

堆積岩有機物の研究

田 口 一 雄*

Studies on the organic matter in sedimentary rocks: A review

Kazuo TAGUCHI*

Abstract Organic matter is usually a minor constituent in most sedimentary rocks and its study was far behind other geo-scientific field. Recently, however, studies on the role of organic matter in sediments and sedimentary rocks as the parameter of diagenesis and the indicator of sedimentary environments made marked progress. In this paper, many recent works on this subject by Japanese scientists are introduced and reviewed. Finally, present author's view for the future development of this field is given.

ま え が き

わが国における堆積岩の化学的研究は、ここ 10 数年以前までは、研究者層が薄く国際的には勿論のこと、国内でも地球科学の他分野に比較して進展の遅れていた分野であった。特に堆積岩有機物の化学的研究に際立った遅れのあったことは否めない。しかしながら、幸いにも 1970 年代に入ってからこの分野の進展はめざましく、その意味では、この分野の進展史を記録することは、本書大題目の刊行目的によく合致したものと言えよう。

本論は、1960 年代後半を境として急速に進展したわが国の堆積岩有機物の研究を、主として地質学的立場から概観し、今後の研究展望について言及したものである。

1970年代以前における堆積岩有機物
研究の国際的背景

既述したように、1960 年代後半以前における我国の堆積岩有機物の研究は寥々たるものであり、その後の我国の急速な進展を理解して貰うためには、それまでにおける国際的な研究背景について知る必要がある。

堆積岩中に含まれる有機物は、通常の頁岩では、一種の微量成分で平均含有量は約 1%±(重量)に過ぎない。しかもそのうちの 90~95% は、ケロジェンと称される有機溶媒に不溶な高分子の有機物である。生化学分野の分類に従うような有機分子化合物は、主に全有機物量の約 5~10 重量パーセントを占めるピチュメン(有機溶媒可溶の抽出性有機物)に含まれている。

特殊な有機岩を除いた、一般堆積物(現世並びに地質時代堆積物)中の有機物の主な研究は、1930 年頃から始まっている(たとえば、TRASK, 1932)。この当時の研究は、異なった有機溶媒を用いて得られる各抽出物量の比較的研究、全有機物の元素組成(たとえば C/N 比)に関する研究が主要なもので、しかも 1950 年代に入るまでは極めて細々としたものであった。1950 年頃を境として、新たに質量分析計、液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ等の分析方法が導入されると同時に、堆積物中の有機物の研究は研究史上、一時期を画する時代に入った。象徴づける研究が、SMITH (1952) による現世堆積物からの液状炭化水素分離・発見の仕事である。その後、現世・地質時代堆積物中の有機物に関する研究は急速に進み、記載される有機化合物の種類が増加すると共に、現世堆積物と地質時代堆積物中の有機物の比較的研究、すなわち、続成作用による変化の研究が行われるようになった。

1963 年に BREGER の編纂による "Organic Geo-

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室, Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Faculty of Science, Tohoku University, Aramaki-Aoba, Sendai, 980 Japan.

chemistry” が出版され、堆積岩有機物に関する最初のテキストブックとなった。しかし、まだ生化学的分類に基づいた扱いからは程遠いものであった。

DEGENS (1965) の “Geochemistry of Sediments” は、この点、堆積岩有機物を生化学的分類に基づいて記載する方向に一步近づき、1969 年に出版された “Organic Geochemistry” (EGLINTON & MURPHY, 1969) は、生化学的分類に近い扱い方をしている。

研究上の組織活動の面からみると、1960 年、米国の地球化学会の中に有機地球化学研究グループ (OGG, 現在は OGD と略称) が誕生し、1962 年には第 1 回国際有機物地球化学会議が発足し、本年度で第 11 回を迎えている。また 1977 年には、国際地球・宇宙化学会 (IAGC) から、“Organic Geochemistry” (定期刊行物) が発刊され、現在ヨーロッパ有機地球化学会によって引きつがれ、堆積岩有機物のみを扱う唯一の国際雑誌となっている。

堆積岩有機物の研究を石油地化学の分野から眺めると、1950～1960 年代前半までの時代は、続成作用的石油成因論の濫觴期である (たとえば、NAGY & COLOMBO, 1967; 田口, 1972)。そして、1965 年の PHILIPPI による “On the depth, time and mechanism of petroleum generation” を契機とし、TIS-SOT *et al.* (1971, 1974) の研究を経て、石油成因説の主流はケロジェン根源説 (続成作用後期成因説) へと替り、石油地化学の研究は多彩な時代を迎えるのである。同時にこのような趨勢とともに、堆積岩有機物の研究も、1970 年頃を契機として、種々の有機続成作用指標確立の研究へと向うのである。

従来、続成作用の研究といえば、無機的作用を意味していたのであるが、1970 年代に入ると、有機続成作用がむしろ堆積岩続成作用の主体的研究となるのである。また、堆積岩の化学という命題には必ずしも適合しないかも知れないが、堆積岩有機物の研究分野には、新しく有機岩石学 (Organic Petrology; BOSTIC, 1975)、あるいは、有機記載岩石学 (Organic Petrography; BROOKS, 1981) とともに称されるべき研究が急速な発展をみせてくるのである。

1970 年代における我国の堆積岩 有機物の研究活動

我国における堆積岩有機物の研究が、1960 年後半

から 1970 年代にわたって急速に進展し、1970 年代が我国の堆積岩有機物の研究にとって如何に激動の時代であったかを、まず種々の学協会の活動、主要出版物を通して眺めてみよう。

1. 学協会・研究活動からみた進展

第 1 表に、種々の学協会、研究会主催による討論会、特別講演会、特集印刷物の発行を年表として示した。「日本の地質学」(日本地質学会編, 1968) を考慮し、1967 年から 1983 年までのものを取り上げた。

1967 年、5 学会主催の「堆積岩に関する諸問題」中には、我国では最初の「有機堆積学」という言葉が現われていると同時に、国際的に急速に進展した堆積岩中の化学化石の研究についての紹介が行われている (田口, 1967)。1968 年、地向斜堆積物の総合的研究 (地質学論集 1 号) には、当時台頭しつつあった続成作用的石油成因論が述べられていると同時に、今日、重要な続成作用の指標として認められているビトリナイト反射度と石油の地下賦存問題が論議されている (牛島・田口, 1968)。しかし、ケロジェン根源説は未だ確立された形をとっておらず、折衷説がとられている。1970 年には、国際地球・宇宙化学会主催のもとで、我国では最初の「生物地球化学」の国際会議がもたれた。天然ガス、石油、石炭および生物起源鉱物の化学が特集されている。日本の石油鉱床の形成が石油地化学的立場からまとめられ、有機物の続成作用的变化と、石油と石油根源岩の対比問題にまで言及している (TAGUCHI & SASAKI, 1973)。

1972 年 9 月、国外における有機地球化学の急速な進展に比較して、我国におけるその不振を心配した有志が、宮城教育大学で開催された日本地球化学会討論会の際に夜間小集会をもち、有機地球化学談話会発足の基礎を作ったことは、我国の堆積岩有機物の研究史上特筆されるべきこととなろう。翌 1973 年 5 月、10 月にそれぞれ開催された石油技術協会の 40 周年記念討論会、日本地球化学会討論会も、我国の石油地化学発展史上特記されるべきものであった。この時点で、ケロジェン根源説が我国で始めて論議されると同時に、その批判も行われたからである (田口, 1975)。またこの年の石油技術協会年会では、我国の石油根源岩中のケロジェンについての最初の研究発表が行われた (佐藤・田口, 1973b)。「有機性鉱

