論文・報告

石油母層の岩石学的堆積学的考察

(石油母層の研究 第5報)

——新庄盆地北縁部の石油母層——

阿 部 正 宏*

(昭和34年10月30日受理)

Petrological and Sedimentological Studies of the Resource-Rocks of Petroleum
(Studies on the Resource-Rocks of Petroleum 5th report)

By

Masahiro ABE

Abstract: The petrological and sedimentological studies of the Neogene rocks developed in and around the basins in Akita, Yamagata and Niigata Prefectures have been carried out. As for the Shionegawa and the Harukigawa routes in the Shinjo Basin in Yamagata Prefecture, as mentioned previously, there were observed some differences in the distribution of the non-hydrocarbon constituents both in the case of the pyroclastic rocks and in the fine clastic sediments.

Some physical and chemical studies concerning the Miocene deposits, so-called black shale and hard shale, have been also undertaken for the purpose of investigation the sedimentary petrology of those resource-rocks of petroleum and the discussions are dealt with in this present paper.

Further, it is suggested that their occurrence affords important criteria for the interpretation of the complex phenomena related with the sedimentation and volcanisms during deposition of the Neogene sediments developed in the oil fields of Japan.

1. ま え が き

石油の成因に関しては、古くから多くの学者によつて研究が進められているが、わが国においても故高橋純一教授、故八木次男教授によつて、現世堆積物と油田岩石との比較研究が行われ、地化学的、生化学的考察に基づいて既に多くの業績が残されている。特に海成油母層の有機物組成に関する研究はその骨子をなすばかりでなく、石油可能性に関する鉱床学的な意義をも提示している。

最近 P. V. Smith, Jr. (1952, 1954), J. M. Hunt (1953, 1954) 等によつて、現世堆積物中から抽出した有機物を液体クロマトグラフ法で分離し、赤外・紫外線吸収スペクトル分析、その他の手段で分析し、初めて液状の炭化水素を検出した。この方法は、原油やその他の天然炭化水素とその母層との関係についての研究にも適用され、従来の石油の成因論に大きな波紋を投げかけ、外国においても日本においても、クロマトグラフとか、その他の進歩した分析方法による現世堆積物や、岩石中の有機物の質的、量的組成の基礎研究が急速に発展したが、これに関連する石油母層の岩石学的研究は、あまり

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

進歩していない。

石油母層となる水成岩(堆積岩)は火成岩と較べて、その形成過程において著しく物理的、化学的諸条件が異なっている。温度は現在の地表より考えて約 40°C 以下であり、圧力も地殻内部に較べて非常に低い。さらに地表には水が多く、遊離酸素・炭酸その他の遊離酸および有機物の存在が、内部とちがった特徴をもつ。このような物理化学的条件のために、地表では温度や圧力が低いに

もかわらず、活潑な反応が行われている。特に海成堆積は、地質・気候・生物などの要因の複雑な相互の連関のなかでつくり出され、しかも海水の水力学的活動性(hydrodynamic regime)が、拡散度を条件づけていることを忘れてはならない。

筆者は 1951 年以来、わが国の 裏日本含油第三紀層中のいわゆる黒色頁岩(black shale)・硬質頁岩(hard shale)について、有機抽出量と岩相、堆積環境の関係、地化学

