にしか含まれていない水素、一酸化炭素、エチレン、プロピレン、1-ブテン及びイソブチレン(以下本文ではこれら炭化水素成分の含量を不飽和炭化水素として表示)が比較的多量に含まれている。組成パターンからみた加熱ガスと天然ガス(以下本文では炭化水素を主成分とした天然ガス一般を云う)のもう1つの違いは、n-C₁₇パラフィン(以下本文ではn-C₁₇として表示)の加熱ガスを除くと、一般的に二酸化炭素を主成分とするものが多い。これは、ISHIWATARI *et al.* (1976, 1978), SOKOLOV and SIMONENKO (1979)による現世堆積岩中のケロジェンや



第3図 加熱時間と一酸化炭素含有量変化

石炭の加熱実験の結果に似ている。

加熱ガスのメタンからペンタンまでの飽和炭化水素の含有量パターンは標準物質のものを除くほかは、一般に $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ である。これは天然ガスの多くと同じパターンである。

加熱ガスの全量は加熱の温度、時間で異なるが、0.1-2.0時間の加熱ではケロジェンで 2,000-13,000 $\mu\text{l/g}$ 、処理石炭で 4,500-22,000 $\mu\text{l/g}$ である。また、ケロジェンの 2.0-650時間の加熱では 8,400-15,000 $\mu\text{l/g}$ 、処理石炭の 7.5-17時間加熱では 2,900-32,000 $\mu\text{l/g}$ であり、今回の加熱条件では加熱時間が長いほど加熱ガス全量は一般に増加している。これに対して、堆積岩の 0.5-230時間の加熱ガス全量は 67-430 $\mu\text{l/g}$ であり、それ程大きな

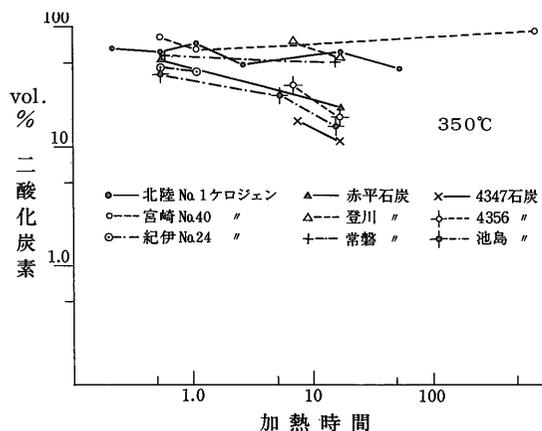
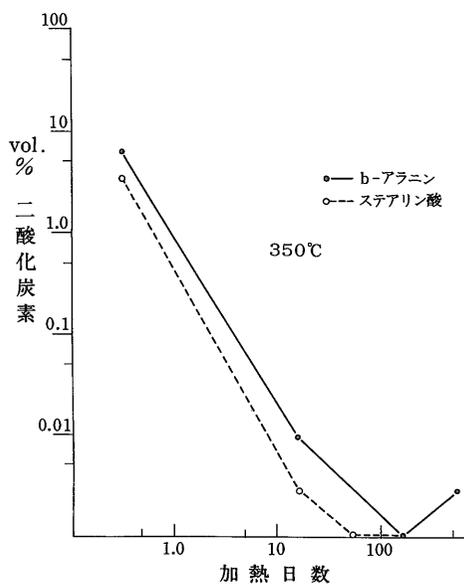
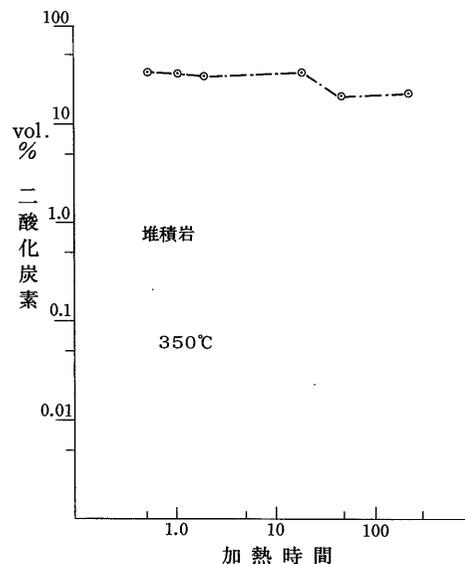
増加は認められない。

0.5時間のケロジェンの加熱ガス全量は、新第三系のもものがほぼ 5,000 と 10,000 $\mu\text{l/g}$ であるのに対して、中生代ではこれよりやや低い 3,000-5,000 $\mu\text{l/g}$ を示すが、地質時代との関係については今後更に検討する必要がある。

ケロジェン、処理石炭及び堆積岩の加熱ガス中の水素、一酸化炭素、二酸化炭素及びガス状炭化水素 (C_1-C_5 と不飽和炭化水素の含量) 含有量 (vol. %) を付表A-5にまとめた。

3.1.2 水素

加熱ガス中の水素含有量は、試料と加熱時間によって異なる。加熱ガスの水素含有量を試料別にみると、



第4図 加熱時間と二酸化炭素含有量変化

0.5-1.0時間ではケロジェン及び処理石炭で 0.3-12 vol. %であるのに対して、堆積岩では 20-24 vol. %の高い値を示す。

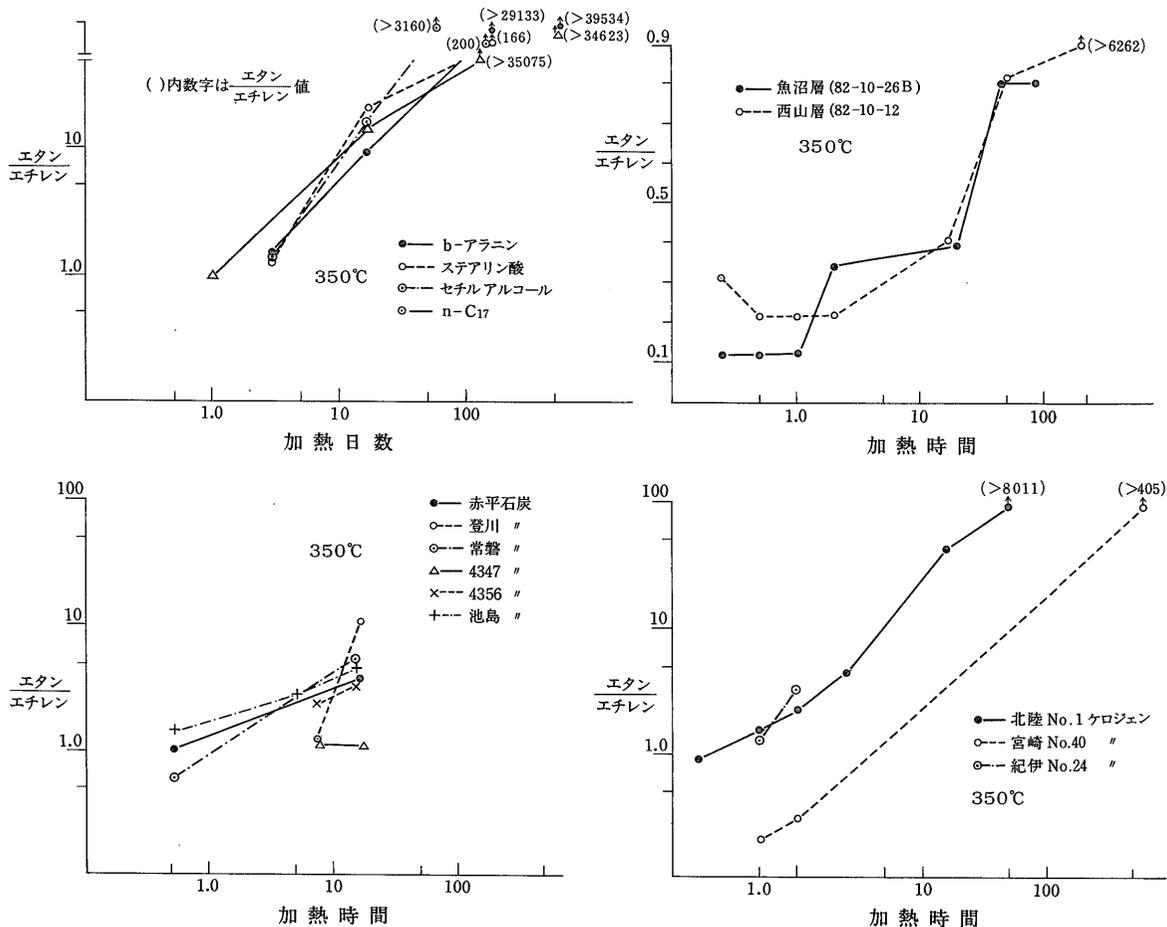
加熱時間と加熱ガス中の水素含有量の関係を第2図に示した。ケロジェンについては2.5時間の加熱まで、また、処理石炭では17時間の加熱までは水素含有量の変化は認められない。一方、堆積岩では加熱時間が増加すると減少する。更に標準物質のb-アラニン、ステアリン酸、セチルアルコール、n-C₁₇の場合では、はじめ水素がほぼ1-4 vol. %あったものが加熱してから16日を過ぎて 0.00n vol. %以下に激減する傾向を示す。

3.1.3 一酸化炭素

一酸化炭素含有量は 30 vol. %以下であり、加熱ガスの主成分の1つといえる。ケロジェン及び処理石炭の0.5時間の加熱ガスの一酸化炭素はケロジェンの 10-29

vol. %に対して処理石炭では 27-33 vol. %とやや高く、これは両者の有機物組成の違いを反映したものと考えられる。

加熱時間と一酸化炭素含有量の関係を第3図に示した。同図が示すように標準物質では、はじめの加熱ガス中の一酸化炭素がほぼ2-4%であったものが加熱してから16日間経過して、水素と同様に0.00n vol. %にまで激減している。また、この傾向を絶対値(μl/g)のみでも加熱時間と共に、b-アラニンでは4,000から3μl/g、ステアリン酸で1,400から35μl/g、セチルアルコールで4,000から44μl/gに減少している。同様の変化は堆積岩の加熱ガスについても認められ、はじめにほぼ14 vol. %のものが、230時間で0.001 vol. %以下に減少している。絶対量の変化でみると、はじめ4μl/gの一酸化炭素は230時間の加熱で0.01μl/g以下に、また、ケロジェ



第5図 加熱時間とエタン/エチレンの変化

ンと処理石炭についても一般に加熱時間が長くなると一酸化炭素が減少する傾向を示している。

3.1.4 二酸化炭素

加熱ガス中の二酸化炭素は著しく多く、最高 95 vol. % 近くのものもあり、標準物質のものを除くと一般に二酸化炭素型のものが多い。

ケロジェンと処理石炭の 0.5 時間の加熱ガスの二酸化炭素はそれぞれ 46-84 vol. % と 43-61 vol. % であり、処理石炭の方がやや低い値である。

第 4 図に加熱時間と二酸化炭素の関係を示した。ケロジェンや処理石炭では全体としてゆるやかな二酸化炭素の減少がみとめられる。堆積岩の加熱ガスの二酸化炭素は加熱が 18 時間過ぎてから減少しており、絶対量でも 146 からほぼ 100 μ l/g に減っている。また、b-アラニン及びステアリン酸の加熱ガスの二酸化炭素は 16.5 日あ