第1表 堆積物中の有機物の研究に関する主要な講演会年表

年 次	学協会, 研究会主催による主要な討論会, 特別講演
1967, 10	討論会「堆積学に関する諸問題」, 日本地質学会・日本鉱山地質学会・日本鉱物学会・日本岩石鉱物鉱床学会・日本粘土学会連合学術大会 (於名古屋大学), 討論会資料 (302p.), 名古屋大学.
1968, 4	討論会「地向斜堆積物の総合的研究」, 日本地質学会第75周年記念討論会, 地質学論集第1号, 「地向斜堆積物の総合的研究」, (81p., 1968, 7月).
1970, 9	「水地球化学・生物地球化学国際会議」, 国際地球化学・宇宙化学協会主催, 日本地球化学会, 日本地質学会・石油技術協会後援, Vol. 1, Hydrogeochemistry・Vol. 2, Biogeochemistry (ed. E. INGERSON), The Clarke Company, Washington, D. C.
1972, 9	「有機地球化学談話会」発足, 日本地球化学会・日本化学会1973年度討論会 (於宮城教育大学).
1973, 5	討論会「最近の油・ガス田鉱床成因論と産油ポテンシャルの地化学的評価」. 石油技術協会創立40周年記念討論会, 一部印刷「最近の石油成因説—続成作用後期成因説の再台頭」, 石油技協誌, vol. 40, no. 1, (1975).
1973, 10	課題討論会「有機性鉱床の地球化学」, 日本地球化学会 (於秋田大学), 地球化学, vol. 8, no. 1 (1973/74).
1975, 6	「続成作用における有機物の変化に関するシンポジウム」有機地球化学談話会・東大海洋研共催 (於東大海洋研究所), 地球化学, vol. 10, no. 1, (1976).
1975, 10	「有機物の続成作用的变化の研究」, (総研 B, 代表者 田口一雄), シンポジウム・八王子セミナー, Researches in organic Geochemistry, vol. 1, (1976).
1976, 5	特別講演「最近の石油地化学の発展と探査への応用」, 石油技術協会41回総会.
1976, 5	討論会「石油の移動と地層の圧密」, 同上年会, 石油技協誌, vol. 42, no. 2, (1977).
1977, 4	討論会「ダイアジェネシス」, 日本地質学会第84年学術大会 (於高知大学), 地質学論集第15号, 「ダイアジェネシス」, (243p., 1978年11月).
1977, 7	有機地球化学「川渡シンポジウム」, 有機地球化学談話会主催 (於東北大学川渡共同セミナーセンター), Researches in Organic Geochemistry, vol. 2, (1978).
1978, 10	討論会「日本における石油地化学の現況」, 石油技術協会秋季講演会, 石油技協誌, vol. 44, no. 2, (1979).
1979, 12	「東大海洋研シンポジウム」, 有機地球化学談話会主催 (於東大海洋研究所), 地球化学, vol. 14, no. 1-2, (1980).
1980, 5	討論会「石油の生成と移動の時期」, 石油技術協会45回年会, 石油技協誌, vol. 45, no. 6, (1980).
1981, 8	有機地球化学「大滝シンポジウム」, 有機地球化学談話会主催 (於北海道大滝セミナーハウス), Researches in Organic Geochemistry, vol. 3, (1982).
1981, 12	「石炭組織研究会」発足 (早稲田大学理工学部).
1983, 2	討論会「堆積岩の続成作用に関する研究」, (総研 A, 代表者 田口一雄), 堆積学研究会共催 (於学士会館), 堆積学研究会報特集号, no. 17/18/19, (1983).
1983, 8	有機地球化学「中津川シンポジウム」, 有機地球化学談話会主催 (於東海地区国立大学共同中津川研修センター), Researches in Organic Geochemistry, vol. 4, (1984).
1983, 10	課題講演II「有機地球化学」, 日本地球化学会1983年度年会, 同講演要旨集.

床の地球化学」は、石油地化学の重要性を我国の油田を舞台として示した最初のものであった。本島ほか(1973・74)は我国の石油鉱床の形成を続成作用の早期、後期の折衷説で説明し、田口ら(1973・74)は、続成作用後期成因説で説明した。この討論会では、石油根源岩の評価問題に止まらず、石油と石油根源岩との対比問題、石油発生に関する地下増温率と埋没深度の問題等まで幅広く議論されており、当時としては画期的なものであった。

1975年には、有機地球化学談話会主催による討論

会が2回もたれた。東大海洋研究所における討論会では、研究対象としての堆積岩有機物の化合物種も増加し、また続成変化の研究は地質時代堆積物に限られず、現世堆積物における初期続成変化にもおよんでいる。また石炭岩石学の分野から発展した有機岩石学も我国で始めて紹介され、石油の形成と石炭化度の関係が密接な問題であることが示された(高橋, 1976)。八王子セミナーにおける討論は、有機地球化学談話会の機関紙“Researches in Organic Geochemistry”の第1号として出版された。堆積有

機物の研究層の広がり、研究テーマの拡大を明瞭に示している。その後、有機地球化学談話会は発展を続け、「川渡」、「東大海洋研」、「大滝」、「中津川」の各討論会を隔年毎にもち、「Researches in Organic Geochemistry」をNo. 2, 3と発行し、現在No. 4の発行に入っている。

1976年には、石油技術協会主催による特別講演「最近の石油地化学の発展と探査への応用」と、討論会「石油の移動と地層の圧密」が開催された。前者では、我国においても石油地化学が、ようやく実用的な武器として石油探鉱に応用されつつあることを示している。後者では、石油の移動—主として第一次移動—が石油地化学を土台として論議され、石油鉱床の成立を、起源、移動、集積の3点から統合的に捉えようとする時代に入っていることを示している。注目すべきことは、この討論会では、三土(1960)によって説明された埋没初期のプロトペトリウム移動を主張するものが全く姿を消していたことであった。

1977年4月、高知大学において開催された「ダイアジェネシス」の討論会は、この数年間、国外、国内を通じて急速に進展しつつあった「ダイアジェネシス」の研究状況を伝えていると同時に、我国における「ダイアジェネシス」に関する最初の討論会でもあった。この討論会の意義は、無機続成作用が論じられるとともに、有機続成作用に関する著しい進歩が総括されていることにある。また石炭化度と沸石帯の関係(下山・飯島, 1977b)や堆積岩有機物の熟成—自生鉱物形成との関連(田口, 1978)等、無機続成作用と有機続成作用との相互関係が論じられていることにある。この分野の研究は、ひきつづき1983年、「堆積岩の続成作用に関する研究」として、我国の新第三系を研究例としてまとめられ、「堆積学研究会報」の特別号として公刊された。この中では、有機続成(熟成)作用に関する最新の問題が取り上げられていると同時に、有機続成作用が地質構造の解析にとっても重要な研究手段であることが明示されている。

1978年10月の石油技術協会秋季講演会では、我国の石油地化学が探鉱作業の中で全くルーチン化されていることが示された(工藤, 1979)。1980年の同会討論会では、再び「石油の生成と移動」問題が取

り上げられ、この時点では、石油根源岩の堆積時の古環境解析が、有機岩石学、石油地化学の手段を用いて、行われていると同時に堆積岩有機物の熟成度に関する研究が我国の油田を舞台として論じられだしている。特に熟成度が温度と被熱時間の関係で扱われ始め、日本の産油地帯のような比較的若い堆積物に対して、独自の有機熟成予測の研究が行われている(関口・平井, 1980)。しかしながら、石油の第一次移動機構と石油地化学との関連性についての追求には、未だしの感を残している。

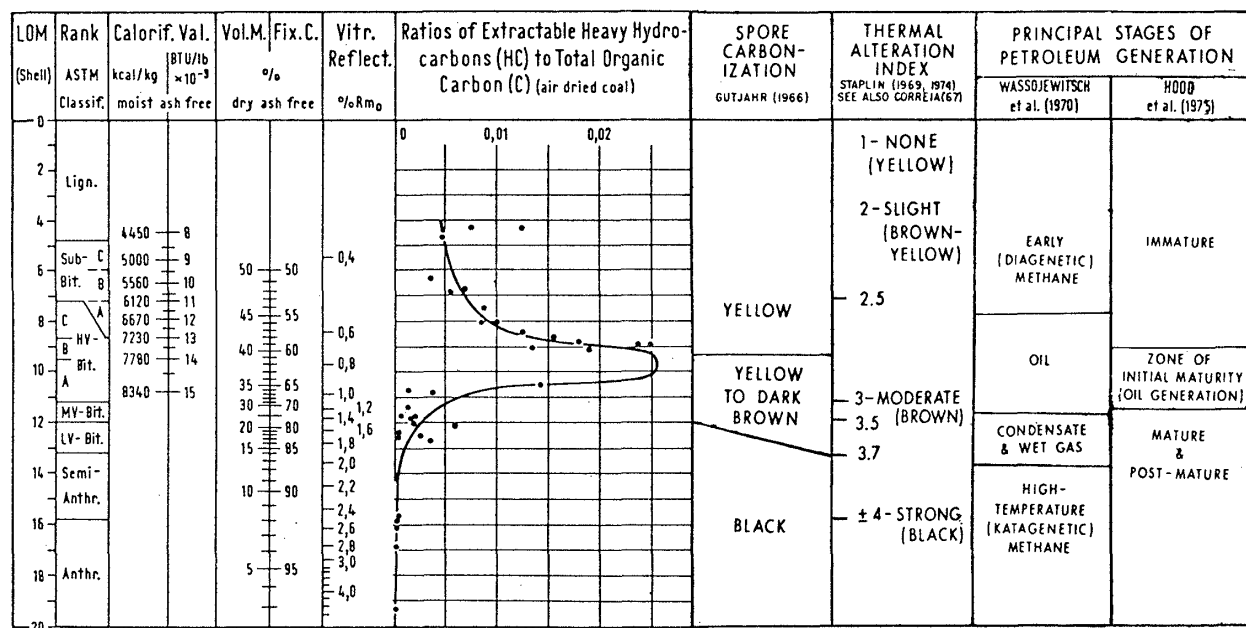
1981年12月には、石炭組織研究会が発足するとともに第1回の講演会が開催され、石炭組織学と石油地化学の接点問題が討議されている。