第 1 表

塩 根 川 ル ー ト					春 木 川 ル ー ト			
試 化 料 学 分 析 番 記 号 号	有* 機 抽 出 量 %	見 掛 の 比 重	残 渣 無 機 物 %	有 孔 虫 分 帯	試 化 料 学 分 析 番 記 号 号	有 機 抽 出 量 %	見 掛 の 比 重	残 渣 無 機 物 %
1	0.12	2.26	0.023	N.F.	1	0.04	2.01	0.013
2	0.13	2.36	0.006		2	0.16	2.27	0.014
3	0.12	3.32	0.008		3	0.15	2.69	0.014
4A	0.08	2.35	0.010		4F	0.10	2.15	0.024
5	0.07	2.12	0.018		5	0.03	2.25	0.010
Kx key tuff bed					6	0.06	2.20	0.017
6	0.10	0.26	0.031	Cyclammina 1 Martinottiella 2	7	0.09	2.26	0.017
7	0.09	2.35	0.016		Kx' key tuff bed			
8	0.07	2.33	0.022		8	0.10	2.15	0.025
9	0.11	2.39	0.025		9	0.14	2.11	0.035
10B	0.11	2.09	0.010		10	0.10	2.12	0.020
11	0.05	2.46	0.008		11	0.02	2.15	0.010
12	0.05	2.38	0.014		12	0.08	2.12	0.018
13	0.09	2.32	0.011		13G	0.05	2.08	0.027
Ky key tuff bed					14	0.02	1.99	0.005
14	0.12	2.03	0.014		15	0.01	2.35	0.001
15	0.12	2.38	0.023		16	0.07	2.07	0.006
16	0.15	2.07	0.014		17	0.03	2.06	0.005
17C	0.14	2.51	0.019		P.F.	Ky' key tuff bed		
18	0.10	2.46	0.016	(Kosemi tuff M.)				
19	0.10	2.58	0.013	18		0.12	1.79	0.010
20	0.08	2.44	0.011	19		0.01	2.21	0.000
Otaki dolerite sheet					20	0.05	2.31	0.009
21	0.12	2.53	0.014	Sigmoilina 2 Sigmonorphina 1	21	0.02	2.32	0.009
22	0.15	2.55	0.008		22	0.10	2.32	0.024
23D	0.12	2.32	0.006		23	0.10	2.07	0.030
24	0.09	2.57	0.004		24H	0.10	2.11	0.040
25	0.14	2.48	0.009		25	0.14	2.24	0.037
26	0.15	2.51	0.005		26	0.04	2.38	0.011
27	0.11	2.23	0.012		27	0.06	2.34	0.013
Kz key tuff bed					28	0.01	2.13	0.004
28	0.10	2.61	0.012	Robulus c	29	0.04	2.23	0.010
29E	0.04	2.31	0.016		30	0.01	2.41	0.007
30	0.04	2.12	0.008					

* 原岩試料 30 g に対する重量百分率

的関連などについて調べる機会が与えられ、その基礎的研究資料を、総合的にあらゆる角度から吟味している。今回は現在まで引続き行っている新庄盆地北縁部（塩根川・春木川ルート）の堆積岩区と、凝灰岩区との岩相対立の場において、石油母層がどのような変化や差違があったかについて具体的に述べ、一般の御教示を得て、今後の研究に資したい。

2. 分析結果

新庄盆地の地質については、既に最上油田・大石油田・新庄油田・飽海油田等の図幅、本邦油田の地質構造に関する上床国夫先生等の研究報告、その後地質調査所・東北大学・帝国石油株式会社・石油資源開発株式会社の詳細な研究報告があり、最近石油資源開発株式会社の方々によつて、新庄盆地の地史についても進んだ見透しが立てられている。

筆者は先に塩根川・春木川の精査を行つて、これによつて扱えられる堆積盆地の地史的変遷のなかで、石油母層についてその堆積の場における有機相、または物理相としての岩相解析を試みてきた。その一部、主として母層の無機微量成分に関する解析は、加藤磐雄と発表しているので、本地域の地質資料などの重複する箇所は省略した。

塩根川・春木川両ルートから地域を代表するおもな泥岩・シルト岩（一部凝灰岩質）を選び、80 mesh を通過する程度に細粉して、円筒濾紙に試料 30 g を秤量し、ベンゼン・アルコール・アセトン（70 : 15 : 15）の混合溶媒でソックスレー装置で8時間湯煎抽出した（第1表）。

