

水成岩中の有機成分の研究*

Y. Khalifeh et M. Louis

牛 塚 統 六 訳

石油母岩の性質に関する研究はその研究対象を異にする次の3つの方法に帰着する。すなわち鉱物部分 (la partie minérale) の岩石学的研究, 溶解部分 (fraction soluble) の分析および有機的部分の研究がそれである。

われわれが研究したのはこの第3の方法である。

われわれの研究目的は石油を産出した地層の中での非溶解物質を, 石油を産出しなかったそれと較べて, その物質を証明するにある。

われわれは現在の堆積物の中で見られる炭化水素の若干の ppm をもったものにおいて鉱床を形成することができるということには賛成できない。

この数量は古代の粘土片岩質または石灰質の地層中に発見されるものより少ない。

石油が産出され, またはされなかった理由としては, この2つの場合における有機物質がはじめから質的に同一ではなかったと考えることもできる。また堆積条件がよくなかったために, 適当な最初の物質 (substance initiale) が石油の産出を与えなかったとみることもできる。

一般に石油をつくるのに都合のよい影響を与える環境として酸化物質の“還元” (reduction) がその一つであると考えられている。蠟や脂肪物のようなものは炭化水素になるまで還元作用を受け, またアミノ酸のようなものはある程度還元されるであろう。

石油の生成において粘土の接触作用が承認されるならば, 有機物質の種々な成分の多少とも大きな変化があらわれる。

とにかく石油の生成過程がどうであろうとも, 産油地層の物質の残存物は石油を産出しない地層の成分と同一の成分をもっていることは事実である。

もし純粋な有機成分の分析が可能ならば, これらの種々な化学的成分の証することが理論的には可能かもしれない。しかしながらこの有機的成分を鉱物質 (support minérale) から機械的な方法で分離することは困難である。そこで一般的には塩酸および弗化水素酸 (acide fluorhydrique) を用いてこの鉱物を破壊しなければならない。この強力な方法は著しく有機部分を変質させずには行なうことができない。これは窒素含有物が激減することによって知られる。われわれの考えでは, 分離された有機成分は堆積物に含まれる物質を代表するものではない。

それでこの岩石それ自身に適当な方法を発見するよりほかはない。有機炭素および窒素とをかなり正確な方法で決定することは可能である。しかしながらこれらの2つの数値は有機成分の性質を区別するには不十分である。

堆積物の有機的性質の特徴づけについて従来行なわれた研究の中では, われわれは Himus とその協同研究者の研究に注目した。これらの人々は過マンガン酸カリによって水域 (milieu aqueux) の酸化物を研究した。蓚酸と炭化ポリアレド・ベンゼン (polyacides benzine carboniques) が種々の割合で発見された。この方法は興味あるように思われたが, 探査活動に必要な莫大な数の標本に適用するにはあまりにも時間がかかりすぎる。それで多くの実験をしたのち, われわれは継続的にしかも漸進的な酸化過程において岩石中に残存する有機物質の特徴標準 (critère de caractérisation) に基礎をおく方法を採用することにした。

この標準は PR/C 比である。還元力, PR は理論的には有機成分を完全に酸化するのに必要な酸素の量, 換言すれば C を CO_2 に, H を H_2O , また N を NO_2 にするために必要な酸素の

* Y. Khalifeh et M. Louis: Étude de la matière organique dans les roches sédimentaires. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Journal of the Geochemical Society, Pergamon Press, Vol. 22, No. 1, p. 50-57, February 1961

量をあらわす。

理論的にはそれは炭素化合物質の還元状態の一つの間接的な概念を与えるもので、もし炭素が同一量ならば水素がふえるとそれだけその PR は高くなるのである。これが PR/C の比が一つの標準となすゆえんである。

Trask によれば PR を決定する方法は、たとえその方法がすべての有機物を酸化するとしても、現実的には物質のすべてを CO₂ および H₂O に変形しないが、しかし炭化ベンゼン酸のような酸化化合物を拝借する。

