有機熟成評価のための新しい指標— $^1\text{H-NMR } T_1$ —*

秋山 雅彦**・氏家 良博***

(昭和59年6月15日受付, 9月26日受理)

An Evaluation Parameter for Organic Maturation— $^1\text{H-NMR } T_1$ —

By

Masahiko AKIYAMA and Yoshihiro UJIE

Abstract: ^1H spin-lattice relaxation time (T_1) of dispersed insoluble organic matter (kerogen) as measured by NMR gives a regular increase with increasing burial depth. This evidence is indicated by 94 analytical data in the six boreholes: MITI-Hamayuchi, MITI-Wakkanai, MITI-Embetsu, Tsubetsu, Yufutsu-oki B-4 and Nishikatai SK-1D and in the two outcrop sections, Umanokamiyama and Oashizawa. The T_1 versus vitrinite reflectance (R_0) suggests a linear relationship between the two variables with a high correlation coefficient. T_1 could be an evaluation parameter effective for organic maturation during burial diagenesis.

1. はじめに

熟成作用にともなう有機熟成作用を評価する指標として、元素組成、ビトリナイト反射率、赤外吸収、Thermal Alteration Index、電子スピン共鳴、Rock Eval法などが確立されてきた。

YOKONO and SANADA (1978) と丸山 (1979) は、石炭のプロトン—核磁気共鳴 ($^1\text{H-NMR}$) におけるスピン—格子緩和時間(以下、単に T_1 とかく) が石炭化の進行にともなって規則的に増加する事実を明らかにした。筆者らは、すでに T_1 値が泥質岩中に普遍的に含まれている不溶性有機物(ケロジェン)の熟成度評価に利用できる可能性を指摘してきた(HIRATA and AKIYAMA, 1982; 秋山・氏家, 1983)。

今回、6つの試錐と2つの地表ルートの試料について、ケロジェンの T_1 値の測定を実施し、それらの T_1 値が埋没深度の増加とともに指数関数的に増加することを明らかにすることができた。この小論では、それらの結果を報告するとともに、ケロジェンの T_1 値が有機熟成を評価する指標として有効であることを指摘したい。

2. 試料と分析法

NMRの分析に供した試料は、Fig. 1に示したように、

Fig. 1 Sampling localities.

* 第48回石油技術協会個人講演会(1983年, 東京)および日本地質学会第91回学術大会(1984年, 東京)にて講演。

** 北海道大学理学部地質学鉱物学教室

*** 弘前大学教養部地学研究室

Table 1 $^1\text{H-NMR } T_1$ of kerogen with the geological informations of the samples analysed.

	Depth (m)	Geologic horizon	Geologic age	T_1 (ms)	R_o^* (%)
Hamayuchi Borehole	905	Wakkanai F.	Middle Miocene	2.7	0.38
	1517	Masuporo F.	do.	4.0	0.38
	2016	do.	do.	5.3	0.39
	2771	do.	do.	6.1	0.49
	3242	do.	do.	7.1	0.54
	3971	do.	do.	14.0	0.52
Wakkanai Borehole	291	Wakkanai F.	Middle Miocene	2.2	0.30
	923	Masuporo F.	do.	5.1	0.28
	1218	do.	do.	3.4	0.41
	1795	Onishibetsu F.	do.	3.4	0.42
	2510	Poronai G.	Oligocene	9.4	0.53
	2994	Ishikari G.	Eocene	8.3	0.62
	3739	do.	do.	17.9	0.71
Embetsu Borehole	200	Kotambetsu F.	Middle Miocene	3.9	—
	902	Chikubetsu F.	do.	2.4	0.33
	1207	do.	do.	4.1	0.40
	2523	Hakobuchi G.	Cretaceous	3.8	0.57
	3250	do.	do.	9.3	0.55
	4005	Upper Yezo G.	do.	20.8	0.62
Tsubetsu Borehole	352	Tsubetsu F.	Early Miocene	5.7	—
	515	do.	do.	6.2	—
	615	do.	do.	4.1	—
	806	Tatsukobu F.	Oligocene	6.3	—
	883	do.	do.	7.1	—
	1000	do.	do.	7.2	—
	1096	do.	do.	6.5	—
	1293	do.	do.	11.1	—
	1450	do.	do.	13.1	—
	1552	do.	do.	7.8	—
	1600	do.	do.	7.1	—
Yufutsu-oki B-4 Borehole	1110	Biratori & Karumai F.	Middle-Late Miocene	4.3	—
	1190	do.	do.	3.2	—
	1430	do.	do.	3.4	—
	1510	do.	do.	4.5	—
	1710	do.	do.	4.3	—
	1870	Fureoi F.	Middle Miocene	5.0	—
	2110	Takinoue F.	Early Miocene	4.3	—
	2510	Poronai F.	Oligocene	5.0	—
	2650	do.	do.	6.3	—
	2813	Ishikari G.	Eocene	15.9	—
	3082	do.	do.	27.1	—
	3330	do.	do.	27.5	—
	3370	do.	do.	24.4	—
	3410	do.	do.	32.9	—
	3450	do.	do.	20.0	—

Table 1 (cont.)