1983年10月、日本地球化学年会では、課題討論として「有機地球化学」が取り上げられた。堆積有機物の化学に関する個人講演は従来ともあったが、課題討論として行われたのはこれが最初である。研究内容は現生堆積物から地質時代堆積物にいたる種々の化合物種の研究におよび、また石油地化学的应用面も含み、国際有機地球化学会議のミニチュア版のような様相をみせている。有機地球化学談話会発足以来約10年にして、堆積有機物の研究が日本地球化学会の中でもようやく陽の目をみたという感じで興味深い。

2. 学協会以外の主要出版物

堆積物中の有機物に関する研究を扱った邦書が1970年代に幾冊か発行されている。これは1970年代以前には見られなかったことで、やはり1970年代における堆積有機物の研究の急速な台頭を物語るものであろう。

月刊「海洋科学」では、大陸棚(2巻42号)、海洋学—その課題と展望—(号外1号)、古環境変動(10巻4号通巻102号)等の特集号の中で、堆積有機物の研究を扱い、主に堆積環境の観点からその重要性についてふれている。月刊「地球」では、有機地球化学(4巻6号通巻40号)の特集号を刊行し、最近における堆積岩有機物の研究を種々の角度から且つ国際的視野で伝えている。岩波講座地球科学では、14巻で地球の資源/地球の開発(佐々木・石原・関編, 1979)の中に、有機鉱床形成の地球化学(田口・相原, 1979)の章を設け、最近の石炭、石油の地化学的進歩を主に有機変成という新しい概念のもとでまとめて



第1図 石炭化度と石油熟成の関係(田口, 1978).

Temp. (0.03% m)	Subbottom Depth	Ethane/ methane	Marine natural gas	Gasoline range hydro- carbons C_4-C_7 alkanes g/g org.C	Extractable organic matter	Thermal Analysis	Atomic H/C ratio	Vitrinite ref.	Coal Rank
$^{\circ}C$	M.	Average gradient of vol. ratio	δC^{13} of methane ‰		HC/Bitumen % HC/Corg % approx. CPT n-alkanes	T $^{\circ}C$ max. yield pyrolysis 40 $^{\circ}C$ /min	Humic- Sapropelic kerogen	Ro (%)	
	0			10^{-8}					PEAT
32	1000	10^{-4}	-54	10^{-6}	15	0.3		-0.25	
		10^{-3}					1.2		LIGNITE
62	2000	10^{-2}	-50	10^{-4}	25			-0.3	
		10^{-1}					480-500	-0.4	SUB BITUMEN
92			-46	10^{-2}	40	0.5		-0.5	
						2.0	1.0		C HIGH VOLATILE BITUMEN
			-42		50	max 3-10	510-530	-0.7	
			-40		60	1.0		-1.0	A
								-1.5	MED. VOL. LOW VOL. BITUMEN
					70			-2.0	SEMI- ANTHRACITE
			-38				600	-2.5	ANTHRACITE
						0.1		-0.3	

第2図 有機熟成度の比較(田口, 1978).

いる。

主として環境科学の立場からではあるが、“生物地球地学” (小山, 1980) は、現世堆積物中に含まれる種々の有機化合物について、その分布と初期続成変化を詳しく解説している。“堆積盆中の流体移動” (杉山・池辺・星野・柴崎編, 1981) 中には、石油の移動と集積が最新の研究資料を基にして、石油地化学の立場からまとめられている。藤岡一男教授退官記念論文集 (1977) 中には、石油地化学、堆積岩有機物に関する多数の研究論文が集録され、この分野の必読文献の一つとなっている。埋没続成における有機物と無機物との関係 (下山・飯島, 1977a) の論文は、有機・無機の続成作用の対比関係を論じた我国最初のものである。

その他、石油技術協会編の石油鉱業便覧、石油学会編の新石油事典には、堆積岩有機物の熟成作用に関する最新の研究を石油地化学の立場からまとめたものを収めている。

1970年代を特徴づける堆積岩有機物の研究 —— 有機変成作用と環境解析 ——

既述してきたところから明らかなように、1970年代に入ってから我が国の堆積岩有機物の研究の特徴は、有機続成 (変成) 作用に関する研究の急速な進展と、それにかかわる石油地化学の進歩並びに堆積有機物を用いた堆積環境解析への貢献である。

1. 有機続成 (変成) 作用 —— パラメータの研究

堆積有機物の続成作用は、別に熟成作用 (maturation) とも呼ばれ、ある堆積盆地内の堆積物中の有機物が、盆地の沈降、それにともなう埋没深度の増加、すなわち、温度・圧力の上昇によって主に化学的变化をひき起し、より安定な生成物へと変化していく作用を指している。この作用は、しばしば有機変成作用とも呼ばれる。しかし研究者により、堆積有機物変化の全プロセス (出発有機物質から石墨の形成) を表わす言葉として用いられることもある。

第1図に主に石炭岩石学あるいは有機岩石学の分野から提起された有機続成パラメータ、第2図に主に石油地化学、有機地球化学の分野から提起された有機続成パラメータを示す。図からも明らかなように、従来、定性的～半定量的であった続成作用のグレードが定量的に表現され得ようになっていると

ころに、重要な進展と意義がある。

現在のところ、最も信頼のおけるパラメータは、濃集固体有機物である石炭の炭化度、あるいは石炭中のビトリナイト反射率によるものであるが、石炭のような濃集型の有機物は産出が普遍的でないため、特定の地域以外への適用は困難である。これに対し分散型の有機物は、堆積物中に普遍的に存在するため、パラメータとしての応用性は高い。すなわち、ケロジェン——とくにケロジェン中のビトリナイト反射率——が最も信頼のおけるパラメータとして一般に用いられている。

第2図に掲げた以外にも、アミノ酸におけるオルニチン/アルギニン比、アロイソロイシン/イソロイシン比 (秋山・氏家, 1976; 秋山, 1982; 佐々木, 1983)、ポルフィリン化合物における DPEP/etio 型ポルフィリン比 (田口, 1976; SHIOBARA & TAGUCHI, 1977)、ステラン・トリテルパンのエピ化 (MACKENZIE *et al.*, 1980; 鈴木・島田, 1983; 塩谷・石渡, 1983)、¹H-NMR T₁ (プロトンスピン格子緩和時間) (秋山・平田, 1982) などの有機続成パラメータが多数知られている。中でもポルフィリン化合物の続成変化に関する研究は最近急速に進み、従来 CPI 値 (第1図参照、後出) のみに頼っていた原油の熟成度がより細分できるようになり、また従来問題視されていたメタルクロロリンの自然界での形成 (SHIOBARA & TAGUCHI, 1977) が実験的に改めて確認されつつある (ZELMER & MAN, 1983)。しかしながら、ここでは紙数の都合もあり、これらについての説明は割愛する。

a. 有機変成パラメータと石油地化学

石油形成帯 石油形成帯というのは、堆積盆のある埋没深度のところで、炭化水素比 (全炭化水素量/全有機炭素量比, 第2図参照) が急に高まり、より埋没深度の深いところで再び低くなっている地層インタバルを指すが、この現象の存在は最初 ALBRECHT & OURISSON (1969) により指摘された。その後世界各地の堆積盆で見出され、我国の油田では、林田・田口 (1973)、本島ほか (1973・74)、田口ほか (1973・74) などにより報告されている。TISSOT *et al.* (1971) の研究により、この炭化水素の発生帯はケロジェンの熱クラッキングにより発生した炭化水素によって形成されると指摘されてから、石油のケロ

