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*

浅 川 忠**

(昭和50年3月8日受理)

Relationships between Normal Alkanes and Maturation of Petroleum of Oilfields in Japan

By

Tadashi ASAKAWA

Abstract: Distribution of normal alkane hydrocarbons in sediments and crude oils of the oilfields in Japan were studied. Carbon preference indices of heavy normal alkanes (CPI) range from 1.41 to 3.00 for recent sediments, 1.01 to 6.41 for ancient sediments and 0.94 to 1.30 for crude oils.

CPI is generally reduced with depth and inversely related to hydrocarbon/organic carbon ratio and heavier gaseous hydrocarbon/methane ratio in the mudstones from drilled wells. The relation between CPI and hydrocarbon/organic carbon ratio is not reciprocally proportional but rather hyperbotal. During early compaction stage which releases quantities of water the ratio is apparently invariable in accordance with the reduction of CPI, while it increases proportionally with CPI reduction during middle compaction stage of mild dewatering.

At the transition point between early and middle compaction stages in MITI Hamayuchi, Hokkaido, distributions of normal alkane change to *n*-docosane or *n*-tricosane from *n*-heptacosane or *n*-nonacosane in their maximum frequencies. The depth and temperature of this transition point are about two kilometers and sixty centigrades respectively. This transitional point may suggest the initial stage of maturation of petroleum by thermal transformation from insoluble organic matters.

1. 緒 言

高分子ノルマルアルカンの分布が、石油成因研究上で重要視され始めたのは、Stevens ら (1956) のメキシコ湾における現世堆積物中の炭化水素の研究がその端緒になっている。すなわち、現世堆積物中のノルマルアルカン ($n\text{-C}_{24}\sim n\text{-C}_{34}$) は奇数炭素数分子のものが偶数炭素数分子よりも数倍多く含まれており、原油とか古堆積物中のそれがほぼ等量含まれているのとは対称的である事実が報告され、初期堆積物の有機物が、地質時代を経て石油へ熟成されるとする考え方 (石油熟成論) を支持する有力な証拠であるとして注目された。

これに関するその後の研究は Cooper, Bray, Evans らモービル石油のグループに負うところが大きく、1961

年の Oil and Gas Journal 誌に「モービル石油が石油母層識別法を発見」というセンセーショナルな見出しで紹介されている。その後、Cooper ら (1963) はノルマルアルカンの奇数炭素数分子の優越性を CPI (Carbon Preference Index) と呼称した。

しかし、一方でこの続成作用による CPI 値の減少論に対する批判的なデータがいくつか出された。たとえば、Koons ら (1965) は現世海洋生物はその生体内に持つノルマルアルカンの CPI は1に近く、陸棲植物の高い値とは異なる。したがって、現世堆積物の CPI 値は海洋生物と陸源生物の供給混合比に大きく左右されるものである。換言すれば、堆積当初大部分が海洋起源の生物遺骸で占められた場合は、CPI も初めから1に近いものであったとして Bray らに反論した。しかし、現棲生物ではなく、現世堆積物となると CPI 値が1に近いものはほとんどなく、Aizenshtat ら (1973) のグ

* 昭和48年度石油技術協会総会および同年度地球化学学会で一部講演

** 石油資源開発(株)技術研究所

ローマチャレンジャー採取の深海コア（水深3,500～5,300mで、陸からも遠く陸生源有機物の堆積は少ないと思える）においてさえも、CPI 値はやはり高い値を示しており、海棲生物体中のノルマルアルカン CPI が1に近いことは事実かも知れないが、現世堆積物となると依然高い CPI を示すのが一般的である。

ノルマルアルカンのワックス領域の生成機構については、いろいろなプロセスが考えられているが、中でもノルマル脂肪酸から脱炭酸により炭素数の1個少ないノルマルアルカンに変化する機構が、堆積当初における生成機構としては最も可能性が高い。問題は堆積当初高かった CPI 値が、いかにして1に近づいて行ったかであり、この点については種々意見の異なるところである。最も有力視されるのが Bray ら、Tissot らの主張するところの、ケロゲンなどの続成作用（主として熱分解）による奇偶差のないノルマルアルカンの付加により、当初の性格が消されて行くとする考え方である。

最近、Johnson ら（1973）は塩水湖の堆積物において、湖底より僅か数10cmの堆積区間において、脂肪酸の減少に追隨して CPI 値が3.2から1.1まで減少している事実を報告し、Tissot らの主張する数1,000ftの埋没を必要とするデータとは矛盾する結果を得ている。