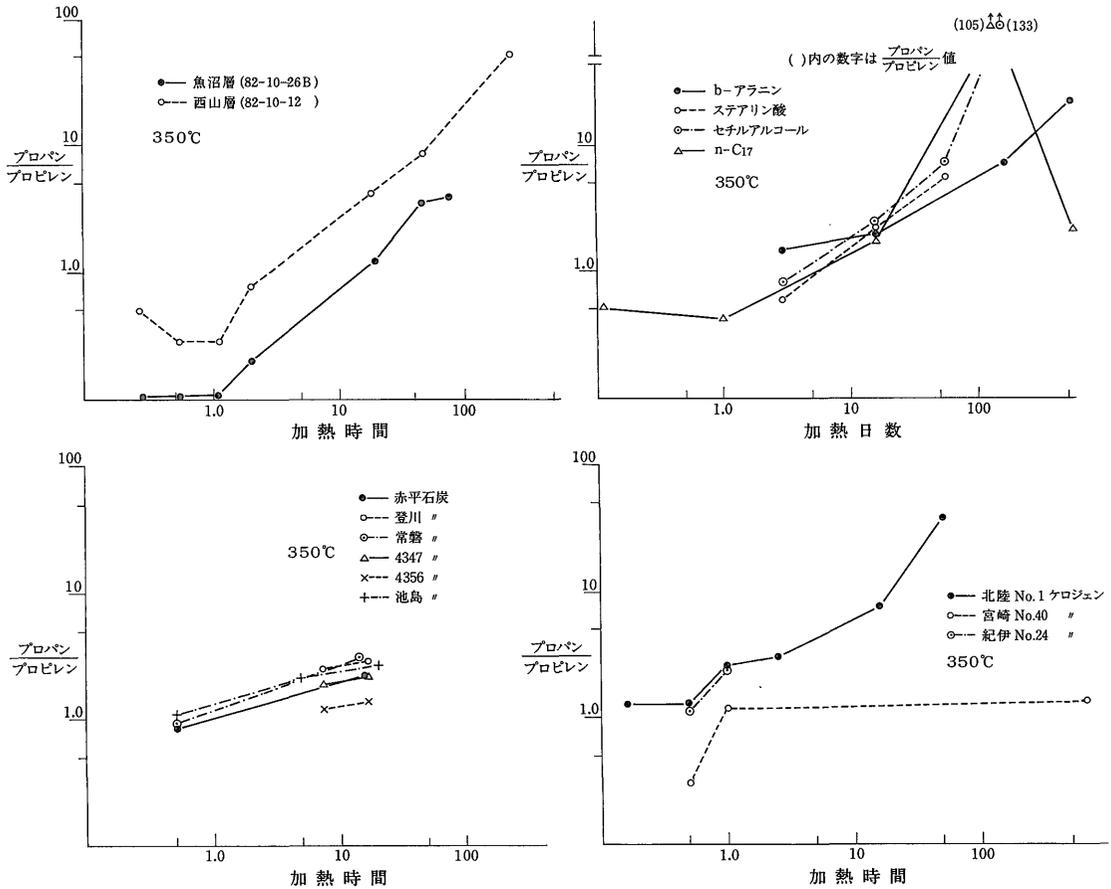
たりから激減しており、絶対量でもそれぞれ 7,800 からほぼ 8.0 μ l/g 及び 1,700 から 10 μ l/g に減少している。

3.1.5 ガス状炭化水素

今回の加熱条件でケロジェン、堆積岩及び処理石炭から生成するガス状炭化水素はほぼ時間の経過と共に増加し、(水素+一酸化炭素+二酸化炭素)/ガス状炭化水素の値は 70 から 0.2 まで減少する。また、C₁-C₅ の含有量パターンは加熱時間の変化に無関係に一般に天然ガスにみられる C₁>C₂>C₃>C₄>C₅ のパターンを示す。

ケロジェンのガス状炭化水素生成量と地質時代との関係を見ると、0.5 時間の加熱では新第三系のほぼ 700-16,000 μ l/g に対して中生界では 130 と 900 μ l/g である。また、1.0 時間の比較では新第三系の 800-4,000 μ l/g に対して中生界では 200-3,000 μ l/g である。試料数が少ないので結論は出来ないが上述の地質時代との関係

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン (米谷 宏)



第6図 加熱時間とプロパン/プロピレンの変化

は、一般に新第三系よりも中生界のものに有機炭素が少ない (牧ほか, 1978) こととも関連していると考えられる。

なお、堆積岩ではほぼ $18 \mu\text{l/g}$ の著しく低い値である。

3.1.6 エタン/エチレン

エタン/エチレン値 (第5図) はケロジェンで 0.2-8,000 以上であるが、大部分は 0.2-5.0 である。また、処理石炭では 0.6-6.0 であるのに対して堆積岩では 0.2-6,000 以上であるが、大部分は 0.2-1.9 である。一方、標準物質では大部分が 0.4-200 の高い値である。これらの値はいずれも加熱時間が長くなるにつれて大きくなり、たとえば b-アラニンでは最高のほぼ 40,000 以上を示す。

3.1.7 プロパン/プロピレン

この値はエタン/エチレン値と同様に加熱時間が長くなると増加する傾向がある (第6図)。エタン/エチレン値がそれぞれの試料の最長加熱時間で著しく高かった (最高は 40,000 以上) が、プロパン/プロピレンでは最高

133 の低い値である。

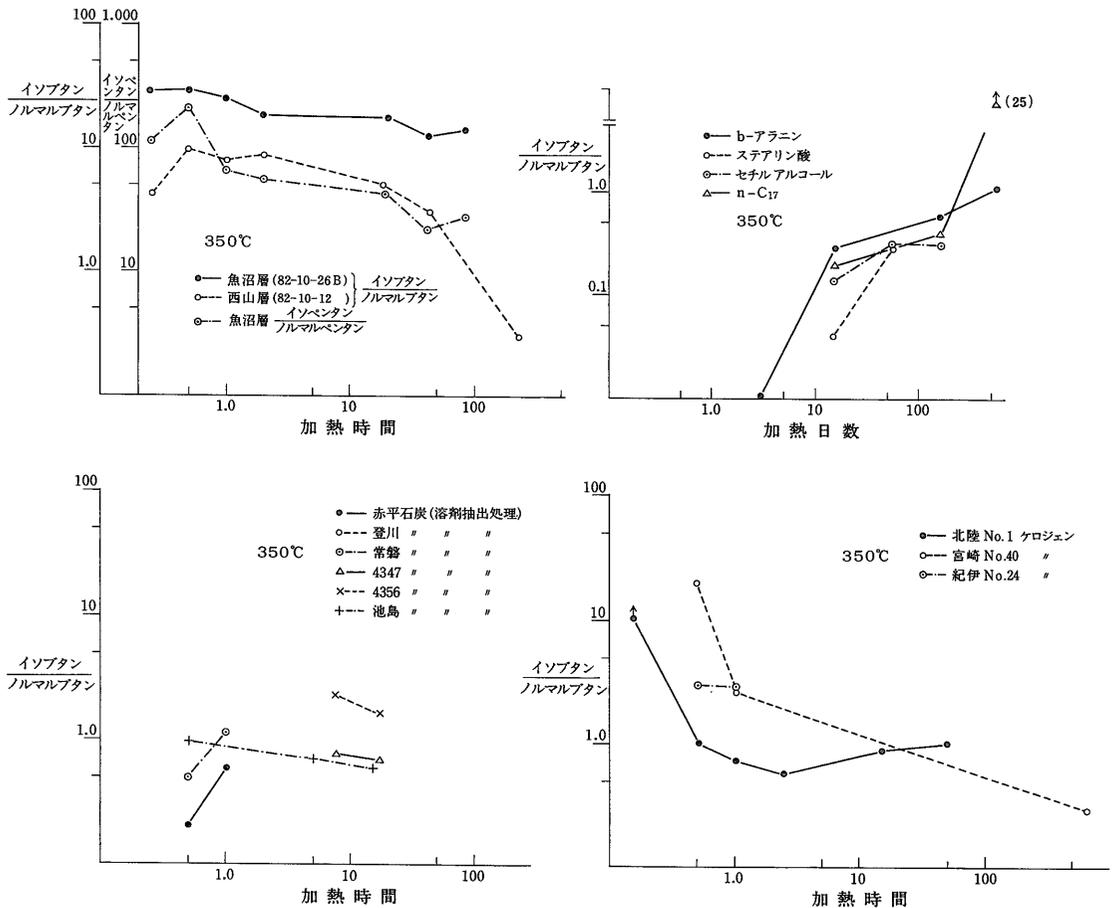
3.1.8 イソブタン/ノルマルブタン

ケロジェンと処理石炭のイソブタン/ノルマルブタン値はともに 0.6-3.0 のものが多く、また堆積岩では 0.03-18 である。一般に加熱時間が長くなると減少する傾向がある (第7図)。これに対して標準物質では大部分が 1.0 以下の値であり、加熱時間が長くなると大きくなる傾向を示す。

3.1.9 メタン/C₂-C₅

堆積岩の 8-44 の値に対して、ケロジェン及び処理石炭では大部分が 2.0 以下の値を示す。また、標準物質は 0.1-2.6 であるが大部分が 0.1 以下の低い値である。

試料の加熱時間とメタン/C₂-C₅ 値の関係を第8図に示した。全体としてあまり規則性が認められないがケロジェン、標準物質及び魚沼層の堆積岩では加熱時間と共に増加するのに対して、処理石炭及び西山層のものは加熱時間が長くなると減少する。



第7図 加熱時間とイソブタン/ノルマルブタン, イソペンタン/ノルマルペンタンの変化

3.1.10 堆積岩の昇温加熱によるエタン/エチレン及びメタン/C₂-C₅値の変化

地温上昇とともに生成する天然ガスの組成的变化を考察するために行った実験である。この実験では同一堆積岩の一定温度での加熱をくり返し、その都度生成したガス組成の変化を測定した。測定結果を付表A-7に示す。なお、加熱ガスの分析は33試料について行ったが、表には代表的な15試料の値を示した。それぞれの温度における加熱実験の最終段階のガスはいずれも水素、二酸化炭素及びメタンからなる。

この過程でメタン/C₂-C₅値は中間で最も低く、最初と最後に高い値を示す(第9図)。同図が示すように350-400°Cでは油田ガスに似た最も低い50以下になっている。

