地質時代堆積物中脂肪酸の堆積環境支配と続成変化

—新庄油田新第三系を例として—*

鈴木徳行**・田口一雄***

Distribution and diagenesis of fatty acids in ancient marine sediments of
Miocene age from the Shinjo Oil Field, northeastern Japan*

Noriyuki SUZUKI** and Kazuo TAGUCHI***

Abstract Fatty acids in marine shales and mudstones of Middle Miocene age from the Shinjo Oil Field, northeastern Japan were analyzed. The objectives were; (1) to investigate the distribution of free and esterified fatty acids which are present in the unbound phase (i.e. easily extracted with organic solvents) and kerogen-form fatty acids which are bound or closely associated with kerogen matrix, and (2) to examine their roles as an indicator of sedimentary environment and the diagenetic changes with burial depth. All samples were similarly analyzed for organic carbon, extracted organic matter, and n-alkane, isoprenoid and perylene hydrocarbons and the results have been reported elsewhere (Satake, 1979; Taguchi *et al.*, 1981).

The results showed that, qualitative differences exist between the fatty acids with the unbound and the kerogen-form fractions. The free and esterified fatty acids were found to have high CPI values (strong even predominance) even in such old sediments as Middle Miocene and showed that these fractions are controlled strongly by sedimentary environment rather than the diagenetic change with satisfactory agreement with other paleoenvironmental indicators as perylene contents and pristane/phytane ratio.

On the other hand, analytical results of kerogen-form fatty acids showed that these fractions consist predominantly of low molecular fatty acids ($<C_{21}$) and are controlled by the diagenetic process as indicated by the systematic change of the CPI with burial depth.

One should note that the successive changes of the CPI in kerogen-form fatty acids showed a close relationship with the changes of vitrinite reflectance(R_0), bitumen and hydrocarbon ratios, and the CPI of n-alkanes. It is suggested, conclusively, that the remarkable changes of the CPI is due to that kerogen-form fatty acids were derived from “amorphous kerogen” associated with clay minerals and their diagenetic changes were effected thermocatalytically by clay minerals.

ま え が き

堆積物中の脂肪酸がいわゆる “化学化石” (EGLINTON

1981年7月31日受理

* 日本地質学会第87年学術大会(鈴木・田口, 1980a), 並びに石油技術協会第45回年会講演会(鈴木・田口, 1980b)で一部講演.

** 島根大学理学部地質学教室. Department of Geology, Faculty of Science, Shimane University, Matsue, 690 Japan.

*** 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, Sendai, 980 Japan.

& CALVIN, 1967)としてもっとも重要なものの一つであることは周知のとおりである. とくに続成過程において, 脂肪酸が容易に炭化水素へ転換する性質は石油成因上重要視され, 多くの研究が行なわれている.

堆積物中の脂肪酸は, カルボキシル基との結合関係により, 後述するようにその存在態を種々異にしている. このような存在態の相異に基づいた脂肪酸の研究は, もっぱら続成作用のごく初期の堆積物—主に現世堆積物—にのみ限られていて, 地質時代堆積物中の “化石脂肪酸”

についてのこのような研究は極めて少なかったと言っ
よい。地質時代堆積物中の脂肪酸に関する研究の多く
は、堆積岩粉末試料から有機溶媒抽出によってえられる
脂肪酸、あるいは全岩の加水分解によってえられる脂肪
酸について、全脂肪酸量、あるいはノルマル脂肪酸の分
布状態を調べるという風なものであった(KVENVOLDEN,
1967; 1970)。

本研究は上述の点に注目し、地質時代堆積物として我
国の油田新第三系をとり上げ、その化石脂肪酸を後記の
ように存在態に基づいて分画し、それら各分画の脂肪酸
フラクションの層位学的分布、続成変化を追究したもの
である。

FARRINGTON & QUINN (1971)は、現世堆積物中の脂
肪酸の研究において、いわゆる抽出性有機物(ビチュ
メン)中の脂肪酸を“非結合型脂肪酸”(unbound fatty
acid)、溶媒抽出後の残渣試料からアルカリ加水分解に
よってえられる脂肪酸を“結合型脂肪酸”(bound fatty
acid)と定義した。また、BROWN *et al.* (1972)は、非結
合型脂肪酸についてさらに分画を試み、そのうちからア
ルカリ抽出されるものを“遊離脂肪酸”(free fatty acid)
とし、さらに残渣からアルカリ加水分解によってえられ
るものを加水分解性脂肪酸(hydrolyzable fatty acid)
として区別した。また VAN VLEET & QUINN (1979)は、
従来の結合型脂肪酸の一部に相当するとみられるもの
のなかから、とくに腐植物質(フルボ酸とフミン酸)にとも
なう脂肪酸を分画し、腐植態脂肪酸(humic fatty acid)
としている。

上述した各分画の脂肪酸は、現世の湖成堆積物、沿岸
性堆積物等では一般にそれらの組成が相互に異なってい
ることが認められている。非結合型脂肪酸は高等植物中
に豊富な直鎖高分子脂肪酸(>C₁₉*)に富んでいて、異地
性の脂肪酸を多く有しているものと考えられている。一
方、結合型脂肪酸は、プランクトン、微生物中に多い直
鎖低分子脂肪酸(<C₁₉)、分枝脂肪酸に富んでいて原地
性の脂肪酸を主としているものと考えられている(BRO
OKS *et al.*, 1976; CRANWELL, 1978; ISHIWATARI *et al.*,
1980)。

上述のように、現世堆積物中の脂肪酸の存在態とそれ
らの起源との間には密接な関連のあることが認められて
おり、地質時代堆積物中の“化石脂肪酸”を扱う際
にも、それらの存在態に注目することは上記の点から極め
て重要なことである。また、存在態を異にしている脂肪

* C_n における自然数 n は脂肪酸 1 分子中の炭素の数を表わしてい
る。したがって C₁₉ は nonadecanoic acid[CH₃(CH₂)₁₇COOH]
に相当する。

Fig. 1. Various type fractions of fatty acids iso-
lated from sediments and the definition
of three type fractions used in this study.