CPI に資しては未だ解決されていない問題を数多く残している。これらの問題については田口（1968a）の総説記事に詳しく解説されている。

本邦における CPI の研究は数少なく、僅かに田口（1968b）、本島ら（1974）の報告がみられるのみである。田口は秋田油田地帯の主要産油層準である船川層の CPI が比較的高いことから、陸成起源物質の影響が強かった結果、CPI が高くなっていると解釈し、続成作用もさることながら、根源物質の質的な差が大きく CPI

に影響を及ぼすと述べている。筆者は、数年来坑井より得られたコア、カッティングスの中のノルマルアルカンについて調査してきた。また、国内産原油、油微試料および陸奥湾現世堆積物（米谷がドレッジャーにより採取）についても併せ分析を行ない、ノルマルアルカン分布と石油熟成に関する地球化学的考察を行なったので諸賢の御批判を仰ぎたい。

2. 分 析 法

ノルマルアルカン、全有機炭素量および炭化水素量の分析は Table.1 に示すフローシートに従って実験室で実施し、軽質ガスの分析は掘さく時に坑井元で実施されたマッドロギングのカッティングガス測定記録を利用した。

2.1. ノルマルアルカン、有機炭素および炭化水素の分析

Table.1 に示す分析フローシート中の各操作について、その要点を以下に列記する。

③試料の摩砕

摩砕機を使用して、100メッシュ以下に粉碎。

⑤有機物の抽出

粉末乾燥試料500gを用いて、ソックスレー抽出器により有機物を抽出。抽出溶媒はベンゼンとメチルアルコールの混合溶媒（70：30）を使用。

⑥軽質分の除去

排気乾燥器内で50℃に加熱、除去してほぼ恒量になるまで軽質分を除去する。

④液体クロマトグラフィー

Smith（1954）、柳下（1962）、工藤ら（1958）、Hodgson（1968）および田口ら（1968）の方法を組み合わせたものであり、抽出物の一部（60～100mg）を長さ

Table 1 Flow chart of analytical procedures.

240 mm, 内径18 mmのシリカゲルカラムで次の順序に流出, 分離を行なう。

(i) ノルマルヘプタン流出……150ml

(ii) ノルマルヘキサンとベンゼンの混合溶媒 (50 : 50) による流出……150ml

(i) で流出されるものを飽和炭化水素, (ii) で流出されるものを芳香族炭化水素とし, 全炭化水素は両者の合計をもってする。

③ ノルマルアルカンの分離

O'Neal (1951) の方法を一部改良した方法で行なう。すなわち, 液体クロマトグラフィーで得られた飽和炭化水素をイソオクタンに溶解しモレキュラシーブ粒(5 A)とともに40℃に温湯加熱しながら約6時間振とうし, ノルマルアルカンとモレキュラシーブに固定させる。次にモレキュラシーブを濾紙で分離し, 温イソオクタンで充分洗浄したのち, ノルマルペンタン中に移す。次いで, 40℃で約6時間振とうし, その後1夜放置し, ノルマルアルカンのモレキュラシーブからの離脱を行なきしめる。最後に濾紙を用いて, モレキュラシーブを分離し, ノルマルペンタンで充分洗浄したのち, 溶液を40℃で乾燥し, ノルマルアルカンワックスを得る。

④ ガスクロマトグラフィー

クロマトカラムはOV-17充填式で, 長さは225 mm, 内径4 mmを用い, 検出器は水素炎イオン化ディテクターである。得られるノルマルアルカンの各成分は相対重量強度として得られる。CPI 値はBrayらの計算法に従った。すなわち, 相対重量強度を相対分子数強度に換算して用いる。また, Scalanら(1970)の提案した別の計算方法によるOEP値については相対重量強度を用いる。それぞれの計算式は次の通りである。

$$CPI = \left[\frac{1}{\sum_{n=12}^{16} C_{2n}} + \frac{1}{\sum_{n=13}^{17} C_{2n}} \right] \times \frac{\sum_{n=12}^{16} C_{2n+1}}{2}$$

$$OEP = \left[\frac{C_n + 6C_{n+2} + C_{n+4}}{4C_{n+1} + 4C_{n+3}} \right]^{(-1)^{n+1}} \quad \text{ただし } n=24, \dots, 30$$

