

石油生成とビトリナイト反射率のカイネティックモデル —堆積盆における高分子量有機物変化の予測—

鈴木徳行¹⁾・松林英樹²⁾

1. はじめに

石油の“ケロジェン起源説”(Tissot and Welte, 1978)は堆積盆の進化にともなって上昇する地温と、経過する長大な地質時間が堆積岩中の高分子量有機物質(ケロジェン)を分解させ、移動性の高い低分子量有機物(石油, ガス)が生成されることを述べたものである。ケロジェン起源説は堆積盆で生じる石油炭化水素の形成を浮き彫りにしたばかりでなく、堆積岩中での石油, ガスの形成を化学量論的な立場から考察することを可能にした。このケロジェン起源説の定着には、1980年代以降の分析技術の進歩と普及によるところが大きい。

一方、近年の石油の生成・排出モデリングへの新しい展開はケロジェン起源説の定着に加え、コンピュータ技術のめざましい進歩によって促されている。ここでは、ケロジェンやビトリナイトなどの堆積性高分子量有機物変化のコンピュータモデリング法に焦点をあて、その方法論と近年の進歩を紹介したい。

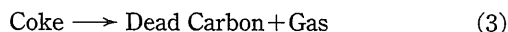
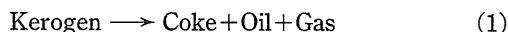
2. 石油生成のカイネティックモデル

有機物熟成指標の利用の一つに、石油根源岩における石油生成を間接的に評価することが上げられる。しかしながら、根源岩の有機物タイプ(ケロジェンタイプ)によって石油の生成時期が顕著に異なっているため、熟成指標による熟成段階と石油の生成段階が単純に対応している訳ではない。また、熟成指標の多くは、石油の生成量については直接的な

情報を与えてくれない。そこで、石油生成モデリングは予測される熟史や根源岩の有機物タイプから、全石油生成量、生成した油ガスの質、生成のタイミングを直接的に評価することをめざしている。

以前には、後でも述べるビトリナイト反射率やTTI(Time Temperature Index; Waples, 1980)など、他の熟成モデルに石油生成を対応させ、石油生成を間接的に評価しようとするモデルもあったが、現在では、炭化水素の生成を反応速度論に基づいて直接モデル化するカイネティックモデル(Tissot and Espitalié, 1975; Burnham and Braun, 1985)が主要な生成モデルとなっている。

ケロジェンの熱分解に基づく先駆的な生成モデルはTissot and Espitalié(1975)によって既に報告されている。彼らの生成モデルは堆積岩中における有機物の巨視的な性状(固体—ケロジェン, 液体—石油, 気体—ガス)に注目した最も単純なモデルであるが、現在でも基本的なアルゴリズムに大きな違いはない。以下に、いくつかのソフトウェアで実際に採用されている生成モデルの概念的な反応プロセスを示す。



(1), (3)は解重合反応プロセス, 脱官能基反応プロセスをモデル化するためのもの、また、(2)は重合反応プロセスをモデル化するためのものである。上記の基本モデルにおける、コークス(Coke)(Sweeney et al., 1987)はケロジェンやピッチャメン(有機溶媒に可溶性石油様物質)から形成されるもの

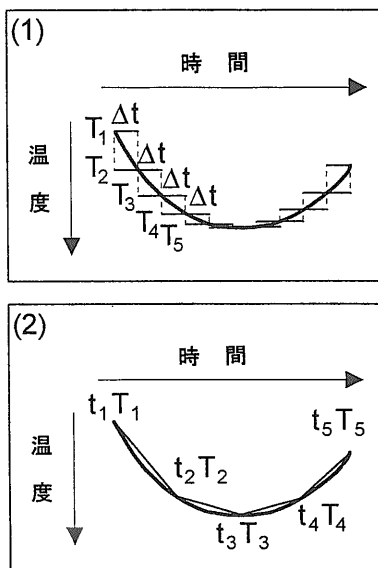
1) 北海道大学大学院理学研究科地球惑星物質科学教室:

〒060 札幌市北区北10条西8丁目

2) 石油公社:

〒100 千代田区内幸町2-2-2 富国生命ビル

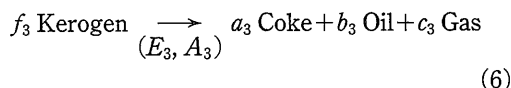
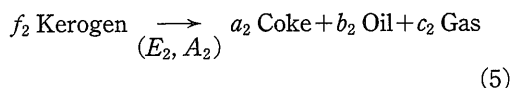
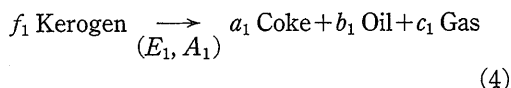
キーワード: 石油, ビトリナイト, 石油生成モデル, ビトリナイト反射率, ベースンモデリング, カイネティックス, 反応速度



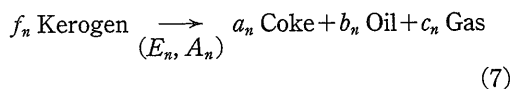
第1図 非線形熱史をモデル化するための、(1)等温セグメント法と(2)等増温率セグメント法。等温セグメント法では各セグメントにおける最大温度と最小温度でそれぞれ Δt 間の変化を求め、両者の平均値を Δt 間における変化量とする。一方、等増温率セグメント法では、セグメント間の増温率は一定であるものとし、温度による積分の近似式を適用する。

であるが、ピチュメンから形成された有機溶媒に不溶な物質を特にパイロピチュメン(pyrobitumen) (Bertrand and Heroux, 1987)と呼ぶこともある。また、Dead Carbonはグラファイトの先駆物質を示している。

(1)~(3)の反応プロセスはそれぞれ独立して進行するいくつかの平行反応(independent parallel reactions)の組み合わせによってモデル化されており、たとえば、(1)は次のような一次反応式の組み合わせから構成されている。