酸は、それぞれ特有な続成変化をうけている可能性があ
り、それらの化石脂肪酸について系統的な変化を追跡す
ることは脂肪酸の続成変化をより明確にする上でも、重
要なことと思われる。

本研究では、前述した現世堆積物中の脂肪酸に関する
研究をふまえて、以下に述べるように化石脂肪酸*を 3
つに分画し、その続成作用的变化を追跡した。Fig. 1
はそれらの存在態と分画法を模式的に示したものであ
る。まず、抽出性有機物中の、n-ヘキサンに可溶な成分
(レジンを含む)から、後述する方法によって遊離脂肪
酸(free fatty acid)とエステル態脂肪酸(esterified fatty
acid)とを分画した。一方、非抽出性の残渣有機物中の脂
肪酸は、従来のように結合型脂肪酸(Fig. 1 参照)とし
て一括せずに、その一部に相当しているとみられる、ケ
ロジェンと密接にともなう“ケロジェン態脂肪酸”(ke-
rogen-form fatty acid)のみに注目しこれを調べた**。
地質時代堆積物中の有機物の大部分はケロジェンとして
存在しており、地質時代堆積物を研究対象とする以上、ケ
ロジェン態脂肪酸を検討することがまず第一に重要と考
えたからである。本研究では、有機溶媒に不溶なケロジ
ェンを分離した後、ケロジェンに対してアルカリ加水
分解を行ない、えられた脂肪酸をケロジェン態脂肪酸と定
義した。ケロジェン態脂肪酸は、ケロジェンにおける長
鎖鎖式構造の重要な構成要素であると考えられ(田口,
1979 参照)、このような脂肪酸の続成変化を追跡するこ
とは、脂肪酸の続成変化についてのみならず、ケロジ
ェン自体の続成変化、さらにはケロジェン起源炭化水素の

* とくに断わりのない限り、以下すべて直鎖飽和脂肪酸を意味してい
る。

** 池原・田口・鈴木(1980)、石渡・塩谷(1981)によると、大芦沢地
域の草薙層、古口層中のフミン酸、フミン物質の含有量はすべて検出
感度以下であり、ケロジェン態脂肪酸分画への腐植態脂肪酸の混入
はほとんど無視される。

生成機構解明にも寄与するものと考えられる。

上述した3種の化石脂肪酸について、古環境的、統成作用的検討を加えるために、脂肪酸分析の他に、有機炭素量、抽出性有機物量、炭化水素量、*n*-アルカン組成、イソプレノイド炭化水素のプリスタン/ファイタン比をも検討した。

研究試料は、従来より種々の地質学的(田口, 1959, 1967; TAGUCHI, 1962; 井上, 1962; 猪俣, 1962), 地球化学的(田口・佐々木・牛島, 1970; 佐々木, 1974; 佐竹, 1979; 佐竹・田口・鈴木, 1979; 池原・田口・平井・関口, 1980; 田口・鹿野・鈴木・池原, 1981) 研究の行なわれている、山形県新庄盆地大芦沢地域の新第三系から採取された。分析結果を解釈する上で有利であると考えたからである。

試料および分析方法

1. 試料および採取地域

試料採取地並びに試料を採取した層位学的関係が Fig. 2 および Fig. 3 に示される。本地域には我国の石油根源岩として重要な草薙層(女川相当層)、古口層(船川相当層)が連続的に露出しており、その連続露頭中から総計 13 個の頁岩を採取し、研究試料とした。大芦沢の詳細なルートマップは、田口他 (1970, 1981) を参照されたい。分析結果が各試料の試料番号(層位学的位置は Fig. 2 参照)とともに Table 1 に示される。

2. 分析方法

本研究で用いた分析方法の大部分は、すでにこれまでに報告してきたものと同様なのでこれを省き、重要と思われるものについてのみ述べる。他は前掲した研究地域に関する地球化学的文献を参照にされたい。

分析系統図を Fig. 4 に示す。採取した頁岩、泥岩試料は常温にて乾燥後、汚染を除くため、試料表面をグラインダーによって削りとり、その後、3~5 cm 大に碎き、30°C 恒温乾燥器内でさらに乾燥させ、ジョークラッシャー、ディスクミル、ボールミルを用いて 250 メッシュ以下の粉末とした。

粉末試料に、有機溶媒(ペンゼン/メタノール; 9/1)を加え、振とう抽出法をくり返し用いて抽出性有機物をえた。抽出性有機物のうち、ヘキサンに可溶性成分(レジンを含む)についてケイ酸を充填したカラムクロマトグラフィーを用いて、炭化水素類(*n*-アルカン、プリスタン、ファイタン)、脂肪酸類(遊離脂肪酸、エステル態脂肪酸)の分画を行なった。ヘキサノージエチルエーテル(50:50)流出分画のうち、アルカリに可溶性脂肪酸を遊

離脂肪酸、残渣を 0.5 N KOH—メタノール溶液中で 2 時間還流(アルカリ加水分解)してえた脂肪酸をエステル態脂肪酸とした。

有機溶媒抽出後の残渣試料は、0.5 N HCl によって炭酸塩鉱物を除去し水洗した後、さらに HF/HCl 混合溶液(60°C)中で他の無機鉱物を除去し水洗した。残留有機物について、さらに超音波抽出法(10 min.)により有機溶媒抽出をくり返した。この操作でえた抽出性の有機物の特質については後報することとし、今回はふれない。以上の操作を通して最終に残った有機溶媒不溶の有機物をケロジェンとして回収した。えられたケロジェンについてエステル態脂肪酸の回収の場合と同様に、アルカリ加水分解を施してケロジェン態脂肪酸を分離した(Fig. 5)。