⑤ 無機炭素の除去

塩酸(1:1)により, 炭酸塩態無機炭素を除去する。

⑥ 元素分析

乾式自動元素分析装置により炭素を分析する。得られた結果について, 塩酸処理による減量分を補正して, 乾燥試料に対する不溶性有機炭素として表示する。

⑦ 全有機炭素の計算

全有機炭素の計算は次式により算出する。

全有機炭素(Co) = 抽出性有機物 × 0.85* + 不溶性有機炭素

2.2. ガス状炭化水素の分析

坑井元におけるマッドロギング作業の1つとして, カッティングガスの自動ガスクロマトグラフ分析(石油資源開発ではA・C・Dと呼称している)により得られたもので, 加熱, 攪拌, 減圧, 超音波の4つの営力により脱ガスされ, 得られたガスは自動的にガスクロマトグラフへ導入されて分析される。検出される成分はメタンからペンタンまでの7成分が一般的である。

3. 堆積物および原油のCPI分布

CPIについて, 比較的多くのデータにより纏められているものとして, Brayら(1959, 1965)による主としてアメリカにおける現世海底堆積物, 湖底堆積物, 土壌, いろいろな地質時代の原油ならびに古堆積物の合せて約250試料の結果が報告されている。この報告によれば現世堆積物のCPIは2.4~5.5の間を示し, 奇数炭素数の偶数炭素数ノルマルアルカンに対する優越分布は明瞭であり, 原油についてはほとんど1に近い数値, すなわち奇数炭素数と偶数炭素数のものがほぼ同量含まれている。また古堆積物については原油と現世堆積物との中間ないしは原油と同じ値を示すものが大部分を占める。しかし, 依然として, 現世堆積物と同じような高い奇数炭素数の優越性を示すものも10%ぐらいみられる。

Fig. 1 Distribution of CPI in sediments and crude oils.

本邦におけるCPIの分布傾向は, Fig. 1に示す如く, ほぼBrayらの報告と同じである。現世堆積物は陸奥湾においてドレッジーにより採集された試料である。僅か6試料であるが, CPIは1.43から3.00の間を示し, 明瞭な奇数炭素分子の優越性がみられる。古堆積物は1.01から6.41の間を示し, 原油は0.94から1.30の間を示す。Brayらによれば原油のCPIは最高のもので1.13であるのに比較して, 本邦産原油はTable 2に示すごとく1.20以上のものが20%も占めている。この理由として, 陸源有機物の混入割合が高かったため堆積当初の

* 0.85は工藤(1958…石油資源開発(株)社内報)による抽出性有機物の平均炭素率。

Table 2 CPI of crude oils.

DIST.	OIL FIELD	WELL	CPI	DIST.	OIL FIELD	WELL	CPI
HOKKAIDO	KOETOI		1.21	YAMAGATA	AMARUME	SK-20	1.07
	MASUPORO		1.30			SK-48	1.11
	NIKKAPPU		1.17		FUK URA	SK-9	1.07
	HOBETSU	SEKIYUZAWA	1.21	NIIGATA	MITSUKE	SK-2	1.11
	MUKAWA		1.23			SK-4	1.13
	BARATO	SK-3	1.05			SK-7	1.23
		SK-8	1.02			SK-12	1.18
		SK-9	1.10			SK-19	1.13
		SK-1	1.09		TAMUGIYAMA	SK-9	1.11
	BIRATORI	SK-1	1.09			SK-17	1.08
AKITA	OIL SWE.	YUBARI	1.06		KUROKAWA		1.22
		"	1.07		NISHIYAMA	TAKIYA	1.07
		ASHIBETSU	1.21			TAKAMACHI	1.12
YAMAGATA	YABASE	R-32	1.25		YOSHII	SK-1	1.10
	SARUKAWA	SK-12	1.00		HIGASHIYAMA		1.08
		SK-13	1.08		YOSHIDA	MITI	1.13
					MASUKATA	A	1.13
	AMARUME	SK-11	1.08		KUBIKI		1.09
		SK-16	1.08		FUJIKAWA		0.94

