最近の石油成因論

浅 川 忠*

Modern Theory on Origin of Petroleum—A Review

Tadashi ASAKAWA

Abstract

A large number of theories proposed in the past to make clear the origin of petroleum are classified into two major concepts: inorganic and organic (biogenic) origin. Until the early years of this century, the inorganic origin has been lasted by many advocates. In recent years, kerogen becomes to be widely accepted as a petroleum origin. Hydrocarbon starts to be generated, at first gradually, then rapidly, by thermal cracking of kerogen with increasing depth of burial. This concept was proposed, at first by ABELSON (1963) and was advocated by COOPER et al. (1963), PHILIPPI, (1965), TISSOT et al. (1971) and the other researchers on reliable evidences. Prompting by their geochemical studies on organic matter in the sedimentary rocks in petroliferous areas, many strong geological evidences which are profitable for this concept have been introduced one after another.

In this general review, the history of the theory on origin of petroleum, geological evidences which are profitable for the kerogen concept, relationship between diagenesis of the sedimented organic matter and petroleum generation, and time-temperature relation in petroleum generation are presented. There is still controversy on the theory of the primary migration. The deposit of petroleum is formed through three processes: generation, migration and accumulation. The concept of petroleum origin must not be, therefore, inconsistent with those of the other processes. The study on kerogen itself is undoubtedly important and moreover to search an evidence of direct relation between source rock and petroleum accumulation is expected in the future.

1. はじめに

石油の成因を明らかにすることは、単に学問的興味を満足させるにとどまらず、石油の探鉱においても極めて重要なことである。石油探鉱が他の鉱物資源のそれに比べて非効率な理由の最大のものは、鉱床形成過程に不明な点が多いことである。すなわち、石油は流体であり、一般にそれが生成された場所から別の場所へ移動し、集積して鉱床を形成するため、その過程を精度よく追跡し、復元する知識が未だ得られていないことが、石油探鉱の効率を低いものにしているといえる。石油鉱床は生成・移動・集積の三段階を経て形成されるが、それぞれの理論は田口 (1968) が三位一体論として述べているように、互いに矛

* 石油公団・石油開発技術センター

Hamura Branch, Technology Research Center, Japan National Oil Corporation 3190-1 Hane, Hamura- Cho, Nishitama- Gun, Tokyo 190-11.

盾するものであってはならない。これらのうちで、生成に係わる石油成因については、近年非常に多くの人々が支持する一つの理論に集約されつつある。それはケロジェン* 根源説である。

本紙で取扱う石油とは、経済量の鉱床を形成している石油の意味であり、地球上に普遍的に存在する炭化水素全般についての成因にはふれないこととする。

2. 石油成因説の変遷

石油成因説に無機説と有機説があることはよく知られている。言葉を換えれば非生物起源説と生物起源説といえる。無機成因説は二つに大別される。すなわち、地球深部説と宇宙説である。前者は HUMBOLDT (1804) とか Virlet d'UST (1834) らが最初に主張したもので、地球深所で炭素と水素が直接反応して生成されたものであろうという説である。周期律表の発明で有名な MENDELÉEFF (1877) は地下深所における鉄カーバイト (Fe C_2) と水との反応で生成されたものであるとした。宇宙説は SOKOLOV (1890), HOYLE (1955) らによって主張されたもので、石油は地球創生時からすでにあったもので、それが効果的に集積したものであると考えた。これは遊星にはメタンガスが広く分布することと、隕石中にいろいろな種類の炭化水素が含まれていることをその根拠としている。

このような無機成因説は、主として化学者によって主張されたもので、これに対し地質学者はこれらの仮想根源物の存在は地質学的事実と一致しないとして、きびしく追求し始めた。にも拘らず、20世紀に入っても、無機成因説はかなりの支持を得ていたが、ここ10年間ぐらいになってようやく下火になった。しかし、現在でも時折、無機説の論文が目につく。これは、先にも述べたように炭化水素の成因と石油の成因とは区別して考えるべきで、無機成因論者はこれを混同していることに起因している。なぜならば、地球上に普遍的に分布する炭化水素の中には明らかに無機的に生成されたとしか考えられないものも存在するからである。