ジェン起源説確立への基礎となった。

CPI 値 (Carbon Preference Index の略, n-パラフィンにおいて奇数炭素分子に対する偶数炭素分子の比, 第 2 図参照) は, BRAY & EVANS (1961) により石油地化学的重要性が提唱されたもので, 通常の堆積物では, 浅所から深所へとその値を減じ, 最終的に石油の CPI 値 ≈ 1.0 に達する (NIXON, 1973). すなわち石油発生帯の敷居点近くで 1 に達するので石油発生帯発見の手がかりを与えてくれる. 我国では, 田口 (1968a, b) によりこの問題が早くから取り上げられ, 本島ほか (1973・74), 田口ほか (1973・74) により我国の油田における研究例が示された. 後に浅川 (1975) は, 我国の多数の原油, 油田コアについて CPI 値を測定し, ほぼ BRAY & EVANS (1961) と同様の結果を得ると同時に, CPI 値と炭化水素比 (Hy/Corg.) の関係に言及し, 直線的逆比例関係ではなく, 双曲線を描く関係にあるという見解を述べた.

しかし, n-パラフィンの CPI 値に関しては, 炭酸塩岩における偶数炭素優位性 (田口, 1982), 若い粗粒砕屑性堆積物における低 CPI 値 (SUZUKI & TAGUCHI, 1983) 等, 種々の問題を含んでおり, 現時点でも多くの未解決問題を残している.

ケロジェンと石油地化学 ケロジェンは顕微鏡的に同定のできる植物碎屑片 (構造型ケロジェン) と無定形の有機粒子 (無定型ケロジェン) とに大別される. 構造型ケロジェン中には, 孢子, 花粉, 樹脂, 植物表皮, 木質, 藻類, 石炭化した木質組織等を含む. ケロジェンの研究方法には大きく二つがある. 顕微鏡的観察法と地化学的研究法 (元素分析, 熱分解法等) とである. また得られる知見にも大きく 2 種類ある. 沈積環境と起源有機物の性質に関するものと, ケロジェンの進化度から得られる堆積有機物の熟成度である.

ケロジェンは, 化学組成上一般に 3 型に分類され, I 型は脂質型とも呼ばれ藻類源有機物を出発物質とし, II 型は中間型とも呼ばれ, 海成腐泥質有機物を起源としている. III 型は石炭型とも呼ばれ, 陸源成有機物質を主体としている. 一般に I 型, II 型, III 型の順に石油根源岩としての性質が劣化するので, 石油根源岩の評価にとって重要な因子である. ケロジェンの地化学的研究は FORSMAN & HUNT (1958) によって始められたが, 佐藤・田口 (1973a, b)

は, 我国の新第三系中からケロジェンの最初の分離・元素分析を行い, 女川層, 船川層相当層中のケロジェンが I ~ II 型に属することを明らかにした. ケロジェンの元素分析からは, また第 2 図に示したように, その H/C 原子比, あるいは, 元素組成を VAN KREVELEN ダイアグラムにプロットすることにより, その進化度をも知ることができる. しかし, 現在ではケロジェン進化度を知る簡便法として, ビトリナイト反射率 (Ro) を利用することが多い. 我国の油田新第三系の石油発生帯の敷居点は一般に 0.5% (Ro), 発生帯の終了点は 1.3% (Ro) であることが明らかにされている (ASAKAWA & FUJITA, 1979; 相場, 1980; 池原ほか, 1980). ケロジェンの熱分解法もケロジェンの性質と進化度に関する知見を与えてくれる. 現在ではロックエバルと称する市販の装置が幅広く利用されるまでに至っている (田口, 1979; 武田, 1980; 金子ほか, 1983).

b. 有機変成作用と古地温度並びに地質構造解析

従来とも, 続成作用にともなう堆積性鉱物, たとえばゼオライト, 粘土鉱物, シリカ鉱物の変化を用いて, 地下増温率の推定や地質構造解析を行うことはしばしば行われてきたところであるが, 有機変成パラメータが確立されると同時に, これを用いての研究も急速に進展し始めた. 有機変成パラメータは鉱物相の変化と異なり, 非可逆的であること, 反応変化が比較的低温度においても鋭敏で, 初期続成変化をも捉え易いこと, ある程度定量的な扱いができることなどの利点があるためである. そして既述したように, ビトリナイト反射率が信頼しうるパラメータとして広く利用されている. ビトリナイト反射率の研究は, 我国では, 杉村・柴波 (1967), 相原 (1977) により石炭岩石学の分野で早くから行われた. 堆積岩への応用では, いち早く山崎・岡田 (1976) により開始され, その後, 石油開発会社 (平井, 1976, 1980) 等で広く使用され, 現在では多くの研究室で幅広く用いられている.

標題分野の基本的要素は, 地層の地質年代, 有機熟成度 (ビトリナイト反射率), 埋没履歴の関係から, どれかを実測することによって他を知ろうとすることにある. 応用学的分野としては大きく二つを挙げることができる. 一つは, 既述した石油発生帯敷居点とビトリナイト反射率との関係から, 石油発生帯

の存在を予測し探鉱手段に用いようとするものである。もう一つは古地温と構造運動を知ろうとする一般地質学への応用である。これまでに、KARWEIL (1956), LOPATIN (1971), BOSTIC (1973), HOOD *et al.* (1975), SHIBAOKA & BENNETE (1977), WAPLES (1980) らにより種々のモデルが提案されてきたが、現時点では、過去の地温勾配を知る方法が確立されておらず、どんなモデルを使用しても、現在の地温勾配が過去から連続していたであろうという仮定から脱却することはできない。

石油発生帯の予測 関口・平井(1980)は、石炭の熱分解実験や、我国の石油坑井において実測した反射率と温度・時間の関係から、新しく熟成度の予測ノモグラムを作製した。我国のような時代の若い堆積盆には、従来のモデルが必ずしも適合しなかった点を改め、一つの基準を示した点は評価されるべきであろう。佐藤・浅川(1982), 小椋(1982, 1983a, b)らは、多少異なった見地からではあるが、同様に我国新第三系の有機熟成度の予測を行った。佐藤・浅川(1982)は、ケロジェンの反応活性化エネルギーが段階毎に異なっていくという考えに立って、TTI (Time-Temperature Index) を求め、これから反射率との関係式を求めると、予測結果と実測値がよく一致するとしている。一方、小椋(1983a)は、温度化石から古地温を求めることは困難であるとし、プレート冷却モデルから古地温を推測した。そしてこれから求めた基盤熱ポテンシャルと油ガス田の分布、累計生産量間には密接な関係が存在しているとしている。他方、LOPATIN 法(1971)に従って地層の埋没履歴から TTI(上述に同じ、熟成度とみなされる)を求める関係式を作製し、実際の坑井から求めた TTI と Ro に従って、我国の油田に適合した Ro と TTI の関係を得ている。この結果を用いて、石油発生帯以深($Ro \geq 0.5\%$)とガス形成帯以深($Ro \geq 0.7\%$)にある堆積物の等層厚線図を作製し、同時に時代毎の油・ガスの生成地域を求めると、得られた油・ガスの生成地域は既存の油ガス田の分布状況とよい相関を示すとしている。LOPATIN 法は IKEHARA *et al.* (1982) によっても支持されている。

地質構造の解析 幾つかのアプローチの方法がある。一つは、BOSTIC (1973) らによって示されたような、温度・埋没時間・ビトリナイト反射率の関係ノ

モグラムを用いて、地質年代の知られている試料の有機変成度(たとえばビトリナイト反射率 Ro)の測定から埋没史を復元するやり方である。たとえば、高橋(1978)による北九州炭田の埋没史の研究がそれである。しかし、これらのノモグラムは、既述したように種々の仮定に基づいているため、種々の角度からの検討を要することは言うまでもない。