⋮



ただし、

$$\sum_{i=1}^n f_i = 1, f_n = a_n + b_n + c_n.$$

n は特定の活性化エネルギー (E_n) と前指数因子 (A_n) によって特徴づけられるケロジエンフラクションの数。(2), (3)のプロセスも同様に平行反応によってモデル化されている。

n 番目のケロジエンフラクションの重量を W_n とすると、その減少速度は次のようになる。

$$\frac{dW_n}{dt} = -k_n W_n \quad (8)$$

$$k_n = A_n \exp\left(-\frac{E_n}{RT(t)}\right) \quad (9)$$

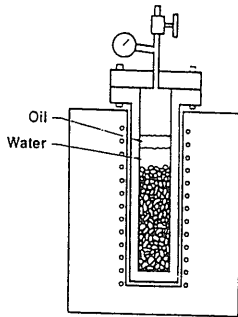
ただし、 k_n は反応時間 t , 反応温度 $T(t)$ (通常は時間の関数になっている) における速度定数で、 R はガス定数である。ケロジエン全体の初期重量を W_0 とすると、 n 番目の未反応ケロジエンフラクションの重量 W_n は次のように表される。

$$\begin{aligned} W_n &= f_n W_0 \exp\left(-\int_0^t k_n dt\right) \quad (10) \\ &= f_n W_0 \exp\left[-A_n \int_0^t \exp\left(\frac{E_n}{RT(t)}\right) dt\right] \quad (11) \end{aligned}$$

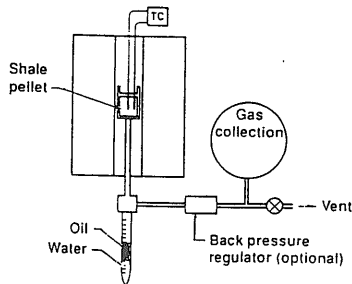
一方、生成した Coke, Oil, Gas の総重量は $1 - W_n$ となり、それぞれの生成割合を示す a_n, b_n, c_n に従って配分される。 $T(t)$ (熱史) が一定(等温)であったり、一次式で表される場合(等増温率)には、近似式(たとえば、Coats and Redfern, 1964)を用いて(11)式を容易に解くことができる。しかしながら、堆積盆地における熱史は非線形であるので、熱史を多数の等温セグメント(isothermal segment), あるいは、等増温率セグメント(constant heating rate segment)を組み合わせることで近似し、コンピュータによって計算することになる(第1図)。

(1)~(3)に示した簡便な生成モデルの他、最近では、液体、気体成分をさらに沸点の違いによって細分したモデル(Sweeney et al., 1987)や、芳香族、飽和炭化水素など炭化水素の化学構造にも配慮したモデル(Braun and Burnham, 1987; Ungerer, 1990)など、根源岩中で生成した石油の粘性や化学的特徴を評価するための多成分モデルの構築も試みられている。原油や堆積物中に見いだされる炭化水素や非炭化水素を、必要に応じて適当に細分し、可能な反

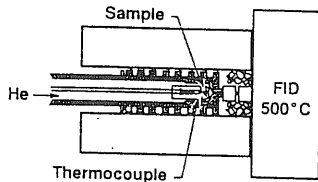
1. 加水圧密熱分解



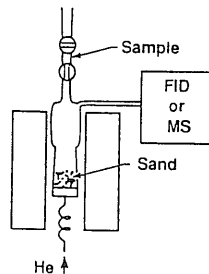
2. 自動パージ熱分解



3. 多段昇温マイクロ熱分解



4. 液化層熱分解



第2図 半開放系(1.加水圧密熱分解, 2.自動パージ熱分解), 開放系(3.昇温マイクロ熱分解, 4.液化層熱分解)で行うさまざまな熱分解装置の例(Burnham and Braun, 1990).

応過程を概念的にモデル化することは必ずしも難しいことではない。しかしながら、考慮する反応プロセスの増加にともない、カイネティックパラメーター($E_m, A_m, f_m, a_m, b_m, c_m$ など)を最適化する作業がますます困難になってゆく。

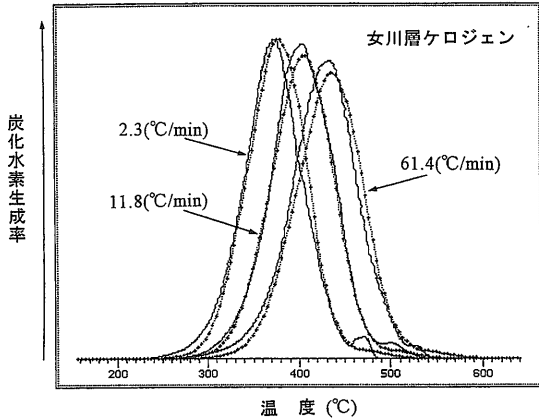
3. カイネティックパラメーターの最適化

3.1 さまざまな熱分解実験

石油のケロジェン起源説の普及と定着に、熱分解実験は大きな役割を果たしてきたが(Ishiwatari et al., 1978など)、近年の熱分解実験では、ケロジェンの石油生成カイネティックパラメーターを評価することも重要な目的の一つとなっている。石油生成のカイネティクスは実験室で行われた開放系、半開放系、閉鎖系の加熱実験に基づいて構築されている(第2図)。開放系での熱分解実験は最も簡便で、短時間にケロジェンの熱分解特性を評価することができる。ロックエвал(Rock Eval)分析装置(Ungerer and Pelet, 1987)や昇温プログラムマイクロ熱分解装置(Burnham and Braun, 1990)は最も代表的な開放系での熱分解装置である。しかしながら、実際の根源岩での石油生成は半開放系で行われており、開放系の実験では半開放系で生じる石油炭化水素類の二次的反応(ピチュメンの熱クラッキングやパイロピチュメンの形成など)を評価することが難しい。一方、加水圧密熱分解装置は半開放系と閉鎖系の両者の性格を合わせ持っており、自然界に近い条件で実験を進めることができる。しかしながら、400°Cを越えるような高温で実験を進めることが難しく、また、実験に長時間を要する。高い温度における二次的反応は閉鎖系での熱分解実験によって検討されている。

3.2 開放系での熱分解とカイネティックパラメーターの最適化

石油炭化水素の生成をモデリングするという実際の視点から眺めると、(1)~(3)式で示された石油生成プロセスの中では(1)のケロジェン熱分解のプロセス(石油生成プロセス)が最も重要になる。(2)、(3)のプロセスは主としてガスの形成に関与しており、その主要な段階は石油の生成、一次移動



