

石 油 の 成 因 *

生物炭化水素直接起原説を中心として

田 口 一 雄 **

I. ま え が き

石油成因論の概括的な問題、一般的な研究方向については、すでに色々な機会を通して述べてきているので、これらについては他の拙著(田口, 1968, 1971)にゆずりたい。今回は日本においてあまり支持者のない、また専門家の間ですら紹介の少ない分野である生物炭化水素直接起原説に重点をおいて述べてみようと思う。

本稿は、1972年10月、化石研究会の例会において講演したものを骨子としている。紙数の都合上その際補足のために説明した一般の事項はこれを省略した。発表の機会を与えて下さった化石研究会の大森昌衛博士、真野勝友氏、また種々お世話頂いた会合の徳永重元博士、神谷英利氏らに心から厚く謝意を表す。

II. P.V.Smith(1952)の研究とその歴史的意義

石油成因説の発達を歴史的にみると、1952年がルフコースト沖海底の現世堆積物中から、初めて微量の液状炭化水素類を分離したSmithの研究を境にして大きな転換期を認めることが出来る。そのもっとも重要な意義は、第1にそれまでいわゆる「石油」と称されるものを除いては、自然界から液状炭化水素類として確認出来るようなものが見えなかったこと、第2に液状炭化水素類が11,800~14,000年という非常に早い時期に形成されていることが明らかにされたこと、第3にこの研究が刺戟となり地球上における炭化水素分布の知識が飛躍的に増大したことである。

III. 近代的石油成因論の重要論争点

有機成因説は、一般に生物炭化水素直接起原説石油炭化水素初期続成作用生成説、同後期続成作

用生成説に分けることが出来るが、ここでは生物炭化水素直接起原説に重点をおく立場から、問題を同説対続成作用生成説という風に捉えて説明する。

1. 生物炭化水素直接起原説

a) 生合成による炭化水素の発見

石油の成因問題とは、必ずしも直接的結びつきはなかったけれども、今世紀始め頃から種々の生物、地衣類、藻類、高等植物、珊瑚、昆虫、魚類、高等動物などから固体炭化水素の存在が報告されている。しかしながら、液状の炭化水素が生物中から確認されたのは、近年になってからである。第1表に生物体のあるものから検出された炭化水素総量のオーダー、第2表に光合成、非光合成細菌、酵母中から検出される炭化水素の存在状態を示す。

b) 炭化水素の移動・集積

この論者は、上記のような結果から炭化水素の形成自体は最早問題ではなく、炭化水素がどのようにして経済的石油鉱床として移動・集積したかが明かになればよいとする。彼等の問題とする炭化水素の移動は、石油地質学でいういわゆる第一次移動の範疇に属しており、その一般的な詳細については三土(1960)の研究を参照にされることを望む。彼らは、炭化水素は、水に溶解し、地下水圧密水流などにより運ばれるものと考え、また真の溶解作用以外に炭化水素がいわゆる「ミセル」を形成して溶解する作用を重視し、自然水中に存在する種々の有機酸の界面活性剤の作用の重要性を強調している。

2. 炭化水素の水に対する溶解度

第3表に Baker. (1959), McAuliffe.(1963, 1964), Franks.(1965)のデータを示す。Franksは、炭化水素の溶解度は構成炭素原子数の増加に比例的に減少するが、第1図に示したようにC₁₀

* Petroleum genesis-With special reference to the direct genesis by organisms.