一方、有機成因説も非常に古く、恐らく16世紀の初め頃といわれているが定かではない。有機成因説は18世紀に入って多くの支持を得るようになった。例えば、MACQUER (1758) は植物油と酸との反応を提唱し、LOMONOV (1763), BOCCONE (1697), HUTTON (1795) は石炭の自然蒸留説を主張した。MONGEZ (1784) は植物の分解物、動物の排せつ物が地下に埋まり、鉱酸との反応により瀝青物質が生成されたと考えた。これに類した成因説が20世紀中頃まで数多く出されてきたが、いずれも頭の中だけで考えたか、若干の室内実験で確認したものであり、石油鉱床形成過程の出発点として、すなわち引き続く移動・集積を考慮した上での理論ではなかった。しかし、これらの中でも注目すべき考え方を提唱したのがいくつかある。例えば、NEWBERRY (1860) の暗色頁岩中での有機物の緩慢な、低温による蒸留説とか、ENGLER と HÖFER (1909) による動物性脂質又は脂質性植物の蒸留による石油生成の実験、また我が国の高橋 (1922) による腐泥中に含まれる不溶性有機物の分解説の如く今日の説と極めて似ているものもあった。

石油成因論として、無機起源か有機起源かの点に関しては、石油の99%以上が堆積岩中に発見されていること、さらに火成岩、変成岩中に発見されたものも、それと隣接して堆積岩が分布すること、および石油中に生物マーカーといわれる生物によってのみ合成され得る化合物が数多く含まれることなどから判断して、有機起源説が絶対的に有利である。したがって、近年における成因論の争点は有機説の範囲内における見解の相違であるといえる。

田口 (1975) は有機成因説を三つに大別した。すなわち、生物炭化水素直接成因説、続成作用初期成因説および続成作用後期成因説である。生物炭化水素直接成因説は、アメリカ石油学会の研究プロジェクト

* ケロジェン (Kerogen) の語源はギリシャ語で石油とかワックスを作り出すものという意味であり、もともとオイルシェールなどに含まれる有機物の呼称であった。最近では広く堆積岩中の不溶性有機物という意味で用いられる場合が多い。

No. 43 “石油の成因”において、主としてペンシルベニア州立大学のグループが主張したもので、石油は生物体内で生成されたものが選別、濃縮されて集積したものであるとする考え方である。RILEY (1944)によれば海中生物は一年間に1,200万トンの炭化水素を生成する。したがって、それらの僅か0.01%が100万年分蓄積されれば世界の石油資源をすべてまかなうことができるとしている。ところが原油中の炭化水素には生物体内では形成されない種類のものを多く含み、すべての石油をこの成因説で説明することはできない。

続成作用初期成因説は堆積物が固化する前に有機物から親水性の未熟な石油（プロトペトロリウム*）が生成され、堆積物の急速な圧密に伴って排出される龐大な水に溶解して貯留層へ入り、その後地層埋没の進行に伴って上昇する温度の影響で真の石油になり、疎水性となってトラップに集積するとする考え方である。しかし、この説には一つの盲点がある。堆積後比較的早い時期に環元的分解により根源有機物から親水性の石油類似物質が生成される可能性はある。ところが、この親水性物質が泥質岩から水に溶解して滲透層へ入り、そのままの状態では埋没してゆくことはあり得ない。なぜなら、親水性物質を溶解している水は地層の埋没、圧密が進行する限り、継続して系外へ排出されるからである。親水性物質だけを滲透層に残して水だけ排出されることは、親水性であり、かつ堆積初期で帽岩の性質も不完全であるだけに考えられないことである。すなわち、このような物質が仮りに滲透層へ入ったとしても、その大部分は水と共に系外へ逸散してしまうと考えるべきである。

続成作用後期成因説は、現在最も多くの支持を得ている説で、今世紀初頭に唱えられた地下深所熟成説の再来であるが、内容的には面目を一新している。1960年代に入って化学分析技術の進歩に伴って、堆積岩中の有機物について詳細な研究が各地で勢力的に行われるようになった。それらの研究で、共通して埋没深度の増大に伴う地温上昇により、ある深度から急激に炭化水素濃度が上昇する事実が明らかにされた。これは続成作用後期成因説に極めて有利なデータとなった。そこで、続成作用初期成因説では、石油を作り出した有機物の残滓であるとされたケロジェンが注目を集めるようになった。ケロジェン根源説、すなわち石油はケロジェンの主として熱分解作用によって生成されるとする仮説に立って油田、油層のあり方を考察すると極めて整然とした解釈が可能となることから、現在では最も信頼できる説であるとして圧倒的な支持を得るようになった。