第3図 昇温速度を変えて熱分解させた女川層ケロジェンからの炭化水素生成率の変化。実線は実際の測定値。点線は最適化されたカイネティックパラメーターを用いて計算させた最適化曲線。この生成率曲線の積分値を炭化水素(オイル+ガス)の生成量に対応させる。

(根源岩からの排出)の後とされている。ケロジェン熱分解のカイネティックスは石油炭化水素を未だ生成していない未熟成試料(ケロジェンもしくは有機溶媒抽出後の根源岩粉末試料)を開放系で加熱することによって容易に検討することができる。

第3図は秋田地域の主要なポテンシャル根源岩である女川層のケロジェンをマイクロ熱分解装置を用い、窒素気流下で、それぞれ、約2, 12, 61°C/minの昇温速度で加熱したときの炭化水素の生成率の変化を示したものである。生成した炭化水素は水素炎イオン化検出器によって検出されており、第3図の曲線は(1)式の Oil と Gas の単位時間当たりの生成(生成率)を示している。また、その面積は潜在するケロジェンの石油炭化水素生成ポテンシャルに対応している。Cokeの割合は全体のマスバランスから求めることができる。第3図は昇温速度が増加するほど熱分解により高い温度を必要とするが短時間で反応が完結していることを示している。このような温度—時間—反応進行度の関係から、(4)~(7)式に示すそれぞれの平行反応の寄与度(f_n)、活性化エネルギー(E_n)、前指数因子(A_n)などのカイネティックパラメーターを求めることができる。

昇温速度が一定のとき、 n 個の平行一次反応よりなる変化全体の進行率(Y) (第3図の生成率曲線)は次のように表される(たとえば、Juntgen and Van Heek, 1968)。

$$Y = \sum_{i=1}^n f_i \frac{A_i}{\delta} \exp\left(-\frac{E_i}{RT} - \frac{A_i}{\delta} J_i\right) \quad (12)$$

$$J_i = \int_0^T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (13)$$

ただし、 δ は昇温速度(K/min)、 T (K)は反応温度である。類似した反応環境での変化では前指数因子 A_i は限られた範囲にあるので、ここではすべての平行反応で同じ A_i を持つものとし、以後すべて A と表記する。第3図の生成率曲線のピークトップにおける温度を T_{max} とすると、この温度は生成率が最大のときの温度($\partial Y/\partial T=0$ のときの T)を示す。

ある活性化エネルギー(E_a)をもつケロジェンフラクションの炭化水素生成率(Y_a)が最大になるときの温度が、ケロジェン全体の T_{max} と同じであるものとする。このケロジェンフラクションの熱分解速度は次のようになる。

$$Y_a = f_a \frac{A}{\delta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT} - \frac{A}{\delta} J_a\right) \quad (14)$$

これを、温度 T で微分すると、次式を得る。

$$\frac{\partial Y_a}{\partial T} = Y_a \left[\frac{E_a}{RT^2} - \frac{A}{\delta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \quad (15)$$

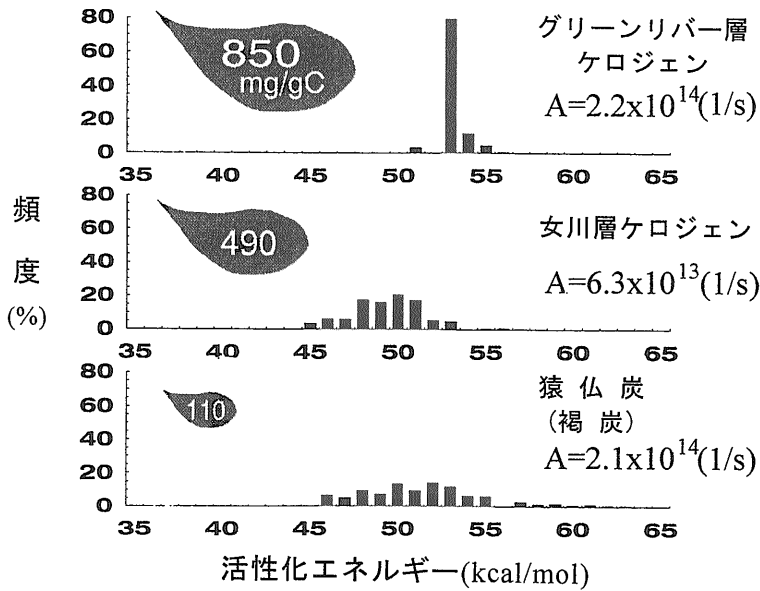
$\partial Y_a/\partial T=0$ のときには $T=T_{max}$ であるので、

$$\frac{E_a}{RT_{max}^2} = \frac{A}{\delta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{max}}\right) \quad (16)$$

となる。(16)式には2つの未知数(E_a と A)があるが、昇温速度(δ)を変え幾度か測定を繰り返すことにより連立方程式をたて、 E_a と A を求めることができる。 E_a はケロジェンの熱分解が最も盛んな時の見かけの活性化エネルギーを意味している。また、 A はケロジェンの熱分解プロセスに共通する前指数因子と見なすことができる。

3.3 活性化エネルギーの分布モデル

さまざまな活性化エネルギーによって特徴づけられるケロジェンフラクションの分布(活性化エネルギー分布)モデルは不連続モデル(discrete model)と連続モデル(continuous model)に分けられる。不連続モデルは適当な活性化エネルギーの間隔でフラクションを区切ったモデルであるが、連続モデルでは特定の関数形が用いられており、主に正規分布モデル(Braun and Burnham, 1987)が採用されている。しかしながら、ケロジェンフラクションの分布



第4図 代表的なケロジェンの活性化エネルギー分布, 前指数因子(A), 及び石油生成ポテンシャル(Suzuki et al., 1994).

は非対称であることが多く特定の関数で表現することが難しいため, 現在は不連続モデルが主に採用されている. 不連続モデルでは1~2(kcal/mol)毎に生成活性化エネルギーを区切り, それぞれの活性化エネルギーを持つケロジェンフラクションの割合(f_i)を求めることになる.