	Depth (m)	Geologic horizon	Geologic age	T_1 (ms)	R_0^* (%)
Yufutsu-oki B-4 Borehole (cont.)	3490	Ishikari G.	Eocene	15.4	—
	3530	do.	do.	14.9	—
	3570	do.	do.	22.2	—
Nishikatakai SK-1D Borehole	1785	Shiia F.	Late Miocene	5.7	—
	1941	Upper Teradomari F.	do.	6.1	—
	2204	do.	do.	3.9	—
	2391	do.	do.	4.9	—
	2650	Lower Teradomari F.	Middle Miocene	5.5	—
	2739	do.	do.	11.1	—
	3050	do.	do.	16.1	—
	3210	do.	do.	16.9	—
	3250	do.	do.	17.5	—
	3350	do.	do.	28.2	—
	3495	do.	do.	19.1	—
	3560	do.	do.	13.6	—
	3745	do.	do.	26.7	—
	3800	do.	do.	43.6	—
	3850	do.	do.	55.0	—
	3950	do.	do.	13.8	—
Umanokamiyama Outcrop Section		Fudotaki F.	Miocene	3.9	—
		do.	do.	2.3	—
		Gempachimori F.	do.	3.6	—
		do.	do.	6.3	—
		do.	do.	2.7	—
		do.	do.	3.1	—
		do.	do.	18.5	—
		do.	do.	20.0	—
		Nagane F.	do.	9.1	—
		do.	do.	16.5	—
		do.	do.	14.5	—
Oashizawa Outcrop Section	Sample nos.**				
	83109	Nakawatari F.	Pliocene	3.6	0.34
	83108	Noguchi F.	do.	3.1	0.33
	83107	do.	do.	5.2	—
	83106	Furukuchi F.	Late Miocene	3.8	0.48
	83104	do.	do.	5.2	0.50
	11061	do.	do.	12.3	—
	83103	Kusanagi F. Upper part	Middle Miocene	15.9	—
	83102	do.	do.	6.6	0.61
	83101	do.	do.	9.3	—
	83003	do.	do.	14.4	0.57
	83001	do.	do.	14.1	—
	11067	do.	do.	16.4	—
	90101	Middle part	do.	15.1	—
	11063	do.	do.	23.3	—

Table 1 (cont.)

	Sample nos.**	Geologic horizon	Geologic age	T_1 (ms)	R_o^* (%)
Oashijawa Outcrop Section (cont.)	90102	Middle part	Middle Miocene	28.4	0.67
	90103	do.	do.	9.3	—
	90104	Lower part	do.	26.2	0.75
	90105	do.	do.	20.0	—
	11056	do.	do.	18.7	—

* Data from AIHARA (1981), UJIE (1981) and TAGUCHI *et al.* (1983)

** TAGUCHI (ed.) (1983)

6試錐と2地表ルートから得られた泥質岩で、分析試料数の合計は94に及ぶ。分析試料の深度・層準・地質年代はTable 1に示されている。

地表試料の1つは、山形県最上郡鮭川村大芦沢川沿いで採取された中新世から鮮新世にかけての泥質岩で、田口一雄氏を代表者とする総合研究「堆積岩の続成作用に関する研究(課題番号 00534034)」で得られた共通試料の一部である(田口編, 1983)。もう1つの地表ルートは青森県五所川原市馬の神山に分布する中新世の泥質岩である。

NMR 測定用の試料は、次の方法によって得られた。25 g の泥質岩をとり、100メッシュ以下の粉末にする。その粉末試料は HCl および HCl—HF によって無機塩を溶解・除去したのち、1,4-ジオキサンを用い、抽出液に色がつかなくなるまで、数回の抽出をくりかえし、不溶性有機物を分離する。得られた不溶性有機物はベンゼン—メタノールのような抽出力の弱い有機溶媒で分離されたケロジェン (ABELSON, 1967; McIVER, 1976; SAXBY, 1976) とは違っているが、煩雑さをさけるため、ここでは単にケロジェンと呼ぶ。