抽出量の垂直変化は、塩根川ルートではあまり急激な変化は認められず、鍵層凝灰岩の Kz（筆者の金山層最上部）以下でかなり少なく、ルート最上部附近と Ky（古口層・草薙層境界）以下の大部分が 0.1 % を上まわっている。一方春木川ルートでは抽出量の大小がかなり明瞭で、Kx' 附近、Ky' の下位、小蟬附近に発達する凝灰岩（第1図 Kozemi (Taniguchi) Tuff Member）の下位の泥岩・シルト岩、および春木川ルートの最上部の下春木橋の下流試料が、0.1 % を上まわっているが、他はかなり少ない。この有機抽出量について岩石試料の見掛の比重、有孔虫の群集、岩相（岩質）、および有機物抽出にさいして有機物とともに抽出された硫黄・アルミナ等の無機物（残渣）との関係を比較してみた。

塩根川・春木川試料の有機抽出量と比重との関係は第2図に示すように、比重は塩根川ルート試料が全般的に重く histogram に示すような分布である。抽出量と比重との関係はほとんど何んらの相関も示さず、比重との関係は有機量とは一応無関係で、岩相（岩質）との相関が認

められる。しかしながら塩根川の方が点の集中が春木川ほど変化が多くなく、ややまとまつており、春木川は上下のばらつきが大きい。

有孔虫の群集に関しては、既に井上寛生（1950）によつて調べられており、有孔虫群集との関係は、塩根川ルートは堆積岩区で凝灰岩の夾在が少なく（第2表参照）、有孔虫による区分も春木川に較べて遙かに明瞭であるので、塩根川ルートについて有機抽出量と比較してみた。第1表に示すように、鍵層 Kx, Ky および大滝の玄武岩岩床を境にして、一応の分帯がなされているが、有孔虫の多い試料においても、少ない試料においても、有機抽出量との関係は不明瞭で、どちらの地域でもほとんど同じ程度の有機量を示している。有孔虫が少ない、あるいはないからといつて、堆積環境が違ふということはいきれない。しかしながら Crouch, R.W. (1952) が述べているように、水温・溶存酸素量等を考慮する必要はある。大きい目でみた場合には、いずれも大陸棚上の堆積物あるいはそれに近い堆積物で堆積環境が判然と区別できるようなものとは考えられない。

岩相との関係は、有機抽出量とかなり明瞭に区別できることがわかる。塩根川ルートの試料の泥岩・シルト岩は肉眼であまり明瞭に区別できないが、春木川ルートの試料は肉眼的に区別でき、かつ 80 mesh 以下に細粉した試料の色は明瞭に色別され、色が白色あるいは淡い色のものは、黒灰色・褐灰色のものに比較して有機抽出量が少なく、粉末の色による有機抽出量の関係は非常によく区分できる。凝灰岩の混入が明瞭な泥岩・シルト岩は必ず有機抽出量の減小を示している。春木川ルートで抽出量の少ないものは、すべて白色ないし白灰色の凝灰質の岩石であり、抽出量の大小の差がかなり顕著にでている。

次に有機抽出のさいに溶媒中にとけこんだ無機物質と思われる硫黄とアルミナその他のものを一応残渣としてとりあつかい、抽出量と残渣の関係について比較吟味してみた。この関係は塩根川ルールのような堆積区の試料は、第3図Aに示すように明瞭な相関は示さない。しかしながら春木川ルートのような凝灰岩区の試料は、かなりはつきりした相関を示しており、第3図Bに示すようになる。この事実は先の岩質と同様に凝灰質物の多いものは抽出量も少なく、かつ溶媒にとけこむ残渣（無機成分）も少ない。こう考えるとき石油（原油を含む）のなかに含まれる硫黄分やアルミナ分というものは、火成岩あるいは火山砕屑岩より由来すると考えることよりも、堆積岩のなかりより由来すると考えることの方がより妥当と思われる。これに関連して最近 Feely, H.W., Kulp, J.L. (1957) はルイジアナ州岩塩鉱床に伴う自然硫黄の成因について、嫌気性の硫酸還元バクテリア (Desulfo-

routes of the Shinjo Basin. (left: Harukigawa route, right: Shionegawa route)