3. ケロジェン根源説に有利な地質学的証拠

石油は主としてケロジェンの熱作用により生成されるとの考え方を最初に発表したのは ABELSON (1963) であるが、それより数年前より続成作用後期成因説を裏付けるような地質学的証拠は、続々と出され始めていた。それらの中で最もよく知られているのが高分子 n-アルカンの奇数・偶数炭素数の存在比である。STEVENS et al. (1956) はメキシコ湾における現世堆積物中の n-アルカン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同対照的である事実を報告した。これは堆積有機物が地質時代を経て石油へ転換するという考え方を支持する有力な証拠となった。その後、COOPER et al. (1963) は n-アルカンの奇数炭素分子の優越性を CPI (Carbon Preference Index) と呼称した。埋没深度の増大に伴って n-アルカンの組成パターンが現世型から原油型へ変化する様子を基礎試錐「浜勇知」の例で第1図に示す。浅い深度では n-C₂₇ と n-C₂₉ がほぼ等量で、ノコギリ刃状の頂点を形成している。この形状が深度と共に変化し、ノコギリ刃状がなめらかになってくると同時にヒストグラムのモードが低分子量の方へ移る。この現世型から原油型への変換プロセスについてはいまだ十分に解明されていないが、最も有力視されるのが、埋没深度の増大に伴う温

* Prototetroleum, ENGLER (1909) により呼称されたもので、根源有機物から石油への転換における中間物質であり、オレフィンに富む液体であるとしている。また、BROOKS (1934) はアスファルトに近いものであろうと述べている。現実には有機酸を含む原油は稀に見られるが、プロトペトロリウムらしきものは発見されていない。

第1図 埋没深度の増大にともなう n-アルカンヒストグラムの変化, 基礎試錐「浜勇知」(浅川, 1975)

探鉱活動でこの仮説が有効に活用され, 矛盾なく石油の分布が説明できるケースが多くなるとともに益々有力な説として定着した。

4. 堆積有機物の続成変化

海とか湖で棲息としていた生物の遺骸や, 河川や風によって海とか湖へ運び込まれた生物の遺骸は細粒堆積物にとり込まれて沈積する。これらの有機物はその時点でさまざまな反応を受ける。あるものは底棲虫の餌になり, 高いエネルギー準位にある酸化環境では風化作用と好気性バクテリアにより気体となって

度上昇によりケロジェンから新しく $\text{CPI} \approx 1$ の n-アルカンが生成され, 付加されることにより, 当初の奇数卓越の性格が徐々に消滅してゆくとする考え方である。最近の石渡 (1976) によるケロジェンの熱分解実験では, 分解当初生成される n-アルカンは偶数分子が卓越し, 分解を続けてゆくに 従い 奇偶同量に近づいてゆくことが明らかにされている。もしこの現象が自然界においても起きていたとすれば $\text{CPI} \approx 1$ のものが付加されるより 早く全体を 1 に近づける 結果となろう。またヒストグラムのモードが低分子量へ移行するのは熱分解による軽質化とケロジェンから放出される n-アルカンが熟成の進行と共に軽質分の 割合が増大することに起因している。

CPI の研究とともに三大研究として並び称され, その後の石油成因研究に大きい影響を及ぼしたのが PHILIPPI (1965) と TISSOT et al. (1971) の研究である。PHILIPPI は Los Angeles 盆地と Ventura 盆地についての地球化学的研究で n-アルカン, ナフテン環数および炭化水素/有機炭素比が熟成型へ変化する深度が両盆地において異なるけれども, その変換点における地層温度は同じで, ともに 115°C であることを報告した。すなわち, Los Angeles 盆地では 熟成ゾーンに入るのが約 8,000 フィート (2,400m) で, 地温勾配は $3.91^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ あり, 一方の Ventura 盆地では約 12,000 フィート (3,600m) で熟成ゾーンに入るが, 地温勾配が低く $2.66^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ である。これは石油生成が 温度に強く 支配されていること, およびかなり深い深度で起っていることで多くの注目を集め, 続成作用後期成因説の有力な証拠となった。