CPI が高く、加えて後期にその性格を消滅してしまうほど多量のノルマルアルカンの追加がなかったと解釈される。

4. ノルマルアルカン組成の垂直変化

堆没深度とともにノルマルアルカンの組成の分布頻度パターンが変化する現象、すなわち浅部では炭素数27ないし29に最大頻度を有し、その最大頻度の附近で奇数炭素数の優越性が顕著であり、堆没深度の増大とともに、最大頻度が少炭素数（低分子量）の方へ移ってゆき、かつ奇数炭素数の優越性も消えて、なめらかなヒストグラムを画くようになる。この傾向は、Tissot ら (1971) のバリ盆地における同一層準（黒ジュラ）で、堆没深度の浅いものから深いものへの変化についての報告とか、Philippi (1965) のカリフォルニア州におけるベンチュラおよびロサンゼルス盆地における報告でもみられている。Fig. 2 に示す基礎試錐「浜勇知」の場合では $n\text{-C}_{27}\text{H}_{58}$ と $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$ がほぼ等量で10数%の含有率を持ち、ノコギリ刃の頂点を形成している。この形状が深度とともに変化し、ノコギリ刃状が弱まってくると同時にヒストグラムの頂点が低分子量の方へ移る。深度2016.10mで炭素数23~25のものと肩を並べ、さらに深度が増すと、この傾向は著しくなり、最深の4499.60mでは頂点は $n\text{-C}_{22}$ であり、またノコギリ刃状はほとんど消えてなくなる。この現象の意味あるいは原因については後述するが、一応より低分子の奇偶同量のノルマルアルカンが熟成されて付加されるため、結果としてその性格を薄められていくと考えるのが最も当を得ていると思われる。

Fig. 2 Distribution of normal alkanes in mudstone cores from MITI Hamayuchi, Hokkaido.

Fig. 3 Change of CPI, hydrocarbon/organic carbon ratio and heavier gaseous hydrocarbons/methane ratio with depth and formation in mudstone cores and cuttings.
 ●: CPI, ×: Hydrocarbon/organic carbon ratio, Shaded log: Heavier gaseous hydrocarbons/methane ratio. Kt: Koetoi Fm., Wk: Wakkanai Fm., Mp: Masu-
 poro Fm., On: Onishibetsu Fm., Ph: Poronai Fm., Is: Ishikari Gr., Kr: Kar-
 umai Fm., Fr: Fureoi Fm., Tu: Takinoue Fm., Mj: Moijiyama Fm., UTe: Upper
 Tentokuji Fm., LTe: Lower Tentokuji Fm., Fu: Funakawa Fm., Og: Onnagawa
 Fm., Nk: Nishikurosawa Fm., Ny: Nishiyama Fm., Sy: Shiya Fm.,
 Td: Teradomari Fm., Nt: Nanatani Fm., Hz: Haizume Fm.

5. CPI と炭化水素の熟成

石油根源岩の評価の際、それに含まれる有機物の総量あるいは炭化水素量は重要な要素であることは間違いないが、それと同時に堆積有機物が十分に石油を熟成しているか否かの問題も、石油探鉱上きわめて重要であることは言をまたない。そのため、石油探査に携わる者は常にこの問題に関心をもち、地質学的な判断、鉱物学的手法あるいは化学的手法でこれを明らかにしようと努力してきた。従来は、石油を充分熟成させた地層であるか否かの判断は、ほとんど地質学的あるいは鉱物学的手法、知識にたよってきた。しかし、近年化学分析法の進歩と石炭岩石学の応用により、有機物の熟成度を測定する方法が石油探査の分野に利用されるようになってきた。例えば、ケロゲンの炭化度、色調、反射率、ESR ケロゲン法による古地温、熱分解により発生する炭化水素の量炭化水素・総有機物比、ノルマルアルカン分布など数多くの方法が石油の産出状況と関連づけ、それらの手法の妥当性の証拠とともに報告された。本項ではこれらのうち、ノルマルアルカン分布と炭化水素・有機炭素比*との関係を中心に石油の熟成について考察することとする。

Fig. 3 に北海道、秋田、新潟に亘る12坑井から得られた主として泥岩コア（安田 SK-2dのみカッティングス）について、坑井深度による CPI と炭化水素・有機炭素比（以下 Hy/Co で記す）の変化を示す。また、基礎試錐「浜勇知」の「稚内」「大淵」「真人」の4坑井については、マッドロギングにより得られたカッティングスの分析結果からエタン以上ペンタンまでの和とメタンの比（以下 C_{2+}/C_1 で記す）を示す。