エタン/エチレン値は290-350°Cに最も低い値のものがみられるが、全体としてはメタン/C₂-C₅と同様に210

と500°Cに比較的高い値を示す。

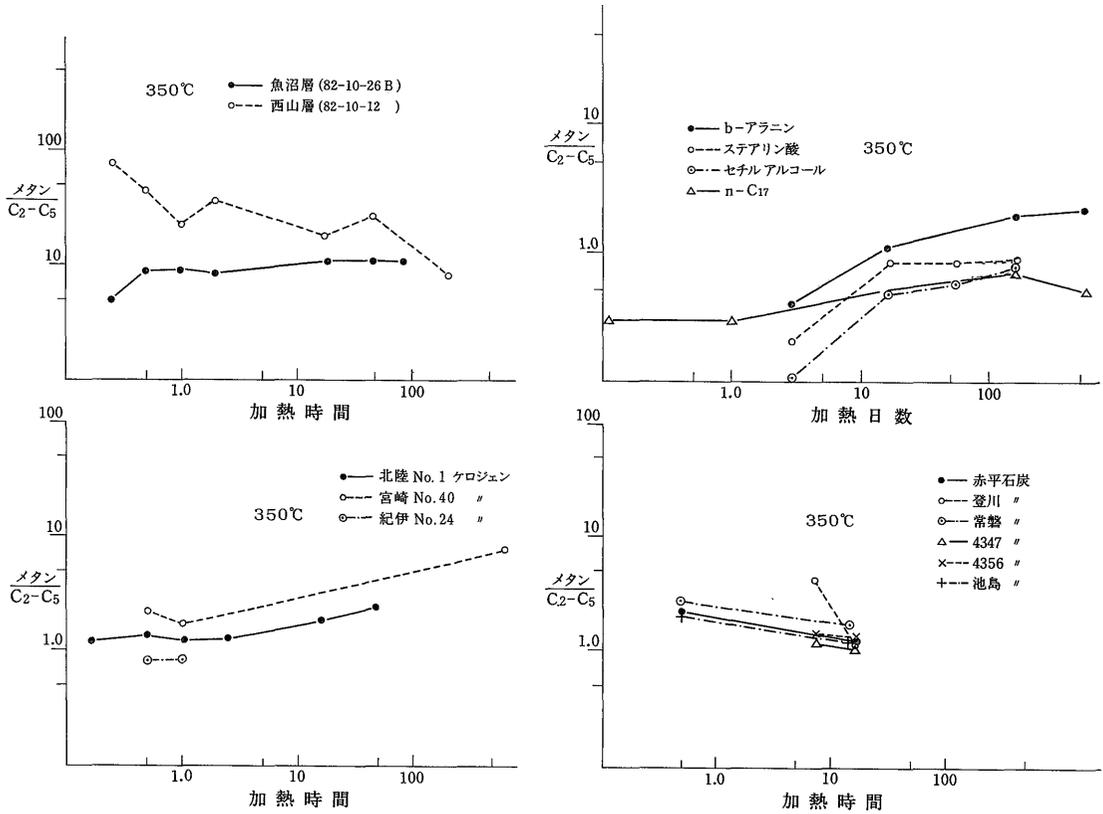
3.2 加熱によるn-パラフィンの生成

ケロジェン及び処理石灰の加熱によって生ずるn-パラフィンの生成量は、加熱温度と時間によって異なる。また、第10図に示したように、一般に、生成したn-パラフィンとガス状炭化水素の間には、ほぼ正の相関が認められる。

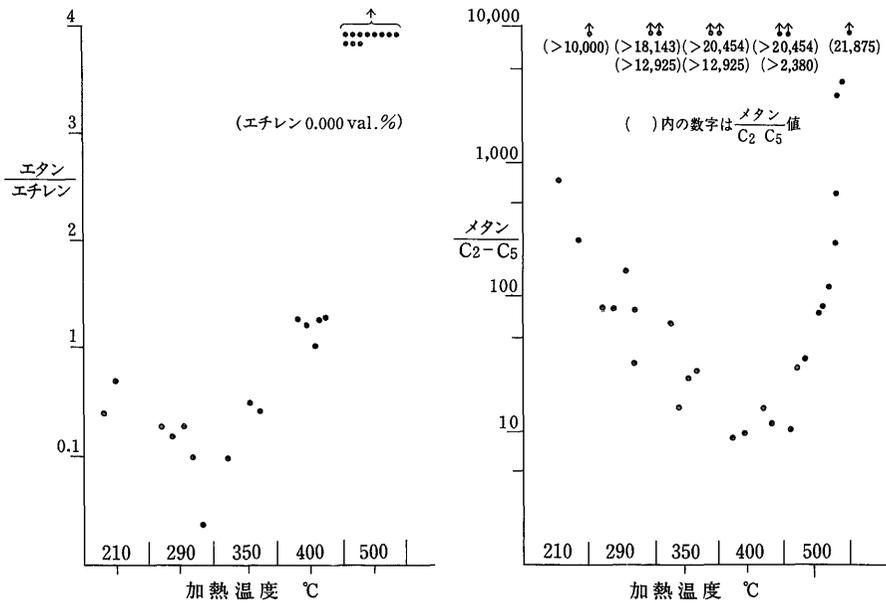
生成したC₁₀-C₃₃n-パラフィン含量(以下本文では加熱PTとして表示)は0.5時間の加熱では、ケロジェンの100-250μg/gに対して、処理石灰ではほぼ36-100μg/gの低い値を示す。

0.5及び1.0時間の加熱条件におけるケロジェンの加熱PT値と地質時代の関係は第三系の200-500μg/gに対して、中生界では60-400μg/gとやや低い値を示す。一方、7.5及び17.0時間の加熱条件における処理石灰の加熱PT値は、古第三系で250-1,300μg/g、中生界のもの

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン (米谷 宏)



第8図 加熱時間とメタン/C₂-C₅ の変化



第9図 堆積岩の昇温加熱によるエタン/エチレン, メタン/C₂-C₅ の変化

ので 58-1,900 $\mu\text{g/g}$ であり, 両者の間では明瞭な差があるとは考えられない。

生成した n-パラフィンの $C_{21}\text{-}C_{33}/C_{10}\text{-}C_{20}$ 値 (以下本文では加熱 HP/LP として表示) は, 沖縄の 2 試料 (加熱 HP/LP は, 1.6 と 1.2) を除くと一般に 0.03-0.6 の比較的分子量領域のものが多いのに対して, 処理石炭では, 0.4-2.2 の高分子量領域のものが比較的多い。

生成した C_{19} 以上の n-パラフィン CPI 値 (以下本文では加熱 CPI として表示) は, 一般にケロジェンで 1.0-1.5, 処理石炭で 0.9-1.1 とほぼ一定しているが, ケロジェンでは, C_{13} , C_{15} , C_{17} の n-パラフィンが比較的多い傾向が認められる。n- C_{17} 標準物質の加熱では, C_{17} 以下の炭素数の n-パラフィンが生成する。これに対してステアリン酸やセチルアルコールの加熱では, これら化合物の炭素数よりも大きい n-パラフィンの生成が認められた。

ステアリン酸の 72.5 時間の加熱では, C_{13} と C_{15} の n-パラフィンが比較的多く, 奇数炭素の優位性が認められるが, ほかの標準物質では, とくに奇数, 偶数炭素の優位性は認められなかった。

3.3 $C_{10}\text{-}C_{33}$ n-パラフィンの熱的变化

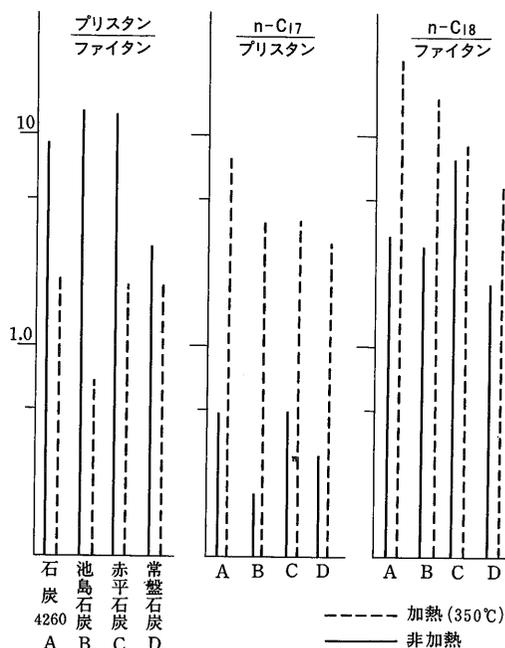
$C_{10}\text{-}C_{32}$ n-パラフィンの熱的安定度を知る目的で $C_{10}\text{-}C_{32}$ パラフィン標準混合物 (但し, C_{18} , C_{25} , C_{28} は除く) を 350°C で, 1.0 及び 102 時間, また 400°C では 64 時間及び 170 時間の加熱を行い, 結果を第 11 図に示した。

同図にみられるように, 標準物質を 350°C で, 1.0 及び 102 時間加熱すると, n-パラフィンの各成分は減少したが, その含有量パターンは, はじめの標準物質のパターンとほぼ平行して変化しており, 各成分の減少率は一定している。また加熱 HP/LP 値の 0.2 は, はじめの標準物質と変わらない値を示す。しかし, 400°C, 64 時間加熱では, C_{23} 以上のものの減少率が大きくなり, C_{29} 以上のものは, 検出限界以下に減少し, 加熱 HP/LP 値は 0.1 と小さくなる。更に, 170 時間の加熱では, C_{26} 以上のものは検出限界以下に減少し, 加熱 HP/LP 値は 0.02 に減少した。

3.4 加熱によるプリスタン/ファイタン, n- C_{17} /プリスタン及び n- C_{18} /ファイタンの変化

加熱した処理石炭と非加熱石炭 (抽出処理及び加熱しない石炭) のプリスタン/ファイタン, n- C_{17} /プリスタン及び n- C_{18} /ファイタンの比較を示した (第 12 図)。

プリスタン/ファイタンは, 非加熱石炭では 1.4-13.0 であるが, 加熱の処理石炭では 0.7-2.0 の低い値を示す。n- C_{17} /プリスタンは, 非加熱石炭で 0.2-1.0 であるが, 加熱の処理石炭では 2.0-7.6 の高い値を示す。また, n- C_{18} /



第 12 図 処理石炭の加熱によるプリスタン/ファイタン, n- C_{17} /プリスタン及び n- C_{18} /ファイタンの変化

ファイタンも, 非加熱石炭の 1.0-7.3 に対して, 加熱の処理石炭では 2.1-26.0 の高い値を示す。

プリスタン/ファイタン, n- C_{17} /プリスタン及び n- C_{18} /ファイタン値の熱的变化を知るため, プリスタン, ファイタン, n- C_{17} 及び n- C_{18} 標準混合物を 350, 400°C に加熱する実験を行った (付表 A-6)。この結果は, 全体として加熱時間が長くなると, プリスタン/ファイタンが減少し, n- C_{17} /プリスタン及び n- C_{18} /ファイタン値が増加する傾向が認められる。

4. 考 察

4.1 加熱によるガス生成物の経時変化

4.1.1 水素, 一酸化炭素, 二酸化炭素

加熱実験で生成した水素の経時変化は, 堆積岩で 2.0 時間を過ぎてから, 標準物質では 0.5-24 時間の間に著しい減少がある (第 2 図)。一方ケロジェンでは 2.5 時間, 処理石炭では 17 時間の加熱で水素の明瞭な減少は認められない。これは, この加熱時間では, ケロジェン及び処理石炭からの水素の生成量が, これを化学反応などで消失する量よりも著しく多いことによるものであり, 加熱時間を更に長くすれば, 水素の減少傾向が認められると考えられる。

加熱による一酸化炭素の経時変化は、一般に減少傾向を示す(第3図)。標準物質の加熱実験の結果は、一酸化炭素が有機物のカルボニル基、カルボキシル基、水酸基などからも生成すると考えられる。加熱による二酸化炭素の経時変化は、標準物質では一酸化炭素とほぼ同じく著しい減少が認められる。これに対して、堆積岩やケロジェン及び処理石炭では、全体としてゆるやかではあるが、減少の傾向が認められる(第4図)。

加熱によって生成した一酸化炭素、二酸化炭素が時間の経過と共に減少するのは、水素との反応で炭化水素が生成すること(ROHRBACK *et al.*, 1984)による可能性が最も強いと考える。このことは、堆積岩中の有機物の続成的変化が、熱分解的機構で行われる過程で、水素、一酸化炭素及び二酸化炭素が生成しても、二酸化炭素については炭酸塩として減少することも含め、これらの3成分は上記の反応で長い地質時間を通して減少すると考えられる。実際、火山活動に関連した天然ガスを除くと、炭化水素を主成分としたものでは、一般に、水素 0.0 n、一酸化炭素 0.01 vol.% 以下である。