** 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

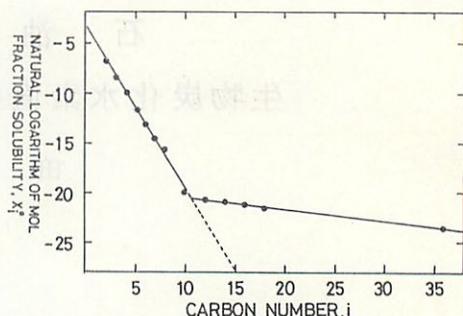
第1表 種々の生物体中に含まれる炭化水素量

微生物中の炭化水素 (Calvin, 1969)	
生物名	全アルカン類 (乾燥重量%)
Nostoc	0.035
Anacystis	0.032
Spirogyra (Algae)	0.004
Chlorella	0.032
Rhodospseudomonas spheroides	0.006
Rhodospirillum rubrum	0.005
Micrococcus lysodeikticus	0.075
E. coli	0.0035
Yeast fungus	0.005

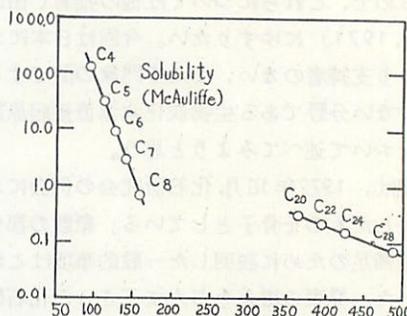
藻類とバクテリア中の炭化水素 (Oakwood, 1946)	
生物名	全炭化水素 (乾燥重量%)
Kelp	0.03
Serratia marinarubra	0.25
Hydrodictyon reticulatum (Algae)	0.015
Spirogyra (Algae)	0.04
Vibrio ponticus	0.04

までの低分子のものとC₁₀以上の高分子のものとは、その比に不連続のあることを指摘している。すなわち高分子側の溶解度は低分子側の比で減少せず、期待されるよりも、遙かに溶解度の高いことを示している。Baker(1968)はこの現象の説明に、パラフィン系炭化水素は長鎖になると、その一部が「ミセル」を形成するためであろうとしている。

Peake と Hodgson(1966)は、別にn-アルカンの中での存在状態を種々の条件で実験し、C₂₀~C₃₀のn-アルカンが普通の溶解度から推定されるよりも遙かに高く水中に保持されていることを明かにしている。結果が第2図に示される。McAuliffeの示した低分子の溶解度から想像されるものとは、全く異なった高い溶解度がC₂₀~C₂₈にみられる。もちろんこれは真の溶解(true solution)ではない。



第1図 炭素原子数の差によるn-アルカンの水に対する溶解度(25℃)(Franks, 1965)



縦軸：アルカンの水に対する溶解量(室温) (mg/l)

横軸：アルカン分子溶(ml/mole, 20℃)

第2図 C₄~C₈とC₂₀~C₂₈アルカンの蒸留水における溶解度の相違 (Peake and Hodgson, 1966)

種々のフィルターを用いて実験すると、フィルターが細い程、溶解度が減少してくる。C₂₀~C₃₀までの「溶解度」は、ガラスウールフィルターによる1.9 mg/lから、0.05μフィルターによる0.04 mg/lまでの範囲を示している。また彼等は、Bakerの指摘する界面活性剤の効果をみるため、蒸留水のほか、アルカリ性水溶液、ある種の界面活性剤を含む水溶液についてもC₂₀~C₃₀の「溶解」状態を調べ、蒸留水の場合の3~4倍高いことを明らかにしている。

3. 自然水中の炭化水素溶解度

次にそれならば、天然の種々の環境の水には一体どれ程の炭化水素が溶解しているかという問題が起ってくる。Peake と Hodgson(1966)は第4表のような結果を興えている。なお同表には自然水中に含まれるn-アルカンの奇数炭化水素優位性(Odd Carbon Preference)も与えら

第2表 細菌と酵母の炭化水素 (Calvin, 1969)