なお、*n*-アルカン、イソプレノイド炭化水素(プリスタン、ファイタン)、脂肪酸メチルエステルのガスクロマトグラフィーは次の条件下で行なった。

装置: HITACHI PERKIN-ELMER F6D 型 GC, (FID)。

カラム: SUS—カラム(2 m×3 mm)。

担体: Chromosorb G AW DMCS(80—100 mesh)。

液相: Apiezon L(2%)。

キャリアーガス: 窒素(40 ml min⁻¹)。

温度条件: 130°C~300°C(昇温速度 5°C min⁻¹)。

同定は、標準物質との相対保持時間によって行なった。

分析結果

1. 基本的データ

有機地化学的研究の基本的データである、有機炭素量(O. C.), 抽出性有機物量(E. O. M.), 全炭化水素量(H. C.), *n*-アルカン CPI の値* を、遊離脂肪酸、エステル態脂肪酸、ケロジェン態脂肪酸の各 CPI 値、およびプリスタン/ファイタン比(後述)とともに Table 1 に示した。ただし、本研究での *n*-アルカンおよび脂肪酸の CPI 値は、それぞれ次式によって求めた。

$$\text{CPI}_{n-p} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{25} \sim C_{33}}{C_{24} \sim C_{32}} + \frac{C_{25} \sim C_{33}}{C_{26} \sim C_{34}} \right)$$

$$\text{CPI}_{FA} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{14} \sim C_{20}}{C_{13} \sim C_{19}} + \frac{C_{14} \sim C_{20}}{C_{15} \sim C_{21}} \right)$$

なお、これらの値の一般的な地球化学的意義については、田口(1968a, 1978b)を参照されたい。

* Carbon Preference Index の略、*n*-アルカンの場合は一般に CPI_{n-p} 、脂肪酸の場合は CPI_{FA} として表現される(田口, 1968a, 1978b 参照)。

Fig. 2. Index map showing sampling routes.

2. プリスタン/ファイタン比

Fig. 6にチオ尿素アダクト法によってえたプリスタンおよびファイタンのガスクロマトグラフ分析結果を示した。プリスタン、ファイタンは、Fig. 7から明らかなように両者ともクロロフィルの側鎖であるフィチル基から主に形成される。プリスタンは酸化的環境下で脱炭酸作用により形成され、ファイタンは、酸素の少ない還元的環境下で形成されるものとされている。従ってプリスタン/ファイタン比(pr/ph)は、堆積岩の沈積したときの溶存酸素濃度を示し、その高い値は酸素濃度に富む沈積環境を、低い値は酸素に乏しい環境を示すものとみなされている(BROOKS *et al.*, 1969; POWELL & MCKIRDY, 1973; DIDYK *et al.*, 1978)。

Table 1 から明らかなように、研究地域での pr/ph は、草薙層の大芦沢砂岩(田口ら, 1970)を境として、そ

Fig. 3. Schematic columnar section of the studied area.

Number shows sampling point.

Major rock facies : 1: Dark brown colored andesitic tuff breccia, 2: Very hard siliceous shale, 3: Grey colored very hard siltstone, 4: Dark grey colored hard siltstone, 5: Sandy tuff, 6: Grey colored sandy siltstone, 7: Calcareous concretion.

Table 1. Chemical analyses of shale samples from the Shinjo Oil Field, northeastern Japan.

Sample	O.C.	E.O.M.	H.C.	Pr/Ph	CPI(FFA)	CPI(EFA)	CPI(KFA)	CPI(n-alkane)
82810	0.44*	460*	110*	3.67	4.38	7.08	7.41	2.66*
82809	0.54*	530*	140*	3.34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.*
72617	0.67*	640*	160*	3.18	4.59	6.39	5.63	2.18*
72615	0.73	340	80	2.89	high	high	6.13	1.83
72612	1.15*	1240*	430*	1.95	high	high	4.09	1.59*
72611	0.45	420	90	1.91	high	high	4.51	n.d.
72605	1.08*	1710*	510*	2.46	high	high	4.32	1.14*
72603	1.45*	3500*	1180*	1.02	high	high	2.38	1.23*
72513	1.01	2000	610	1.33	high	high	1.49	1.33
72511	1.03	2880	1010	1.05	n.d.	high	n.d.	1.38
72509	1.14*	2110*	1170*	1.93	high	high	1.64	1.08*
72507	1.45	3800	2050	1.00	high	high	1.25	1.16
72503	0.58*	1400*	580*	2.50	high	6.75	1.92	1.01*

(%) (ppm) (ppm)

O. C.: Organic carbon, E.O.M.: Extractable organic matter, H. C.: Hydrocarbon, Pr/Ph: Pristane to phytane ratio, FFA: Free fatty acids, EFA: Esterified fatty acids, KFA: Kerogen-form fatty acids. "High" indicates the CPI higher than 10.0.

* Data from Satake(1979) and Taguchi *et al.*(1981).

Fig. 4. Experimental flow-sheet for the isolation of n-alkane and fatty acids.

れより上位の上部層(72605 より 上位)では, 1.9~3.7 と相対的に高く, 下位層では, 最下位の一試料(72503) で比較的高いものの, 一般に 1.0~2.0 と低い値を示している. pr/ph 比は, 時に続成作用段階—ことに石油形成帯深度—で若干増加 することも指摘 されているが

(CONNAN, 1973), 本地域では, むしろ続成作用の進行にともなって減少を示している. この事実は, pr/ph に及ぼす 本地域の 続成作用変化が極めて 小さかったことを示しており, IKAN *et al.* (1975)により 示されたような pr/ph に対する沈積初期の環境の影響が大きな変化をう

Fig. 5. Experimental flowsheet for the hydrolysis of kerogen and recovery of kerogen-form fatty acid.

Fig. 6. Gas chromatogram of acyclic isoprenoid hydrocarbons from Kusanagi shale.

けずに保存されているとみるべきものであろう。

3. 脂肪酸

存在態を異にする各脂肪酸分画の重量相対組成分布を Fig. 8 に示した。一般に現世堆積物では、結合型脂肪酸(本研究のケロジェン態脂肪酸)が、抽出性脂肪酸と比較

Fig. 7. Schematic generation path of pristane and phytane from chlorophyll a.