4.1.2 ガス状炭化水素

加熱で生成したエタン/エチレン値は、時間の経過と共に増加し、堆積岩の西山層では、最初の0.2に対して、230時間後には6,000以上、b-アラニンでは、最初の72.5時間で1.5のものが、552日後にはほぼ40,000以上に変化する。エタン/エチレン値の増加の主な原因としては、気相中におけるエチレンと水素の付加反応によるエチレンの減少と考えられる。こうした不飽和炭化水素への水素の付加反応は、地温と長い地質時間の間に起こる可能性があると考えられる。実際、火山活動に関連のある天然ガスや現世堆積物中のガスのエタン/エチレン値は、0.005-41(米谷, 1985b)であるが、熟成した油田ガスでは10,000以上である(著者の未発表資料)。

加熱の経過時間と共に起こるプロパン/プロピレン値の増加傾向は、エタン/エチレン値の場合と同様に、水素の付加反応によるプロピレンの減少によるものと考えられる。プロパン/プロピレンとエタン/エチレン値の加熱経時変化は、長時間の加熱ではエタン/エチレン値が著しく高く、たとえば、標準物質では555日の加熱で、プロパン/プロピレンが2.4に対して、エタン/エチレン値はほぼ35,000である。この値は、たとえば炭田ガスのプロパン/プロピレンが4-857(米谷, 1985)に対して、エタン/エチレン値では最高 285×10^4 (米谷, 1985)の著しく高いことと対応していると考えられる。エタン/エチレン値と同様に、プロパン/プロピレン値の増加も、地温と長い地質時間の間に起こると考えられる。

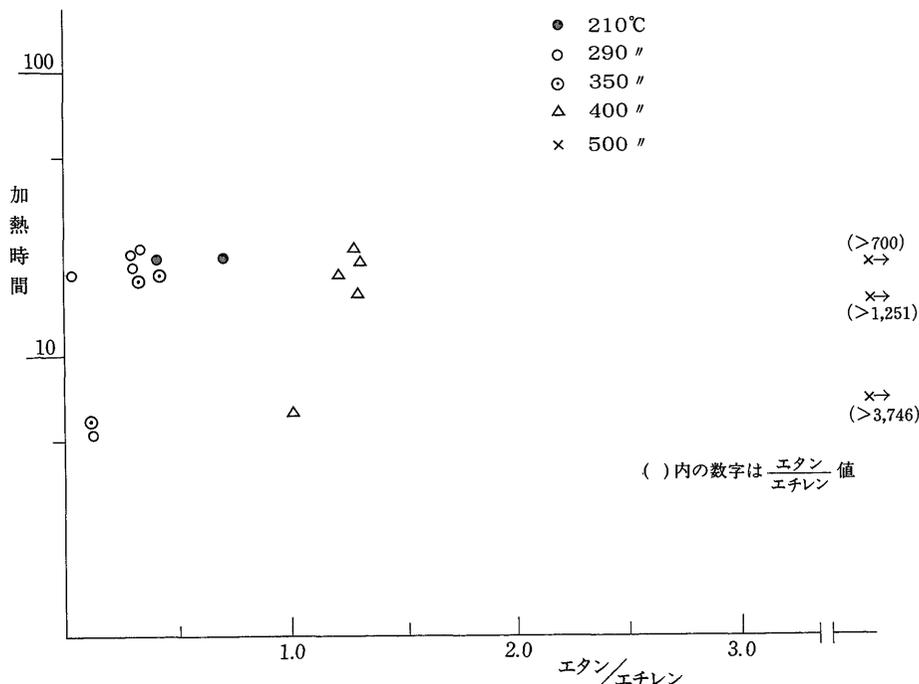
石油化学での炭化水素の接触分解では、イソアルカン(飽和炭化水素)が多いが、熱分解ではイソアルカンが少ないと言われている(堤, 1956)。イソアルカンがノルマルアルカンよりも熱的に安定である(ISHIWATARI *et al.*, 1976)ことと合わせて、熟成された天然ガスのイソブタン/ノルマルブタン値は、未熟成ガスと比較して小さいとの指摘がある(H'EROUX *et al.*, 1979; CONNAN & CASSOU, 1980)。わが国の天然ガスのイソブタン/ノルマルブタン値では、泥炭>湖沼、海洋、及び炭田ガス>油田ガスの関係があるが、これは、根源有機物の違いによると考えている(米谷, 1980, 1985a)。今回の加熱実験からは、イソブタン/ノルマルブタンの続成的変化についての明瞭な示唆は得られなかった(第7図)。

各種試料の加熱によるメタン/C₂-C₆値は、100以下であり、油田ガスに対応した値をとる。処理石炭を除くほかのものは、加熱時間と共に一般に増加の傾向を示す。処理石炭は加熱時間の経過と共にやや減少しているが、メタンがより安定であることを考えると、加熱時間を延長すれば、メタン/C₂-C₆値は増加の傾向を示すと考えられる。実際、天然ガスのメタン/C₂-C₆値は、油田ガスで最も小さく、変成作用を受けたような古期岩に胚胎するものには高いものが多い(米谷, 1985)。堆積岩について行った、昇温加熱によるメタン/C₂-C₆値の変化は(第9図)、堆積岩中の有機物の続成的変化の過程で生成する天然ガスのパターンとよく対応している。同図が示すように、各温度における最終生成ガスのメタン/C₂-C₆値は、いずれも著しく高い10,000-22,000を示す。これは、それぞれの温度の最終段階では、堆積岩のC₂-C₆生成のポテンシャルがほとんどなくなったということを示唆しているものと考えられる。一方、昇温加熱によるエタン/エチレン値の変化は、第13図に示すように、一般に同一温度で時間が長いとこの値は高くなる傾向を示すが、これはエチレンの水素付加反応によるものと考えられる。

4.2 加熱によるn-パラフィンのTP, HP/LP及びCPI値

加熱で生成したn-パラフィンのCPI及びHP/LP値はいずれも1.5以下であり、実際、多くの石油が示す値に対応している。同一条件の加熱で生成したn-パラフィンのTP値が、処理石炭よりもケロジェンに高いのは、両者の根源有機物の違いによるものと考えられる。この実験結果は、石油のTP及びCPI値は、従来指摘されているように、ケロジェン(処理石炭も含む)からのn-パラフィンの供給に大きく支配されると考えられる。

ケロジェンの加熱では、C₁₃, C₁₅, C₁₇のn-パラフィン



第13図 堆積岩の加熱ガスのエタン/エチレンと加熱温度、時間の関係

が比較的多い傾向があるが、処理石炭では認められない。これは、堆積岩中の Lipid の加熱実験 (ISHIWATARI *et al.*, 1977) で、 C_{15} , C_{17} が多く生成したという結果とよく似ており、堆積岩と石炭中に含まれている有機物の違いによって考えられる。また、 $n-C_{17}$ 標準物質の加熱では、 C_{17} よりも低分子量の炭化水素を生成したが、これは、天然の統成的変化の過程でも n-パラフィンはより分子量の小さい炭化水素に分解することを示唆しているものと考えられる。

4.3 n-パラフィン、プリスタン/ファイタン、 $n-C_{17}$ /プリスタン及び $n-C_{18}$ /ファイタン値の熱的变化

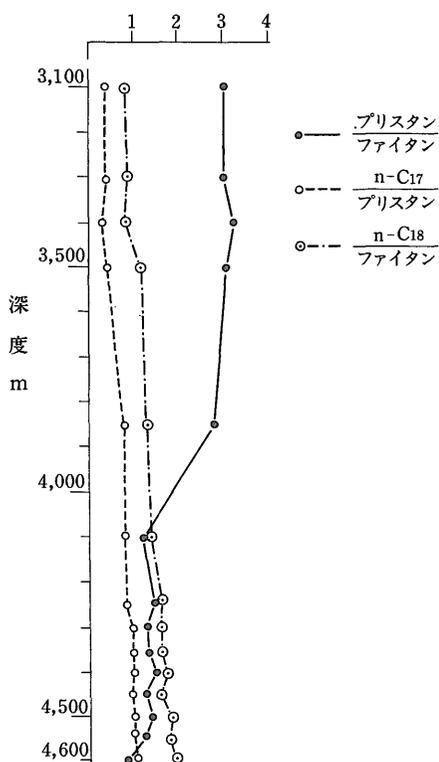
$C_{10}-C_{32}$ n-パラフィンの標準物質を用いた加熱実験の結果は、高分子量のものがより分解しやすく、その結果、HP/LP が減少することを示した。このことは古期岩中に胚胎する天然ガスの炭化水素が、主としてメタンで占められることに対応していると考えられる。この加熱実験では、CPI 値の変化に有意な差は認められない。石油の CPI 値は一般に低い、これは、CPI 値の高い n-パラフィンの統成的変化によるものでなく、主として統成的作用の過程でケロジェンから新たに生成した CPI 値の低い n-パラフィンの供給によることを示唆しているものと考えられる。

加熱処理石炭の $n-C_{17}$ /プリスタンと $n-C_{18}$ /ファイタン値が非加熱石炭よりも高いのは、一般にノルマル化合物の方がイソ化合物よりも熱的に安定であることによる (EVANS & FELBECK, 1983)。実験結果でも、全体として加熱時間が長くなるとプリスタン/ファイタン値が減少し、 $n-C_{17}$ /プリスタン及び $n-C_{18}$ /ファイタン値が増加する傾向が認められる。この結果を検証する事例として、深度 3,100-4,600 m の S. K. カuttinggs について上記の値を測定した (第14図)。同図では、浅層から深層に向けて、プリスタン/ファイタン値が漸次減少するのに対して、 $n-C_{17}$ /プリスタンと $n-C_{18}$ /ファイタン値は増加する傾向が認められ、実験結果にほぼ似た傾向を示した。しかし、たとえばプリスタン/ファイタン値は、統成的作用が進むと増加するという報告もされており (RASHID, 1979)、 $n-C_{17}$ /プリスタン及び $n-C_{18}$ /ファイタン値を含めて、今後の検討に待つところが多い。