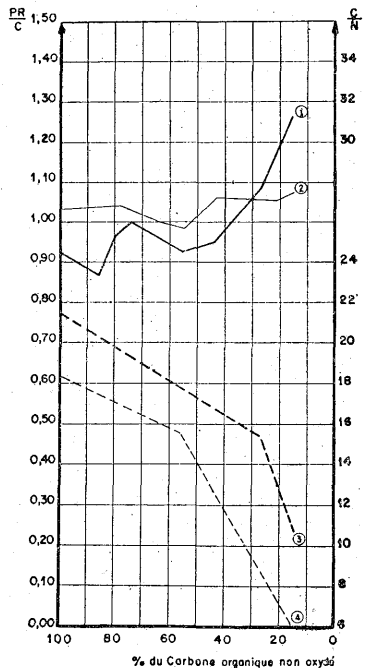
この不便は PR の絶対値に関しては表面的なものにすぎない。事実においては次のようなことが起こる可能性がある。すなわち炭化ベンゼン酸 (d'acides benzine carboniques) の生成がはじめの物質の中に存在する環状錯化合物分子 (molécules complexes cycliques) によって左右され、その事実によって PR が部分的にその物質の複雑性を反映する。これは特に選択的酸化作用の過程中にあらわれるが、この期間中に終にはその環状分子の PR が相対的に低下することになるのである。ゆえに酸化過程 (l'aspect moléculaire) における PR/C の曲線はその物質の分子状態をあらわす。これらの酸化現象を明らかにするための研究は目下続けられている。

酸化作用の選択性は C/N に基礎をおくことによって到達された。第 1 図のうえに PR/C による選択的酸化作用をとり、それと平行に C/N 比をとった。

一般にこの比は酸化作用の過程中に増加する。これはさらに大きい窒素化分子 (molécules azotées) の抵抗によるものであり、このことはこの酸化作用が少なくともこの分子の属に関するかぎり選択的であることを示すものである。しかしこの C/N 比の増大はすべての標本に関して同じ割合では行なわれない。

実験の方法

あらかじめ 2~4 mm の小片にされた岩石は溶解部分を抽出し、非溶解の有機成分だけを残すようクロロホルムで処理される。この標本は乾燥したのち 180 mesh の篩を通すように粉碎される。次にこれらの岩石は 10% の塩酸に浸され、酸と塩素をきれいに洗い落とすため充分に洗浄される。



第 1 図

各標本の酸化条件をできるだけ同じようにするため、酸化分量 (quantité d'oxydant) に対する有機成分の分量をほぼ一定にすることが肝要である。なお酸化作用の各段階においてかなり正確に有機炭素と還元力を決定しうることが必要であり、これは有機物質 (l'échantillon initial) の量が少ないと不可能である。このことは最初の標本が多量の有機成分を含有することを意味する。最初の標本の有機炭素の含有量は約 3% が都合がよい。1% 以下では酸化曲線が作りにくい。

もし標本が 3% 以上の有機炭素を含有するときは、その混合物を均質にするよう注意しながら、それを高陵土で稀薄にする。

この有機炭素は電気炉の中の酸素流の中で燃焼することによって決定される。発生する CO₂ が測定されるものである。

250 cm³ を容れる約 10 個の研磨栓 (bouchon émeri) つきの d'erlenmeyers の中に 1.5 g の標本を入れ、次に 0.15 N 硫酸を 2~3 cm³ だけ入れる。岩石が完全に湿されると 3% 過マンガン酸塩を 3~4 cm³ だけ追加する。

erlenmeyers は 60°C の乾燥室におかれる。この過マンガン酸塩が還元するまで、そのままに放置する。そして分析のために最初の標本を取り除ける。その他の標本には新たに過マンガン酸塩を追加する。この実験は有機分の 80~90% が酸化するまで継続される。

erlenmeyers の中味は蒸溜水の中に回収され、生成されたマンガン酸化物を取り除くため SO₂ で処理される。次にあらかじめ焼いた (en verre fritté taré) 埴埴の上でろ過し熱湯で洗浄する。そして乾燥させ重量を測定したのち、岩石は小さい薬研の中で粉砕し注意深く均質化される。こうして乾式によって有機炭素と PR (Trask 法) を決定するのである。

実験の結果

実験は有土質・片岩質および石灰岩質の岩石のような種々の岩石学的の物質と地質学的年代による標本を対象として行なわれた。

この方法を検討するため、われわれは地質学者が当然母岩であると考えられるような地層の標本を入手するために努力した。われわれが Sidi-Brahim の diatomite, Suderbruch の toarcien, ゴ