Table 1 の下段に示されている2試錐試料、「勇払沖 B-4」と「西片貝 SK-1D」は、石油資源開発株式会社技術研究所で visual kerogen 研究用として分離された試料である。提供をうけた、この試料は T_1 測定のために、ジオキサン処理を施した。

HIRATA and AKIYAMA (1982) は、 T_1 の対数値($\log T_1$)とその埋没深度との間に直線関係が得られるためには、ピリジンによる抽出が不可欠であることを指摘した。本研究では、(1) 抽出力が大きい、(2) 悪臭がなく利用しやすい、の2つの理由から、抽出のための有機溶媒としてピリジンに代えてジオキサンを使用した。その結果、基礎試錐「浜勇知」試料で Fig. 2 に示す結果が得られた。ジオキサン処理でも、ピリジン処理と同様に、 $\log T_1$ と埋没深度との間に直線関係が得られるが、 T_1 値はより大きな値をとる。この事実は、可溶性フラクションの T_1 値が不溶性有機物のそれに比べて著しく小さな値をとることから、両溶媒の抽出力の差によって説明

Fig. 2 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth of the kerogen in the MITI-Hamayuchi borehole. Solid and dotted lines are linear regression lines of the dioxane-insoluble and pyridine-insoluble organic matter, respectively.

できる。

ロータリーエバポレーターで乾燥して粉末化したケロジェンは、外径10mmのパイレックス管に入れ、真空下 (10^{-4} torr) で封管し、 T_1 測定用試料とした。測定には北海道大学工学部核磁気共鳴装置研究室の Bruker Sxp 4-100パルス FT NMR を使用し、共鳴周波数 90 MHz、 21°C で $180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ$ 法を用いた。 T_1 値は 90° パルス後の

free induction decay (FID) から求めた。

3. 結果および討論

分析したケロジェンの T_1 値は、試料の層準、ビトリナイト反射率とともに、Table 1 に示した。

6つの試錐における $\log T_1$ と埋没深度との関係を Fig. 2~Fig. 7に示した。地表ルートでは、地質柱状図における層位上の位置を相対的深度とみなすことができるが、削剥量が推定できないため、最大埋没深度は不明である。したがって、地表ルートの場合には、 $\log T_1$ —埋

没深度図では埋没深度の代りに柱状図での層厚が示してある (Figs. 8, 9)。 $\log T_1$ と埋没深度との関係を示す式とその相関係数は Table 2 に示した。

基礎試錐「浜勇知」では、厚く均質な海成泥質岩からなる中期中新世の増幌層が発達し、有機熟成の研究に適していることが指摘されている (氏家・秋山, 1978; 氏家, 1981)。 $\log T_1$ と埋没深度は、Fig. 2に示されるように、0.97という高い相関係数をもった直線で表わされる。

基礎試錐「稚内」は1,772mの深度で増幌層を貫ぬき、始新世の石狩層群にまで達している。このコアは「浜勇知」試錐のコアに比べて、同一深度の試料でより古い地質年代を示すにもかかわらず、 $\log T_1$ —埋没深度図にお

Fig. 3 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth of the kerogen in the MITI-Wakkanai borehole.

Fig. 4 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth of the kerogen in the MITI-Embetsu borehole.

Table 2 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth (D) formulas and correlation coefficients (r).

Sample name	Formula	r
Hamayuchi Borehole	$T_1 = 1.821 \exp 0.00048 D$	0.97
Wakkanai Borehole	$T_1 = 1.984 \exp 0.00054 D$	0.92
Embetsu Borehole	$T_1 = 2.236 \exp 0.00045 D$	0.84
Tsubetsu Borehole	$T_1 = 4.334 \exp 0.00049 D$	0.67
Yufutsu-oki B-4 Borehole	$T_1 = 1.051 \exp 0.00088 D$	0.93
Nishikataki SK-1D Borehole	$T_1 = 1.130 \exp 0.00081 D$	0.80
Umanokamiyama Section	$T_1 = 3.285 \exp 0.00118 D$	0.74
Oashizawa Section	$T_1 = 3.832 \exp 0.00129 D$	0.83

Fig. 5 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth of the kerogen in the Tsubetsu borehole.