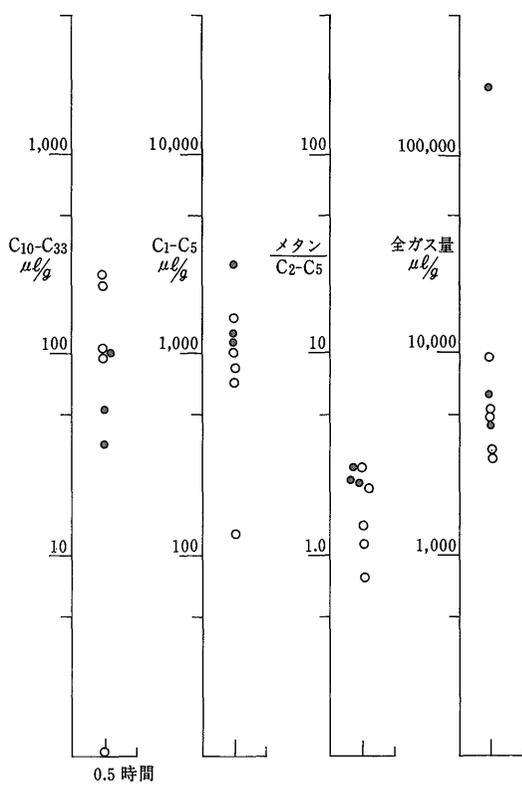
4.4 ケロジェン及び処理石炭の加熱生成物の特徴

新たな試料のケロジェン及び処理石炭を 350°C , 0.5 時間加熱して生成したガス及び n-パラフィンの組成及び生成量を第15, 16図に示した。

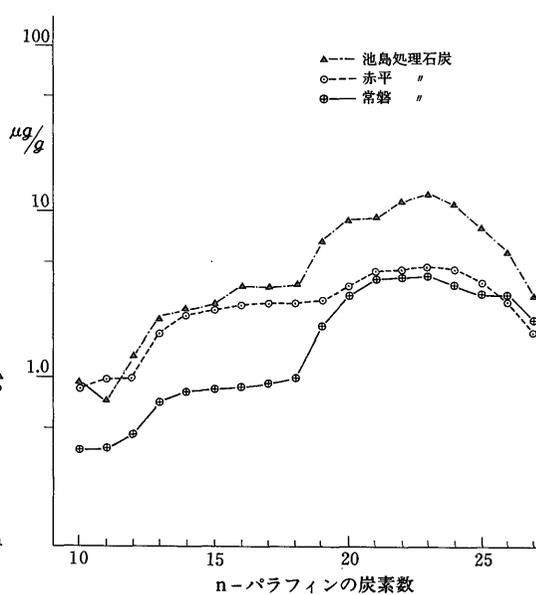
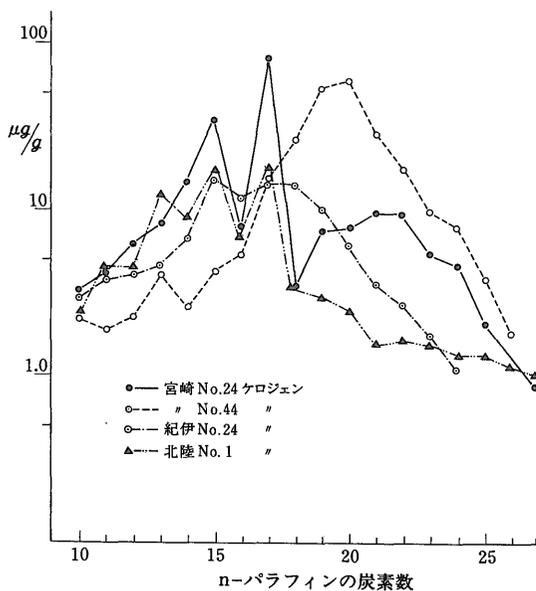
加熱ガスの全量は、ケロジェンのほぼ 3,000-9,200 $\mu\text{l/g}$ に対して、処理石炭では 4,000-23,000 $\mu\text{l/g}$ のやや高い



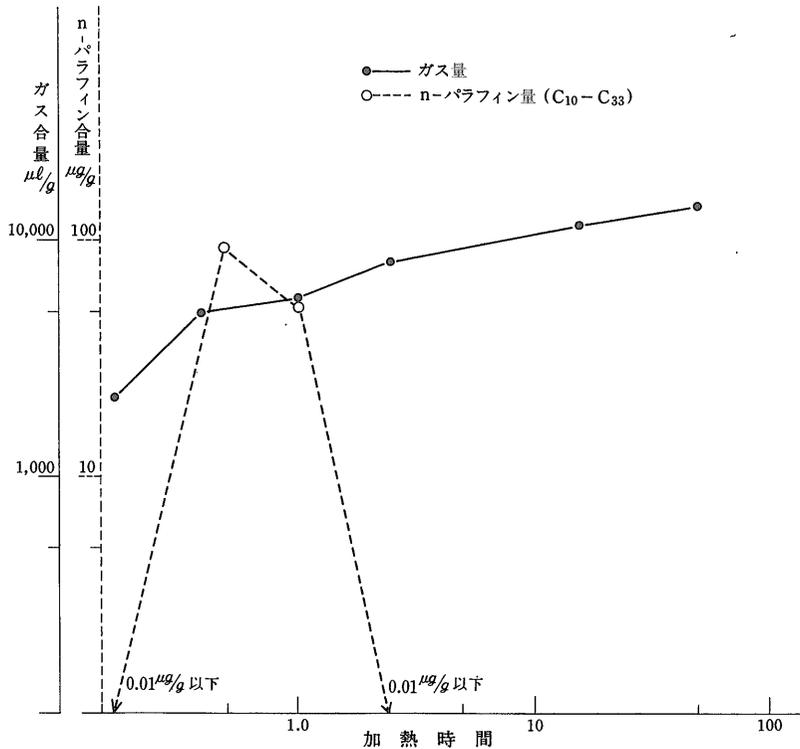
第14図 カッタングスのプリスタン/ファイタン, n-C₁₇/プリスタン, n-C₁₈/ファイタンの深度変化



第15図 ケロジェン及び処理石炭の 350°C, 0.5 時間の加熱による生成物の比較



第16図 ケロジェン及び処理石炭の 350°C, 0.5 時間の加熱による n-パラフィンの含有量パターンの比較



第 17 図 北陸 No.1 ケロジェンの加熱時間と生成物量の変化

値である。また、 C_1-C_5 は、ケロジェンが $130-1,500 \mu\text{l/g}$ に対して、処理石炭ではほぼ $1,000-3,000 \mu\text{l/g}$ と高い。メタン/ C_2-C_5 は、ケロジェンの $0.7-2.8$ に対して、処理石炭では $2.1-2.7$ でやや高い値のものが多い。また、加熱 PT は、ケロジェンの $100-250 \mu\text{l/g}$ に対して、処理石炭では、 $36-100 \mu\text{l/g}$ の低い値を示す。

これらの結果は、石油の生成には地温や地質時間と同時に、根源有機物の違いが重要な要素の一つであることを示唆しているものと考えられる。

ケロジェン及び処理石炭の加熱による n-パラフィンの炭素別生成量を第 16 図に示す。

同図にみられるように、ケロジェンの加熱 HP/LP 値は $0.1-0.2$ で、 C_{20} より小さい分子量領域に含有量ピークがあるのに対して、処理石炭の加熱の HP/LP 値は $1.1-1.7$ で、低分子量から高分子量領域にかけて漸次増加しており、 C_{23} 付近に含有量ピークがある。このことは、一般に泥質岩中の抽出性 n-パラフィンの HP/LP 値が泥炭や石炭のものより低いということに対応しているように思われる。また、実際に堆積岩中のケロジェンと石炭とでは、その統成的変化に伴って生成するノルマル

パラフィンの含有量パターンに違いがあり、HP/LP 値では、ケロジェンよりも石炭の方が高いということを示唆したものである。これは熟成された石油にも、高分子量の n-パラフィンが多く存在するという理由の 1 つと考える。

4.5 $C_{10}-C_{33}$ n-パラフィンとガスの成因的關係について

石油とこれに伴うガスとの成因的關係については、種々議論がある。ここでは、堆積岩中の有機物の統成作用の過程で、ケロジェンから液状の石油とガスが各々別の過程で同時に生成するのか、ガスは、一旦生成した液状の石油に由来するのかということについて、以下に考察した。

北陸 No.1 のケロジェンを 350°C で種々の時間加熱して得られた n-パラフィン含量とガス含量の關係を第 17 図に示した。この図では、加熱時間と共に、加熱ガス量はおおよそ $2,000 \mu\text{l/g}$ から $14,000 \mu\text{l/g}$ にほぼ直線的に増加している。これに対して、加熱 TP は、 0.5 と 1.0 時間にそれぞれ $100 \mu\text{l/g}$ 及び $70 \mu\text{l/g}$ 程度の生成があるが、 1.0 時間以上の加熱ではいずれも $0.01 \mu\text{l/g}$ 以下で

ある。この結果は、ガスと液状のn-パラフィン、同時に生成するが、ガスは、ケロジェンから生成した液状のn-パラフィンの分解のみに起因するのではなく、ケロジェンから直接生成する可能性をも示唆していると考ええる。このことはまた、種々の時間で行ったb-アラニンの加熱TPが、いずれも0.01 $\mu\text{l/g}$ 以下であるが、ガスは、120,000-1,700,000 $\mu\text{l/g}$ 程度の著しい生成量があることからいえる。

以上のことから、油田ガスは、石油との同時的生成物であり、生成した石油の分解とケロジェンからの直接的生成の両方によるものと考ええる。

5. ま と め

石油とガスの生成にとって、地温が重要な役割をしていることから、今回様々な試料の高温加熱実験を行い、石油-ガスの成因について考察した。

1) ケロジェン、堆積岩及び処理石炭を加熱して生成するガス組成は、油田ガスなどに一般にみられない二酸化炭素を主成分としたものが多く、また油田ガスには存在しても著しく少ない水素、一酸化炭素及び不飽和炭化水素が多い特徴がある。

2) 加熱して生成したガスの水素、一酸化炭素、二酸化炭素及び不飽和炭化水素は、加熱時間の経過と共に減少する傾向を示した。このことは、堆積岩中の有機物の続成的変化に伴って生成する天然ガスの組成が、地温の上昇と長い地質時間の過程で、水素、一酸化炭素、二酸化炭素及び不飽和炭化水素が減少し、より安定なガス状炭化水素で占められるようになることに対応するものと考ええる。

3) 堆積岩の210°Cから500°Cに加熱した時に生成するガスのメタン/ C_2-C_5 値は、堆積岩中の有機物の続成的変化の過程で生成する天然ガスのメタン/ C_2-C_5 の変化によく似た傾向を示す。このことは、堆積岩中の有機物の続成的変化にとって、地温が重要な役割をはたしていることを示唆しているものであると考える。

4) 油田ガスは、ケロジェンから直接生成したものと、これと同時に生成物の石油の分解によるものとの両方があると考えられる。

5) 加熱で生成した $C_{10}-C_{33}n$ -パラフィンの含有量パターンは、ケロジェンでは低分子量領域に、処理石炭では高分子量領域に多いパターンを示し、両者の有機物組成の違いを反映している。石油によっては、比較的高分子量領域に多くのn-パラフィンを含むものがあるが、これは前述の理由によると考えられる。

6) $C_{10}-C_{33}n$ -パラフィン標準混合物の加熱では、CPI

値の変化は認められなかった。一般に石油のCPI値が1.0に近いのは、このようなCPI値の低いn-パラフィンが続成作用に伴って、ケロジェンから生成供給されたことを示唆しているものと考ええる。