Tableau 1 Propriétés des échantillons après extraction au chloroforme (avant le traitement à l'acide chlorhydrique)

No.	Nature	Extrait chlorof.	C Minéral	C Organique	N Total	PR Corrigé	C/N	PR/C
<i>Roches siliceuses</i>								
1375	Diatomite de S.—Brahim	0,29	2,94	2,25	0,22	2,16	10,1	0,94
1771	Diatomite de la Veyssiére	1,61		9,71	0,43	8,74	22	0,90
2942	Diatomite de Breloh	1,47		9,01	0,25	7,38	36	0,82
<i>Roches schisteuses</i>								
1227	Toarcien de Suderbruch	1,44	3,27	6,46	0,23	6,08	28,8	0,94
1584	Toarcien de Courgivaux	1,66	2,90	5,19	0,28	4,91	22	0,94
3085	Gothlandien Sylvain Shale	0,15	4,99	4,15	0,47	4,32	8,8	1,04
2613	Gothlandien Sahara	0,16	5,50	7,06	0,54	6,29	13	0,89
1848	Dévonien Sahara	0,06		2,28	0,28	1,14	8,1	0,51
322	Permien Saint Hilaire	1,74		20,06	0,64	20,08	31	1,00
3577	Duvernay (Canada)	1,38	5,28	8,09	0,45	7,79	17,9	0,96
3767	Woodford (U.S.A.)	0,36		4,01	0,20	3,06	20	0,76
3175	Rifle-Ridge Green River	2,05		10,3	0,39	11,15	26,4	1,08
3174	Chattanooga (U.S.A.)	0,19		4,31	0,26	2,59	16,5	0,60
<i>Roches calcaires</i>								
3644	La Luna	0,35	7,57	5,26	0,28	5,48	19	1,04
1373	Saint-Champ	4,29	10,2	6,29	0,22	6,86	27,4	1,09
3646	Seefeld (Autriche)	3,12	5,02	21,57	0,24	22,53	89,8	1,04
<i>Sédiments actuels</i>								
3549	Vase de la Baltique		0,45	5,47		4,92		0,90
1478	Acides humiques			49,14	3,30	40,3	14,8	0,82

トランド紀の Sylvan Shale, Woodford および Duvernay の片岩, La Luna の石灰岩を実験したのはこのためである。

このほかフランスおよびその他の国産の標本をいくつか分析した。これらの中で特殊な堆積条件や環境によってわれわれに興味を与えたものを示すことにしよう。この全体的な分析は第1表に示す。

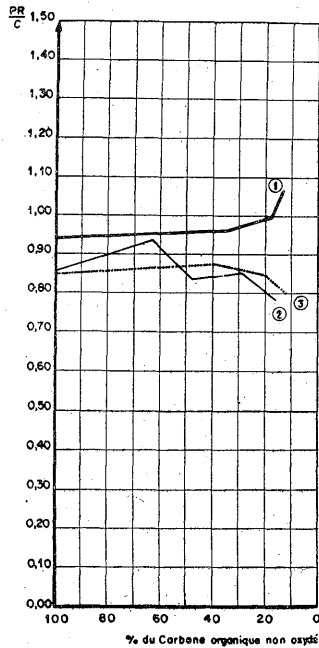
なお便宜上実験結果の紹介は岩石の岩石学的性状 (nature) によってなされている。

有土質岩石 (第2図)

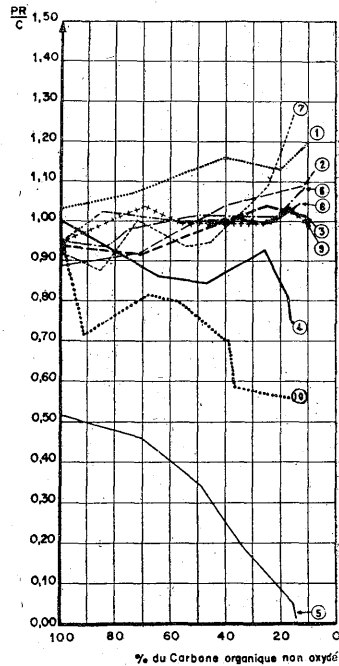
(a) Sidi-Brahim (アルジェリア) の海洋 diatomite これは Ain Zeft (1) の小さな鉱床の母岩と思われる。曲線1にみられるようにそれは上昇の酸化曲線を示す。