して低分子の脂肪酸に富んでいることが知られており (Brooks *et al.*, 1976), 本研究のケロジェン態脂肪酸(KFA)も同様の傾向を示している。とくに上位層(72612より上位の試料)では、抽出性脂肪酸(FFA+EFA)が相対的に高い高分子酸量を示しているのに対し、KFAは低分子酸より成っていて注目される。FFA, EFA, KFAのCPI値は、既述したようにTable 1に示してある。

a 遊離脂肪酸(FFA) 古口層と草薙層からえた試料中の遊離脂肪酸(FFA)のガスクロマトグラムを Fig. 9 に示した。Table 1 から明らかなように、FFAのCPI値は、上位の古口層においては、4.0~5.0の高い値を示し、下位層の草薙層では、すべて10.0以上の高い値を示した。Fig. 8 から明らかなように、これはFFA中にC₁₆が濃集していることに起因している。また古口層、草薙層上部の試料中には、相対的に多量の高分子遊離脂肪酸(>C₁₉)を含むが、下位層に向かって減少している(Fig. 8)。

b エステル態脂肪酸(EFA) エステル態脂肪酸(EFA)は、FFAとおおよそ同様な層位学的分布、変化傾向を示した(Table 1, Fig. 8)。すなわち、上位層においては、下位層と比較すると比較的低いCPI値を示すとともに高分子脂肪酸をより多く有している。このよ

Fig. 8. Stratigraphic distribution of normal fatty acids for shale samples from the Shinjo Oil Field, northeastern Japan. Numbers refer to stratigraphic positions shown in Fig. 3.

Fig. 10. Gas chromatogram of kerogen-form fatty acid isolated from Kusanagi shale.

うに、同一試料中の FFA と EFA の組成が類似していることは、FFA が主として、EFA の加水分解によって生成したものであることを示唆しているが、今回は、このような事実が認められたことを指摘するにとどめる。

c ケロジェン態脂肪酸 (KFA) 草薙層の頁岩よりえたケロジェン態脂肪酸 (KFA) のガスクロマトグラムを Fig. 10 に示した。前述した、FFA および EFA と KFA との組成間には、すでに指摘したように明瞭な相異が認められた (Table 1, Fig. 8)。すなわち、前二者では下位層のものに高い CPI を有するものが多いのに対して、後者では、上位層から下位層へ向って、CPI 値が 7.4 から 1.25 付近まで連続的に減少する傾向を示

Fig. 9. Gas chromatograms of methyl esters of fatty acids isolated from Furukuchi and Kusanagi shales.

Fig. 11. Stratigraphic distribution of perylene concentration, pristane/phytane ratio and relative abundance of high molecular fatty acids ($>C_{21}$) as paleo-environmental indicators.

している。しかしながら最下位の試料(72503)のみは、pr/ph比の場合と同様に、上記の一般的傾向とは一致していない。また前二者では、上位層において高分子脂肪酸が顕著に認められたが、後者のKFAでは、全試料を通して、 $C_{14:0}$ 、 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:0}$ を中心とした、低分子酸($<C_{19}$)を主成分とする特徴を示している。

討 論

化学化石は、地質学的に2種類の情報を与えてくれる。一つはある化学化石からその出発有機物質へと溯ることによってえられる、堆積環境(古環境)指示者としての役割で、今一つは、続成作用(あるいは変成作用)変化のパラメータとしての役割である(田口, 1978b)。本研究では脂肪酸の分析結果についてこの両面について検討した。

1. 脂肪酸と草薙層・古口層の堆積環境

堆積有機物の古環境指示者としての役割には、有機物が増変しやすい物質であるため、その解釈、応用には自

づと限界があるが、ここでは、存在態を異にする各脂肪酸の分析結果を他の古環境パラメータと照合させながら草薙層、古口層の堆積時の環境を検討してみた。

Fig. 11は、本地域における抽出性脂肪酸(FFA+EFA)中の高分子脂肪酸($>C_{21}$)量の層位学的分布を、同一ルートの試料について求めたペリレン濃度(田口ら, 1970)、pr/ph(既出)とともに総括的に示したものである。

a ペリレン Fig. 11から明らかなように、草薙層下部～中部では、その含有量は極めて低く0.001～0.007 ppm程度にすぎないが、草薙層上部、古口層では相対的に含有量は高く、0.0181～0.092 ppmを示している。ペリレンが陸源有機物質に由来し、その量が陸源物質の寄与の程度を示すということは、著者の一人がたびたび指摘してきたところであり、一般にも受け入れられている事柄でもある(HODGSON *et al.*, 1968; 田口, 1968b; AIZENSHTAT, 1973)。本地域のペリレンについて研究した田口・佐々木・牛島(1970)は、周辺地域の地質学的事実(TAGUCHI, 1962; 田口, 1967)をもあわせ考慮して、草薙層中～下部(既述の大芦沢砂岩層より下位部分)は、草薙層上部および古口層と比較して陸源物質の

* $C_{14:0}$ はミリスチン酸を示す。 C_{14} は tetradecanoic を示し、0 は直鎖飽和脂肪酸であることを示す。以下これに準ずる。

供給を受け難い環境下で堆積したものと推定した。

b pr/ph 今回新しくえられた pr/ph 比は, Table 1, Fig. 10 から明らかなように, 草薙層中～下部では低い値, それより上部で高い値を示している. この事実は, 先に説明した pr/ph 比の意義, あるいは LIJMBACH (1975) によって示された pr/ph の環境的意義から判断すると, 草薙層下部は, 海成で比較的に還元的な環境下で形成されたとみられるのに対し, それより上位諸層は, 海成～汽水成の, より溶存酸素濃度に富んだ水域で形成されたものとみられる。

c FFA+EFA 抽出性脂肪酸 (FFA+EFA) 中の高分子酸 ($>C_{21}$) は, 草薙層中～下部において乏しく, それより上位層において富んでいる (Table 1, Fig. 11)。

生物中の脂肪酸組成は, 生物の種類によって異なり, 動物プランクトンは $C_{16:0}$, $C_{18:0}$ を主成分としていて高分子飽和脂肪酸は極めて少ない。これに対し, 高等植物のワックス起源の脂肪酸は, C_{20} 以上の高分子飽和脂肪酸を多量に含有していることはよく知られた事実で (KVENVOLDEN, 1967; 田口, 1978b 参照), 現世堆積物中の高分子脂肪酸の相対的な多寡は, 陸源有機物質の寄与の程度を示すものとして受けとられている (BROWN *et al.*, 1972; ISHIWATARI, 1974; 田口, 1978b 参照)。しかも抽出性脂肪酸と結合型脂肪酸とを比較すると, 前者の方が一般に高分子脂肪酸に富んでいることが知られている (BROOKS *et al.*, 1976)。