Fig. 3 から明らかなように、CPI 値が深度の増大とともに減少して1に近づく傾向は明瞭にうかがえる。一方 Hy/Co の値は CPI とは逆に深度とともに増大する傾向がある。Hy/Co の値の意味は柳下（1962）が“石油化度”と呼称しているように、有機物のうちに占める炭化水素の割合ということで、石油熟成度を示す指標としては最も理解しやすいものである。

C_{2+}/C_1 の値も深度が増大し、CPI がある程度小さくなり、また Hy/Co が増大する深度になってはじめて検出ないし増大している。これはメタンは生物化学的にも生成され、熱、圧力などの作用がほとんどなくても容易に生成されるのに対して、エタン以上の炭化水素ガスは

生物化学的に生成されるものはごく少量であり、大部分は有機物の熱分解という物理化学的作用により生成されるからである。したがって、エタン以上のガスは石油の生成条件と相似たものであろうと想像されることから、 C_{2+}/C_1 の値はやはり石油の熟成度の指標となり得るであろう。本島ら（1971）は沖縄本島のカス田における地球化学的調査で、メタンに対するエタン～ブタンの比が急に増大する深度は、その他の有機物の性質が大きく変化する深度とほぼ一致し、1つの熱的作用による重炭化水素ガス生成の上限を示唆すると報告している。

以上のように CPI の減少が Hy/Co、 C_{2+}/C_1 の増大とほぼ一致する事実は、CPI が石油の熟成ときわめて関係深いものであり、したがって、石油熟成度の判定法の1つとして有力な手段となり得ることを示唆している。

Hy/Co と CPI の関係は逆相関関係にあることは先にも述べたが、これをグラフで示すと Fig. 4 の如くなる。グラフから明らかなようにこの関係は反比例ではなく、双曲線を画く関係にあるといえる。後期に付加される炭化水素中に占めるノルマルアルカンの比率が常に一定であると仮定すれば、Hy/Co と CPI の関係は反比例を示すはずである。1例をあげれば、Fig. 2 にす基礎試錐「浜勇知」の最浅コア（508m…現世堆積物型）と最深コア（4,499m…原油型）から得られたノルマルアルカンを各等量ずつ混合させると、その CPI は前者の2.47と後者の1.07の平均値と同じ1.74となる。また、奇数炭素数優越を示す表現方法について種々計算を試みたが、いずれもほぼ CPI とは比例関係にあり、先の双曲線の関係は計算方法に左右されるものではないといえる。1例として、Fig. 5 に OEP*、NP**との関係を示す。

この双曲線の関係を示すということは、深度が未だ小さい時点では、炭化水素の付加がなくても CPI の減少がみられるかにみえる。しかし、筆者は以下のような説明を与えたい。すなわち、Fig. 4 の双曲線を模式的に Fig. 6 の如く書き換え、かつ深度に対応した地層温度および比重から計算*した孔隙率減少曲線を基礎試錐「浜勇知」の例をとり上げて合成した。A ステージは Hy/Co の増加がみられないのに CPI が減少するステージであり、B は Hy/Co の増加とともにほぼ反比例的に CPI の減少が起こるステージであり、C ステージは Hy/Co

* OEP は CPI と、同一炭素数範囲のノルマルアルカンを用いて計算した。すなわち、OEP の一般式 $\left[\frac{C_n + 6C_{n+2} + C_{n+4}}{4C_{n+1} + 4C_{n+3}} \right] (-1)^{n+1}$ において $n=24, \dots, 30$ のそれぞれの OEP の平均値である。

** $n-C_{30}H_{60}$ の卓越性を示す度合として $(n-C_{29}/nC_{28} + nC_{30}) \times 2$ で表わされる指数である。仮りに NP (Nonacnsane Preference) と呼称する。

* 粒子密度を2.65として計算した。

* 総有機物量を分析するのが理想であるが、多くの時間と労力を要するので、有機炭素量で代行させることとした。Ronov (1958) によれば堆積岩中の有機物の平均炭素率は80%である。また、炭化水素態炭素との比について柳下（1962）は“石油化度”と呼称した。

Fig. 4 Relation between CPI and ratio of hydrocarbon to organic carbon.

Fig. 5 Comparison of CPI, OEP and NP.