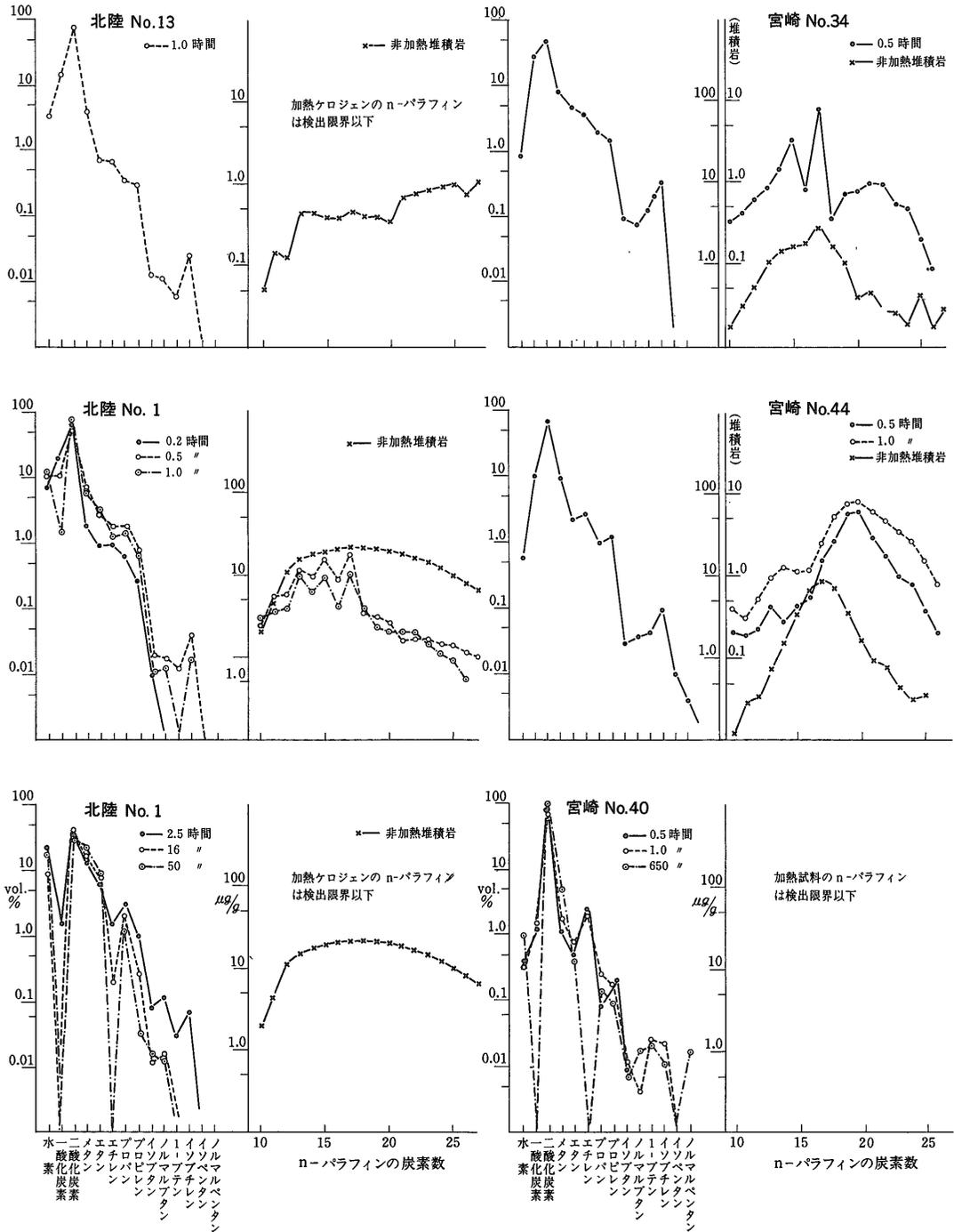
文 献

- ABELSON, P. H. (1963) Organic geochemistry and the formation of petroleum. 6th. World Pet. Congr. I, p. 397-407.
- CONNAN, J. and CASSOU, A. M. (1980) properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 40, p. 1-23.
- EVANS, R. J. and FELBECK, G. T. JR (1983) High temperature simulation of petroleum formation-1. The pyrolysis of Green River shale. *Organic Geochemistry.*, vol. 4, p. 135-144.
- HE'ROUX, Y., CHAGNON, A. & BERTRAND, R. (1979) Compilation and correlation of major thermal maturation indicators. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 63, p. 2128-2144.
- ISHIWATARI, R., ISHIWATARI, M., KAPLON, I. R. and ROHRBACK, B. G. (1976) Thermal alteration of young kerogen in relation to petroleum genesis. *Nature.*, vol. 264, no. 25, p. 347-349.
- , ——, ROHRBACK, B. G. and KAPLAN, I. R. (1977) Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, vol. 41, p. 815-828.
- , ROHRBACK, B. G. and KAPLAN, I. R. (1978) Hydrocarbon generation by thermal alteration of kerogen from different sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 62, p. 686-708.
- 牧 真一・永田松三 (1978) 島根県下の新第三系堆積岩中の有機物について。地調月報, vol. 29, p. 377-394.
- RASHID, M. A. (1979) Pristane-phytane ratios in relation to source and diagenesis of

- ancient sediments from the Labrador Shelf. *Chem. Geology.*, vol. 25, p. 109-122.
- ROHRBACK, B. G., PETERS, K. E. and KAPLAN, I. R. (1984) Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments-II: Oil and gas generation. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 68, p. 961-970.
- SOKOLOV, V. L., GULYAYEVA, N. D. and UZIYUK, V. I. (1979) Gas formation in the high stage of carbonification (from experimental data). *Internat. Geology Rev.*, vol. 22, p. 1132-1136.
- 武田信従・浅川 忠 (1986) 熱分解実験による石油生成反応の検討—(その1) Rock Evalによる簡易熱分解実験と¹³C-NMRによるケロジェン分子構造の検討—. 田口一雄教授退官記念論文集, p. 313-330.
- TISSOT, B., CALIFET-DEBYSER, Y., DEROO, G. and DUDIN, J. L. (1971) Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarian shales. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 55, p. 2177-2193.
- 堤 繁 (1956) 石油化学と石炭化学. 岩波講座現代化学, V. C., p. 40.
- 米谷 宏・大場信雄・永田松三・狛 武 (1980) 尾瀬ヶ原及び宮床泥炭地地下水の有機地球化学的研究—とくに, 堆積環境と炭化水素の生成に関連して—. 地調月報, vol. 36, p. 411-436.
- ・狛 武・鈴木尉元・小玉喜三郎 (1983) 上総・三浦及び保田層群中の有機炭素及びノルマルパラフィンの分布. 地調月報, vol. 34, p. 153-174.
- (1985 a) わが国における天然ガスの地球化学的研究. 地調月報, vol. 36, p. 19-46.
- (1985 b) 天然ガス中の水素, 一酸化炭素及びオレフィン. 地調月報, vol. 36, p. 565-580.

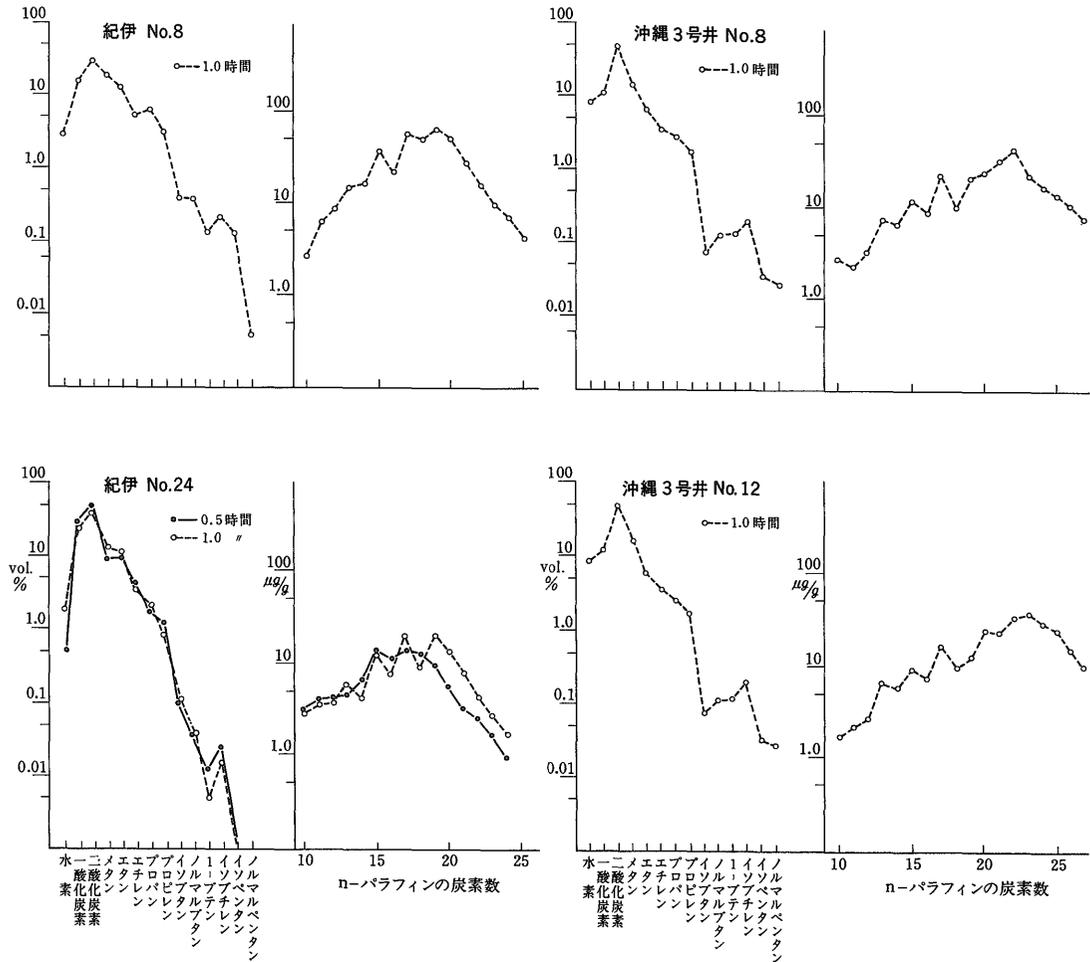
(受付: 1988年7月14日; 受理: 1988年11月30日)

付 録

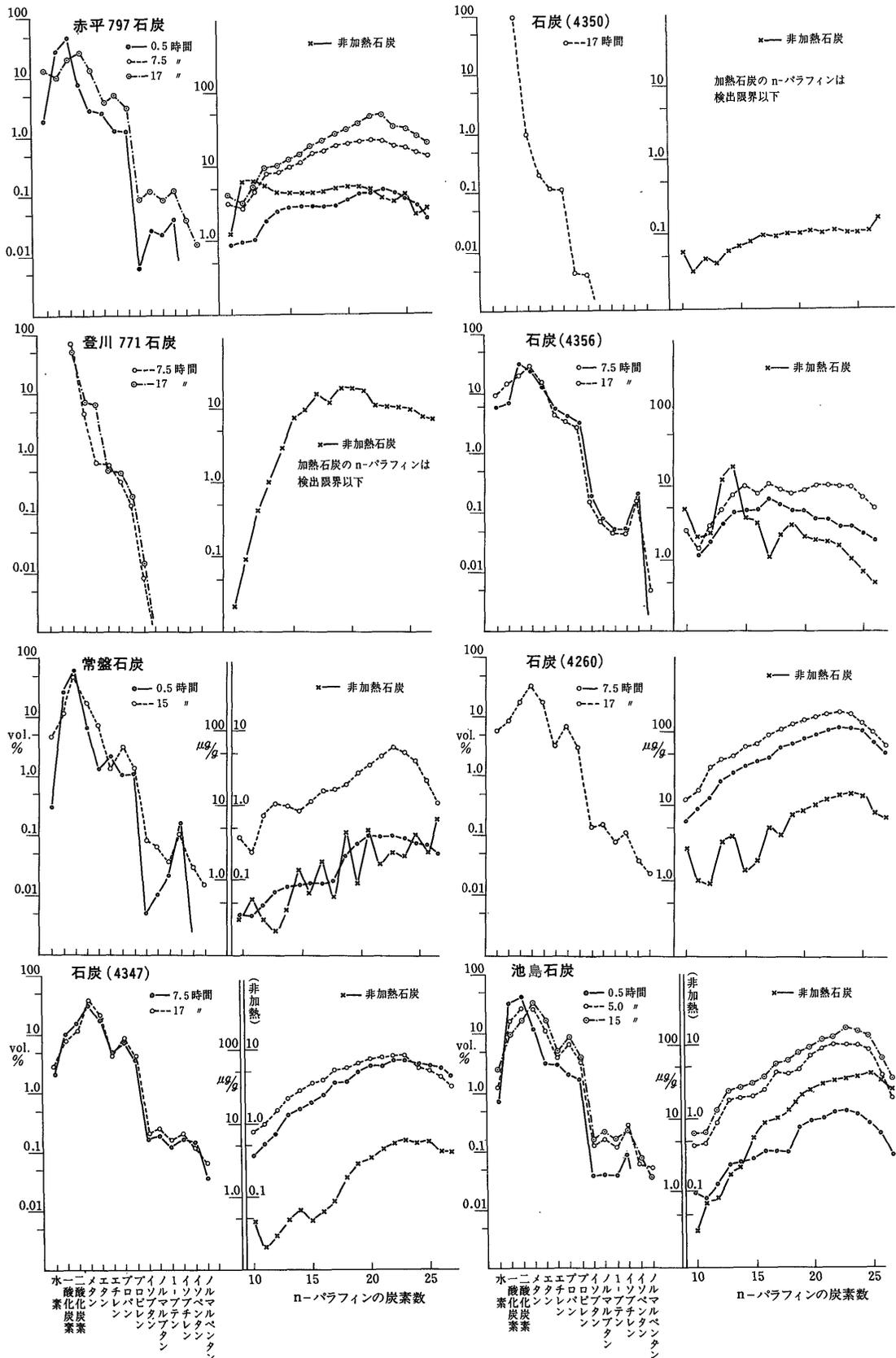


付図A-1 ケロジェンの加熱生成物のパターン (350°C)