もし, 草薙層, 古口層中の抽出性脂肪酸が, 続成変化を著しく受けていないものと仮定すると, Fig. 11 に示された脂肪酸の相対的量の分布は, 堆積時の環境をそのまま反映しているものとみてよいであろう。しかしながら現在のところ, このような存在態を異にした脂肪酸の続成変化についての研究はほとんどなく, それらの相対組成変化の程度について知ることは困難である。ただ後述するように, 全岩的飽和脂肪酸の CPI 値の研究からは, 現世堆積物の CPI 値が高いのに, 地質時代堆積物のそれは低くなるという, 続成変化の事実が認められている。存在態を異にした分画別の脂肪酸の続成変化において, その進行, 機構に差異があるのかないのかは極めて興味のある問題である。ところが, Table 1 から明らかなように, FFA+EFA の CPI 値は, 古口, 草薙層を通じて高い値を示し, 下位層へ向かっての減少は認められてない。すなわち古口層, 草薙層の埋没による熱影響程度では FFA, EFA の組成には著しい変化が生じなかったものと判断され, その CPI 値は続成変化のパラメータとして利用できないことを示している。

一方, 飽和脂肪酸の加熱変化に関する実験は次のような興味ある結果を与えている。ABELSON *et al.* (1964) は, 藻類より抽出した脂肪酸を 190°C で 18 日間加熱しても, 脂肪酸組成の分布にはさしたる変化のなかったことを報告している。著者らも $C_{16:0}+C_{18:0}$ をパイレックス管中に真空封入し, 400°C , 20 時間の加熱を行なったが, 組成の変化は認められず, 分子量の異なる他の脂肪酸の生成も確認されなかった。しかしながら粘土鉱物を触媒として用いた熱分解実験では, 分子量の異なる脂肪酸, あるいは n-アルカンの形成されることは周知の如くである (JURG & EISMA, 1964; SHIMOYAMA & JOHNS, 1971)。恐らく単純な熱分解と粘土鉱物を触媒に用いたキャタリティック熱クラッキングとの間には大きな相違があるのであろう。

上述の諸点を考慮すると, 抽出性脂肪酸に関する限りでは, 古口, 草薙層の埋没程度の影響では, その続成作用に認められるような変化はなかったものと判断される。従って Fig. 11 に示した, 抽出性脂肪酸 (FFA+EFA) の分布は, 一応古環境を反映しているものとみてよく, 草薙層中～下部は, 微生物, プランクトンに由来する C_{16} , C_{18} 等を顕著に含み, それより上位層では, 高等植物に由来する高分子酸を比較的多量に含み, 陸源有機物の供給が多かったものと判断される。

上述の考察においては, 堆積岩の形成後における, 天水, 地下水を媒体とした FFA, EFA の二次汚染については全く考慮を与えていないが, 遊離脂肪酸は水(とくにアルカリ性)に溶解する性質があり, このような脂肪酸の二次汚染は充分に考えられるところである。しかしながら, 著者らは今のところ, 汚染試料を避けるために注意深い試料採取法を行なっていること, 水に溶けやすい脂肪酸の大部分が C_{20} 以下の低分子脂肪酸であること, FFA+EFA の CPI 値が孔隙率, 透過率の比較的に小さい草薙層においても低下していないこと, 古口層の泥岩が必ずしも相対的に高い透過率のものでないことなどから判断して, 汚染による影響は小さかったものとみなしている。しかも上述の FFA+EFA に対する環境支配的な解釈は, 既述のようにペリレン量, pr/ph 比の層位学的分布, 堆積環境的分布とも矛盾がなく, 妥当な判断のようにみえる。この問題は, 将来コア試料を検討することにより, 根本的な解決ではないが, より明確にされうるものと考えている。

しかしながら, 一方, 後述するように草薙層下部には石油形成帯の存在が認められており (池原ら, 1980), 熱成の進行にともなって結合型脂肪酸が非結合型脂肪酸

Fig. 12. Variation of bitumen and hydrocarbon ratios, CPI_{n-P} , CPI_{FA} and vitrinite reflectance (R_0) with increasing depth.

R_0 : after Ikehara *et al.* (1980).

(抽出性)へ変化することも考えられる故、現時点では、中新世中期程度の地質時代堆積物中の抽出性脂肪酸は、現世堆積物と同様に、なお高い偶数炭素優位性を保持したままになっていて、その組成が他の古環境データと調和的であったと述べる程度にとどめたい。今後の一層の検討を要する問題である。

d ケロジェン態脂肪酸 Table 1から明らかなように、その CPI 値は上位層から下位層へ向って明瞭な連続的減少を示しており、この存在態の脂肪酸は、続成変化に大きく支配されるものとみられ、古環境解析には利用しがたいものと認められる。

2. 埋没にともなう脂肪酸の続成変化

Fig. 12 は、ビトリナイト反射率(R_0)、抽出性有機物量比(ビチューメン比)、炭化水素比、 n -アルカン CPI 値、ケロジェン態脂肪酸(KFA)の CPI 値の層位学的変化—地層の埋没深度増加にともなう変化—を示したものである。ケロジェン態脂肪酸の CPI 値以外の各パラメータの続成作用的变化の意義については、田口(1978a, 1980)の既報告を参照にされたい。

a ケロジェン態脂肪酸の続成変化 Fig. 12 から明らかなように、ビチューメン比、炭化水素比、 n -アルカンの CPI 値は、 R_0 値とともに標式的な変化を示し、池原ら(1980)が指摘しているように、 $R_0=0.5$ 付近に石油形成帯の敷居点を認めることができる。KFA の CPI 値も n -アルカン CPI 値と同様に、埋没深度にそって明瞭に系統的な変化を示して注目される。

既述したように粘土質堆積物中の全岩飽和脂肪酸の CPI 値は、現世堆積物において高く、地質時代堆積物で低くなる傾向はよく知られた事実である。例えば、COOPER (1962)は、 $C_{16}+C_{18}/2 \times C_{17}$ 式によって求めた飽和脂肪酸の CPI 値は、現世堆積物では 14.9 で、地質時代堆積物では 1.71 であると報告している。しかしながら KFA の CPI 値が埋没深度増加にともなって、連続的变化を示す—すなわち奇数分子脂肪酸量が相対的に増加する—のに対して、同一試料中の n -アルカンの CPI 値が減少する—すなわち偶数分子の n -アルカン量が相対的に増加する—という事実は、これまでに明らかにされたことのない一つの新知見のようにみえる。