不連続モデルでの最適化にはいくつかの方法がある. 最も普通なのは, 逆行列によって解く最小自乗法である. また, 統計学で用いられる最尤法や非線形分布の予測に有効な直接探索法によるアプローチも可能である. 石油公団大型研究「原油根源岩対比技術」の受託研究で開発した最適化システムでは直接探索法を用いている. (16)式によって前指数因子を求めた後, 20程度のフラクションの割合を0.1%のオーダーまで直接探索法によって最適化するのに約5分程度を要する(32ビット, 20 MHz, コプロセッサなし). 第4図に代表的なケロジェンについて最適化された石油生成活性化エネルギー分布と前指数因子の一例を示した.

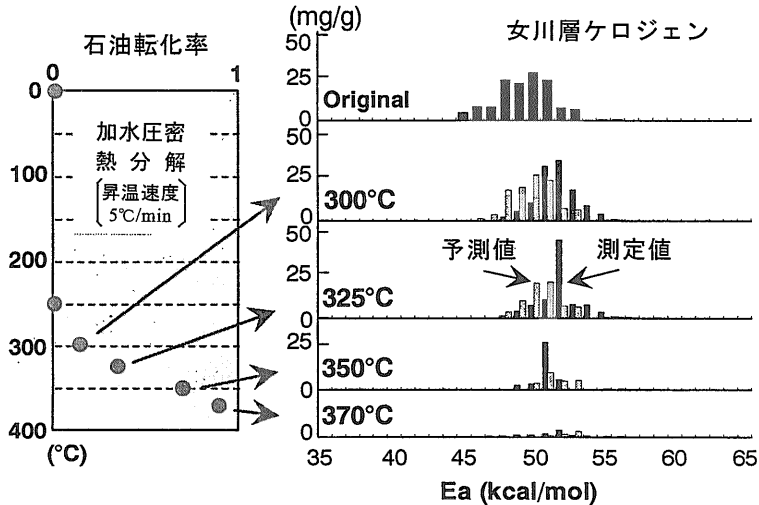
Sweeney et al.(1990)やSchaefer et al.(1990)はケーススタディを実施し, 無水, 開放系の熱分解実験によって得られた石油生成カイネティックパラメーターが直接堆積盆地に適用できると述べている. しかしながら, このようなパラメーター最適化は自然界と異なる熱分解条件下で得られた石油生成曲線

を基にしているため, 得られたパラメーターを堆積盆地における石油生成史の復元に適用する場合には適当な補正が必要となることも考えられる.

根源岩中における石油の熱クラッキングには今のところ平行反応モデルが適用されておらず, 一つの一次反応プロセスによってモデル化されている. たとえば, Basin Mod(Platt River社)ではケロジェンタイプによらずすべて同じとしており, 石油の熱クラッキングは $E(\text{活性化エネルギー}) = 54 \text{ kcal/mol}$, $A(\text{前指数因子}) = 1.014 \times 10^{12} (1/s)$ によってモデル化されている(Waples et al., 1992). 今のところ, ビチューメンの熱分解に関する報告があまりないが, ウェットガスやドライガス形成のモデリングがさらに重要になる場合には, ビチューメン類の熱クラッキングについても詳しく検討する必要がある.

3.4 ケロジェンタイプ, 熟成作用と活性化エネルギー分布

ケロジェンの活性化エネルギー分布はケロジェンの化学構造と密接な関係がある. 第4図に示すように, 豊富な脂肪族構造によって特徴づけられるオイルシェールタイプのグリーンリバーケロジェン(タイプIケロジェン)では活性化エネルギーが総じて高く, また, その分布幅が狭い. これはタイプIケロジェンが比較的均質な化学構造を持っているこ



第5図 右図は熟成作用(加水圧密熱分解)の進行にともなう活性化エネルギー分布変化の予測値と実測値を比較したもの(Suzuki et al., 1994). 予測値は最適化されたカイネティックパラメーターを用いて計算したもの. 左図は、昇温速度5°C/分で女川層ケロジェンを加熱したときの温度と炭化水素への転化率の関係を示している.

とによる。一方、猿払炭(褐炭)は最も分布幅が広い。これは、タイプⅢケロジェンは酸素に富み、多様な化学構造を持っていることと関係している。女川層のタイプⅡケロジェンは両者の中間的な分布を示している。また、モンテレー頁岩に特徴的に認められている硫黄に富むタイプⅡ-Sケロジェンでは、活性化エネルギーがより低い側に分布していることが知られている(Tissot et al., 1987)。これは、高硫黄ケロジェンが熱クラッキングを受けやすい炭素—硫黄結合に富んでいるためと考えられている。

第4図ではいずれも石油を生成していない未熟成なケロジェンのみを取り扱っている。ケロジェンの活性化エネルギー分布は熟成作用の進行とともに変化し、より低いフラクションから次第に消失し、石油炭化水素へと転化してゆくことになる。第5図に室内で加水熱分解した女川層ケロジェンの熟成作用の進行にともなう活性化エネルギー分布の変化を示した。第5図には実際に測定された分布の変化と、モデルから予測される分布の変化を合わせて示してある。予測値と測定値には若干の相違が認められるが、おおよそ調和している。

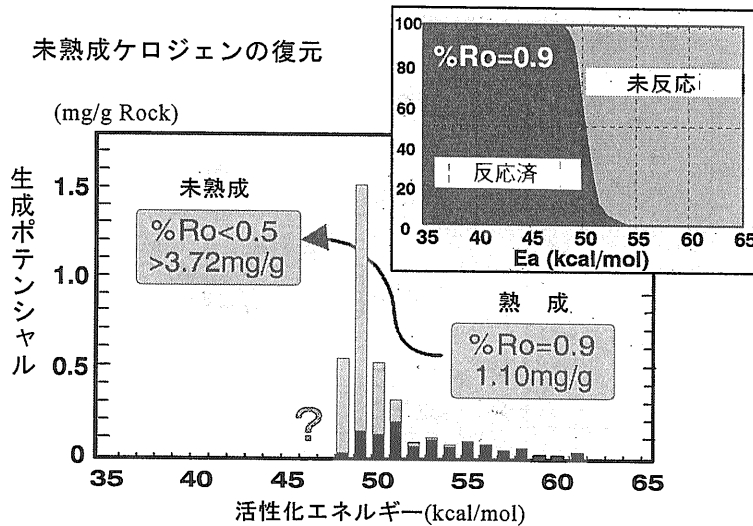
これまで述べてきた石油生成モデルが実際に有効であれば、ある程度熟成したケロジェン(石油炭化水素を生成したケロジェン)の初期生成ポテンシャルや初期活性化エネルギー分布を求めることも可