第 3 図

金山層中の泥岩と、ルートの最上位に近い泥岩が SiO_2 70%を越え、大滝の粗粒玄武岩岩床より上流の泥岩がかなり SiO_2 の含有量が少ない。春木川ルートも小蟬凝灰岩の下位の泥岩が含有量少なく、上位の泥岩は70%近いものである。

Al_2O_3 の含有量は、火成岩の分解によつて生じた粘土中の Al_2O_3 と、未だ分解されない珪酸塩として存在している Al_2O_3 の和と考えられ、粘土質の増加とともに増大する傾向が考えられるが、この地域においても SiO_2 の量の少ない D, H の試料に大い。

Fe_2O_3 の含有量については、それ自体の沈澱量としては沿岸に多く遠洋に少ないのであるが、沿岸においては多量の堆積物によつて稀釈されるのに反して、遠洋では底土の沈澱量がきわめて少ないので、水酸化鉄の濃縮が現世堆積物では認められる。この地域で沿岸と遠洋（水深200m以下）との区別はできないし、また相当の水深の差あるいは距離的な差は、強いて考えることはできない。むしろほとんど似た環境によるものと思われるが、試料 C, D, H のように、 Al_2O_3 が多く、 SiO_2 の少ない

ものに、 Fe_2O_3 の含有量が顕著な傾向がみとめられる。

MgO は火成岩の平均値では $\text{MgO} < \text{CaO}$ の関係があるが、試料の大部分が $\text{MgO} > \text{CaO}$ の関係である（Gの試料は逆）。

CaO は両ルートともに下位に大で上位に減少している。海成堆積物は浅海より深海に進むにつれて、2, 3 酸化物と Mg がかなり増加はするが、 Ca の量は余り変化しないといわれている。この地域でも、 Mg の変化は Ca の変化より大きい。

アルカリ金属の含有量は、火成岩では Na と K がほぼ同量であり、これに対して遠洋深海底土の一特色として、 Na が K に較べて著しく多いとされている。この地域ではこの関係は不規則であり、塩根川ルートの泥岩は C, D の試料が Na_2O が K_2O に較べて多いのが目につく。他の元素については試料数も少なく、量的にも少ないので、比較することは省略する。

3. 考 察

堆積物は原岩を構成する鉱物の硬度・比重、化学変化に対する安定度、堆積した場所すなわち環境の諸条件、特に水の流速、pH および酸化還元ポテンシャルの差に従つて、選択的な運搬堆積作用が行われる。このプロセスのなかで、常に化学元素に関係した多くの化学反応を伴なっている。鉱物生成において原子またはイオンの性質がその重要な因子であつて、堆積形成のさいも、イオンの大きさ、電荷は非常に重要で、イオンポテンシャル (Z/r Z : 電荷, r : イオン半径) が重要な因子となる。 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} などのように低いイオンポテンシャルのものは、風化によつて水に溶解し、イオンの形で海へ運ばれる。 C^{4+} , S^{6+} 等のように高いイオンポテンシャルを持つものは、酸素を含有する陰イオンを作り、再び溶

	A	B	C	D	E	F	G	H	Kx	Ky	Kz
SiO ₂	70.56	68.58	64.32	60.31	71.28	69.54	70.65	60.71	69.56	66.32	58.97
TiO ₂	0.83	0.56	1.01	0.93	0.41	0.52	0.44	0.94	0.31	0.45	0.56
Al ₂ O ₃	12.01	12.39	12.37	15.45	11.07	11.36	12.10	14.54	11.03	14.04	15.79
Fe ₂ O ₃	5.76	5.39	7.05	7.07	5.05	6.06	5.21	8.02	0.51	3.08	3.56
FeO	—	—	—	—	—	—	—	—	2.34	1.63	1.38
MnO	0.07	0.19	0.10	0.09	0.03	0.09	0.03	0.05	0.01	0.03	0.01
MgO	2.03	2.46	3.08	3.34	2.12	2.33	1.48	3.25	1.25	1.89	2.72
CaO	1.01	1.04	1.09	1.16	1.44	0.93	2.00	2.17	1.88	3.08	2.96
Na ₂ O	1.12	1.84	2.84	2.89	2.03	2.18	2.11	2.31	3.24	3.56	4.01
K ₂ O	2.14	2.26	2.21	2.34	2.51	1.69	1.98	2.20	2.79	2.66	5.08
P ₂ O ₅	0.12	0.09	0.05	0.06	0.10	0.08	0.03	0.23	0.29	0.04	0.14
Ig. l.	4.80	5.17	6.01	6.72	4.32	4.75	4.25	5.47	6.88	3.25	5.24
Others											
Org.											
Total	100.45	99.97	100.13	100.36	100.36	99.53	100.28	99.89	100.09	100.03	100.42