本研究で用いた CPI_{n-p} , CPI_{FA} の定義から明らかなように、両者の埋没変化は必ずしも相対応する炭素数をもった n -アルカン、直鎖飽和脂肪酸の変化の比較ではない。しかしながら、同一試料中の n -アルカンと直鎖飽和脂肪酸が、それぞれ、偶数炭素分子の相対的増加、奇数炭素分子の相対的増加という対照的な変化をしている事実は、一種のパラレリズムをもっているとみなしてよいように思われる。

現世の生物、あるいは種々の環境下にある現世堆積物中の脂肪酸は、ほとんど例外なく高い偶数炭素優位性を有しており、上記の KFA に認められた CPI 値の連続的な規則正しい減少事実は、続成作用変化によるものと認めてよいであろう。

b 抽出性脂肪酸とケロジェン態脂肪酸の続成変化の相違について 既述したように、現時点では、FFA, EFA の汚染問題はほとんど無視できるものと考えられる故、KFA の CPI 値には続成変化が顕著に認められるのに対し、FFA, EFA の CPI 値には何らかの理由により、その続成変化が顕著に現われなかったものとみなされる。すなわち、この場合、同じ飽和脂肪酸でも存在態を異にすることによりその続成変化に相違を生じたものと判断される。以下この問題について若干の考察を述べる。

i 既述したように、両者の相違は、第一に、抽出性脂肪酸の変化が単純な脱炭酸ガス化反応によるのに対し、KFA の変化は、熱一触媒クラッキングによるという考えである。

ii 従来の脂肪酸の CPI 値は、全岩の加水分解によってえた脂肪酸の CPI 値、すなわち種々の存在態の脂肪酸の総和組成に基づいた CPI 値であるため、存在態を異にするどの脂肪酸が優勢的に作用しているのか明らかでない。本研究では各態の脂肪酸について定量分析を行っていないため、その相対的量比関係は明確ではないが、EFA と同一条件下で加水分解反応を行なってえた KFA 量から判断すると、KFA は他の分画の脂肪酸よりも多量に存在しているように認められた。すなわち、続成作用の比較的進んだ段階(石油形成帯付近の熟成作用)ではケロジェン態として存在する脂肪酸が他の分画脂肪酸よりも多いものとみられ、従って全岩の加水分解によってえられた脂肪酸組成は、KFA の組成に大きく支配されているものと考えられる。このことは逆に、堆積岩中の脂肪酸を存在態を異にする脂肪酸に分画して調べた結果、KFA の続成変化が明確にされたものとも言える。

iii KVENVOLDEN(1966)は、石灰岩中の全脂肪酸は、頁岩のそれと比較して高い偶数炭素優位性を有していることを指摘している。石灰岩は一般に粘土質岩に比較して、高いピチュメン比、炭化水素比、低いケロジェン量比をもつことが知られている(HUNT, 1961; TAGUCHI, 1975; 田口, 1982)。これから判断すると、石灰岩は粘土質岩(頁岩)に比較して、KFA 量に乏しく、抽出性脂肪酸に富んでいる可能性が高いものとみられ、石灰岩の全脂肪酸の高い偶数炭素優位性は、粘土質岩の場合と反対に、触媒作用をする粘土鉱物に乏しいことと同時に、抽出性脂肪酸の影響を強くうけているためと解釈される。すなわち、基本的には ii と同様に存在態を異にする脂肪酸の続成変化は、各々異なるという立場である。

iv 今回測定した“化石脂肪酸”の CPI 値は、既述したように $C_{13} \sim C_{21}$ という低分子酸の範囲で求めたものである。ところが現世堆積物の研究では一般に結合型脂肪酸(ケロジェン態脂肪酸が主体)が抽出性脂肪酸と比較して、低分子酸に富んでいることが知られており(BROOKS *et al.*, 1976; CRANWELL, 1978; ISHIWATARI *et al.*, 1980)、ケロジェン態脂肪酸は堆積当初から低分子酸に富んでいる可能性が大である。すなわち今回測定したケロジェン態脂肪酸の CPI 値は、KVENVOLDEN(1967)の全岩加水分解脂肪酸($C_{15} \sim C_{31}$)の CPI 値と比較すると、最初から高分子酸部分の影響を取り除いた測定であると言える。他方、アミノ酸、炭水化物、脂質の縮重合に由来する、いわゆる“無定形ケロジェン”は粘土鉱物と密接に伴ないやすいことが明らかにされている(鈴木・田口, 1980)。今回えられたケロジェン態脂肪酸がどんな型のケロジェン〔無定型ケロジェンかあるいは構造型ケロジェン(BURGESS, 1974)〕に由来しているかはなお検討を要する問題であるが、低分子酸に富んでいる事実を考慮すると、粘土鉱物にともないやすい、無定形ケロジェンに由来しているものとみられる。

従って今回の研究で、ケロジェン態脂肪酸が続成変化にともなうとくに明瞭な CPI 値変化を示したのは、一つは粘土鉱物の触媒の効果と、今一つは、当初から高分子酸に富んでいない存在態の脂肪酸分画の変化を追跡したことによるものと思われる。

c ケロジェン態脂肪酸の続成変化と石油炭化水素の形成 堆積物が現世から地質時代堆積物に移るに従って、偶数炭素数の脂肪酸に比較して奇数炭素数の脂肪酸が相対的に増加し、一方、奇数炭素数の n -アルカンが、偶数炭素数の n -アルカンに比較して相対的に増加するということはよく知られた事実である(COOPER &

BRAY, 1963). またこのことから, 脂肪酸が *n*-アルカンの形成と密接な関係にあるということも早くから指摘されていた事柄である(田口, 1968a 参照). しかしながら, この指摘は, *n*-アルカン形成の一部の説明としては認められていても, 全面的には必ずしも受け入れられていなかった(ROBINSON *et al.*, 1965). 現状のように, 石油のいわゆる“ケロジェン起源説”が登場してからは, とくに脂肪酸と *n*-アルカン形成との直接的対応関係を追求する研究はみられなくなり, ケロジェンからの炭化水素の形成は自明の理として扱われる傾向にあったと言えよう.