TISSOT et al. の研究は PHILIPPI の研究を更に体系的に実施したもので, パリ盆地の全域に発達するジュラ紀の均質な頁岩層について, いろいろな埋没深度から得られた坑井コア試料を用いて詳細な有機地球化学的研究を実施したものである。それによると埋没深度が約 1,500 m に達するとケロジェン含有量が減少し始め, それにつれて炭化水素の増大がみられることが明らかになった。これはケロジェンの一部が炭化水素へ変化したことを示す直接的な証拠であり, またこの変換点はいろいろな有機物の質的変換点でもあった。たとえば CPI が原油と同じ 1 に近づき, プリスタン/n- C_{17} 比およびフィタン/n- C_{18} 比が増大して 1 より大きくなり, またナフテン環数の減少, 芳香族炭化水素の低分子化などが認められた。

以上のように堆積岩中で炭化水素が急に増大し始める深度および CPI が原油と同じ値になる深度は, かなりの地層埋没が必要であることが明らかにされた。また, この深度では石油根源物質としてケロジェン以外に求めることができないことに加えて室内における加熱と水素添加により石油と同質の炭化水素が生成されることなどからケロジェン根源説が広く受け入れられるようになった。実際の

逸散してしまうか、可溶性の有機物となって水中へ拡散してしまう。しかし、還元的堆積環境では激しい分解は起らず、嫌気性バクテリアによる微弱な反応を受けるに留まり、したがって有機物に富んだ堆積物となる。このような堆積物は将来石油根源岩として有効に働く可能性を有している。堆積有機物は埋没深度の増大に伴う温度の上昇及び時間の経過とともに進化し、ある時期、石油炭化水素、二酸化炭素、水などを多量に生成すると同時に、環化、高分子化が進み最終的に石墨へ到る。石油地質学的立場からみた堆積有機物の進化プロセスと石油起源との関係について、現在最も広く受け入れられている考え方を TISSOT & WELTE (1978) に従って述べる (第2図)。

堆積物の進化段階は近年、ダイアジェネシス、カタジェネシス及び変成作用の三つに分ける研究者が多くなっている。石油地質学に關係する変成作用のごく初期段階を、ここでは特にメタジェネシスと呼んでいる。石油起源のルートとして二つが考えられる。一つはクロジェン起源であり、一つは生体に含まれていた炭化水素およびごく微弱な反応で炭化水素に転換するような物質から導かれた炭化水素である。

まず、ダイアジェネシスの初期では、沈積直後に生体高分子である含水炭素、蛋白質、脂質、リグニンなどは微生物分解、加水分解および再合成によりフルボ酸、フミン酸、フミンなどのフミン質物質と糖類、アミノ酸、脂肪酸、フェノールなどの単量体に変化する。ダイアジェネシスの後期にはこれらの有機物は環化、重縮合化、脱アミノ化、還元などの作用により有機溶媒、アルカリ溶液に不溶性のジオポリマーと呼ばれる複雑な構造の高分子化合物に変化する。すなわち、クロジェンが生成される。

カタジェネシスの段階では熱作用により比較的刺激しい反応により、クロジェンから最初に石油を、やや遅れて湿式ガスおよびガスコンデンセートが生成される。これらは共に多量のメタンガスを伴っている。カタジェネシスの最終段階ではクロジェンの脂肪酸側鎖はほぼ完全に消失し、石炭ランクで言えば無煙炭の入口までさしかかっている。

最後のメタジェネシスの段階では温度、圧力は更に上昇し、加えて堆積物はマグマとか熱水の影響を強く受けるようになる。この段階ではクロジェンの炭化が更に進んで、最終的に石墨へ、一方で石油はガス化し、更にメタンへと分解が進む。

5. 石油生成に及ぼす温度、時間および圧力の影響

石油生成は根源層中のクロジェンの化学反応によると考えられるので、当然温度、時間、圧力の影響を受ける。しかし、圧力の影響について TEICHMÜLLER (1966, 1968) は有機物の体積とか水分の減少をもたらすことによりその進化を促進する働きがあるが、温度と時間の影響に比較すれば無視できる程小さいと述べている。また、GUTJAR (1966) による堆積岩中の花粉化石を用いた室内実験で、熱成進化に及ぼす圧力の影響はほとんど認められていない。しかし、進化に伴って発生する揮発性成分が系内にとじ込められて分圧を上昇させるような意味での圧力要因は、逆に負の要因として働くことは充分考えられることである。

クロジェンの熱分解により炭化水素を発生する反応は一次反応であると言われている (TISSOT, 1969)。

第2図 有機物の進化と石油生成 (TISSOT & WELTE, 1978)