もう一つは、ビトリナイト反射率が古地温を示すものと仮定して、各地域における地層の地質時代・深度との関係を求め、反射率変化直線の傾斜度から、古地温勾配を推定するやり方である(BUNTE-BARTH, 1977)。相原(1977)は、日本列島の種々の地域の第三系から得られた試錐試料中のビトリナイト反射率(Ro)の測定結果を、深度変化に対応させてプロットし、Roの深度上昇率は、北九州諸炭田で代表される高Ro勾配のグループと北海道中西部新生代層が示す低Ro勾配の二つのグループに大別されることを明らかにした。一方、日本列島新生界主要炭田の石炭化度(ビトリナイト反射率と相関する)と現在の地殻熱流量パターンとを比較した結果から、西南日本内帯(九州北西部を含む)やグリーンタフ地域では、北海道地域に比較して地殻熱流量が高いことを示した。同時にRo勾配が高熱流量地域で大きいことを明らかにしている。今後研究地域と地層の地質時代範囲を拡げてビトリナイト反射率を測定し、それらの分布様式を知ることが、日本の地質学に対して重要知見を与えるであろうことは予測するに難くない。他方、秋山・氏家(1983)は、ビトリナイト反射率の代りに 1H -NMR T_1 直線を用いて、各地域の古地温勾配を推定し、山形県の新庄盆地の古地温勾配が北海道天北地域よりも高かったことを推定している。

田口ほか(1983), 秋山・氏家(1983), 井本・斎藤(1983)らは、中新世後期まで相対的に沈降地域であった新庄盆地西縁部と、上昇地域であった東縁部の続成変化をビトリナイト反射率(Ro), 1H -NMR T_1 , 海綿骨片の表面構造変化を用いて比較し、両地域の構造運動の差異を明らかにしている。

なお、ビトリナイト反射率の応用のできない高い変成度地域には、石墨化度が利用されている(IZAWA, 1968; LANDIS, 1971; SATO, 1976; TAGIRI, 1981; 三木, 1977, 1983)。

2. 環境解析

堆積物中の有機分子(化学化石)を環境指示者として用いることは、有機分子が非常に変化を受け易いものであるため、有機変成の進んだ岩石等には応用できず、限られた条件下でのみ可能であることは言うまでもない。環境指示者としての役割を果たすには、①出発物を明瞭に示すような特徴を残していること、②変化過程が明らかであること、③化学的に安定性の高いことなどの条件が要求される。

ペリレン 多環芳香族炭化水素の一種である縮合5環をもつペリレン($C_{20}H_{12}$)が、陸成堆積物中に含まれる傾向をもっていることが、HODGSON *et al.* (1968)によって指摘されて以来、田口(1968b)、田口・佐々木(1971)、AIZENSHTAT (1973)、清水(1978)らによって、次々と研究が行われたが、何れも支持する結果を与えている。田口ほか(1973, 1974, 1977)は、東北日本の新第三系について多数の試料を扱い、西黒沢、女川層相当層中にはペリレン含有量が少なく、船川相当層から上位層へ多くなることを明らかにし、この結果は、東北日本新第三紀堆積盆の浅海化と密接に関係していることを示した。しかし、後になって、ペリレンおよび関連化合物が有機物の熱分解によって容易に形成されることが知られて以来(BLUMER & YOUNGBLOOD, 1975)、現世堆積物や土壌中のペリレン類は自然の熱分解作用(山火事)、人工的燃焼に起因した大気汚染に由来するものとされ、一時、ペリレンは環境指示者にはなりえないものとされた。しかし、その後の多くの研究は、この化合物の地質時代堆積物における選択的な分布から、やはり環境指示化合物として有用であるとみなおされた。

n-パラフィン n-パラフィン($C_{22} \sim C_{33}$)は、陸生生物と純海生生物との間に著しい分布上の相違をもっている。陸生生物中のn-パラフィン中には、相対的に奇数炭素原子数のものが多く、海生のそれにはそのような選択性がない。この現象は堆積物中のn-パラフィンの分布パターンも支配し、土壌および陸に近い浅海性の現世泥質堆積物では、奇数炭素優位性を示す。しかし、既述したようにこの優位性は続成作用が進むにつれて消失するので、その利用性には限界がある。田口ほか(1977)は、船川層の地表試料が一般に比較的高いCPI値(既述、奇数炭素優位性

の割合)を示すことから、おそらく船川層は陸生起源有機物の供給され易い環境下にあったと同時に、石油発生帯を形成するような深度まで埋没せずに上昇したことによるものとしている。一方、炭酸塩堆積物中のn-パラフィンの研究(KVENVOLDEN, 1970; DEMBICKI *et al.*, 1976)が進むにつれて、炭酸塩のCPI値は1より低く、すなわち偶数炭素優位性を示すことが明らかにされた。森・田口(1981)は、アブダビ沖上部白亜紀層の炭酸塩岩の研究から、炭酸塩岩のn-パラフィンの偶数炭素優位性は炭酸塩岩有機物の一つの特徴であるとしている。

脂肪酸 生物体、海水、土壌、現世堆積物中の脂肪酸が飽和偶数炭素酸を主体とし、地質時代堆積物中の脂肪酸が相対的に奇数炭素酸に富んでいることは、前述のn-パラフィンのCPI問題との関連でよく知られていることである(田口, 1968a)。飽和脂肪酸の分布は、n-パラフィンにならって、 CPI_{FA} として表現され、次式によって与えられる。

$$CPI_{FA} = \frac{2 \sum \text{Even } n-C_{14} \sim n-C_{26}}{\sum \text{Odd } n-C_{13} \sim n-C_{25} + \sum \text{Odd } n-C_{15} \sim n-C_{27}}$$

CPI_{FA} 値も埋没深度増加にともない変化するので、環境指示として用いる場合には注意を要する。一般には、第2表に示したように、海水中脂肪酸の主要ソースであるプランクトンの値は高く、土壌のそれは低い。従って脂肪酸のCPI値も環境指示者としての一応の目安を与えるものとみられる。第2表にみられるように半田(1977)の研究がある。

アミノ酸 堆積物中のアミノ酸組成を堆積環境へ結びつけようとする研究には種々の問題を孕んでいるが、下記の如き研究が行われた。

AKIYAMA & JOHNS (1972)、秋山(1972)は、地質時代堆積物のピエル頁岩の研究から、非海成層、沿岸堆積層には酸性アミノ酸の相対量が高く、沖合堆積物で低いとしている。SASAKI (1973)は、新潟地域新第三系のアミノ酸組成の研究から、全アミノ酸量に対する塩基性アミノ酸量比が環元的環境下の堆積物で高いことを指摘している。

市原(1957)、市原ほか(1968)は、非蛋白質構成アミノ酸のうち、 β -アラニンは生物遺骸の微生物分解産物、 γ -アミノ酪酸はアスパラギン酸の生物代謝作用分解生成物である、としているのに対し、佐々木

第2表 種々の環境試料からの CPI_{FA} 値

試 料	測定脂肪酸範囲	CPI_{FA}
土 壤	$C_{14} \sim C_{26}$	6.1
海水溶存態	$C_{14} \sim C_{20}$	16.2
海水懸濁態	$C_{12} \sim C_{22}$	64.5
プランクトン	$C_{14} \sim C_{26}$	117.0
海底堆積物 (Saanich Inlet)	$C_{14} \sim C_{26}$	11.6

(1972)は、日本の新第三系堆積物から広く非蛋白質アミノ酸を検出したが、これは、本来陸成起源のもので、それが沿海地域で海底堆積物中に直接供給されたものに過ぎないとし、堆積環境の解析に用い得ることを積極的に主張している。

プリスタン/ファイタン比 イソプレノイド炭化水素のプリスタン/ファイタン比 ($C_{19}H_{40}/C_{20}H_{42}$) は、陸成環境ではその値が高く、海成～淡水域の環元的環境下では低い値をとることが指摘されている (LIJMBACH, 1975). 鈴木・田口 (1982) は、Pr/Ph比が新庄盆地の草薙層中～下部で低い値、それより上部で高い値を示すことを明らかにし、草薙層下部は、海成の比較的還元的な環境下で形成されたのに対し、上位の諸層は海成～淡水域のより溶存酸素濃度に富んだ水域で形成された、としている。金子・田口 (1982) は、秋田県大館地域の西黒沢～女川階泥岩の Pr/Ph比とペリレン含有量を併せ研究し、大館堆積盆は、西黒沢階後期から女川階初期にかけて、陸源物質に乏しい還元的環境下にあったと推定している。

