



# 論文内容要旨

日本の油田地域堆積岩中に存在している脂質由来の化合物（脂肪酸，プリスタン，フィタン，ステラン，ホパン）について，これらのもつ石油地化学的意義堆積学的意義を明らかにするため種々の検討が行なわれた。泥質岩中に存在する有機物の存在態に関する基礎研究の成果をふまえて，上述した化合物のもつ，古環境指標としての意義そして，堆積岩の熱史や埋没史解析の指標としての重要性が本研究によってさらに明確にされた。とくに，ステランとホパンの続成過程におけるエピメリ化にもとずいて，本研究で提案した，2つの速度論的指標による最大古地温の推定法と過去の増温率の評価法は，これまでに見られなかった新しい地球化学的方法論である。また，生合成に由来したと考えられる炭素骨格をもつ，バイオマーカー化合物と呼称されるステランやホパンなどの地質学的な有用性，重要性は，新潟県西山中央油帯における実際的な研究を通してさらに明確にされ，あわせて，我国で最も代表的な油田地域である上記地域における石油・ガス鉱床の形成史について有機堆積学的な立場から解釈が試られた。以下に本研究の成果を列挙，要約する。

## 1) 堆積岩中における有機物の存在態について

堆積岩中の有機物は同族化合物であっても，その分子量や極性，そして官能基の性質によって種々の存在態をもっているものと考えられる。しかし，このような，存在態の相違にもとづいた堆積岩中の有機化合物に関する研究はこれまで極めて乏しかった。堆積性有機物から適当な情報を得て，有機物質の進化や石油鉱床の成り立ちをさらに深く検討してゆくためには，上述した有機物の存在態に関する研究は不可欠である。本研究では，石油鉱床の形成に深く関係している，脂質由来の脂肪酸と炭化水素にとくに注目して検討を行った。本研究において，脂肪酸と炭化水素は以下のように分画された。抽出性有機物中のn-ヘキサンに可溶な成分から，遊離脂肪酸（Free Fatty Acid）とエステル態脂肪酸（Esteried Fatty Acid）が分画された。堆積物粉末試料（ $< 250$  mesh）から抽出できない脂肪酸は，フッ酸塩酸処理によって無機鉱物を除去した後に，あらためて残渣有機物より有機溶媒抽出を行ない，抽出された2次抽出性有機物（Secondarily Extractable Organic Matter）より2次抽出脂肪酸（Secondarily Extractable Fatty Acid）を分画，そして残渣ケロジェンを加水分解して，ケロジェン態脂肪酸（Kerogen-form Fatty Acid）を分画した。炭化水素は抽出性炭化水素と2次抽出性炭化水素とに分画された。これら各々の分画の特質は以下のように明らかにされた。

(1) 抽出性有機物中のEFAとFFAはそれぞれ類似した化合物組織を示し，ビトリナイト反射率が0.5以上の高い熟成段階においてもこれら両者は高いCPI値（偶数炭素優位性）を示している。そして，これらの組成は堆積時の相対組成を強く保持しているものと思われる。

(2) 2次抽出性有機物より得た脂肪酸と炭化水素はいずれも，抽出性有機物中のものより，高分子量の化合物に富んでいる。また，2次抽出性有機物は，アスファルテンやNOS化合物などの高分子量，高極性の化合物に著しく富んでいることが認められた。これらの有機物は，堆積物中の粘

土鉱物等と複合体を形成していて、有機溶媒によって容易に抽出できなかったものと考えられる。これらのCPI値が抽出性有機物中のものより小さいことは、粘土鉱物の触媒作用の影響が考えられ、上述したことを間接的にうらづけている。

(3) 続成作用の過程で膨潤性粘土鉱物が雲母粘土鉱物へ変化することは、2次抽出性有機物の存在量に影響を与えているものと考えられる。これは新庄油田地域大芦沢ルートの一連の泥質岩試料においてモンモリロナイトの消失と2次抽出性有機物の急減が一致していることから予測される。これらの2次抽出性有機物はその際に抽出性有機物に変化するものと考えられ、実際に抽出性有機物の増加と対応関係が認められた。続成過程におけるこのような変化は、いわゆる石油形成帯の形成に重要な一役をになっているものと考えられる。

(4) ケロジェン態脂肪酸は、主として炭素数が19以下の比較的分子量のものより成り、そのCPI値は熟成の進行にともなって系統的に減少してゆく事が認められた。これは検討された新庄地域のケロジェンが主として無定形ケロジェンより構成されており、それらの多くが、粘土鉱物と密接に会合しているため、粘土鉱物の触媒作用をさらに強く受けたためと判断される。