いま、堆積岩中の反応に与かるケロジェンの初期濃度を n_0 , t 時間後の濃度を n , k を反応速度定数とすれば,

$$-\frac{dn}{dt} = kn \quad (1)$$

となり、積分すると,

$$\ln \frac{n_0}{n} = kt \quad (2)$$

となる。また、この反応が ARRHENIUS の一次反応式に従うとすれば,

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (3)$$

である。ここで、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。(3) 式を (2) 式へ代入し、 n_0/n を一定とすれば

$$\ln t = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (4)$$

を得る。ここで、 C は定数である。すなわち、 $\ln t$ と $1/T$ との間に直線関係が成り立つ。

石油が急速に生成し始める深度の地層温度と地質年代との関係について、油田地帯の坑井データに基づく実例を紹介する。この場合、現在の地層温度が地質時代を通じて最高を示していることおよび地温勾配の変化がなかったことが条件となる。CONNAN (1974) によって求められたもの、その他の文献上で得ら

れたものおよび筆者らの分析結果をまとめてプロットすると第3図の如くなる。CONNAN は自己の分析データのみから次の関係式を導いている。

$$\log t = 3014 \times \frac{1}{T} - 6.498 \quad (5)$$

筆者らが CONNAN の分析データを含めて、第3図にプロットしたすべてのデータから最小二乗法により求めると、次の関係式が得られた。

$$\log t = 2895 \times \frac{1}{T} - 6.367 \quad (6)$$

CONNAN の場合における見掛けの活性化エネルギーは 13.79 kcal/mole であり、筆者の場合は 13.25 kcal/mole である。これらの値は GALWAY (1969) によるピートからベンゼンを生成する際の値、24.00 kcal/mole に比較すると、やや低いように感じられるが、粘土鉱物による触媒効果とか有機物の種類によって異なるので一概に低く過ぎるとは言えない。第3図から明らかなように地質年代が若い場合にはその分だけ高い温度を必要とし、逆に古い年代のものは低い温度で石油生成が始つていえる。

石油生成の温度範囲は時間の外に、ケロジェンの種類によっても異なることは充分に考えられる。ケロジェンのタイプ分類は顕微鏡観察の外に、第4図に示す VAN KREVELEN プロット (1961) がしばしば用いられる。この座標は、元来石炭の分類に用いられたものであるが、ケロジェンの分類にも有効である。TISSOT et al. (1974) によれば、ケロジェンはこの座標上で大きく三つのタイプに分けられる。すなわち、腐泥型 (I)、エクジナイト型 (II) および腐植型 (III) である。腐植型はほぼ “coal band” に相当し、したがって長い脂肪族側鎖を持たないため、石油生成能力はほとんどなく、むしろガスの根拠物質

第3図 石油生成開始の温度と時間の関係

である。ケロジエンタイプ毎の石油生成温度範囲を考察した報告は極めて少なく、未だ充分に解明されていない。第4図には数少い例の一つである PUSEY (1977) の報告を紹介する。この図は、ほぼ一億年（白亜紀層）経過した地層についての石油生成範囲を示すもので、腐泥質型の場合で、70~150°C が石油生成範囲である。第3図における筆者らの求めた関係でも一億年における温度はほぼ70°C であり、よい一致を示している。エクジナイト型では、より高い温度が必要であり、更に腐植型からガスが生成され始めるのは100°C である。もし、これが正しいとすれば石油、天然ガスの探鉱において、充分に考慮を要する事項であると言えよう。

6. おわりに

圧倒的な支持を得ているケロジエン根源説を中心に述べてきたが、肝心のケロジエンそのものの性質、化学構造などは未だ充分に解明されていない。これは有機溶媒にもアルカリ溶液にも不溶であることが、その解明を決定的に困難にしている。ケロジエン根源説はあくまで情況証拠から支持を得ている。続成作用初期成因説すなわちプロトベトリウム説もわが国の油田地帯に適用した場合、ケロジエン説よりも有利なケースが少なからずある。また、フミン質物質は堆積後比較的早い時期にケロジエンへ転換すると一般に言われているが、筆者らの調査では3,000m の深度に達してもなお、無視できない量のフミン質物質を含んでいる堆積岩もある。これらが石油の起源と関係するの否かの問題も未解決である。今後の研究は、化学的側面としてケロジエンそのものの性質を明らかにしてゆくと同時に、地質学的側面として原油と根源岩の対比を通じてケロジエン根源説の直接的証拠を得る方向へ進むべきであろう。