の増加が急激であっても CPI はすでにほぼ変化を終え、1 に収斂するステージである。A ステージでは孔隙率の急激な減少、換言すれば多量の間隙水が排出され、たとえば炭化水素の付加が行なわれても、かなりの部分が水とともに排出され、水に難溶なケロゲンに比較して、見掛け上泥岩中の Hy/Co の値は変化しない。しか

し、CPI は追加されたノルマルアルカンとの混合に伴ない減少する。B ステージでは温度、圧力の増大に伴ない A ステージに比較して多量のノルマルアルカンを含む炭化水素の付加があり、排水速度がにぶることと相俟って Hy/Co の増大が泥岩中でみられるようになり、それにほぼ比例して CPI も減少する。このステージの上限

Fig. 6 Temperature gradient, porosity of mudstone modified hyperbotal relation between hydrocarbon/organic carbon ratio and CPI, MITI Hamayuchi.

深度はほぼ2,000mであり、Fig 2に示すノルマルアルカン組成の最大頻度が nC_{27} あるいは nC_{29} から低分子側の nC_{22} あるいは nC_{23} に漸移する深度とほぼ一致する。また、エタン以上の重炭化水素ガスが検出される上限であり、さらに検層時に測定された坑底温度によると約60°Cであり、熱的作用により石油生成が始まると一般にいわれている温度とまったく一致する。このノルマルアルカンの組成分布パターン上でノコギリ刃状の形態が薄れ、低分子量側へ最大頻度が移るステージが、坑底温度約60°Cを示す例は数多くみられ、熱的作用により石油生成が始まる温度が約60°Cであることの証拠であり、換言すればノルマルアルカンを石油熟成の指標として用いる場合、CPI, OEP あるいは NP の値もさることながら、組成頻度パターンに注目すべきであろう。

6. 結 語

北海道、秋田、新潟に亘る12坑井のコアおよびカッティングス、陸奥湾現世堆積物および国内産原油についてのノルマルアルカン、炭化水素量、有機炭素量および軽質炭化水素の分布から、それぞれの相互関係を述べたが、要約すれば以下の如く結論される。

6.1. CPI の分布は現世堆積物で高く、原油は1に近く、また古堆積物は両者を含めた広い範囲に亘る。この傾向は Bray らによる主としてアメリカにおける結果とほぼ一致する。

6.2. 泥岩中の CPI が深度とともに減少する傾向はかなり高い確率でみられる。

6.3. CPI と Hy/Co の関係は直線的逆比例関係ではなく、双曲線をえがく関係にある。

6.4. CPI の減少がみられても Hy/Co の増大がみられない範囲の下限は、孔隙率の減少がにぶる深度であ

り、その温度は約60°Cである。この深度は、ノルマルアルカンの炭素数による頻度分布において、最大頻度が炭素数が27あるいは29から、22あるいは23漸移する深度である。

本論文は石油熟成とノルマルアルカン分布の関係を中心に述べたが、石油熟成ときわめて深い関係にある移動のタイミングの問題がある。この石油の移動集積とノルマルアルカン分布を結び付けて考察することは、移動集積論を展開する際の1つの有力な武器となり得ると判断される。しかし、この問題を言及するためには、さらに広汎な現世堆積物およびその間隙水中、また石油が未だ十分に熟成されていないと思われる古堆積物中の間隙水中のノルマルアルカンの資料を得る必要がある。この種のサンプルは一般にノルマルアルカン濃度がきわめて低く、分析操作上きわめて困難な作業である。例えば、この分析には近年ほとんどガスクロマトグラフが使用されるが、抽出されるノルマルアルカン量が微量であると、ガスクロマトグラフの能力の限界を越えた条件で分析しなければならないのが現状である。しかし、近い将来、石油の熟成移動集積問題を解明する突破口を開く可能性を依然として有しており、更に一層の研究成果を期待するものである。

謝辞 本研究を実施するに当たり、石油資源開発(株)技術研究所岩本寿一所長、石油開発技術センター工藤修治室長には有益な御教示を頂いた。分析など多くの室内作業には石油資源開発(株)技術研究所須藤能光・梶原義照氏の御援助を受けた。また、OEP などのコンピューターによる計算、図化には加藤精一郎主任の手を煩わした。以上の諸氏には記して感謝の意を表する。また、本