ステロイド炭化水素 最近、ステロイド炭化水素の研究、進展はめざましく、石油地化学における石油—石油、石油—石油根源岩の対化のみならず、続成変化、堆積環境の解析にまで用いられるようになった (田口, 1980 参照)。

NISHIMURA (1978, 1982) は、ステロールからステランへの初期続成作用変化の過程を明らかにすると同時に、 C_{27} -ステロールが海成沖合堆積物に、 C_{29} -ステロールが陸上の高等植物、淡水藻類に多いことを明らかにした。鈴木・島田 (1982) は、新庄地域の草薙層が動植物プランクトンに由来するとみられる 5α -コレスタンに富み、陸成起源の 5α -ステイグマスタンに乏しいことを明らかにしている。また新

潟地域の西山層、椎谷層は陸成源の 5α -ステイグマスタンおよび原生動物に由来する 5α -エルゴスタンに富むのに対し、寺泊層、七谷層は相対的に低い含有量であることを示した。

ケロジェンおよび腐植酸 既述したように、ケロジェンには三つの代表的タイプ、I型、II型、III型があり、元素分析、ロックエバル分析 (熱分解法) によってタイプ分析が可能である。ケロジェン型の相異は、石油根源岩の評価のみならず、堆積岩の堆積環境の解析にも用いられる。

佐藤・田口 (1973a, b), SATO (1976) らは、女川、船川層中のケロジェンはI～II型を示し、これらの地層が海成起源であるのに対し、北浦、脇本層中のものはIII型に属し、陸源物質の供給され易かった環境にあったことを明らかにしている。また同じ女川層中のケロジェンでも堆積盆の縁辺部 (秋田県岩見三内地域) のものは、盆地中央部に近いものと異なり、未熟成で且つIII型に属することが明らかにされている (伊藤ほか, 1978)。現在では、ロックエバル法を用いたケロジェン分析が環境解析法として石油開発会社等でルーチン化され用いられている (金子ほか, 1983)。

現世堆積物では、淡水成堆積物中の有機物の $\delta^{13}C$ 値が小さく、すなわち、軽い方の同位体を多く含むのに対し、海成堆積物のそれは少し重い同位体を含むことはよく知られた事実である (安藤, 1974, 1976)。最近、重川 (1982) は、ビトリナイト反射率 0.8% 以内の熟成範囲では、同位体比は熟成による影響が少なく、ケロジェン型 (従って環境差) によって $\delta^{13}C$ 値が変化するとしている。下山・松葉谷 (1983) も相似た結果を得ている。

近年は、先にも述べたようにケロジェンを顕微鏡下で観察分類し、種類の相対的含有量比により環境解析を行うヴィジュアルケロジェン法も広く用いられている (島崎, 1982)。佐藤 (1980) は、島崎 (1979) の方法に準拠したヴィジュアルケロジェン法を用い、新潟堆積盆地の新第三系の古環境解析を行い、米谷ほか (1980) の古生物学的観点から得た古水深環境とよい一致を示すとしている。

土壌と海底土の腐植酸は、一方が芳香族、他方が脂肪族構造によって特徴づけられている。ところが腐植酸に対して ^{13}C -NMR 法を適用することにより

その構造を明らかにし、海成、陸成起源を区別しようとする方法が用いられ始めている(田口, 1982 参照)。しかし、今のところ我国ではこのような研究例は現われていない。

堆積岩有機物研究の将来展望

一口に言って、堆積岩有機物の将来研究の大きな方向は、堆積岩を構成する有機成分と無機成分(堆積性鉱物)との相互作用に関する研究であろう。地質学論集「ダイアジェネシス」(1978)は多少ともそのような方向づけを意図したものであった。米国の SEPM(応用古生物学・鉱物学会)では 1984 年 8 月、「有機と鉱物続成作用との相互関係」と題する討論会を企画しており、この研究動向は、堆積岩有機物の研究にとってのみならず、堆積岩研究全体の今後の大きな動向を示すものであろう。この問題は単に有機続成作用と鉱物的無機続成作用グレードの対比問題を意味するものではない。実質的な相互作用の中味を問題にしているのである。

この研究の重要な一つは、有機分子と粘土鉱物との相互作用の問題、すなわち、古くから指摘されている organo-clay complex の研究である。その重要性は、石油の成因、有機物の続成作用、生命の起源問題へと大きく広がっていく要素をもっている。粘土鉱物の自然界における触媒作用の研究は今後とも益々重要となっていくであろう。

また堆積岩に含まれる炭酸塩鉱物、珪酸鉱物、燐酸塩鉱物の形成も、将来は堆積岩中の有機物の役割を無視しては議論できないようになるものとみられる。この分野の重要な研究動向は、堆積有機物の分解に伴う NH_4 , CO_2 ガスの発生、地層水、間隙水中に含まれる有機物、特に有機酸の作用と鉱物形成との問題である。因みに応用的研究例としては、従来の石油地化学は主として石油根源岩を対象とした研究であったが、今後は貯留岩の研究にとっても重要な分野となろうとしていることである。一例が、間隙水中に含まれる有機物の分解、無機鉱物の溶解に伴う二次孔隙の形成、すなわち、本来ならば形成し難い埋没深度での貯留岩の形成問題である。

堆積岩の有機物研究にとって次に重要なのは、金属-有機複合体に関する研究である。これには諸金属元素の起源、運搬、沈澱作用に関する諸分野の研

究が包含されてくる。現時点では、土壌、現世堆積物等の関連研究に止まっているが、将来、地質時代堆積物の研究へと急速に進展していくものと思われる。この分野の研究と関連して、特に注目されるのが「生物無機地球化学」とでも称すべき領域の誕生である。化学の分野では、この 10 年間に「生物無機化学 (Bioinorganic Chemistry)」という生物化学と無機化学の境界領域学の問が進展しているという。地球化学、堆積岩化学に近い将来大きな影響を与えるものと確信している(田口, 1984)。

その他、今後に残された重要研究分野としては、堆積岩ピチュメン中の重質成分、 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{S}$ 化合物の研究がある。ケロジェンの成因とも絡んで重要である。未開拓の分野と言ってよい。

これまでの有機変成作用の研究はおもにカタジェネシス段階までのものが圧倒的に多かったが、今後は、より高度の変成領域における有機物の役割へと拡大していく必要がある。

また堆積岩有機物の研究は、従来粘土質岩研究を主体としたものであったが、既述のように炭酸塩堆積物、珪質堆積物、燐酸塩堆積物等に含まれる有機物の特質についても一層の研究を進めていく必要がある。(1984 年 1 月記)

文 献

- 相場惇一, 1980: 東北裏日本における石油の移動時期。石油技協誌, **45**, 373-382.
- 相原安津夫, 1977: 輝炭反射率からみた北海道第三紀の石炭化度の層位学的変化。九大理研報(地質), **12**, 229-233.
- , 1979: 石炭鉱床, 佐々木昭・石原舜三・関陽太郎(編), 地球の資源/地表の開発, 岩波講座地球科学, **14**, 125-143.
- AIZENSHATAT, Z., 1973: Perylene and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **37**, 559-567.
- 秋山雅彦, 1972: 堆積岩中のアミノ酸と有機地球科学。地球科学, **26**, 120-131.
- , 1982: アミノ酸の有機地球科学, 月刊地球, **4**, 360-366.
- ・平田伸一, 1982: 有機物熟成度の指標としての ^1H スピン緩和時間(T_1)。Res. Org. Geochem., **3**, 36-38.
- AKIYAMA, M. and JOHNS, W. D., 1972: Amino acids in the Cretaceous Pierre shale of eastern Wyoming, North America. *Pacific Geol.*, **4**, 79-89.