	光合成細菌		非光合成細菌		酵 母
	Rhodospseudo- monas spheroides	Rhodospirillum rubrum	Micrococcus lysodeikticus (嫌気性)	E. coli (嫌気性)	
n-C ₁₅	2	0.3	112	10	50
n-C ₁₆	7	0.7	95	37	60
ブリストン	22	3	55	—	—
ΔC ₁₇	—	—	—	—	—
n-C ₁₇	100	100	100	100	100
分枝C ₁₈	—	—	—	—	—
フィタン	3	—	21	—	—
n-C ₁₈	44	10	58	700	500
n-C ₁₉	43	13	147	210	450
n-C ₂₀	8.8	9	53	200	1000
高分子量をもったアルカン (全炭化水素中の割合)	5%	15%	50%	全炭化水 素の60%	全炭化水 素の60%
主成分	n-C ₁₇	n-C ₁₇	n-C ₁₉	n-C ₁₈	n-C ₂₀

n-C₁₇の質量スペクトログラムピークの高さを100とした相対値

第3表 n-パラフィンの蒸留水に対する溶解量
(Baker, 1959; McAuliffe, 1963, 1964; Franks, 1965)

Baker(1959) 25°C v/v		McAuliffe(1963, 1964) 25°C w/w		Franks(1965) 25°C v/v	
n-decane (C ₁₀)	ppb 22.0	n-pentane	38.5±2.0 ^{ppb}	dodecane (C ₁₂ H ₂₆)	ppb 10.6
n-octadecane (C ₁₈)	7.75	n-hexane	9.5±1.3	tetradecane (C ₁₄ H ₃₀)	8.74
n-hexatriacon- hane (C ₃₆)	2.09	n-heptane	2.93±0.20	hexadecane (C ₁₆ H ₃₄)	7.06
		n-octane	0.66±0.06		
		Alkane	62.4~1 ^{ppm}		
		Cycloalkane	156.0~14		
		Aromatics	1,780~53		

れている(後述)。底質からしぼり出された水(間隙水)中には、C₂₀~C₃₀のn-アルカンは、僅かに凡そ0.05mg/ℓのオーダーより含まれていないが、未実験であるC₄~C₉のn-アルカン量、n-アルカン以外の他の炭化水素の溶解量を考慮すると、底質中の水には凡そ1mg/ℓすなわち1ppm以上の炭化水素量が溶解しているものと考えられる。

4. 石油鉱床成立のための試算

Baker(1968)は、代表的組成の原油が、いま1ppm水に溶解するとした場合、その原油の組成から逆算して、n-decane(C₁₀H₂₂)のみの溶解度は、最小18ppbの溶解量になるとし、この値は一方Bakerにより実験的に示されたn-decaneの溶解度22.0ppbを下まわっており、従って炭化水素の水に対する1ppmの溶解度は可能

性のあることだとしている。この見解は、独立的に、Peake と Hodgson(1966) が、実験に基づいて推定した既述の石油の水に対する 1ppm の溶解度ともよい一致をみせている。

一方、Hodgson, Hitchon および Taguchi (1964) は、独立的に興味ある試算をした。彼らは、自然水中に 1ppm の炭化水素溶解が可能であるとした場合、さらにそのうちの 1%, 5%, 20% の炭化水素量が各々実際のオイルブル形成に貢献するものとする、埋蔵量的に石油鉦床の成立がどうなるかを検討した。水の炭化水素運搬のメカニズムとして、従来の圧密作用に伴う水によるもの (Compaction mechanism), 主として地下水が堆積物を通過する際の水による炭化水素抽出作用 (Extraction mechanism, 但し利用される炭化水素は堆積物中のもののみ), 天水が生物の合成した炭化水素をその中に溶解して地下に繰り返し運ぶ作用 (drainage mechanism) の 3つを考え、各々の場合について試算をした。種々の仮定はあるが、結論として、圧密水流及び抽出作用によるメカニズムでは、1ppm の溶解度では既存油田の石油量を説明することが出来ず、10ppm の溶解度を必要とした。カナダアルバータのフォートマクマリーのタールサンド鉦床のような、巨大な埋蔵量は、100ppm の溶解度があつたとしても説明することは出来なかつた。ところが drainage mechanism では、1ppm の溶解度で充分両者とも説明出来るとしている。