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン (米谷 宏)

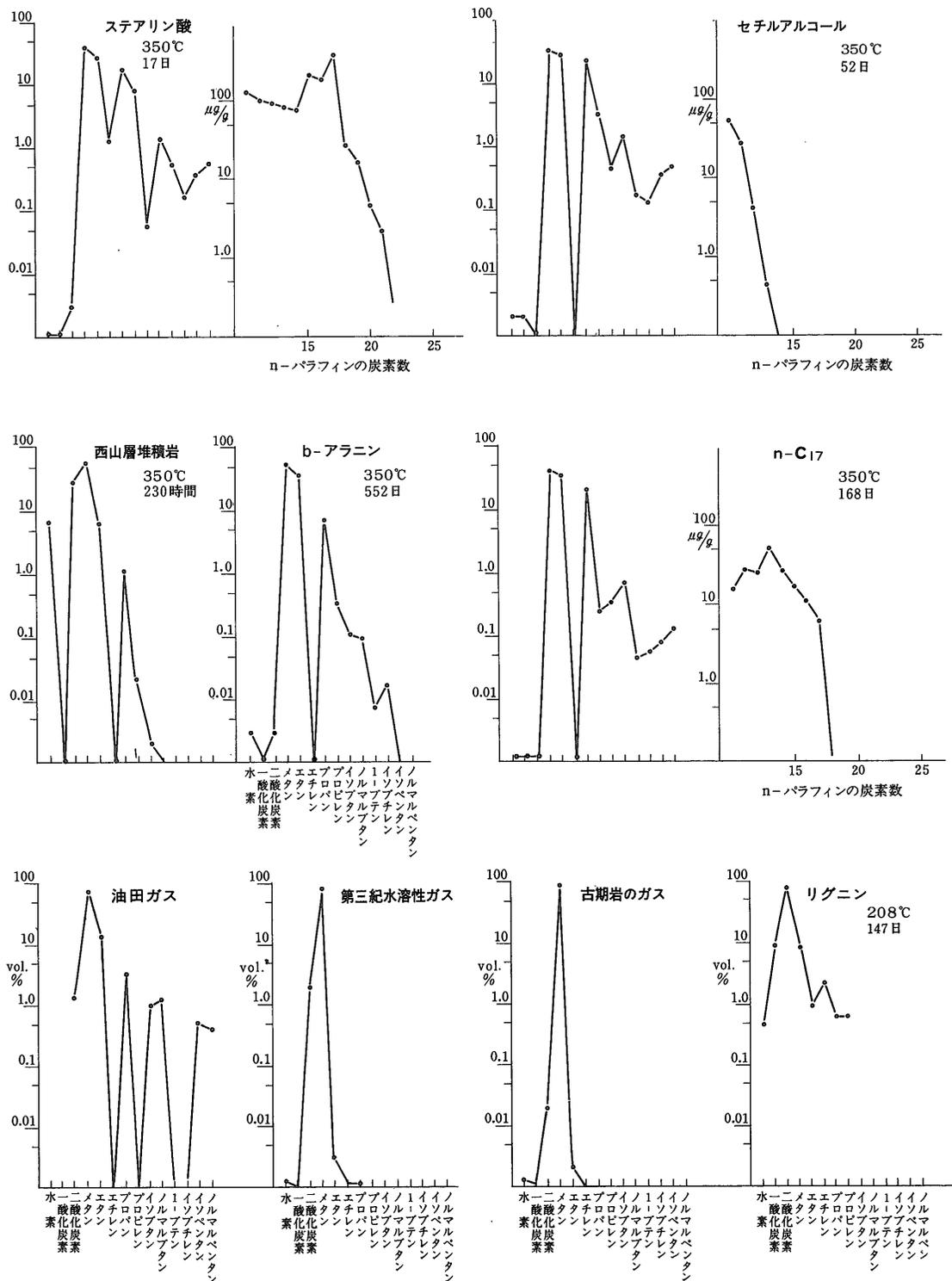


付図A-1 つづき



付図A-2 処理石炭の加熱生成物のパターン (350°C)

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン (米谷 宏)



付図A-3 堆積岩、標準物質の加熱生成物及び天然ガスのパターン

付表A-1 ケロジェンの加熱生成物

試料名	成分	地質時代	加熱温度 時間	水素	一酸化 炭素	二酸化 炭素	メタン	エタン	エチレン	プロパン	プロピレン	イソブタン	ノルマル ブタン	1-ブテン	イソブチ レン	イソ ペンタン	ノルマル ペンタン
北陸 No.13 ケロジェン		新第三系	350°C 0.5	3.328	14.727	75.926	3.938	0.698	0.672	0.349	0.306	0.013	0.011	0.006	0.026	0.000	0.000
北陸 No.13 ケロジェン		新第三系	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
// No.1 //		中生界	0.16	6.625	20.462	68.123	1.892	0.937	1.027	0.643	0.281	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
//		//	0.5	9.803	10.302	65.524	6.948	2.975	1.836	1.757	0.758	0.020	0.019	0.012	0.046	0.000	0.000
//		//	1.0	12.139	1.403	74.065	5.740	2.984	1.247	1.737	0.645	0.010	0.013	0.000	0.017	0.000	0.000
//		//	2.5	22.367	1.500	50.545	12.914	6.671	1.524	3.143	1.036	0.076	0.122	0.028	0.074	0.000	0.000
//		//	16	9.094	—	62.191	17.319	8.777	0.300	2.106	0.276	0.013	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000
//		//	50	20.282	0.000	47.758	22.732	8.011	0.000	1.159	0.032	0.014	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
紀伊 No.8 ケロジェン		//	0.5	1.168	17.622	55.666	11.035	4.822	4.523	2.560	1.931	0.193	0.179	0.094	0.160	0.047	0.000
紀伊 No.8 ケロジェン		//	1.0	2.861	16.727	30.885	19.497	14.379	5.117	6.162	3.026	0.394	0.392	0.139	0.238	0.132	0.051
// No.24		//	0.5	0.509	26.927	46.475	8.925	9.554	4.253	1.887	1.287	0.107	0.036	0.013	0.027	0.000	0.000
//		//	1.0	1.980	24.292	44.031	12.090	10.934	3.387	2.285	0.826	0.115	0.039	0.006	0.015	0.000	0.000
宮崎 No.34 ケロジェン		新第三系	0.5	0.863	28.806	49.660	7.977	4.605	3.947	1.973	1.521	0.092	0.076	0.131	0.349	0.000	0.000
// No.44		//	0.5	0.534	10.371	72.035	9.585	2.224	2.759	0.980	1.287	0.028	0.037	0.041	0.105	0.010	0.004
//		//	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
// No.40		中生界	0.5	0.365	11.954	83.703	1.194	0.428	2.067	0.079	0.205	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
//		//	1.0	0.345	14.858	79.484	1.814	0.777	2.214	0.251	0.196	0.011	0.004	0.025	0.021	0.000	0.000
//		//	650	0.991	0.000	*93.665	4.637	0.405	0.000	0.139	0.091	0.006	0.017	0.022	0.011	—	0.016
沖縄3号井 No.8		新第三系	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
沖縄3号井 No.8 ケロジェン		新第三系	1.0	8.189	10.887	50.828	14.783	6.440	3.488	2.886	1.869	0.076	0.137	0.137	0.217	0.036	0.027
// 3号井 No.12		//	0.5	7.069	12.331	61.187	10.654	2.691	3.132	1.161	1.381	0.042	0.058	0.086	0.208	0.000	0.000
//		//	1.0	8.355	12.000	48.645	16.110	6.197	3.611	2.640	1.822	0.074	0.113	0.120	0.202	0.033	0.028

ガス：vol. %

付表A-1 (つづき)

試料名	成分	地質時代	加熱温度 // 時間	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	
北陸 No.13 ケロジェン		新第三系	350°C 0.5	n. d	n. d																							
北陸 No.13 ケロジェン		新第三系	1.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃 No.1 〃		中生界	0.16	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃		〃	0.5	2.44	5.44	5.38	13.30	9.28	17.80	7.34	19.58	3.56	3.00	2.60	1.60	1.80	1.60	1.41	1.40	1.20	1.03	—	—	—	—	—	—	—
〃		〃	1.0	3.07	3.63	3.73	11.46	6.00	9.19	3.98	10.37	4.09	2.29	2.03	2.00	1.83	1.35	1.02	0.88	0.53	—	—	—	—	—	—	—	—
〃		〃	2.5	n. d	n. d																							
〃		〃	16	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃		〃	50	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
紀伊 No.8 ケロジェン		〃	0.5	0.87	0.87	1.69	3.66	4.96	7.02	9.00	16.31	14.39	8.61	4.93	1.57	0.93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
紀伊 No.8 ケロジェン		〃	1.0	2.64	6.34	8.32	15.03	15.51	34.27	22.88	57.16	50.69	64.77	51.45	29.91	77.66	10.50	7.53	4.45	—	—	—	—	—	—	—	—	—
〃 No.24		〃	0.5	3.19	4.06	4.11	4.76	6.95	15.65	12.37	15.31	14.92	10.35	6.20	3.46	2.83	1.87	1.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
〃		〃	1.0	3.10	4.00	3.91	6.28	4.33	15.01	7.19	21.88	9.30	22.05	15.10	8.66	4.46	3.00	1.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
宮崎 No.34 ケロジェン		新第三系	0.5	3.33	4.13	6.03	8.04	15.87	34.45	7.95	83.65	3.44	7.54	7.80	9.86	9.50	5.56	4.77	2.03	0.89	—	—	—	—	—	—	—	—
〃 No.44		〃	0.5	2.18	1.89	2.31	4.21	2.67	4.23	5.69	15.45	26.32	54.52	60.16	29.89	18.80	9.87	8.01	3.93	1.95	—	—	—	—	—	—	—	—
〃		〃	1.0	4.08	2.96	5.34	9.72	14.09	11.93	12.44	25.12	51.03	76.06	80.19	60.75	48.60	33.78	26.97	15.30	7.80	—	—	—	—	—	—	—	—
〃 No.40		中生界	0.5	n. d	n. d																							
〃		〃	1.0	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃		〃	650	n. d	n. d																							
沖縄3号井 No.8		新第三系	0.5	0.97	0.59	1.01	1.48	1.90	3.60	2.94	5.94	4.19	7.25	8.26	9.54	9.22	7.18	5.99	4.80	3.87	—	—	—	—	—	—	—	—
沖縄3号井 No.8 ケロジェン		新第三系	1.0	2.71	2.36	3.14	7.55	6.37	12.27	8.73	24.07	10.38	21.95	24.07	32.56	38.86	30.39	21.15	14.16	11.56	7.78	—	—	—	—	—	—	—
〃 3号井 No.12		〃	0.5	0.59	0.56	0.71	2.05	1.74	2.56	1.80	6.40	3.33	6.40	8.96	7.68	8.96	6.90	5.00	2.09	1.87	—	—	—	—	—	—	—	—
〃		〃	1.0	1.72	2.19	2.64	7.03	5.86	9.68	7.26	17.38	9.55	16.09	25.00	34.44	34.38	36.39	30.00	21.18	8.93	4.93	—	—	—	—	—	—	—