稿の公表を許可頂いた石油資源開発(株)ならびに石油開発公団の御好意に心より感謝する。

参 考 文 献

- 1) Aizenshtat, Z., Beadecker, J. and Kaplan, I. R. (1973): Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from GULF of Mexico and western Atlantic. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 37, pp. 1881-1898.
- 2) Bray, E.E. and Evans, E.D. (1961): Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 22, pp. 2-15.
- 3) (1965): Hydrocarbons in non-reservoir-rock source beds. *A.A.P.G.*, Vol. 49, No. 3.
- 4) Cooper, J.E. and Bray, E.E. (1963): A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 27, pp. 1113-1127.
- 5) Evans, E.D., Kenny, G.S., Meinschein, E.G. and Bray, E.E. (1957): Distribution of *n*-paraffins and separation of saturated hydrocarbons from recent marine sediments. *Anal. Chem.*, Vol. 29, p. 1858.
- 6) 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. et Cosmochim. Acta*, Vol. 32, pp. 737-772.
- 7) Johnson, R.W. and Calder, J.N. (1973): Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 37, pp. 1943-1955.
- 8) Koons, G.B., Jamieson, G.W. and Ciereozko, L.S. (1965): Normal alkane distribution in marine organisms; possible significance to petroleum origin. *A.A.P.G.*, Vol. 49, pp. 301-316.
- 9) Kudo, S., Asakawa, T. and Yagishita, H. (1965): Geochemical study of organic matter in petroleum source beds in Niigata sedimentary basin. Petroleum Symposium of ECAFE.
- 10) Louis, M.C. and Tissot, B.P. (1967): Influence de la temperature et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles a kerogene. 7th World Petrol. Congress, Mexico.
- 11) 本島公司, 工藤修治, 藤田嘉彦, 浅川忠 (1974) 石油・ガス鉱床の地球化学的研究面における最近の諸問題, 地球化学, 第6巻
- 12) 本島公司, 永田松三 (1971) コア・ガスの垂直分布と炭化水素鉱床の特性—沖縄本島南部ガス田の例, 地調月報, Vol. 22, No. 2
- 13) 本島公司, 永田松三 (1973) 海成泥質岩の含水率とその炭化水素鉱床の地球化学との関連, 石技誌, 第38巻, 第5号
- 14) 牧真一, 本島公司, 饒平名雄, 石原金盛 (1970) 第3次沖縄天然ガス資源調査研究報告(その4)—地表有機物調査報告, 地調月報, Vol. 21, No. 8
- 15) 永田松三, 山城充真, 狛武, 本島公司 (1973) 沖縄天然ガス3号試験井コアのガスおよび有機物の垂直分布, 地調月報, Vol. 24, No. 7
- 16) Oil & Gas Jour. (1961): How to identify oil source beds. *Oil and Gas Journal*, Vol. 50, No. 41, pp. 70-71.
- 17) O'neal (1951): Mass spectrometry of heavy hydrocarbons. *Anal. Chem.* Vol. 23, pp. 830-843.
- 18) Philippi, G.T. (1965): On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 29, pp. 1021-1049.
- 19) Ronov, A.B. (1958): Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to the presence of petroleum). *Geochemistry* (Trans. from Russ.) Vol. 5.
- 20) Smith, P.V., Jr. (1954): Studies on origin of petroleum; occurrence of hydrocarbons in recent sediments. *A.A.P.G.*, Vol. 38, pp. 377-404.
- 21) Scalan, R.S. and Smith, J.E. (1970): An improved measure of odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 34, pp. 661-620.
- 22) Stevens, N.P., Bray, E.E. and Evans, E.D. (1956): Hydrocarbons in sediments of Gulf of Mexico. *A.A.P.G.*, Vol. 40, No. 5.
- 23) Tissot, B., Califet-Debyer, Y., Deroo, G. and Oudin, J.L. (1971): Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian Shales, Paris basin, France. *A.A.P.G.*, Vol. 55, No. 12.
- 24) 田口一雄 (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—, 石油誌, 第11巻, 第6号

- 25) _____ (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, 地質誌, 第74巻, 第7号
- 26) _____ (1973) 石油の成因; 生物炭化水素直接起源説を中心として, 化石研誌, 第6号
- 27) _____ (1973) 炭化水素の有機地球化学; その新しい研究への崩芳, 地質誌, 第79巻, 第8号
- 28) Taguchi, K. and Sasaki, K. (1973): *Organogeochemistry and its relation to the geology of petroleum accumulation in Japan*. Proc. Sympo. Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Vol. II.
- 29) 柳下 (1962) 新潟含油第三系堆積岩中の炭化水素, 石技誌, 第2巻, 第6号