(b) Veysièrè (フランス) (曲線2) の大陸性 diatomite この岩石は Massif Central (中央底盤) の火山帯にある古代湖の産で、したがって母岩ではなかった。この岩石は多分に有機成分を含有している。その酸化曲線は下降している。前の曲線と非常に異なった形状をしている。

(c) Breloh (ドイツ) の diatomite (曲線3) この岩石は古代氷湖の産。ゆえにこの岩石は母岩ではない。その酸化曲線は前者同様下向きである。その形状は Sidi-Brahim (曲線1) の岩石のそれとは大いに違っている。



第2図



第3図

片岩質岩石 (第3図)

(a) Sylvan Shale このゴトランドの地層は一般的によい母岩であると考えられている。その酸化曲線は明らかに上昇的である (曲線1)。

(b) Sahara のゴトランド片岩 (曲線2) 前者と似た曲線を示している。Sahara のゴトランドは現在のところまだ証明はされていないが、可能的な母岩であると考えられる。

(c) Suderbruch (ドイツ) のトアルキアンのポジドノミア片岩 この地層は産油しているから、それだけ多分に母岩であると考えられる。この地層は有機成分に富む片岩の外観をもっている。その酸化曲線は上向きである (曲線3)。

(d) 比較のためわれわれはパリ盆地のトアルキアンの、Courgivaux の地質調査器からとった標本を実験した。その酸化曲線は (No. 6) やはり上向きである。ジュラ紀のいくつかの層に石油が存在することは既定の事実であるから、トアルキアンが一役買ったことは否定できない。

(e) St. Hilaire (フランス) の二畳系片岩は下降曲線をあらわす (No. 4)。この岩石は現在のところ石油鉍床とは関係がないように思われる大陸的地層の1つである。しかしこの片岩はクロロホルムに対して 1.74% までの抽出物量を示し、そしてこの抽出物は約 75% の炭化水素を含有している。

(f) その出発点では 0.80 以下の PR/C 比をもっている Sahara のデボン系片岩は著しく下向きの酸化曲線 (no. 5) を示す。

(g) Duvernay (カナダ) の片岩は若干の地質学者によって母岩と考えられているが、強い上昇曲線 (no. 7) をたどっている。

(h) Woodford (U. S. A.) の片岩はこれも同じく上昇 (no. 8) を示している。これは多分に母岩と考えられる。

(i) 大陸的な起源をもつ Rifle-Ridge (Green River) の片岩は母岩と考えられる。この no. 9 の酸化曲線の上昇はあまり大きくないが、それでも石油を産出する地層であることを結論しうる。

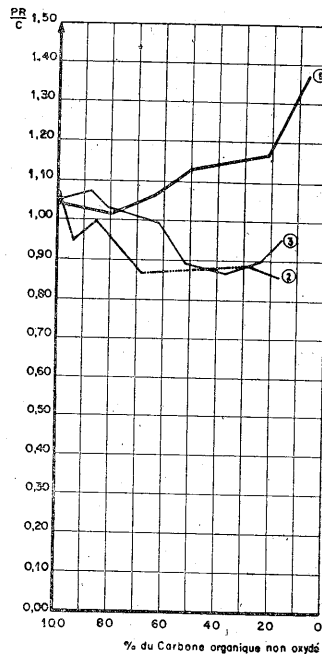
石灰岩 (第4図)

(a) La Luna (ヴェネズエラ) この地層は多数の地質学者達からいくつかの石油鉍床の母体になるであろうと考えられている地層である。ゆえにわれわれの研究の指標となっている。その酸化曲線 (no. 1) は強い上昇線をたどっている。

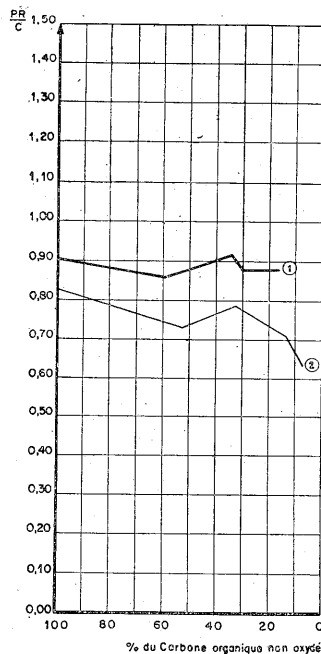
(b) St Champ (フランス) のキマリザン石炭岩 一種の環礁 (2) の中に沈殿している海洋性地層が問題である。この構造は有機成分に富む暗黒色の床とそれよりも有機成分に乏しい明るい色の床をなしている細い堆積物の形であらわれている。この岩石から硫黄分が多く粘着性を持ち、しかも強い酸性を有し、多分石油期 (Stade pétrole) を経ていない物質が抽出される。堆積条件はあまり還元的ではなかったことは間違いない。