能になる。たとえば、木幡・中山(1991)は正規分布モデルに基づいて、熱史をさかのぼり現在観察される活性化エネルギー分布の初期状態を復元することを試みている。また、Suzuki et al.(1994)は不連続モデルに基づいた初期ポテンシャル復元法を検討している(第6図)。しかしながら、高い熟成段階ではここで紹介した生成モデルが適用できない可能性がある。また、既に十分な熱分解を経験した過熟成ケロジェンは十分な情報を与えてくれないので、地化学的な方法論に基づく逆問題の解決には限界がある。

4. ビトリナイト反射率のカイネティックモデル

4.1 ビトリナイト反射率モデリングの歴史

ケロジェンは有機溶媒に不溶な高分子量有機物質の混合物であり、高等植物由来の碎屑性炭質物も含められる。このような碎屑性炭質物のうち、植物組織の材に由来するものを石炭組織学上の分類に従いビトリナイト(vitrinite)と呼称している。ビトリナイトはさらに光学顕微鏡下で組織が認められないコリナイト(collinite)と材組織の認められるテリナイト(telinite)に分けられる。無組織で均質なコリナ



第6図 熟成したケロジェンの初期生成ポテンシヤルとカイネティックパラメーターの推定例(Suzuki et al., 1994). 基礎試錐「高田平野」より得た新第三系難波山層頁岩のビトリナイト反射率は0.9%で、既に石油炭化水素を生成している. 右上図は同試料の熱史から各ケロジェンフラクションの熱分解率を求めたもの. たとえば、同試料の熱史を考えると、右上図は活性化エネルギーが50(kcal/mol)のケロジェンフラクションは約65%が消失していることを示している. この関係から、活性化エネルギーの初期分布と初期ポテンシヤルを一部復元することができる. ただし、過熟成ケロジェンに、この方法は適用できない.

イトの研磨鏡面について測定された可視光反射率(通常は油浸法で行われる)をビトリナイト反射率と呼んでいる. ビトリナイト反射率は熟成作用の進行にともなう化学構造の縮合や芳香族化によって次第に増加してゆく. ビトリナイト反射率は堆積岩有機物の熟成度評価に広く用いられている.

非平衡過程で生じるビトリナイト反射率増加のモデル(%Ro モデル)についてもさまざまな検討が行われている. %Ro モデルの構築に反応速度論が必要であることは以前より知られていたが、自然界における熱史は非線形であるため、一次反応の速度式であっても筆算によって解析解を得ることはほとんど不可能である. したがって、コンピュータ技術が十分でなかった頃は反応温度を等温と仮定したり、実際の反応時間(地質時間)とは別に有効被熱時間を定め反応速度論的なアプローチが試みられてきた. 反射率と便宜的な反応温度や反応時間と%Ro との関係を示した図はノモグラム(nomogram)と呼ばれ、ノモグラム法は石炭ランクや根源岩熟成度評価のために以前から検討されている(関口・平井, 1980).

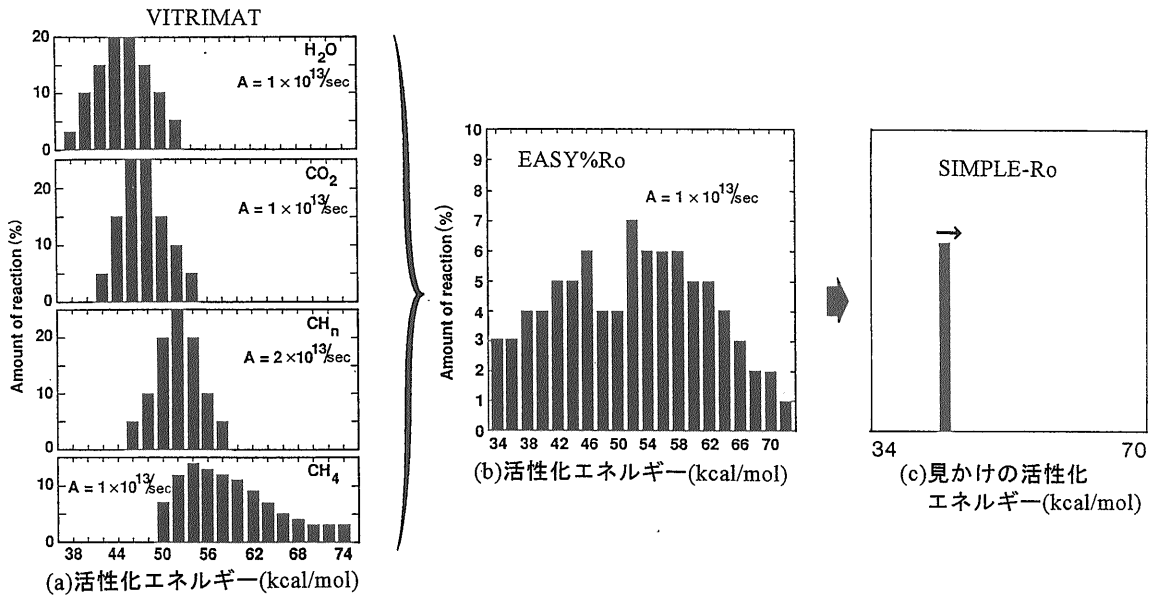
一方、ノモグラムによらず地史ダイアグラムをも

とにし、便宜的反応速度論によって%Ro や熟成度を評価する TTI(Time Temperature Index)法が提案された(Waples, 1980). TTI 法はノモグラムによらないが電卓計算程度の計算が要求される. 地史ダイアグラムによる TTI 法は実際の埋没史、熱史に対応させて計算を進めるという点で一時広く受け入れられた. しかしながら、もともと堆積物の圧密や熱流量の変化などを考慮せずに経験論的に誕生したという背景があるため、適用できない例があることも指摘されている(Sato et al., 1986; Dykstra, 1987; Burnham and Sweeney, 1989). したがって、圧密作用や熱流量の変化を考慮した埋没熱史に TTI 法は原則として適用できない.