(5) 2次抽出性有機物中には炭化水素は極めて乏しく、炭化水素のほとんどは堆積岩粉末試料より有機物溶媒によって抽出されることが明らかとなった。このことは、反応性に乏しい炭化水素の性質と調和している。

## 2) 古環境指標としての抽出性脂肪酸とバイオマーカー炭化水素（プリスタン、フィタン、ステラン）

前述した基礎研究の結果、有機物はその性質に従って、種々の存在態によって堆積物中に存在していることが明らかとなった。ここでは、堆積時の初期組成を強く保持していると考えられる、抽出性脂肪酸と堆積後非常に早い時期に、ステロールの脱水反応、還元反応によって生成したステロイド炭化水素に注目してこれらの古環境指標化合物としての地質学的意義を検討した。高等植物中の脂質は、炭素数がC19を越えるような高分子の直鎖脂肪酸に富んでいる。また、それらは同時に炭素数が29個のステロール（たとえば Sitosterol）に富み、炭素数が27個のステロール（たとえば Cholesterol）には極めて乏しい。一方海成環境において、最も主要な有機物の生産者である動物プランクトンや植物プランクトンは、C16, C18の脂肪酸や、C27のステロールに著しく富んでいる。堆積の場が異なることによって起源有機物の組成が異なるので、堆積環境と上述した脂肪酸やステロイド炭化水素（ステラン）の組成は密接に関係しているものと考えられる。上述したことは、山形県新庄地域新第三系大芦沢ルートの一連の泥質岩試料について検討され以下の結果を得た。

(1) C19を越える炭素数を有する高分子の抽出性脂肪酸の相対量の層位学的な変遷は、他の資料（<sup>13</sup>C同位体組成、ペリレン量の変化、プリスタン/ファイタン比、ケロジェンタイプの変化）の変遷と対応しており、高分子脂肪酸の相対量は、陸源物質の寄与の程度をみつもる上で重要な指標の1つである。

(2) C27-, C28-, C29-ステランの相対組成は堆積環境と密接に対応しており、これらは、重要な古環境の指標と言える。とくに、ステランは、続成作用の過程で組成が変化しないこと、安定な炭化水素であり、長期間地質時代堆積物中に保存されること、現棲生物中にはステランはほとんどなく、分析の過程での汚染の心配がないことから、有用な指標である。

(3) C27-, C28-, C-29-ステランの相対組成とケロジェンタイプは密接に関連しており、C27-ステランに富む、試料ではケロジェンはタイプⅡの石油指向型一方、C29-ステランに富む試料ではタイプⅢに近くなりガス指向型となる。従って、ステラン組成から、石油根源岩の評価を間接的に行うことが可能である。

3) 泥質岩の熟成指標としてのステラン、ホパンのエピメリゼーション。

ステランとホパンはそれぞれ20位と22位の不斉炭素原子上で生じる異性体化反応を続成作用の過程受ける。すなわち、生体中ではそれらの先駆物質の多くはR体の絶対配置を有しているが、埋積後、熱力学的平衡にもとづいて生じるエピメリ化によって、S体の割合が増加してゆく現象が生じる。この変化には、関与する因子が少なく、種々の熟成指標の中で最もすぐれた指標の1つと考えられる。本研究では加熱実験、地質学的事実から、上記の反応について定量的評価を加え、これらの反応に基づいた最大古地温の推定法と過去の増温率の評価法を提出した。

(1) 西山層から得た未熟成岩片試料について、Ar 雰囲気下で加熱実験を試した結果、ステラン、ホパンのエピメリ化は、可逆反応の1次速度式として表現できることが明らかとなった。

(2) 速度式の形式が自然界でも成立しているものと仮定し、自然界における観測事実から定数値を決定した。その結果以下の式によって泥質岩の最大古地温を求めることができる。

$$T_{\max} (^{\circ}\text{C}) = \frac{6060}{15.0 - (\alpha U / \alpha V)} - 273$$

ただし、 $U = en \left( 1 - \left( \frac{\alpha}{0.54} \right) \right)$ 、 $V = en \left( 1 - \left( \frac{\beta}{0.61} \right) \right)$  で  $\alpha = 20S^- / 20S^- + 20R^-$