- 秋山雅彦・氏家良博, 1976: イソロイシンのラセミ化と地質学への応用(その2). 地球科学, **30**, 186-190.
- 秋山雅彦・氏家良博, 1983: $^1\text{H-NMR}$ T_1 による新庄盆地中新統の不溶性有機物の熟成度評価. 堆積学会報, no. 17・18・19, 29-32.
- ALBRECHT, P. and OURISSON, G., 1969: Diagenèse des hydrocarbures saturés dans une série sédimentaire épaisse (Douala Cameroun), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **33**, 138-142.
- 安藤直行, 1974: 秋田・新潟地方産原油類の炭素同位体組成の概要. 石油技協誌, **39**, 106-110.
- , 1976: 続成作用過程における炭素同位体組成の変化と石油の生成. *Res. Org. Geochem.*, **1**, 37-38.
- 浅川 忠, 1975: 日本の油田地帯におけるノルマルアルカンと石油熟成の関係. 石油技協誌, **40**, 117-126.
- ASAKAWA, T. and FUJITA, Y., 1979: Organic metamorphism and hydrocarbon Generation in sedimentary basin of Japan. *C.C.O.P. Tech. Publ. Ser.*, **6**, 142-162.
- BLUMER, M. and YOUNGBLOOD, W. W., 1975: Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science*, **188**, 53-55.
- BOSTIC, N. H., 1973: Time as a factor in thermal metamorphism of phytoclasts (coaly particles). *7th Cong. Inter. Strat. Geol. Carbonif., Krefeld, 1971, Compte Rendu*, **2**, 183-193.
- , 1975: Coalification and petroleum. (Book review), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **39**, 1329-1330.
- BRAY, E. E. and EVANS, E. D., 1965: Hydrocarbons in non-reservoir-rock source beds. *Am. Assoc. Petrol. Geol., Bull.*, **49**, 248-257.
- BREGER, I. A. ed., 1963: *Organic Geochemistry*. 658p., Pergamon Press, London.
- BROOKS, J. ed., 1981: *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*, 441p., Academic Press, London.
- BUNTEBARTH, G., 1979: Eine empirische Methode zur Berechnung von paläogeothermischen Gradienten aus dem Inkohlungsgrad organischer Einlagerungen in Sedimentgestein mit Anwendung auf den mittleren Oberrhein-Graben. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **27**, 97-108.
- DEGENS, E. T., 1965: *Geochemistry of Sediments*. 342p., Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- DEMBICK, H., MEINSCHEN, W. G. and HATTIN, D. E., 1976: Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number $\text{C}_{20}\text{-C}_{30}$ n-alkanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 203-208.
- EGLINTON, G. and MURPHY, M. T. J. (eds.), 1969: *Organic Geochemistry*, 828p., Springer-Verlag, Berlin.
- FORSMAN, J. P. and HUNT, J. M., 1958: Insoluble organic matter (Kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. In WEEKS, L. G. ed., *Habitat of Oil*, Am. Assoc. Petrol. Geol., 148-182, Tulsa.
- 半田暢彦, 1977: 海洋への陸起源有機物の寄与. 地球化学, **11**, 24-36.
- 林田進男・田口一雄, 1973: 秋田県本荘市北方地域の石油根源岩中の炭化水素. 石油技協誌, **38**, 244.
- 平井明夫, 1976: ビトリナイト反射率(その1). 一反射率の測定法. 帝石技研報告, **28**, 101-141.
- , 1980: ビトリナイト反射率. 石油技協誌, **44**, 190-195.
- HODGSON, G. W., HITCHON, B., TAGUCHI, K., BAKER, B. L. and PEAKE, E., 1968: Geochemistry of porphyrins, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 737-772.
- HOOD, A., GUTJAHR, C. C. M. and HEACOCK, R. L., 1975: Organic metamorphism and the generation of petroleum. *Am. Assoc. Petrol. Geol., Bull.*, **59**, 986-996.
- 藤岡一男教授退官記念会, 1977: 藤岡一男教授退官記念論文集, 503p.
- IKEHARA, Y., KANO, K. and TAGUCHI, K., 1982: Heating effect on vitrinite reflectance: An experimental result. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, [III], **15**, 141-148.
- 池原義明・田口一雄・平井明夫・関口嘉一, 1980: 地球化学, **15**, 77-81.
- 井本伸広・斎藤靖二, 1983: 新第三系泥質岩中の海綿骨片の表面構造と続成作用. 堆積学会研究会報, no. 17・18・19, 81-87.
- 市原優子, 1967: 沖積層に含まれているアミノ酸. 地質雑, **73**, 247-254.
- ・市原 実, 1968: 大阪層群の泥質堆積物に含まれているアミノ酸. 同上, **74**, 233-238.
- 伊藤雄一・島田 晃郎・鹿野和彦・田口一雄, 1978: 堆積盆地縁辺部に発達する新第三系のケロジェンについて. 石油技協誌, **43**, p.247.
- IZAWA, E., 1968: Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **74**, 427-432.
- 金子光好・田口一雄, 1982: 大館東方地域に発達する西黒沢一女川層泥岩の有機地化学的性質について. *Res. Org. Geochem.*, **3**, 66-72.
- ・田口一雄・浅川 忠, 1983: ROCK-EVAL法の吟味とその応用的研究—新潟平野地域を例として—. 石油技協誌, **48**, p.319.
- KARWEIL, J., 1956: Die metamorphose der Kohlen vom standpunkt der physikalischen chemie. *Deut. Geol. Gest. Zeit.*, **107**, 132-139.

- 小山忠四郎, 1980: 生物地球化学, 258p., 東海大学出版会, 東京.
- 工藤修治, 1979: 日本における石油地化学の現況. 石油技協誌, **44**, 53-61.
- KVENVOLDEN, K., 1970: Evidence for transformation of normal fatty acids in sediment. In HOBSON, G. D. and SPEERS, G. C., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1966*, 355-366, Pergamon Press, Oxford.
- LANDIS, C. A., 1971: Graphitization of dispersed carbonaceous materials in metamorphic rocks. *Cont. Mineral. and Petrol.*, **30**, 34-45.
- LOPATIN, N. V., 1971: Temperature and geologic time as factors in coalification. *Akad. Nauk SSSR Tzv. Ser. Geol.*, no. 3, 95-106.
- LIJMBACH, G. W. M., 1975: On the origin of petroleum. In *9th World Petrol. Cong., Proc.*, **2**, 357-369, Applied Sci. Publishers Ltd., London.
- MACKENZIE, A. S., PATIENCE, R. I. and MAXWELL, J. R., 1980: Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France — I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1709-1721.
- 米谷盛寿郎・井上洋子・尾形英雄, 1980: 古環境と有機物. その1, 新第三紀新潟堆積盆地における古環境と古地理の変遷. 石油技協誌, **45**, 323-336.
- 松本達郎(編), 1968: 地向斜堆積物の総合的研究(地質学論集, no. 1.), 81p.
- 三木 孝, 1977: 九州第三紀炭のグラファイト化について. 地質雑, **83**, 575-581.
- , 1983: 堆積岩中の炭素物質のグラファイト化. 堆積学研究会報, no. 17-18-19, 111-120.
- 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つつ. 石油技協誌, **25**, 200-239.
- 森 一司・田口一雄, 1982: アブダビ沖後期白亜紀炭酸塩岩類の有機地球化学的研究. *Res. Org. Geochem.*, **3**, 78-84.
- 本島公司・工藤修治・藤田嘉彦・浅川 忠, 1973/74: 石油ガス鉱床の地球化学的面における最近の諸問題. 地球化学, **7/8**, 66-65.
- NAGY, B. and COLOMBO, U. eds., 1967: *Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry*, 388p., Elsevier, Amsterdam.
- NISHIMURA, M., 1978: Geochemical characteristics of the high reduction zone of stenols in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of stenols into stands. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 349-357.
- , 1982: 5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Ibid.*, **46**, 423-432.
- NIXON, R. P., 1973: Oil source beds in Cretaceous Mowry shale of northwestern Interior United States. *Am. Assoc. Petrol. Geol., Bull.*, **57**, 136-161.
- 小椋伸幸, 1982: 新潟堆積盆地における石油根源岩熟成度履歴の推定. *Res. Org. Geochem.*, **3**, 29-35.
- , 1983a: 石油根源岩有機物熟成度の予測—その1, 古地理の推定—. 石油技協誌, **48**, 227-238.
- , 1983b: 石油根源岩有機物熟成度の予測—その2, 新潟油・ガス田地域における熟成度履歴の予測—. 同上, **48**, 341-354.
- 重川 守, 1982: ケロジェンタイプと炭素同位体比. *Res. Org. Geochem.*, **3**, 39-45.
- PHILIPPI, G. T., 1965: On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1021-1049.
- 佐々木昭・石原舜三・関陽太郎編, 1979: 地球の資源/地表の開発. 岩波講座地球科学, **14**, 300p., 岩波書店, 東京.
- 佐々木清隆, 1972: 油田新第三系に含まれる非蛋白構成アミノ酸の堆積学的意義. 地球科学討論会 1972 年講演要旨集, p.110.
- SASAKI, K., 1973: Sedimentological study on amino acids in Neogene Tertiary sediments of Niigata Province, Japan. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, [III], **12**, 121-171.
- 佐々木清隆, 1983: アミノ酸の続成変化—ラセミ化反応より得られた深海堆積物の年代. 堆積学研究会報, no. 17・18・19, 121-125.
- 佐藤俊二・田口一雄, 1973a: 本邦産堆積岩中のケロジェンについて. 日本地質学会第 80 年学術大会講演要旨, p.130.
- , 1973b: 五城目油田石油根源岩中のケロジェン. 石油技協誌, **38**, 243-244.
- SATO, S., 1976: Organo-geochemical study on kero-gen of sedimentary rocks in Japan. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, [III], **12**, 85-113.
- 佐藤俊二・浅川 忠, 1982: 新潟平野部における有機物熟成度の予測. *Res. Org. Geochem.*, **3**, 27-28.
- , 1980: 古環境と有機物, その2, 新潟平野部における古環境と有機物タイプ. 石油技協誌, **45**, 337-344.
- 関口嘉一・平井明夫, 1980: 有機物熟成度の予測. 同上, **45**, 353-361.
- SHIBAOKA, M. and BENETT, A. T. R., 1977: Patterns of diagenesis in some Australian sedimentary basins. *Aust. Petrol. Explor. Assoc., Jour.*, **17**, 1-6.
- 島崎統五, 1979: 基礎試錐「軽舞」に関する visual kero-gen の研究. 石油資源技研報, **22**, 66-89.
- , 1982: 堆積有機物の顕微鏡分類. 月刊地球, **4**, 404-409.
- 清水義博, 1978: 現世堆積物中に含まれる "Young ker-