近年、コンピュータの性能が向上しさまざまな非線形問題に容易にアプローチできるようになった. こうした背景から、最近、コンピュータによる逐次計算を前提としたいくつかの%Ro モデルが登場している.

4.2 平行反応に基づいた%Ro カイネティックモデル

Burnham and Sweeney(1989)は、脱水反応、脱



第7図 最近の%Ro カイネティックモデルにおける活性化エネルギー分布の取り扱いの相違。(a)VITRIMATモデル, (b)EASY%Roモデル, (c)SIMPLE-Roモデル。

炭酸反応, および, 熱クラッキングによる炭化水素の生成を考慮した35の独立平行一次反応によってビトリナイトのCHO元素組成変化のモデリングを試みた。さらに, ビトリナイトの元素組成と反射率の間には以下の関係があるとし, 元素組成の変化から間接的にビトリナイト反射率をモデリングしている。

$$\%R_o = 12 \exp[-3.3(H/C)] - (O/C) \quad (17)$$

ただし, H/C, O/Cはそれぞれビトリナイト中の水素, 炭素, 酸素の原子比である。この%RoモデルはVITRIMATと呼ばれている。第7図(a)にVITRIMATにおけるそれぞれの反応プロセスの活性化エネルギー分布を示した。VITRIMATは熟成作用の過程で生じるビトリナイトの化学組成の変化を反応速度論的にモデリングしており, 地球化学的には受け入れられやすいモデルであった。しかしながら, VITRIMATは多数の平行反応を取り扱っているため, 計算に時間がかかる重いモデルでもあった。その後, VITRIMATは実際の視点から改良され, EASY%Ro(Sweeney and Burnham, 1990)へと進化する。

EASY%Roではビトリナイトの重量変化がモデリングされており, 石油生成モデルと全く同じ概念のモデルである。第7図(b)にEASY%Roにおける

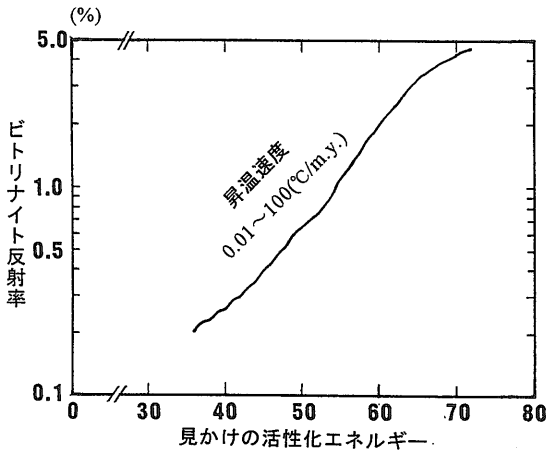
活性化エネルギー分布を示した。前指数因子は $10^{13}(1/s)$ に固定され, また, 活性化エネルギーは2(kcal/mol)毎に34~72(kcal/mol)の広い範囲にわたって分布している。EASY%Roでは20の平行反応が用いられており, ビトリナイトの重量減少と反射率には次の関係を与えている。

$$R_o = \exp[\ln(R_{o0}) + 3.7F_c] \quad (18)$$

ただし, R_{o0} はビトリナイトの初期値で0.2, F_c は平行反応モデルによって計算されたビトリナイトの重量減少率である。活性化エネルギー分布におけるフラクションの合計がビトリナイト全体の85%(第7図(b))なので, F_c は0~0.85の範囲を変化する。したがって, (18)式から, 反射率は0.2~4.69%の範囲で変化することになる。この範囲がEASY%Roでモデリングできる反射率である。なお, EASY%RoはVITRIMATを基にしているの, 両者の計算結果は±0.03%(反射率)以内の相違でほとんど同じになるが, 計算速度は2倍以上早い。

4.3 見かけの活性化エネルギーに基づいた%Roカイネティックモデル

ビトリナイト反射率が増加するにつれ, ビトリナイトの化学構造はより安定なものに富んでゆく。したがって, ビトリナイト反射率増加の見かけの活性

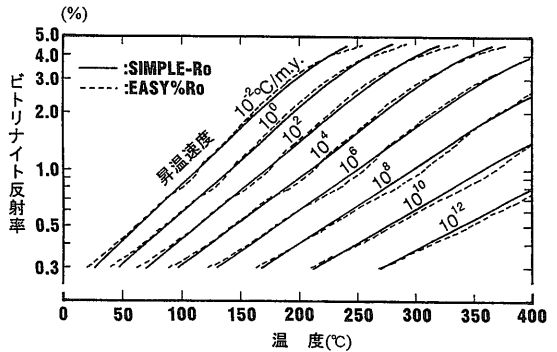


第8図 EASY%Ro (Sweeney and Burnham, 1990)におけるビトリナイト反射率とビトリナイト重量減少の見かけの活性化エネルギーの関係 (Suzuki et al., 1993).

化エネルギーはビトリナイト反射率の増加とともに増大してゆくことになる。これは、平行反応モデルでは、反応の進行とともに活性化エネルギーが小さい平行反応の寄与度が次第に小さくなってゆくことに対応している。すなわち、高分子量物質全体の变化を考えると、変化の進行とともに変化に要する見かけの活性化エネルギーが増加してゆくことになる。Suzuki et al. (1993)は平行反応モデルから見かけの活性化エネルギーの変化を評価することを試みた。第8図はEASY%Roの見かけの活性化エネルギーと反射率の関係を表したものである。第8図は反射率が増加するほど見かけの活性化エネルギーが増加してゆき、熱史に関係なく両者にはおおよそ対数関係があることを示している。彼らは以下の式を用いることにより一つの一次反応式でビトリナイト反射率の変化をモデリングできることを示した。

$$E_{app} = 9.7 \ln (R_o) + 54.1 \quad (19)$$

ただし、 E_{app} (kcal/mol)はビトリナイト重量減少の見かけの活性化エネルギー、 R_o はビトリナイト反射率で、実際の計算では一つ前のセグメントで計算された直前の反射率を使用する。この%RoモデリングはSIMPLE-Roと呼ばれている。SIMPLE-Roのように反応の進行とともに見かけの活性化エネルギーを変化させるモデル(第7図(c))は変化率依存カイネティックモデル(conversion dependent kinetic model)と呼ばれる(Nielsen and Barth, 1991)。



第9図 実験室から堆積盆までの増温率の条件下で計算した、平行反応モデル(EASY%Ro)と変化率依存モデル(SIMPLE-Ro)の%Ro計算値の比較 (Suzuki et al., 1993).