A~E: 塩根川ルート泥岩・シルト岩, F~H: 春木川ルート泥岩・シルト岩(凝灰質),
 1: 現世堆積物青泥(浜口博), 2: Mississippi 河口三角州シルト 235 個平均 (G. Steiger), 3: 新津油田小
 7: 稚内湾内頁岩(八木次男), 8: 男鹿半島緑色凝灰岩(八木次男), 9: 柏毛凝灰岩(吉田重雄), 10: 七座凝

けて海へ運ばれる。Al³⁺, Ti⁴⁺ 等のイオンポテンシャル中間のものは、加水分解して水酸化物の沈澱を作る。さらに堆積環境によつて pH および Eh に著しい変化を生ぜしめ、有機物はその堆積中に重金属を沈澱せしめたり、粘土鉱物は海水中から元素を吸着することと考えられる。この pH および Eh control によつて陸水は酸性で酸化性であるから、赤鉄鉱のような 2, 3 酸化物やカオリナイトを形成し、酸性溶脱の条件の下に堆積した大陸相の特徴を形成する。海水は pH 8.4 位のアルカリ性で還元性であるから、黄鉄鉱やイライト・チャモサイトを生じしめ、かつ腐植は運ばれても分散、消失し、陸棲植物質のうちでは安定な瀝青質物、海棲の藻類、プランクトンなどが、嫌気性の海底に保存され、石油母層の源となるだろうと考えられる。石油が海成フリッシュにとみなうのは、pH が高いので腐植質が除かれて、瀝青質物が保存されるためであろう。このようにイオンポテンシャルと pH および Eh control は堆積物に大きい因子となつて働らくことがわかる、

この地域の泥岩・シルト岩の有機抽出量と化学分析から伺えることは、有機抽出量は岩相(岩質)に相関し、塩根川・春木川の堆積岩ではある程度似た抽出量であり、凝灰質あるいは砂質の泥岩・シルト岩では減少する傾向がはつきりした。

有孔虫の多少は有機抽出量・比重と無関係であり、比重も有機抽出量とは相関を有しない。

硫黄・アルミナ等の残渣は凝灰岩区春木川ルートでよ

く相関が認められ、凝灰質泥岩は有機抽出量も少なく残渣も少ない。いいかえれば残渣の主体をなす硫黄の存在は、Feely, H.W., Kulp, J.L. 等のいうように嫌気性の硫酸還元バクテリアの生物起因のものという考え方もできる。

この地域の泥岩の堆積環境はさほど大きな変化をもつとは思われないが、化学分析値よりの検討できることを総合すれば、試料 C,D,H が比較的深く、より還元環境の堆積物のようそうを呈し、他は比較的浅いか、海流の影響ある陸原性の様子を伺うことができるように思われる。

Taylor, J.H. がいつているように、粘土鉱物は堆積、diagenesis および風化の 3 段階を通じて変化をうけており、アルカリ金属について考えるさい、海水の Na/K 比の Na が高いのは、K が減少しつづけるためによるとされ、Wiseman, J. D.H. は“海底では Si, Al, Fe, Mn のコロイド化合物がたえず作られ、これが海水中の K を連続的に吸着する”といっている。さらにこの K コロイドは後にイライト等の粘土鉱物に変化してゆく、といった考えをもっている。