- ogen”について. *Res. Org. Geochem.*, **2**, 51-61.
- 下山 晃・松葉谷治, 1983: 新庄盆地新第三系の堆積岩有機物の安定炭素同位体比. 堆積学研究会報, no. 17・18・19, 57-63.
- 下山俊男・飯島 東, 1977a: 埋没続成における有機物と無機物との関係. 藤岡一男教授退官記念論文集, 131-149.
- ・———, 1977b: 石炭化度と沸石帯の関係. 日本地質学会第84年学術大会講演要旨, 27-28.
- SHIOBARA, M. and TAGUCHI, K., 1977: Early diagenetic transformation of porphyrin compounds in some Japanese sediments. In CAMPS, R. and GOÑI, J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Minerales, 237-251, Madrid.
- 塩谷 真・石渡良志, 1983: 新庄第三系の堆積岩に見られる有機物(炭化水素類)の続成変化について. 堆積学研究会報, no. 17・18・19, 33-39.
- SMITH, P. V., Jr., 1952: The occurrence of hydrocarbons in Recent sediments from the Gulf of Mexico. *Science*, **116**, 437-439.
- 杉村春彦・柴波正史, 1967: 石炭の炭化初期段階に関する研究(X) 石炭の反射率. 燃料協誌, **46**, 911-917.
- 杉山隆二・池辺 穰・星野通平・柴崎達雄(編), 1981: 堆積盆中の流体移動—石油・水・熱の流れを追って—. 356p., 東海大出版会, 東京.
- 鈴木徳行・島田 晃郎, 1982: 堆積岩中のステロイド炭化水素($5\alpha \cdot C_{27}$, C_{28} , C_{29} ステラン)—とくに古環境との関係について. 島根大理紀要, **16**, 125-142.
- ・———, 1983: 堆積岩の熱史の指標としてのステラン・トリテルパンのエピ化に関する考察. 堆積学研究会報, no. 17-18-19, 47-55.
- ・田口一雄, 1982: 地質時代堆積物中脂肪酸の堆積環境支配と続成変化. 地質雑, **88**, 185-198.
- SUZUKI, N. and TAGUCHI, K., 1982: Characteristics and diagenesis of kerogens associated with clay fractions of mudstone. In BJØRØY, M. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*, 880p., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 田口一雄, 1967: “有機堆積学”と近年におけるその研究動向. 堆積学に関する諸問題(五学会連合学術大会討論会資料), 107-112.
- , 1968a: 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—. 石油学誌, **11**, 414-423.
- , 1968b: 本邦産堆積岩中に含まれるn-アルカン, メタルポルフィリン, 多環芳香族化合物の堆積学的並びに石油地化学的研究. 地質雑, **74**, 385-398.
- , 1972: 石油の成因—生物地球化学的な接近—. 科学, 58-65.
- , 1975: 最近の石油成因説—続成作用後期成因説の再台頭—. 石油技協誌, **50**, 8-23.
- , 1976: ポルフィリンの有機地球化学. *Res. Org. Geochem.*, **1**, 33-35.
- , 1978: 堆積有機物の続成作用—自生鉱物形成との関連—. 地質学論集, no. 15, 165-190.
- , 1979: モロッコ沖大西洋深海底堆積物. 海洋科学, **11**, 731-737.
- , 1980: 石油の地化学探査. 岩鉱特別号, no. 2, 179-188.
- , 1981: 炭酸塩石油根源岩に関する研究—(1) 炭酸塩堆積物中の有機物の特質について. 石油技協誌, **47**, 62-72.
- , 1982: 概説: 有機地球科学. 月刊地球, **4**, 344-352.
- , 1984: 堆積性鉱物形成における有機物の役割. 日本鉱山地質学会「堆積続成鉱床研究委員会」第2回公開シンポジウム講演資料.
- ・相原安津夫, 1979: 有機鉱床形成の地球化学. 佐々木昭・石原舜三・関陽太郎(編), 地球の資源/地表の開発, 岩波講座地球科学, **14**, 65-99.
- ・林田進男・佐々木清隆・佐藤俊二, 1977: 男鹿半島新第三系の有機地球化学とその層位学的並びに堆積学的関連について. 藤岡一男教授退官記念論文集, 115-129.
- ・池原義明・鹿野朋子・森 一司・金子光好, 1983: 新庄盆地大芦沢, 大俣, 白玉川, 小国川ルート新第三系の有機熟成作用. 堆積学研究会報, no. 17・18・19, 13-28.
- ・佐々木清隆, 1971: 羽越地向斜の有機堆積学的研究—特に多環芳香族炭化水素類の堆積環境的意義に言及して—. 地質学論集, no. 6, 89-96.
- TAGUCHI, K. and SASAKI, K., 1973: Organogeochemistry and its relation to the geology of petroleum accumulation in Japan. In INGERSON, E., ed., *Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, 1970, II-Biogeochemistry*, 133-157, Clark Company, New York.
- 田口一雄・佐々木清隆・佐藤俊二・林田進男, 1973/74: 有機地化学的立場からみた油田成立の条件—裏日本新第三紀油田を例として—. 地球科学, **7/8**, 75-86.
- TAGIRI, M., 1981: A measurement of the graphitizing-degree by the X-ray powder diffractometer. *Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, **76**, 345-352.
- 高橋良平, 1976: 石炭の続成作用についての最近の知見. 地球化学, **10**, 58-60.
- , 1978: 二, 三の北九州炭田のバリヤル・ヒストリー. 地質学論集, no. 15, 223-232.
- 武田信従, 1980: 熱分解法による根源岩評価. TRC 研究報告, **11**, 1-17.
- TISSOT, B., CALIFET-DEBYSER, Y., DEROO, G. and OUDIN, J. L., 1971: Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin.

- Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **55**, 2177-2193.
- , DURAND, B., ESPITALIE, J. and COMBAZ, A., 1974 : Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Ibid.*, **58**, 499-506.
- TRASK, P. D., 1932 : *Origin and Environment of Source Sediments of Petroleum*. 323p., Gulf Publishing Co., Houston.
- 牛島信義・田口一雄, 1968 : 地向斜堆積物における石油地化学論. 地質学論集, no. 1, 53-62.
- WAPLES, D. W., 1980 : Time and temperature in petroleum formation — application of Lopatin's method to petroleum formation. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **64**, 916-926.
- 山崎純夫・岡田清史, 1976 : 中古生界に産する炭質物の石炭岩石学的組成と石炭化度について. 鉱山地質, **26**, p.51.
- ZELMER, P. P. and MAN, E. H., 1983 : Analysis of chlorophyll diagenesis —1. Kinetics of the phorbide to porphyrin transition. *Org. Geochem.*, **5**, 43-49.
-