引用文献

- ABELSON, P. H. (1963) : Organic geochemistry and the formation of petroleum. 6th World Petroleum Cong. Proc. Frankfurt, Sect I, pp. 397-407.
- ALBRECHT, P. and G. OURISSON (1969) : Diagenese des hydrocarbures satures dans une serie sedimentaire epaisse (Douala, Cameroun). Geoch. Cosmoch. Acta, Vol. 33, pp. 138-142.
- 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. 石炭誌, Vol. 40, pp. 117-126.
- ASAKAWA, T. and Y. FUJITA (1976) : Organic metamorphism and hydrocarbon generation in sedimentary basins of Japan. C.C.O.P. Tech. Publ. Series, 6, pp. 142-162.
- CONNAN, J. (1974) : Time-temperature relation in oil genesis. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., Vol. 58, pp. 2516-2521.
- COOPER, J. E. and E. E. BRAY (1963) : A postulated role of fatty acids in petroleum formation. Geoch. Cosmoch. Acta, Vol. 27, pp. 1113-1127.
- ENGLER, C. and H. HOFER (1909) : Entstehung des Erdöles. Erdöles, Vol. 2, pp. 59-146.
- GALWEY, A. K. (1969) : Heterogeneous reaction in petroleum genesis and maturation. Nature, Vol. 223, pp. 1257-1260.
- GUTJAR, C. C. M. (1966) : Carbonization of pollen grains and spores and their application. Leidse Geologische Mededelingen, Vol. 38, pp. 1-30.
- 石渡良志 (1976) : 石油成因論の新局面. 化学の領域, Vol. 30, 1. pp. 5-17.
- KREVELEN, D. van (1961) : Coal. Elsevier-Amsterdam.
- NIXON, R. P. (1973) : Oil source beds in Cretaceous Mowry shale of northwestern interior

第4図 ケロジエンタイプと石油、ガス生成温度の関係、絶対年代が約1億年の場合(PUSEY, 1977)

- United States. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., Vol. 57, pp. 136-161.
- PHILIPPI, G. T. (1965) : On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geoch. Cosmoch. Acta*, Vol. 29, pp. 1021-1049.
- PUSEY III, C. W. (1977) : The liquid window concept and its application to generation and maturation of hydrocarbons. C.C.O.P./A.S.C.O.P.E. seminar on hydrocarbon generation and maturation in sedimentary basins, held in Manila, Republic of the Philippines.
- RILEY, G. A. (1944) : The carbon metabolism and photosynthetic efficiency of the earth as a whole, *Am. Scientist*, Vol. 32, 2, pp. 134-141.
- STEVENS, N. P., E. E. BRAY and E. D. EVANS (1956) : Hydrocarbons in sediments of Gulf of Mexico. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 40, 5, pp. 975-983.
- 高橋純一 (1922) : 石油鉱床新論. 丸善書店.
- 田口一雄 (1975) : 最近の石油成因説. *石技誌*, Vol. 40, pp. 8-23.
- TEICHMÜLLER, M. and R. TEICHMÜLLER (1966) : Inkohlungsuntersuchungen im Dienst der angewandten geologie. *Freiberger Forsch.-H.*, Vol. C 210, pp. 155-195.
- TISSOT, B. (1969) : Premieres donnees sur les mecanismes et la cinetique de la formation du petrole dans les sediments simulation dun schema reactionnel sur ordinateur. *Revue de L'institute Francais du Petrole*, Vol. 24, 4, pp. 470-501.
- TISSOT, B., Y. CALIFET-DEBYER, G. DEROO and J. L. OUDIN (1971) : Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian shale, Paris basin, France. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 55, pp. 2177-2193.
- TISSOT, B., J. ESPITALIE and A. COMBAZ (1974) : Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, Vol. 58, pp. 499-506.
- TISSOT, B. G. DEROO and J. ESPITALIE (1975) : Etude compree de l'epoque de formation et d'expulsion du petrole dans diverses provinces geologiques. *Proc. 9 th World Petroleum Cong.*, Tokyo. London: Applied Sience Publ., Vol. II, pp. 159-169.
- TISSOT, B. and D. H. WELTE (1978) : Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag.

(1979年10月16日受理)