この研究は, 本来, ケロジェンからの炭化水素の発生とは, 本質的に一体何なのであるかという著者たちの素朴な疑問から始まったものであるが(田口, 1975), KFA の CPI 値(偶数炭素優位性)が埋没深度とともに連続的に減少し, しかも *n*-アルカンの CPI 値変化と一種のパラレリズムを示している事実は, この点, この問題の重要性を改めて認識させてくれたものと言えよう.

今回認められた, KFA の CPI 値変化は, 比較的低分子(C_{21})部分の組成変化ではあるが, FFA, EFA, よりも KFA における続成変化が顕著であることを示している点で重要である. この点, 石油形生帯の数居点に達する前の若い堆積物中の KFA が高分子脂肪酸を相対的に多量に有しているのにより深部で少量となっている事実は, 堆積環境よりも, 続成変化—*n*-アルカンの発生—の立場から重要視される必要があるように思われる. 恐らくは, この変化は, KFA がケロジェンの鎖式構造の構成要素として重要な役割を果たしていることを示すと同時に, 石油形生帯における *n*-アルカンの発成にも重要に関与していることを示すものではなかろうか.

顕著な CPI 値変化を示した KFA は, 既述したように粘土鉱物と密接にともない易い無定形ケロジェンにもなっているものとみられるが, 石油炭化水素の発生に無定形ケロジェンが大きく寄与するということは, よく知られた事実でもある(TISSOT & WELTE, 1978; HUNT, 1979). また, 石油形成帯における熟成した *n*-アルカンが, KFA と同様に, 低分子部分に高い頻度率をもった分布を示していることもよく知られた事実である(PHILLIPPI, 1965). 以上の諸点を考慮すると, 石油形生帯における *n*-アルカンの発生*は, 単にケロジェンからというよりも, 粘土鉱物と密接な関係をもったケロジェンのケロジェン態脂肪酸(KFA)がより重要に寄与している

という風に表現するのが正しいのではなかろうか.

ま と め

山形県新庄盆地大芦沢ルートの新第三系, 草薙層, 古口層の泥質岩中に含まれる“化石脂肪酸”をその存在態を異にする遊離脂肪酸, エステル態脂肪酸, ケロジェン態脂肪酸に分画して調べたところ次のような興味ある結果がえられた.

遊離脂肪酸およびエステル態脂肪酸の組成分布は, 埋没深度増加にともなう変化を顕著に示さず, むしろ堆積環境に強く支配されているような結果を与えた. この結果は, 本研究地域の地質学的観察, ペリレン含有量, プリスタン/フィタン比等の諸データと調和的であった.

一方, ケロジェン態脂肪酸の組成変化(偶数炭素優位性—CPI 値—変化)は, ビトリナイト反射率, ビチュメン比, 炭化水素比および *n*-アルカンの CPI 値等の埋没続成変化と系統的な対応変化を示し, ケロジェンの続成変化, *n*-アルカン炭化水素の形成上興味ある結果を与えた.

ケロジェン態脂肪酸がとくに顕著な連続的变化を示したのは, この脂肪酸が粘土鉱物と密接にとまなう“無定形ケロジェン”に由来しているためで, その続成変化には粘土鉱物の触媒作用が重要な役割を果たしたものと推定される.

謝辞 本研究を行なうに際して, 鹿野朋子さん(旧姓佐竹, 東北大学大学院生)からは未公表資料の引用を許して頂き, 同じく東北大学大学院生の池原義明, 森一司の両氏からは研究途上で種々御協力を頂いた. ここに記して謝意を表する.

文 献

- ABELSON, P. H., HOERING, T. C. and PARKER, P. L., 1964: Fatty acids in sedimentary rocks. In U. COLOMBO and G. D. HOBSON eds., *Advances in Organic Geochemistry*, 169—174, Pergamon Press, Oxford.
- AIZENSHTAT, Z., 1973: Perylene and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 559—568.
- BROOKS, J. D., GOULD, K. and SMITH, J. W., 1969: Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, **222**, 257—259.
- BROOKS, P. W., EGLINTON, G., GASKELL, S. J., MCHUGH, D. J., MAXWELL, J. R. and PHILIP, R. P., 1976: Lipids of recent sediments—I. Straight chain hydrocarbons and carboxylic acids of some temperate lacustrine and sub-tropical lagoonal/tidal flat sediments. *Chem. Geol.*, **18**, 21—38.

* 著者の一人鈴木は, 石油形成帯における炭化水素の発生には, HF/HCl 混合溶液で無機鉱物を除去した後の残渣有機物から得られる抽出性有機物が大きく関与するものと考えている.