要するに、堆積岩はイオンポテンシャルと pH および Eh control が大きな因子になつており、有機物の抽出量の大小は、岩石の比重や有孔虫の存在の有無よりも、堆積環境の化学的物理的条件がより密接に関係し、バクテリアの触媒作用によつて有機物の分解をおこし、地質学的に制約された環境の下で、可能な化学変化によつて、

表

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
60.73	69.96	63.75	66.71	69.53	65.21	72.33	69.52	73.48	72.63	59.12
1.49	0.59	0.39	0.29	0.52	0.51	0.18	0.21	0.28	0.36	1.05
12.39	10.52	12.31	11.54	11.30	13.65	10.06	10.91	11.92	12.51	15.34
7.22	3.47	7.29	5.82	6.51	6.39	5.06	0.31	1.44	1.81	3.08
—	—	—	—	—	—	—	1.13	0.49	0.24	3.80
0.31	0.06	—	—	0.09	0.11	0.03	—	0.01	0.01	0.12
2.52	1.41	1.97	2.09	2.35	2.92	1.52	0.83	0.85	1.57	3.46
3.59	2.17	0.83	0.79	0.85	1.18	0.64	1.74	1.28	1.33	5.08
2.31	1.51	1.75	1.60	2.38	2.83	0.85	3.62	2.24	2.07	3.84
2.20	2.30	4.27	3.64	1.69	2.33	1.86	2.29	1.39	1.48	3.13
0.33	0.18	—	—	0.09	0.08	0.05	0.39	—	—	0.30
4.92*	5.74*	6.45	7.65	4.75	5.22	6.62	8.81	6.74	6.87	1.15*
	2.05									0.50
	0.66									
98.01	100.62	99.01	100.13	100.06	100.43	100.20	99.76	100.12	100.88	100.00

Kx, Ky, Kz: 塩根川ルート鏡岩凝灰岩, (A~Kz: 武久信分析)

ロザク(守屋経雄), 4: 新津油田朝日ザク(守屋経雄), 5: 石狩黒色頁岩(八木次男), 6: 増穂頁岩(八木次男), 灰岩(吉田重雄), 11: 火成岩平均 (F.W. Clarke, H.S. Washington), *: H₂O

石油が根源物質から生成したという考え方もできる。

4. あとがき

石油母層の有機量と堆積物の物理・化学性との間の関係の一部について検討する意味で、新庄盆地北縁部の堆積岩と凝灰岩との岩相の対立している所を対象として選び、この地域でどのような変化・差違を示すかについて述べた。この種の岩相解析の1つとして、先に石油母層の分光分析による無機微量成分の検出を試み、堆積の場における相の関連性を指摘してみたが、解釈の段階に入るまでには、もとより総合的な操作の過程を経て進めるべきもので、現在は単に1つ1つの方法の定性 (morphology) の段階にすぎない。

堆積盆地における油母岩相ならびにこれに関連する石油鉱床の形成については、考究すべき問題が多く、かつ地質学的見方だけでは困難なことであるが、まず当面の問題として、堆積の場における油母岩相をより具体的に捉えて、従来の多くの知見に一步進んだ資料を加えて行くべきであると考えている。今後油田地域の母岩の岩相解析と、それに関連して賦存する原油それ自体の内容との相関性の検討と考察を進めてゆきたい。

謝辞: 本研究は故八木次男教授の企図された新庄盆地の石油可能性探索のための基礎調査に端を発したもので、ここに御生前の御指導に対して謝意を表する。また実験データについては加藤磐雄先生より種々御批判と終始懇切な御教示を賜わった。ここに深謝の意を表する。