Hunt(1961) は油槽岩中の炭化水素量と、堆積物中に分散して存在する炭化水素量の比が約 1/27 で、原油は、このような分散している炭化水素量の 3.6% にすぎぬことを明かにしている。Baker (1968) は、堆積物中に含有される平均炭化水素量が、一般に 50ppm であるところから、Hunt の説明通りだとすると、その 50ppm の 3.6%, 約 1.8ppm 相当分が堆積物から貯溜岩に移ればよく、この値は、Peake と Hodgson(1966) により示された石油鉦床形成のための溶解量 (1 mg/l 以上) と近似した値であるとし、またこの値は先に自分の示した実験データとも、矛盾のないものであるとしている。

5. 水から炭化水素の分離

炭化水素が水に溶解することはよいとして、石油鉦床形成のためには、何らかのプロセスにより炭化水素が水から分離されなければならない。

Baker は、水に含まれる塩類の重要性を指摘す

第4表 種々の天然水中の n-アルカン量と奇数炭素優位性 (Peake and Hodgson, 1966)

表層水中の n-パラフィン

試料	C ₂₀ ~C ₃₃ までの奇数炭素 全量 (μg/l)	優位性
湖水		
Cooking 湖 (10月採取)	3.8	強い
Cooking 湖 (3月採取)	0.3	弱い
Wabaman 湖	0.2	ない
Pigeon 湖	0.7	ない
海水		
Victoria, B.C.	0.2	ない
Dartmouth, N.S.	<0.2	ない
河水		
North Saskatchewan	1.6	ない

油田水中の n-パラフィン

Joffre 油田, Nisku 層	5.1	ない
Judy Creek 油田, Beaver Hill Lake 層	14.0	ない
Countess 油田, Bow Island 層	1.0	ない

現世底質堆積物の間隙水中の n-パラフィン

Wabaman 湖	29	強い
同	16	"
North Cooking 湖	43	"
同	56	"

る。石油が一般に戯水に伴われていることは周知の如くである。炭化水素を含む戯水が地層の移動途中で、ある粗粒堆積物を通過するとする。その際一たん粗粒堆積物に入った戯水が再び細粒堆積物に入る時、塩類が、一種のメンブレン作用により水から除かれる。若しもコンパクションなどにより生じた連続的な水の通過があると、粗粒堆積物中の水は塩類に富むようになる。すなわちその粗粒堆積物 (将来の油槽岩) 中の水のイオン濃度に変化が生じる。これにより炭化水素が水より分離し始めるというのである。幾つかの石油鉦床がこの考え方で実際に説明されている。たゞこの考え方は、DeSitter(1947) によりより早くから

出されていた考の利用である。

一方 Kennedy(1964) は実験的に流体の pH の変化により、流体中の「せっけんミセル」が破壊され、これにより「ミセル」から石油が放出されることを認めている。

IV 反対説(主として続成作用生成説)に対する説明

生物炭化水素直接起原説(一部石油炭化水素早期生成説とオーバーラップする)に反対する立場からは、幾つかの反対事実があげられている。例へば現世堆積物中に含まれる低分子炭化水素、あるいは高分子炭化水素の産出状態と原油のそれとの相違問題などである。

Baker は、現世堆積物中の低分子炭化水素量がトレース程度か、発見されないことに対しては、それらが現在のテクニックでは検出限界値以下にあるにすぎないためだとしている。そして圧密作用の後期になれば、長期間の地層水の循環によりこの低い量の低分子炭化水素も、石油の一組成に加わるようになるだろうと考えている。

現世堆積物中の n-アルカンの CPI(Carbon Preference Index)が高く、地質時代堆積物のそれが一般に低いという CPI 問題も大きい問題の一つであるが、Peake と Hodgson(1966)の研究による、自然水中の n-アルカンに、奇数炭素優位性の存在しない事実(第④表参照、但し底質の間隙水を除く)、Baker(1959)による水に対する各炭化水素の溶解度の相違からする説明など、無防備態勢にあるわけではない。

講演後に入手した論文であるが、最近の Palacas ら(1972)の研究は、現世河口堆積物中の粗粒堆積物と細粒堆積物とでその n-アルカン CPI 値に著しい相違のあることを報告している。ことに陸成起原物質の運ばれ易い環境でありながら、粗粒堆積物中の CPI は 2 以下という低い値で、従来の後期続成作用論者の反対根拠が大きくゆるがされているのを感じる。