第9図に、実験室から堆積盆で実現されるさまざまな昇温速度のもとでの、EASY%RoとSIMPLE-Roで計算される最終温度とビトリナイト反射率の関係を示した。第9図は両者の計算結果がほとんど同じであることを示している。EASY%Roの変化曲線が滑らかでないのは、EASY%Roが活性化エネルギーの不連続分布モデルに基づいているためである。なお、等温セグメント法で熱史をモデル化した場合、SIMPLE-RoはEASY%Roと比べて18倍程度高速である。しかしながら、SIMPLE-Roのような変化率依存モデルは等昇温率セグメント法で使うことができない。

4.4 %Roモデリングのカイネティックパラメータ

前述したように、石油生成モデリングではカイネティックパラメーター最適化システムによって個々の試料についてモデリング条件が設定される。%Roモデリングでは、今のところこのような最適化システムはない。それはビトリナイトは地質時代、産地を問わず極めて類似した化学構造を持つ高分子量有機物であると考えられているためである。しかしながら、古い堆積盆のデータを基にして構築されたEASY%Roは新しい日本の新第三紀堆積盆に必ずしも適用できず、日本の新第三紀ビトリナイトは反射率の増加速度が遅い(Suzuki et al., 1993)。

藤井ほか(1982)は原植物の違いがビトリナイト反射率の変化に無視できない影響を与えていると述べている。Brown et al. (1964)は同一炭層内に水素

含量の異なる2種類のビトリナイトがあることを以前より指摘しているが、最近、頁岩中に見いだされるビトリナイトであっても、有意な化学的性質の違いがあることがわかってきた(Buiskool Toxopeus, 1983; Bertrand and Heroux, 1987)。また、Alpern(1980)は外洋環境下に堆積した頁岩中のビトリナイト様物質(ゲル状物質)は沿岸域で形成された頁岩中に見いだされるものより低い反射率を示すことを指摘している。

通常の石炭(humic coal)に含まれるビトリナイトよりも反射率の増加速度が遅い堆積岩中のビトリナイトは抑圧ビトリナイト(suppressed vitrinite)と呼ばれている(Price and Barker, 1985; Buchardet and Lewan, 1990)。この抑圧ビトリナイトは通常のビトリナイトよりも水素に富んでいる。脂肪族構造が反射率を低下させることに加え、脂肪族構造の熱クラッキングは脱水反応や脱炭酸反応に比べると高い活性化エネルギーを持っているので、抑圧ビトリナイトでは縮合、環化、芳香族化などの進行が遅くなることが予想される。日本の古第三紀の石炭は同じ石炭化度の外国炭と比較して水素に富んでおり、ビトリナイトもまた同様である(相原, 1982)。

ビトリナイトの化学構造は地球史における植物進化、原植物の相違、また、堆積環境における気候、植生、酸化還元性とも密接に関係していることが考えられる。また、頁岩中のビトリナイト様物質のすべてが高等植物に由来したものであるのかどうか検討の余地がある。%Roモデリングにおいても、堆積盆毎にカイネティックパラメーターをあらためて検討する必要があるものと思われる。

5. おわりに

堆積盆における複雑な高分子量有機物変化の一例として石油炭化水素の生成とビトリナイト反射率の変化を取り扱い、カイネティックモデリングの現状を紹介した。ここで紹介したモデリングでは反応時間と反応温度のみが考慮され、反応速度に与える圧力の影響は無視されている。しかしながら、堆積盆のさらに深部では、反応速度に与える圧力の影響が無視できず、変化の速度がより遅くなっていくことが予想されている。高温高圧下における炭素質物質変化の実験値や自然界における観察事実も増えてお

り、地球や惑星のさらに深部における炭素質物質変化のモデリングも現実のものになろうとしている。また、超低温低圧下における炭素質物質変化のモデリングも炭素質隕石の熱史や宇宙の進化を考える上で有用であろう。堆積盆を舞台にした炭素質物質変化のモデリングはさらに広い舞台での発展の可能性を秘めている。

参考文献

- 相原安津夫(1982): 岩波講座「地球科学」第14巻(佐々木昭・石原舜三・関陽太郎編著), §3.10石炭鉱床, p. 135-143. 岩波書店, 東京.
- Alpern, B. (1980): Petrographie du kerogene. In: Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks (ed. P. H. Abelson). p. 339-371, TECHNIP, Paris.
- Bertrand, R. and Heroux, Y. (1987): Chitinozoan, graptolite, and scolecodont reflectance as an alternative to vitrinite and pyrobitumen reflectance in Ordovician and Silurian strata, Anticosti Island, Quebec, Canada: AAPG Bulletin, 71, 951-957.
- Braun, R. L. and Burnham, A. K. (1987): Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. J. Energy Fuels 1, 153-161.
- Brown, H. R., Cook, A. C., and Taylor, G. H. (1964): Variations in the properties of vitrinite in isometamorphic coal. Fuel, 43, 111-124.
- Buchardet, B. and Lewan, M. D. (1990): Reflectance of vitrinite-like macerals as a thermal maturity index for Cambrian-Ordovician Alum Shale, southern Scandinavia. AAPG Bulletin, 74, 394-406.
- Buiskool Toxopeus, J. M. A. (1983): Selection criteria for the use of vitrinite reflectance as a maturity tool. In: Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe (ed. J. Brooks). p. 295-307, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Burnham, A. K. and Braun, R. L. (1985): A general kinetic model for oil shale pyrolysis. In Situ 9, 1-23.
- Burnham, A. K., Braun, R. L., and Samoun, A. M. (1988): Further comparison of methods for methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. In: Advances in Organic Geochemistry 1987 (eds. L. Mattavelli and L. Novelli). Org. Geochem., 13, 839-845. Pergamon Press, Oxford.
- Burnham, A. K. and Sweeney, J. J. (1989): A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance: Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2649-2657.
- Burnham, A. K. and Brawun, R. L. (1990): Development of a detailed model of petroleum formation, destruction, and expulsion from lacustrine and marine source rocks. In: Advances in Organic Geochemistry 1989 (eds. B. Durand and F. Behar), Org. Geochem., 16, 27-39. Pergamon Press, Oxford.
- Coats, A. W. and Redfern, J. P. (1964): Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature, 201, No. 4914, 68-69.
- Dykstra, J. (1987): Compaction correction for burial history curves: application of Lopatin's method for source rock deter-