- BROWN, F. S., BAEDECKER, M. J., NISSENBAUM, A. and KAPLAN, I. R., 1972: Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia-III. Changes in organic constituents of sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1185—1203.
- BURGESS, J. D., 1974: Microscopic examination of kerogen (dispersed organic matter) in petroleum exploration. In R. R. DUTCHER, P. A. HACQUEBARD, J. M. SCHOPF and J. A. SIMON eds., *Carbonaceous Materials as Indicators of Metamorphism*, 19—30, Special Paper, No. 153, G. S. A.
- CONNAN, J., 1973: Diagenese naturelle et diagenese artificielle de la matiere organique a elements vegetaux predominants. In B. TISSOT and F. BIENNER eds., *Advances in Organic Geochemistry* 1973, 73—95, Editions Technip, Paris.
- COOPER, J. E. 1962: Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. *Nature*, **193**, 744—746.
- and BRAY, E. E., 1963: A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 1113—1127.
- CRANWELL, P. A., 1978: Extractable and bound lipid components in a fresh water sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1523—1532.
- DIDYK, B. M., SIMONETT, B. R. T., BRASSELL, S. C. and EGLINTON, G., 1978: Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**, 216—221.
- EGLINTON, G. and CALBIN, M. 1967: Chemical fossils. *Sci. Am.*, **216**, 32—43.
- FARRINGTON, J. W. and QUINN, J. G., 1971: Comparison of sampling and extraction techniques for fatty acids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 735—741.
- 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.
- HUNT, J. M., 1961: Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **22**, 37—49.
- , 1979: *Petroleum Geochemistry and Geology*. 617 p., W. H. Freeman and Company, San Francisco.
- IKAN, R., BAEDECKER, M. J. and KAPLAN, I. R., 1975: Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediments-II. Isoprenoids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 187—194.
- 池原義明・田口一雄・鈴木徳行, 1980: 新潟県梅田 R-1 および山形県大芦沢地域油田新第三系中に含まれるフミン酸およびケロジェンの続成変化. 石技誌, **45**, 232.
- ・———・平井明夫・関口嘉一, 1981: ケロジェンピトリナイトの反射率と石油形成帯との関係. 地球化学, **15**, 77—87.
- 猪俣虎彦, 1962: 山形県北西部中新統上部の Biofacies の研究. 石技誌, **27**, 255—292.
- 井上寛生, 1962: 新第三紀における出羽丘陵周辺地域の古地理学的研究. 石技誌, **27**, 233—254.
- ISHIWATARI, R., 1974: Fatty acids in a 200-meter sediment core from Lake Biwa. In S. HORIE ed., *Paleolimnology of Lake Biwa and the Japanese Pleistocene*, Vol. 2, 202—280, Kyoto University, Kyoto.
- , OGURA, K. and HORIE, S., 1980: Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan). *Chem. Geol.* **29**, 261—280.
- 石渡良志・塩谷 真, 1981: 堆積有機物の続成作用的変化への実験地球化学的アプローチ. 続成作用総研連絡紙, 堆積岩の続成作用に関する研究, No. 1, 79—89.
- JURG, J. M. and EISMA, E., 1964: Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acid. *Science* **144**, 1451—1452.
- KVENVOLDEN, K. A., 1966: Molecular distribution of normal fatty acids and paraffins in some Lower Cretaceous sediments. *Nature*, **209**, 573—577.
- , 1967: Normal fatty acids in sediments. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 628—636.
- , 1970: Evidence for transformations of normal fatty acids in sediments. In G. D. HOBSON and G. C. SPEERS eds., *Advances in Organic Geochemistry* 1966, 335—366, Pergamon Press, Oxford.
- LIJMBACH, G. M. G., 1975: On the origin of petroleum. In *9th World Petroleum Congress, Proc.*, Vol. 2, 357—369, Applied Science Publishers Ltd., London.
- PHILIPPI, G. T., 1965: On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1021—1049.
- POWELL, T. G. and MCKIRDY, D. M., 1973: The effect of source material, rock type and diagenesis on the n-alkane content of sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 623—633.
- ROBINSON, W. E., CUMMINS, J. J. and DINNEEN, G. U., 1965: Changes in Green River oil-shale paraffins with depth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 249—258.
- 佐々木清隆, 1974: 山形県大芦沢ルートの草薙層におけるアミノ酸組成の層位学的分布. 石技誌, **39**, 44—52.
- 佐竹朋子, 1979: 新庄盆地西方大芦沢周辺の地質, ならびに泥質岩・砂質岩有機物の比較について, 東北大岩鉱卒論(手記).
- ・田口一雄・鈴木徳行, 1979: 新庄盆地大芦沢付近新第三系のケロジェンと炭化水素(要旨), 石技誌, **44**, 218.
- SHIMOYAMA, A. and JOHNS, W. D., 1971: Catalytic conversion of fatty acids to petroleum-like paraffins and their maturation. *Nature (Phys. Sci.)*, **232**, 140—144.

- 鈴木徳行・田口一雄, 1980 a : 化学化石による堆積環境解析—油田新第三系を例として—. 日本地質学会第 87 年学術大会講演要旨集, 97.
- , 1980 b : 堆積岩中の結合型および抽出性脂肪酸の続成変化. 石技誌, **45**, 233.
- , 1981 : 粘土分画にともなうケロジエンの特性とその続成変化—西山油田上部新第三系を例として—. 地球化学, **14**, 88—98.
- 田口一雄, 1959 : 秋田・山形県境付近出羽丘陵の地質(出羽地向斜の研究—I). 地質雑, **65**, 12—20.
- TAGUCHI, K., 1962 : Basin architecture and its relation to the petroleum source rocks development in the region bordering Akita and Yamagata Prefectures and the adjoining areas, with the special reference to the depositional environment of petroleum source rocks in Japan. *Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III*, **7**, 293—342.
- 田口一雄, 1967 : 五万分の一地質図幅 並びに 同説明書「大沢」, 山形県.
- , 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—石油学会誌, **11**, 414—428.
- , 1968b : 本邦産堆積岩中に含まれる n-アルカン, メタルボルフィリン, 多環芳香族化合物の堆積学的並びに石油地化学的研究—堆積岩の有機物の研究 2—. 地質雑, **74**, 385—398.
- TAGUCHI, K., 1975 : Panel Discussion. In *9th World Petroleum Congress, Proc.*, Vol. 2, 193—194, Applied Science Publishers Ltd., London.
- 田口一雄, 1975 : 最近の石油成因説—続成作用後期成因説の再抬頭—. 石技誌, **40**, 8—23.
- , 1978a : 堆積有機物の熱成作用—自生鉱物形成との関連—. 地質学論集, no. 15 (ダイアジェネシス), 日本地質学会, 165—190.
- , 1978b : 環境指示者としての化学化石. 海洋科学, **10**, 255—262.
- , 1979 : 石油鉱床形成の地球化学, 岩波講座地球科学 **14**, 82—96, 岩波書店.
- , 1980 : 石油の地化学探査. 岩鉱特別号, no. 2 179—188.
- , 1982 : 炭酸塩石油根源岩に関する研究(1)—炭酸塩岩有機物の特質について. 石技誌, **47**, 61—71.
- ・佐々木清隆・牛島信義, 1970 : 山形県新庄油田地区の新第三系に含まれるボルフィリン類—油田新第三系に含まれるボルフィリン類の堆積学的研究(3)一. 地質雑, **76**, 559—566.
- ・鹿野朋子・鈴木徳行・池原義明, 1981 : 山形県新庄盆地大芦沢ルートに沿う新第三系中有機物の続成変化. 続成作用総研連絡誌, 堆積岩の続成作用に関する研究, No. 1, 67—78.
- TISSOT, B. P. and WELTE, D. H., 1978 : *Petroleum Formation and Occurrence*. 538 p. Springer-Verlag, Berlin.
- Van VLEET, E. S. and QUINN, J. G., 1979 : Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 289—303.