V あとがき

最後に無機成因説に対する若干の批判を試みると、無機成因論者の有機成因説に対する強い反対根拠であった原油中に存在するアダマンタン、ネオペンタンの存在は、今日では有機成因の立場から十分に説明が与えられている(田口, 1972)。無機成因論者はやゝもすると個々の炭化水素の成因と「石油」と称される炭化水素混合物の成因と

を混同するきらいがある。一方有機成因論者は無機成因論を全く無視し勝ちである。しかしながら最近では方解石、石英などのインクルージョン中から種々の炭化水素も報告されてきており(それらがすぐに無機成因の炭化水素がどうかは別として)、また石油の組成は炭化水素を主体とするものである以上、広い視野から個々の炭化水素の成因を明らかにすることが矢張り石油炭化水素の成因を明確にすることは自明であり、石油炭化水素の成因は、無機的炭化水素、有機的炭化水素成因の両面から、十分な注意を払いつゝ追求してゆくべきものと考えている。(1973年1月稿)

文 献

- Baker, E. G. (1959): Origin and Migration of oil. Science vol. 129, 871~874.
- Baker, E. G. (1968): Evaluation of petroleum migration and accumulation. Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 299~329.
- Calvin, M. (1969): Chemical Evolution, Oxford University Press. (化学進化, 江上・桑野・大島・中村訳, 東京化学同人).
- Desitter, L. U. (1947): Diagenesis of oil-field brines. Bull. Am. Petrol. Geol., vol. 31, 2030~2040.
- Fanks, F. (1965): In "Evaluation of Petroleum migration and accumulation" by E. G. Baker.
- Hodgson, G. W., Hitchon, B. and Taguchi, K. (1964): The water and hydrocarbon cycles in the formation of oil accumulation. Recent Reserches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry, Maruzen, Tokyo, 217~242.
- Hunt, J. M. (1961): Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta,

- vol. 22, 37~49.
- Kennedy, W. A. (1964): Solubilization of hydrocarbons as a process of formation of petroleum deposits. Dissertation Abstracts, vol. 24, 2709.
- McAuliffe, C. (1963): Solubility in water of C_1 - C_9 hydrocarbons. Nature, vol. 200, 4911, 1092-1093.
- McAuliffe, C. (1964): Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cyclo-olefin, and aromatic hydrocarbons. Abstract, Am. Chem. Soc. 148th Mtg., Chicago.
- 三土知芳 (1960): 石油の移動についての考察—特に日本の油田に言及して—, 石油技誌, vol. 25, 200~239.
- Oakwood, T. S. (1946): Fundamental Research on Occurrence and Recovery of Petroleum, Am. Petro. Inst., New York, N. Y., 92~102.
- Palacas, J. G., Love, A. H. and Gerrild, P. M. (1972): Hydrocarbons in Estuarine sediments of Choctawhatchee Bay, Florida, and their implications for genesis of petroleum. Bull. Am. Petrol. Geol., vol. 56, 1402~1418.
- Peake, E. and Hodgson, G. W. (1966): Alkanes in Aqueous Systems. I. Exploratory investigations on the accommodation of C_{20} - C_{33} n-alkanes in distilled water and occurrence in natural water systems. Jour. Am. Oil. Chem. Soc., vol. 43, 215~222.
- Smith, P. V., JR., (1952): The occurrence of hydrocarbons in Recent sediments from the Gulf of Mexico. Science, vol. 116, 437~439.
- 田口一雄 (1968): 石油の成因に関連した n-パラフィンの諸問題—特に Carbon Preference Index について—, 石油学会誌, vol. 414~428.
- 田口一雄 (1972): 石油の成因—生物地球化学的な接近—, 科学 (岩波書店), vol. 42, 58~65.
- 田口一雄 (1972): 石油の起原, 「放射線と進化」シンポジウム講演 (未刊).