試料採取・化学分析に関しては植田良夫助教授より御教示をうけ、又武久信・山本重男・吉田義孝・小泉隆学士の多大の便宜と御援助を沢けたことを特記して謝意を表する。

研究費の一部は文部省科学研究費によつたことを明かにし謝意を表する。

参考文献

- 1) Takahashi, J.: The marine kerogen shales from the oil fields of Japan. A contribution to the study of the origin of petroleum. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, Series III, Vol. I, 63~156, 1922.
- 2) 石井清彦: 山形県最上油田地形および地質図, 同説明書, 地質調査所, 1922.
- 3) Takahashi, J.: Brackish water shale in the Okozu Cut and its significance to the petroleum deposits. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, Series III, Vol. II, 83~104, 1924.
- 4) Takahashi, J.: On the so-called contact phenomena of the Tertiary oil measure caused by the rhyolite in the Kugami Sarugababa region, Province of Yechigo, Japan. *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Series III, Vol. II, 39~58, 1924.
- 5) 飯塚保五郎: 山形県新庄油田地形および地質図, 同説明書, 地質調査所, 1924.
- 6) 飯塚保五郎: 山形県大石油田地形および地質図, 同説明書, 地質調査所, 1924.
- 7) 高橋純一: 石油生成の機巧, 岩鉱, Vol. 1 29~33, 84~88, 1929.