ける直線の勾配は両試錐できわめてよい一致を示している (Figs. 2, 3)。

$\log T_1$ —埋没深度図における直線の勾配は、過去の最大地温勾配によって規定されている、と考えられる。「浜勇知」での古地温勾配は $2.7^\circ\text{C}/100\text{m}$ (風間, 1980), または $2.78 \sim 3.12^\circ\text{C}/100\text{m}$ (佐々木ほか, 1982) と推定されている。したがって、「稚内」の古地温勾配も「浜勇知」のものと同じであると考えてよい。両試錐は、同一の地質区で近接していることから、このような推定は妥当なものであろう。しかし、「稚内」の直線は「浜勇知」のそれから右へ平行移動した形をとる。両者の直線の差から予想される削剥量の差は「稚内」の方が400m程度大きいことになる。

IJIMA (1975) は、沸石相の統成分帯から、「浜勇知」試錐地点では堆積後の削剥量がほとんどないのに対し、「稚内」試錐地点では1,200mに及ぶと推定している。風間 (1980) は、自生鉱物の生成温度をもとに、両試錐地点での削剥量をそれぞれ530m, 700mとしている。また、MITSUI and TAGUCHI (1977) は、「稚内」試錐地点が「浜勇知」試錐地点より700mの上昇・削剥を受け

Fig. 6 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth of the kerogen in the Yufutsu-oki B-4 borehole. Fig. 7 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth of the kerogen in the Nishikatakai SK-1D.

たと推定し、氏家 (1981) もビトリナイト反射率をもとにその結果に近い値を示している。

Fig. 8 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus stratigraphic horizon of the kerogen in the Umanokamiyama outcrop section.

基礎試錐「遠別」では、深度1,477~2,043mにかけ、函淵層群と上部エソ層群が断層によってくさび状に入り、その結果として層序のくりかえしが認められる。Fig. 4 では、そのような構造を考慮せず、 $\log T_1$ —埋没深度図が示されている。

「津別」試錐の $\log T_1$ —埋没深度図 (Fig. 5) は「浜勇知」の直線に平行で大きく右へずれている。この事実には、先に「稚内」試錐のところで述べたように、同一の古地温勾配と「津別」試錐地点における大きな削剝量を示している。図から推定される削剝量は約 1,800m である。基準にしている「浜勇知」試錐地点の削剝量 530m (風間, 1980) を加えると、「津別」のそれは 2,000m を越すことになるが、IIJIMA (1975) の沸石相の統成分帯による研究からは「浜勇知」における削剝はほとんどないとされている。

「津別」試錐の泥質岩の孔隙率は、深度 352m の 19.7% から 1,600m の 2.2% にまで変化し、この孔隙率から推定できる削剝量は、ほぼ 2,000m になるという (福沢, 未公表)。この値は T_1 値から推定した値と一致する。

Fig. 9 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus stratigraphic horizon of the kerogen in the Oashizawa outcrop section.

しかしながら、「津別」試錐コアの地質年代は「浜勇知」のそれよりも古いので、地質年代を考慮しての古地温の補正が必要であると考えられる。この問題については目下検討中であり、稿を改めて議論したい。

「勇払沖 B-4」試錐では、深度 2,271.5m で前期中新世の滝の上層の下に漸新世の幌内層群が出現し、さらにその下に始新世の石狩層群がくる。そして、2,902m で再び幌内層群・石狩層群のくりかえしが見られる。Fig. 6 では、このようなくりかえしは一応無視して、掘削深度を埋没深度としている。したがって、層序の重複や欠落を明らかにした上で、 $\log T_1$ —埋没深度図を再検討する必要がある。

「西片貝 SK-1D」試錐は七谷層まで達しているが、今回の分析に供した試料は稚谷層と寺泊層の 16 点に限られている。「西片貝 SK-1D」の試料は「勇払沖 B-4」と同様、その大部分はカッティングスである。したがって、試料の深度は採取した深度範囲 (通常 20m) の中央値を意味している。

「勇払沖 B-4」および「西片貝 SK-1D」の $\log T_1$ —埋没深度図は、上述の 4 試錐に比べて直線の勾配が小さい (Figs. 6, 7, 10)。この事実は、前 2 者における古地

Fig. 10 Compiled data of $^1\text{H-NMR } T_1$ versus burial depth.