C₁₀-C₃₃: μg/g, n. d: 0.01 μg/g 以下, —: ピーク小さく測定不能

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン (米谷 宏)

付表A-3 標準物質の加熱生成物

試料名	成分	加熱温度 // 時間	水素	一酸化 炭素	二酸化 炭素	メタン	エタン	エチレン	プロパン	プロピレン	イソブタン	ノルマル ブタン	1-ブテン	イソブチ レン	イソ ペンタン	ノルマル ペンタン
リグニン		208°C 147 時間	0.416	8.657	77.972	8.295	0.943	2.469	0.610	0.638	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b-アラニン		350°C 72.5 時間	3.377	3.348	6.393	16.412	36.094	23.414	6.530	3.556	0.003	0.291	0.582	0.000	0.000	0.000
〃		// 16.5 日	0.002	0.000	0.010	49.744	35.333	3.863	6.439	3.359	0.051	0.222	0.156	0.060	0.111	0.050
〃		// 163 日	0.005	0.001	0.001	64.010	29.133	0.000	5.768	0.819	0.067	0.121	0.029	0.030	0.004	0.011
〃		// 552 日	0.003	0.001	0.003	52.756	39.534	0.000	7.129	0.353	0.104	0.092	0.007	0.018	0.000	0.000
ステアリン酸		// 72.5 時間	1.948	2.789	3.506	11.537	31.926	24.791	8.069	13.430	0.000	0.390	1.599	0.015	0.000	0.000
〃		// 17 日	0.001	0.000	0.003	40.348	27.133	1.386	19.186	8.813	0.057	1.400	0.555	0.166	0.382	0.570
〃		// 58.1 日	0.002	0.001	0.001	40.487	31.459	—	22.101	3.780	0.289	1.110	0.172	0.012	0.276	0.310
〃		// 172 日	0.001	0.002	0.001	43.851	35.050	0.217	20.545	—	—	0.042	0.041	0.050	0.067	0.134
セチルアルコール		// 72.5 時間	1.220	2.323	—	6.566	28.578	20.629	15.969	20.955	0.000	0.656	2.189	0.006	0.000	0.000
〃		// 17 日	0.001	—	0.000	29.997	31.843	1.913	22.130	10.756	0.205	1.417	0.662	0.193	0.368	0.515
〃		// 58 日	0.002	0.002	0.001	36.327	31.604	0.000	25.539	3.469	0.395	1.562	0.165	0.138	0.331	0.465
〃		// 172 日	0.001	0.002	—	42.706	34.894	0.174	20.909	0.155	0.202	0.662	0.040	0.050	0.065	0.140
n-C ₁₇		// 0.5 時間	1.750	0.000	0.000	12.324	29.501	39.099	7.350	15.329	0.000	0.000	1.647	0.000	0.000	0.000
〃		// 24 時間	0.295	0.000	0.000	10.152	31.800	30.456	6.616	18.384	0.000	0.150	2.147	0.000	0.000	0.000
〃		// 17 日	0.001	0.000	0.000	31.177	29.516	1.982	21.540	12.413	0.243	1.326	0.750	0.195	0.380	0.447
〃		// 168 日	0.001	0.000	0.000	41.689	35.075	0.000	21.611	0.259	0.326	0.732	0.041	0.052	0.075	0.139
〃		// 555 日	0.000	0.000	0.000	27.412	34.623	0.000	24.245	10.097	3.385	0.120	0.038	0.041	0.029	0.010

ガス vol. %

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン (米谷 宏)

付表A-3 (つづき)

試料/成分	加熱温度 // 時間	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	
リグニン	208°C 147時間	n. d	n. d																							
b-アラニン	350°C 72.5時間		〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	16.5日	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	163日	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	552日	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
ステアリン酸	〃 72.5時間	—	164.70	136.40	310.22	251.31	1598.50	415.0	8318.03	426.55	263.69	61.25	50.30	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	〃 17日	126.74	103.48	94.30	86.04	76.74	229.06	181.39	427.90	26.74	16.27	4.41	2.32	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	〃 58.1日	41.50	16.05	5.26	1.31	0.17	0.11	n. d	n. d																	
〃	〃 172日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
セチルアルコール	〃 72.5時間	66.00	101.16	150.00	198.16	333.67	1583.33	4405.66	216.67	230.00	135.00	113.67	n. d	n. d												
〃	〃 17日	44.15	38.96	24.67	12.98	11.29	51.39	5.84	1.01	n. d	n. d															
〃	〃 58日	58.20	28.08	4.15	0.44	n. d	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃							
〃	〃 172日	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-C ₁₇	〃 0.5時間	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
〃	〃 24時間	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
〃	〃 17日	44.15	38.96	24.67	12.98	11.29	9.99	5.84	1237.2	n. d	n. d															
〃	〃 168日	15.8	27.84	25.31	53.16	25.31	16.45	11.39	6.33	n. d	n. d	n. d	n. d	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	〃 555日	8.30	5.99	1.35	n. d	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃								

C₁₀-C₃₃: μg/g, n. d: 0.01 μg/g 以下, —: 分析していない

堆積岩中の有機物の加熱で生成するガス及びn-パラフィン (米谷 宏)

付表A-4 堆積岩の加熱生成物

成分 試料名	加熱温度 // 時間	水素	一酸化炭素	二酸化炭素	メタン	エタン	エチレン	プロパン	プロピレン	イソブタン	ノルマルブタン	1-ブテン	イソブチレン	イソペンタン	ノルマルペンタン
西山層 (82-10-12)	350°C 0.5	23.497	13.528	36.084	24.064	0.379	1.766	0.144	0.519	0.018	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
//	1.0	20.454	11.079	36.793	25.729	0.692	3.615	0.332	1.253	0.048	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
//	2.0	19.403	7.952	35.789	32.689	0.631	3.021	0.219	0.279	0.016	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
//	18.0	7.423	0.021	39.969	46.065	1.717	3.947	0.665	0.161	0.027	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
//	47.0	6.137	0.001	22.193	66.783	1.881	2.392	0.538	0.062	0.010	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
//	230	6.587	0.000	28.654	57.311	6.262	0.000	1.101	0.021	0.002	0.062	0.000	0.000	0.000	0.000

vol. %

付表A-5 試料別加熱ガスの組成 (350°C)

試料	ケロジェン		処理石炭		堆積岩	
	(時間)	(時間) (日)	(時間)	(時間)	(時間)	(時間)
加熱時間	0.16-1.0	2.5-650	0.5	7.5-17.0	0.5-2.0	18.0-230
水素 vol. %	0.345-12.139	0.991-22.36	0.307-1.901	1.320-14.905	19.403-23.497	6.137-7.423
一酸化炭素	1.403-28.806	0.000-1.500	29.872-32.661	6.884-15.482	7.952-13.528	0.000-0.021
二酸化炭素	30.885-83.703	62.191-93.665	43.750-60.948	11.335-94.828	35.789-36.793	22.193-39.969
ガス状 炭化水素	3.978-49.527	5.344-31.960	12.548-22.843	1.482-70.668	24.064-32.689	57.311-66.783

付表A-6 標準物質の加熱による $\frac{\text{プリスタン}}{\text{ファイタン}}$, $\frac{\text{n-C}_{17}}{\text{プリスタン}}$, $\frac{\text{n-C}_{18}}{\text{ファイタン}}$ の変化

加熱温度 °C	加熱時間	$\frac{\text{プリスタン}}{\text{ファイタン}}$	$\frac{\text{n-C}_{17}}{\text{プリスタン}}$	$\frac{\text{n-C}_{18}}{\text{ファイタン}}$
n-C ₁₇ プリスタン 標準物	—	—	0.4	—
350	1.0	—	0.3	—
350	1.7	—	0.4	—
400	170	—	0.5	—
n-C _{17,18} プリスタン, ファイタン, 標準物	—	0.8	0.9	1.1
350	1.0	0.7	1.0	1.1
350	21.4	0.7	1.0	1.1
400	64	0.7	0.9	1.0
400	170	0.6	1.2	1.3

付表A-7 堆積岩の昇温加熱によるガス組成の変化

試料名	成分	水素	一酸化炭素	二酸化炭素	メタン	エタン	エチレン	プロパン	プロピレン	イソブタン	ノルマルブタン	1-ブテン	イソブチレン	イソペンタン	ノルマルペンタン
No.1, 試料を 140°C で, 24,24,24, 23,45,47,45 時間加熱後, 210°C で 22 時間加熱		1.479	0.000	39.452	58.918	0.031	0.071	0.037	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.2, No.1 を 23 時間加熱		3.425	0.000	87.667	8.833	0.032	0.043	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.3, No.2 を 23 時間加熱		1.868	0.000	84.714	13.418	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.4, No.3 を 21 時間加熱後, 290°C で 20 時間加熱		20.942	1.774	33.721	42.361	0.224	0.683	0.220	0.000	0.074	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
No.5, No.4 を 23,24,24 時間加熱後, 5 時間加熱		6.068	1.011	75.856	13.677	0.293	2.961	0.109	0.008	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.6, No.5 を 19,22 時間加熱後, 6 時間加熱		0.864	0.000	80.693	18.443	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.7, No.6 を 17 時間加熱後, 350°C で 5 時間加熱		17.255	6.470	25.613	44.987	0.438	4.273	0.381	0.583	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.8, No.7 を 22 時間加熱後, 20 時間加熱		35.537	3.158	22.704	34.470	0.164	2.310	0.510	0.147	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.9, No.8 を 19 時間加熱後, 7 時間加熱		21.769	0.000	65.306	12.925	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.10, No.9 を 16 時間加熱後, 400°C で 21 時間加熱		15.313	0.600	25.071	51.127	5.121	3.768	1.147	0.103	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
No.11, No.10 を 20,6,17 時間加熱後, 24 時間加熱		27.805	0.000	21.485	44.186	3.134	2.282	1.028	0.080	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.12, No.11 を 28 時間加熱後, 28 時間加熱		22.727	0.000	56.819	20.454	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.13, No.12 を 18 時間加熱後, 500°C で 7 時間加熱		7.874	0.805	46.201	41.078	3.746	0.000	0.263	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.14, No.13 を 16,21,22 時間加熱後, 23 時間加熱		16.161	0.000	57.795	25.726	0.318	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
No.15, No.14 を 23,24,24,23,25 時間加熱後, 23 時間加熱		18.750	0.000	59.374	21.875	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

(西山層 82-10-12)

vol. %