- mination. *Geobyte*, 2, 16-23.
- 藤井敬三・山崎純夫・正田浩司・佐々木実(1982): 太平洋炭鉱におけるビトリニット反射率と石炭組織成分との関係について. *石技誌*, 47(2), 77-84.
- Ishiwatari, R., Rohrbach, B. G., and Kaplan, I. R., (1978): Hydrocarbon generation by thermal alteration of kerogen from different sediments. *AAPG Bulletin*, 62, 687-692.
- Juntgen, N. H. and Van Heek, K. H. (1968): Gas release from coal as a function of the rate of heating. *Fuel*, 48, 103-117.
- 木幡信弘・中山一夫(1991): 秋田地域に分布する新第三系のケロジェンのカイネティック特性. *島根大地質研報*, 10, 63-74.
- Nielsen, S. B. and Barth, T. (1991): Vitrinite reflectance: comments on "A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance" by Alan K. Burnham and Jerry J. Sweeney: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 639-641.
- Price, L. C. and Barker, C. E. (1985): Suppression of vitrinite reflectance in amorphous rich kerogen, a major unrecognized problem. *J. Petrol. Geol.*, 8, 59-84.
- Sato, S., Matsubayashi, H., and Asakawa, T., (1986): Prediction of organic maturity by a new method. In: *Contributions to Petroleum Geoscience*, p. 347-355., Prof. K. Taguchi Taikan Kinenkai, Sendai.
- Schaefer, R. G., Shenk, H. J., Hardelauf, H., and Harms, R. (1990): Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments. In: *Advances in Organic Geochemistry 1989* (eds. B. Durand and F. Behar), *Org. Geochem.*, 16, 115-120. Pergamon Press, Oxford.
- 関口嘉一・平井明夫(1980): 有機物熟成度の予測. *石技誌*, 45, 353-361.
- Suzuki, N., Matsubayashi, H., and Wales, D. W., (1993): A simpler kinetic model for vitrinite reflectance. *AAPG Bulletin*, 77(9), 1502-1508.
- Suzuki N., Machihara, T., and Matsubayashi, H. (1994): Predicting the initial state of mature kerogen: geochemical and geological approaches. 207th ACS National Meeting, San Diego, USA, Abstracts of Papers, Part I, GEOC, 61.
- Sweeney, J. J., Burnham, K., and Braun, R. L., (1987): A model of hydrocarbon maturation from type I kerogen: Application to Uinta basin, Utah, USA. *AAPG Bulletin*, 71, 967-985.
- Sweeney, J. J. and BURNHAM, A. K. (1990): Applications of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *AAPG Bulletin*, 74, 1559-1570.
- Sweeney, J., Talukdar, S., Burnham, A. and Vallejos, C. (1990): Pyrolysis kinetics applied to prediction of oil generation in the Maracaibo Basin, Venezuela. In: *Advances in Organic Geochemistry 1989* (eds. B. Durand and F. Behar), *Org. Geochem.*, 16, 189-196. Pergamon Press, Oxford.
- Tissot, B. and Espitalie, J. (1975): L'évolution thermique de la matière organique des sédiments; applications d'une simulation mathématique potentiel pétrolier des bassins sédimentaires et reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 30, 734-777.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1978): *Petroleum Formation and Occurrence*, 1st edition, pp. 538, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Tissot, B. P., Pelet, R., and Ungerer, PH., (1987): Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bulletin*, 71(12), 1445-1466.
- Ungerer, P. (1990): State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion. In: *Advances in Organic Geochemistry 1989* (eds. B. Durand and F. Behar), *Org. Geochem.*, 16, 1-25.
- Ungerer, P. and Pelet, R. (1987): Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature* 327, 52-54.
- Waples, D. W. (1980): Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration. *AAPG Bull.*, 76, 31-46.
- Waples, D. W., Kamata, H., and Suizu, M. (1992): The art of maturity modeling. Part 1: Finding a satisfactory geologic model. *AAPG Bull.*, 76(1), 31-46.

SUZUKI Noriyuki and MATSUBAYASHI Hideki (1995): Kinetic models of petroleum generation and vitrinite reflectance-Predicting the evolution of macro-molecular organic matter in the sedimentary basin.

<受付: 1994年11月6日>

在庫切れ地質図の増刷

比較的最近出版された地質図のうち、在庫切れになっていた以下の地質図を増刷しました。購入希望者は下記へお申し込み下さい。

5万分の1地質図: 明石(¥2,400), 大阪西北部(¥2,400), 岸和田(¥3,700), 神戸(¥3,100), 東京西南部(¥3,400)
20万分の1地質図: 京都及び大阪(¥2,300); 50万分の1活構造図: 京都(¥1,700), 東京(¥1,600)

問い合わせ: 地質調査所地質情報センター 情報管理普及室 [0298-54-3606]

直接入手: 地質調査所地質標本館 0298-54-3750

直接入手・通信販売: 東京地学協会(東京, 市ヶ谷)[03-3261-0809]; 日本産業技術振興協会(代行)地学情報サービス(つくば)[0298-56-0561]; 関西地図センター(京都)[075-761-5141]