E: MITI-Embetsu borehole
 H: MITI-Hamayuchi borehole
 N: Nishikataki SK-1D borehole
 O: Oashizawa outcrop section
 T: Tsubetsu borehole
 U: Umanokamiyama outcrop section
 W: MITI-Wakkanai borehole
 Y: Yufutsu-oki B-4 borehole

温勾配が大きかったことを示している。「浜勇知」における古地温勾配の値として $2.7^\circ\text{C}/100\text{m}$ (風間, 1980) をとり, それをもとに $\log T_1$ —深度図から「勇払沖 B-4」と「西片貝 SK-1D」の古地温勾配を算出すると, それぞれ $5.1^\circ\text{C}/100\text{m}$, $4.6^\circ\text{C}/100\text{m}$ となる。

風間 (1980) は, 自生鉱物の生成温度をもとに, 「勇払沖 B-4」に近接した「勇払沖 B-2」と「西片貝 SK-1D」に近い「西片貝 SK-3」の古地温勾配を, それぞれ $3.0^\circ\text{C}/100\text{m}$, $3.2^\circ\text{C}/100\text{m}$ と推定している。 T_1 から算出した古地温勾配は, これらの値に比べて大きい。有機物の熟成は温度と時間によって決まるが, ここでも時間の要素は無視している。時間を考慮して補正をすると, T_1 からの古地温勾配はもう少し小さな値となるが, ここでは議論しない。

2つの地表ルート「馬の神山」と「大芦沢」は, 東北裏日本のグリーンタフ地域に位置している。この2ルートでの $\log T_1$ —埋没深度 (地質柱状図での層厚をこれにあてる) 図 (Figs. 8, 9) は, 試錐試料の場合と同様に, 相関度の高い直線となる。しかし, 試錐試料のいずれの場合よりも, それらの勾配は小さい。つまり, 古地温勾配が大きいことを意味している。「浜勇知」の古地温勾配 $2.7^\circ\text{C}/100\text{m}$ をもとに, 2つの地表ルートでの古地温勾配を算出すると, $7^\circ\text{C}/100\text{m}$ という高い値となる。この場合も, 時間の要素は省略しているので, この値が真の古地温勾配であるとは言えないものの, このように高い値はグリーンタフ地域という地質区の間を反映している, とみることができよう。

以上6試錐と2地表ルートにおける $\log T_1$ —埋没深度図を1枚の図に示すと, Fig. 10のようになる。この場合, 地表ルートの埋没深度は, 最上位の層準を便宜的に

Fig. 11 $^1\text{H-NMR } T_1$ versus vitrinite reflectances (R_0) in the MITI-Hamayuchi, MITI-Wakkanai and MITI-Embetsu boreholes, and the Oashizawa outcrop section.

0 mとしてある。

この小論で分析に供した94試料のうち、「浜勇知」と「稚内」の全試料と「遠別」の5試料(氏家, 1981), そして「大芦沢」ルートの8試料(相原, 1981; 田口ほか, 1983)についてはビトリナイト反射率(R_0)が測定されている。それらの26試料について $\log T_1$ と $\log R_0$ の相関を示したのがFig. 11である。このグラフにおける回帰直線は $\ln R_0 = 0.30 \ln T_1 - 1.31$ で表わされ、相関係数は $r = 0.82$ となる。

石油発生の数居点 (Threshold of intense oil generation, CONNAN, 1974) は油田探査にとって重要な意味をもっている。この数居点はビトリナイト反射率で識別することが可能で、 $R_0 = 0.5 \sim 0.6\%$ の範囲にあるという(氏家, 1979; 1981)。 T_1 値は R_0 と相関をもつことが分かっているから、数居点の識別は T_1 から可能になる。Fig. 11から $R_0 = 0.5 \sim 0.6\%$ にあたる T_1 値を求めると、7~10ms となる。

今、この問題をも具体的に見てみよう。「浜勇知」と「稚内」両試錐での数居点は、それぞれ深度 2,700m (中期中新世の増幌層) と 2,800m (漸新世の幌内層群) で、ビトリナイト反射率はそれぞれ 0.52% と 0.58% を示すという(氏家, 1982)。それらの層準での T_1 値はそれぞれ 7ms, 9ms となる。また、「大芦沢」ルートでは、中期中新世の草稚層上部に数居点があり、そこでは $R_0 = 0.5\%$ 、Rock Eval の $T_{max} = 427^\circ\text{C}$ の値をとる。ここの T_1 値は 9~10ms である。

以上述べたように、 T_1 値は石油発生の数居点を識別するのに有効である、といえよう。

4. 結 論

北海道の5試錐と新潟油田地域の1試錐、グリーンタフ地域の2地表ルートの泥質岩94試料からクロジェンを分離し、その $^1\text{H-NMR } T_1$ の測定を行った。その結果、次のような結論が得られた。