C29 sterane、 $\beta = 22S^- / 22S^- + 22R^-$  C32 hopane である。 $\alpha U / \alpha V$  はほぼ同地域から得た続成段階の異なる試料について  $U$ 、 $V$  を求め、それらによって作製したダイヤグラムより接線の傾きとして求めることができる。また、上式の妥当性は、西山・中央油帯の安田 R-7 抗井、および新庄油帯の連続露頭の例から確められた。

(3) 我国の油田地域における、ステランとホパンのエピメリ化の進行経路は2つの速度論的な指標によって作られる図表上では、おおよそ同位置を占めることがわかった。この事実をもとにして、日本の油帯における石油根源岩の最大古地温を求める簡便法を合わせて提出した。

(4) 上記の図表から同時に試料の過去の増温率を評価することができる。これは、ステランのエピメリ化のみかけの活性化エネルギーがホパンのそれよりも大きいことに基づいている。これまで

公表された多くの資料を上記図表にプロットすると、地質学的に予想される増温率の程度と図中でのプロットの結果は良く一致した。

#### 4) 西山・中央油帯における有機堆積学的研究

前述したように、バイオマーカーの代表的化合物であるステランやホパンはこれまで言われてきた、原油-根源岩対比の指標としての重要性以外に古環境の指標として、熱史の指標としても重要であることが明らかとなった。これまでの成果を基にして、日本の代表的産油地帯である、新潟県西山中央油帯を例として、実際の堆積盆地の解析、石油鉱床形成史に関する検討が展開された。

(1) 約 180 試料に関するバイオマーカー分析の結果から作製した有機地化学相図が提出された。この図は、陸源ステランと動植物起源のステランの相対比をもとに作製されており、同地域における寺泊期末期から魚沼／灰爪層初期にかけての同図の変化は、同時に作製された岩相図、等層厚線図の変化とよく一致した。

(2) ステラン・ホパンのエピメリ化の程度から、灰爪／魚沼層最下部の最大埋没深度がみつもられた。また、同時に寺泊層最上部の最大古地温が推定された。

(3) 同地域における堆積岩の埋没史から、石油のケロジェン起源説に基づいて石油・ガス鉱床の形成史を考察した結果、同地域における鉱床は、第四紀における激しい造構造作用による、急速な埋没作用とその後の急速な降起変形の過程で形成されたものと推察された。

## 論文審査の結果の要旨

鈴木徳行提出の論文は、主として近年石油地化学の分野で、石油－石油、あるいは石油－石油根源岩の対比を行なう上で、また比較的埋没深度の浅い地層の有機熟成度を知る上で重要となりつゝあるステロイド系炭化水素に注目し、我国油田地域の堆積岩中に含まれるそれら化合物について詳細な研究を行なったもので、埋没に伴うこれら化合物の立体異性化の変化過程を明らかにすると同時に、それらの変化を用いた独自の堆積岩地質温度計を提案している。

研究は、先ず基礎的研究として堆積岩中に含まれる脂肪酸、炭化水素をその存在形態に基づいて分画分析し、それらの埋没に伴う続成変化を追究している。鈴木は、これより堆積岩中のケロジェンに密接に伴なって存在する脂肪酸中の偶数・奇数脂肪酸の分布がノルマル炭化水素の偶数・奇数炭素優位性と密接な関係にあることを明らかにした。これは、ケロジェンの熱分解によって生じる炭化水素の発生機構の解明に対し重要な新知見を与えたものである。

また、ステロールを先駆物質として形成されたとみられる環状イソプレノイド炭化水素（主にステランおよびホパン）をGC-MS（ガスクロマトグラフィーマススペクトロメトリー）を用いて研究を行ない、堆積岩の埋没に伴うステラン、ホパンのそれぞれ20位、22位の不斉炭素原子上で生じる立体異性化の変化過程を明らかにした。さらにこの2つの化合物の変化が、相異なる速度論的指標であることに注目し、解析学的に堆積岩の最大古地温を求める式を導びいている。これは埋没史のパターンや地質年代が不明であっても適用できる方法で、堆積岩の古地温解析に新分野を開拓したものと言える。

最後にこの古地温解析法をケーススタディとして日本の代表的産油新第三系である西山、中央油帯における石油鉱床の形成史の検討に適用し、当地域の油・ガス鉱床が第四紀の造構造運動に伴なって形成されたという新しい結果を得ている。

以上の結果は、申請者鈴木徳行が、自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すものであり、よって審査員一同は鈴木徳行提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。