酸化曲線 (no. 2) もまた特殊な形状を示している。PR/C 比は出発点では非常に高いが急激に減少し次いできわめて安定してはいるが常に 0.80 以上にある。

(c) Seefeld (Tyrol Autriche) 三畳系の白雲岩の中にある瀉湖地層が問題である。その抽出物はこの前のものと同じく非常に酸性に富み、かつ硫黄分が多い。第3図でその酸化曲線は St



第4図



第5図

Champ のそれと同様であることが見られる。

現世の堆積物 (第5図)

(a) この方法によって現世の海洋性堆積物を検討することは興味があった。われわれは塩分の少ないベルト海の沈積泥を使用した。

その酸化曲線は直線に近い形状を示し、これはとりも直さず有機的成分が区別されず (se différencie), その組成物が全体的に、そして継続的に酸化していることを示すものである。これは原初物質 (substance initiale) がまだ変形せず換言すれば還元または沈殿変質を受けなかった事実として説明することができる。

(b) 腐植酸は一つの堆積物の構成物であるから、われわれはこれも“実験”した。それらの酸化曲線は下向きで、その数値は 0.80 以下である。

結 論

堆積物の有機成分の選択的酸化方法がまだわからないとしても、われわれは以上の方法によって有機成分 および その堆積条件の起源にしたがってきわめて明瞭な差異を証明することができる。

酸化曲線では海洋堆積であるか大陸堆積であるかの判断はできない。ところが還元的環境 (母岩) と環礁環境 (St Champ および Seefeld) とのなかにある海洋堆積物の状態の差異が判別される。また Rifle-Ridge の大陸的片岩は母岩であると考えられる。

要約すれば、酸化曲線を次の3つの型に大別することができる。すなわち

- (i) 上昇曲線=母岩を特徴とする。
- (ii) 下降曲線=石油をもたない地層を特徴とする。
- (iii) 著しい水平曲線=現在の沈殿泥を特徴とする。

なお環礁構造に対してはも一つの変った型がある。

前述の方法は堆積物が母岩として作用したという実証を示すことはできないが、石油を発生しなかった堆積物を判別することは可能であり、その他の堆積物の中で人々が興味を喚起するような補足的蓋然性を指示するのである。

このことによって一定の盆地内においてその中から有機的堆積物を予測する若干の地層を選択することができる。それで人々はこれらの地層が提供しうる石油の数量に対する自己の観念をすることもできる。

これらの指標によって一つの概知地層がなぜに微量の石油しか含有しないかを説明することができるであろう。またこの指標によって一つの盆地のある部分における石油の集積をも説明することも可能である。

謝辞——この研究のために喜んで標本を提供していただいた次の方々と会社とに対して心から感謝いたします。

Debyser (I. F. P), Hanson (Mellon Institute), Orzynski (S. N. Repal), H. Smith (Bureau of Mines) の諸氏、ならびに Les Sociétés Brigitta (ドイツ), Magnolia Pétroleum Co. (U. S. A.), R. A. P. および S. N. P. A. (フランス) の諸会社。

文 献

- DEBYSER J. (1957) Contribution à l'étude des sédiments organiques de la mer Baltique. *Rev. Inst. Franç. Pétrole* 12, 1, 3.
- GUBLER Y. et LOUIS M. (1956) Etudes d'un certain milieu du Kimmeridgien bitumineux de l'Est de la France. *Rev. Inst. Franç. Pétrole* 11, 12.
- HIMUS (1950) *Observations on the Composition of Kerogen Rocks and the Chemical Constitution of Kerogen*. Conférence Royal Techn. College, Glasgow.
- KHALIFEH Y. et LOUIS M. (1955) Contribution à la reconnaissance des roches-mères de pétrole. *Rev. Inst. Franç. Pétrole* 10, 5, 340.