1. クロジェンの $\log T_1$ 値とその埋没深度との間には、高い相関係数をもった直線関係がある。

2. クロジェンの $\log T_1$ と $\log R_0$ との間にも、相関度の高い直線関係があり、 R_0 (ビトリナイト反射率) と同様、 T_1 値も有機熟成度を評価する指標として有効である。

3. 石油発生の数居点がビトリナイト反射率 ($R_0 = 0.5 \sim 0.6\%$) で示されるのと同様に、その数居点は $T_1 = 7 \sim 10\text{ms}$ の値で識別することができる。

4. T_1 測定用のクロジェンの分離には、抽出力の大きな有機溶媒である1,4-ジオキサンが適当である。

謝 辞

基礎試錐「浜勇知」「稚内」「遠別」の試料は石油開発公社、「勇払沖 B-4」「西片貝 SK-1D」の両試錐試料は石油資源開発株式会社、「津別」試錐試料は北海道立地下資源調査所から提供していただいた。試料の提供とともに公表の許可を与えて下さった上記機関に厚く御礼申し上げる。 $^1\text{H-NMR } T_1$ の測定は、北海道大学工学部核磁気共鳴装置研究室の下川繁三、山田英二の両氏によった。「馬の神山」ルートでの試料採取には細谷雄樹氏の協力を得た。また、「大芦沢ルート」の試料は田口一雄総研「堆積岩の続成作用に関する研究」の共通試料の一部である。記して感謝の意を表したい。本研究は秋山および氏家に交付された文部省科学研究費(課題番号 58540487 および 58740376)によった。

引 用 文 献

- ABELSON, P.H., 1967: Conversion of biochemicals to kerogen and n-paraffins. In ABELSON, P.H., ed; *Researches in Geochemistry*, 2, John Wiley, 63-86.
- 相原安津夫, 1981: 堆積岩中の炭化植片の続成変化の石炭岩石学的考察。総研A (代表田口一雄) 堆積岩の続成作用に関する研究, no. 1, 101-106.
- 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。堆積学研究会報特集号「堆積岩の続成作用」, 29-32.
- CONNAN, J., 1974: Time-temperature relation in oil genesis. *Am. Assoc. Petrol. Geol., Bull.*, 58, 2516-2521.
- HIRATA, S. and AKIYAMA, M., 1982: $^1\text{H-NMR } T_1$ as a possible parameter to diagenesis. *Geochem. J.*, 16, 97-98.
- IJIMA, A., 1975: Effect of pore water to clinoptilolite-analcime-albite reaction series. *Jour. Fac. Sci., Univ. Tokyo*, (II) 19, 133-147.
- 風間利榮, 1980: 堆積岩岩石学的手法による古地温の推定。石技誌, 45, 362-366.
- 丸山敏彦, 1979: 石狩炭田の石炭化作用。北海道工試報告, no. 278, 187-209.
- MCIVER, R.D., 1967: Composition of kerogen—clue to its role in the origin of petroleum. *Proc. 7th World Petrol. Congr.*, 2, 25-36.
- MITSUI, K. and TAGUCHI, K., 1977: Silica mineral diagenesis in Neogene Tertiary shale in the Tempoku district, Hokkaido. *Jour. Sed. Petrol.*, 47, 158-167.
- 佐々木詔雄・藤岡展价・藤岡一男, 1982: 北海道・秋田・新潟油田地域における堆積岩中の自生鉱物帯と有機

- 熟成との関係. 石技誌, **47**, 158-167.
- SAXBY, J.D., 1970: Isolation of kerogen in sediments by chemical methods. *Chem. Geol.*, **6**, 173-184.
- 田口一雄(編), 1983: 堆積岩の熟成作用. 堆積学研究会報特集号, 1-196.
- ・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, 小国ルート新第三系の有機熟成作用, *Ibid.*, 13-28.
- 氏家良博, 1979: 基礎試錐「浜勇知」におけるケロジェンの熟成と石油の生成. 石技誌, **44**, 175-182.
- , 1981: 北海道天北地域の白亜系・第三系に含まれるケロジェンの熟成変化. 地質雑, **87**, 225-237.
- , 1982: 北海道天北地域における石油の生成. *Ibid.*, **88**, 587-593.
- ・秋山雅彦, 1978: 基礎試錐「浜勇知」コアサンプル中のケロジェン. 石技誌, **43**, 60-67.
- YOKONO, T. and SANADA, Y., 1978: Nuclear magnetic relaxation studies of coal. *Fuel*, **57**, 334-336.