- 8) 高橋純一：海成油母頁岩の天然乾溜の一実例，岩鉱，Vol. 2, 161~169, 1929.
- 9) 高橋純一：海成油母岩と石油鉱床の関係，岩鉱，Vol. 2, 161~169, 1929.
- 10) 高橋純一：新津油田の「ザク」の化学成分，岩鉱，Vol. 2, 19~20, 1929.
- 11) 八木次男：幌内頁岩の化学成分，岩鉱，Vol. 2, 70~71, 1929.
- 12) 高橋純一・八木次男：本邦沿岸海底泥土の化学成分，岩鉱，Vol. 4, 151~161, 1930.
- 13) 高橋純一・八木次男：増幌及び石狩黑色頁岩の化学成分，岩鉱，Vol. 4, 225~227, 1930.
- 14) 高橋純一：本邦油田泥岩の化学成分，岩鉱，Vol. 6, 8~21, 101~108, 162~166, 1931.
- 15) 高橋純一：ナフテン系石油の根源，岩鉱，Vol. 8, 207~214, 1932.
- 16) 三原栄：化学成分より見た「魚岩」と緑色凝灰岩，岩鉱，Vol. 7, 61~67, 1932.
- 17) 八木次男：北海道海成頁岩の化学的諸性質並に海底風化作用の特異性に就て，岩鉱，Vol. 10, 17~29, 1933.
- 18) 八木次男：津軽松前地方油田下部層の堆積学的考察，岩鉱，Vol. 10, 82~92, 116~123, 1933; Vol. 13, 17~24, 52~58, 1935.
- 19) 八木次男：黑色頁岩中の遊離硫黄の存在に就いて，岩鉱，Vol. 13, 208~210, 1935.
- 20) 高橋純一・八木次男：東部津軽油田の石油母層，岩鉱，Vol. 16, 1~10, 1936.
- 21) 高橋純一・八木次男：海成油母岩の有機物の研究(第一報)，岩鉱，Vol. 21, 57~66, 1939.
- 22) 高橋純一・八木次男：北能代油田，岩鉱，Vol. 22, 185~194, 1939.
- 23) 三土知芳：山形県飽海油田地質及び地形図並同説明書，地質調査所，1939.
- 24) 上床国夫：本邦油田の地質構造の研究(第2報)，石油技，Vol. 10, No. 4, 1942.
- 25) 舟山祐士・北村信：山形県最上炭田舟形地区調査速報，地調炭速，1947.
- 26) 徳永重元：山形県最上炭田舟形地区調査速報，地調炭速，1947.
- 27) 加藤磐雄・田口一雄：山形県新庄盆地周縁部の油田調査報告(PEAC 報告)，1949.
- 28) 加藤磐雄：東北地方油田第三系下部層の堆積学的考察(I)，岩鉱，Vol. 33, 152~160, 1949.
- 29) 宮島建久：山形県新庄盆地北縁部の地質及び岩石(東北大学岩鉱教室卒論)，1950.
- 30) Zobell, C. E.: Bacterial activities and the origin of oil, *Petroleum*, Vol. 13, No. 5, 1950.
- 31) 井上寛生：真室川地質及微古生物調査報告，帝国石油調査報告，1950.
- 32) 大庭昇：新庄盆地北縁部(主として秋田・山形県境)の地質及び岩石(東北大学岩鉱教室卒論)，1951.
- 33) 金谷孝：新庄盆地西縁北部の地質及び構造(東北大学岩鉱教室卒論)，1951.
- 34) Haeblerle, F. R.: Relationship of hydrocarbon gravities to facies in Gulf Coast, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 35, 2238, 1951.
- 35) Smith, P. V.: Preliminary note on origin of petroleum, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 36, 411~413, 1952.
- 36) Crouch, R. W.: Significance of temperature on foraminifera from deep basins off southern California coast, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 36, 807~843, 1952.
- 37) Hunt, J. M.: Composition of crude oil and its relation to stratigraphy in Wyoming, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 37, 1837~1855, 1953.
- 38) 鯨岡明：最近の探鉱成果——山形地区，石油技，Vol. 18, 157~163, 1953.
- 39) 田口一雄・阿部正宏：鳥海山東麓の石油地質と構造，岩鉱，Vol. 37, 130~140, 1953.
- 40) 田口一雄・阿部正宏：秋田・山形県境附近に発達する石油母岩について(全国鉱業大会)，1953.
- 41) 山本重男：山形県新庄盆地北縁部の地質，特に真室川町附近の堆積学的研究(東北大学岩鉱教室卒論)，1954.
- 42) 田口一雄：新庄盆地南縁部の堆積学的考察(予報)——重鉱物分析の適用結果について——岩鉱，Vol. 38, 132~143, 1954.
- 43) 池辺穰：山形の油田地質について，地質，Vol. 60, 286, 1954.
- 44) 柴田莊三：山形県内陸油田について，日鉱会誌，1954.
- 45) Smith, P. V.: Studies on origin of petroleum: Occurrence of hydrocarbons in recent sediments, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 38, 377~404, 1954.
- 46) Hunt, J. M., Stewart, F. & Dickey, P. A.: Origin of hydrocarbons of Uinta basin, Utah, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 38, 1671~1682, 1954.
- 47) Kato, I.: Petrogenetic considerations of the green tuffs found in the lower part of the Neogene developed in the Yokote Basin in Akita Pref. and the Shinjo Basin in Yamagata Pref., *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser III, Vol. 5, 1~94, 1955.
- 48) 井上寛生・猪俣虎彦：山形県最上郡安楽城村一真室川地域調査報告，帝国石油調査報告，1955.
- 49) 小泉隆：山形県新庄盆地北縁部の春木川沿岸の石油母岩について(東北大学岩鉱教室卒論)，1956.
- 50) 吉田義孝：山形県新庄盆地北縁部の石油母岩の研究(特に塩根川ルートについて)，(東北大学岩鉱教室卒論)，1956.
- 51) Feely, H. W. & Kulp, J. L.: Gulf coast salt-dome sulphur deposits, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 41, 1802~1957.
- 52) Kato, I. & Abe, M.: Nonhydrocarbon constituents of the resource rocks of petroleum, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser. III, Vol. 5, 325~334, 1957; Vol. 6, 11~24, 1958.

- 53) 猪俣虎彦：新庄盆地の地史について，石油技，Vol. 23, No. 4, P. 135, 1958.
- 54) 北村信：東北地方の堆積盆地の変遷史，新生代の研究，Vol. 26, 1～15, 1958.
- 55) 半沢正四郎・田口一雄・青田俊寿・玉ノ井正俊・金子恒夫：新庄市周辺天然ガス調査報告（東北地方天然ガス開発利用調査報告），石油技術協会，302～308, 1958.
- 56) 北村信：東北地方における第三紀造山運動について（奥羽脊梁山脈を中心として），東北大学地質古生物学教室研究邦文報告，1～98, 1959.
- 57) 田口一雄：秋田・山形県境附近出羽丘陵の地質（出羽地向斜の研究 I），地質，Vol. 65, 12～20, 1958.
-