

総説

有機地球化学における反応速度論と化学熱力学*

三瓶 良和**

(2021年7月29日受付, 2021年9月25日受理)

Abstract

This review paper introduces the theoretical fundamentals of chemical reaction kinetics and thermodynamics, the history of their application in organic geochemistry, and future trends in the study of biomarker isomerization. Reaction kinetics were firstly applied and developed in organic geochemistry in 1970's as an organic maturity indicator tool for predicting the stage of oil and gas generation from kerogen. Between ca. 1975 and 1990 (the first period), empirical reaction kinetics was actively applied in organic geochemistry using nomographs and calculators. From ca. 1990 to 2005 (the second period), with widespread access to PCs, organic geochemists began to utilize computers extensively to easily process large datasets and to develop simulators for basin and petroleum system modeling based on the reaction kinetics for oil/gas generation and vitrinite reflectance. After ca. 2005 (the third period), datasets of apparent activation energy (E_a) and frequency factor (A) were comprehensively reviewed and summarized, in order to understand their practical implications. Simulations of molecular dynamics were also often performed in the third period, based on chemical thermodynamics theory.

Sampei and Suzuki (2005) showed that the kinetic parameters E_a and A obtained from laboratory heating experiments cannot be applied to reconstructing the evolution path of sterane-hopane epimerization in natural sedimentary basins. The E_a derived from heating experiments is about two times greater than that from natural sedimentary basins. Moreover, the A parameters derived in the laboratory and those from nature are quite different with the A values derived from heating experiments being several orders of magnitude greater than those from sedimentary basins. These differences are probably attributable to the low values of apparent activation entropy (S_a) found in natural sedimentary basins. The implications of the low S_a of biomarker isomerization in nature must be clarified in future, in order to improve the precision of organic maturity and paleo-temperature indicators. The equilibrium constant equation $K_c = \exp(-\Delta G_r/RT)$ will draw more attention in estimating the isomer composition in equilibrium at a given temperature. Chemical thermodynamics theory suggests that the difference of Gibbs reaction energy (G_r) among isomers must be within ± 10 kJ to estimate a practical K_c value using a dataset obtained from standard GC-MS analysis. The K_c of isomerization for particular organic molecules will become an important temperature-pressure indicator especially for low grade pelitic schists in regional metamorphism.

1. はじめに

反応速度論と化学熱力学を背景とする有機熱成度指標は、ケロジェンから石油・天然ガスが生成

されるステージを知るツールとして有機地球化学の分野で発展してきた。1970年代に注目され (Tissot and Welte, 1978; Waples, 1980など), 1980年代に本格的な議論がなされ (Mackenzie and McKenzie,

* Reaction kinetics and chemical thermodynamics in organic geochemistry

** 島根大学大学院自然科学研究科, 〒690-8504 島根県松江市西川津町1060

Yoshikazu Sampei: Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University, 1060 Nishikawatsu, Matsue city, Shimane Prefecture, 690-8504 Japan

Corresponding Author: e-mail: sampei@riko.shimane-u.ac.jp, Tel: 0852-32-6453

1983; Suzuki, 1984; Alexander et al., 1986など), 現在では最大古地温や熱履歴を復元する重要なツールとして古環境学・構造地質学なども含めた様々な分野(例えば Sawada et al., 2000; 北村ほか, 2014; 末岡・田上, 2019)で用いられるようになってきた。特に地殻地球科学の分野では常温~200°C程度の比較的低い温度下での温度指標が今でも非常に少ないため、温度計としての有機熟成度指標の重要性はさらに高まってきている。筆者は大学院生の頃から速度論の手法を研究に使い、その後も継続してこれらを有機地球化学に応用してきた(例えば, Taguchi and Sampei, 1986; Sampei, 1990; Sampei et al., 1994; 三瓶ほか, 2004; 三瓶・鈴木, 2005)。本稿では、特に有機地球化学者のために有機熟成度指標の基礎である反応速度論と化学熱力学を使いやすいようにまとめ直し、バイオマーカー立体異性化等におけるその解釈方法と応用例を紹介する。現在使われている主な有機熟成度指標は速度論指標であるが、平衡に達した後は平衡論指標(化学熱力学指標)となるため、本来は相互関連性の深い理論である反応速度論と化学熱力学の関係を明確にした上で、両者の総合的理解と有機地球化学への応用の方法を述べる。

2. 有機地球化学のための反応速度論の基礎

一般に、反応速度論と化学熱力学は別々に用いられることが多いため、両者は論文レベルでも教科書レベルでもそれぞれ別個に扱われてきた。しかし、両者は周知のように関連関係にあり、特に有機地球化学ではそれらを連続したものとして捉えると理論の本質的理解が容易となり、また応用もしやすくなる。反応がまだ平衡状態に達していない途中の化学量論的扱いが反応速度論であり、平衡に達した後の状態の扱いが化学熱力学(化学平衡論)である。

本稿では、反応速度論と化学熱力学の両方が適用可能でかつ単純な反応機構をもつバイオマーカーの立体異性化等を主な例として、この章ではその反応速度論的基礎を紹介する。例えば、ステランやホパンなどのエピメリゼーション(エピ化)であるR体→S体および α 位→ β 位等の変化におけるエネルギー差は以下のような簡単な式として

表現できる。



ここで ΔH_r はこのエピ化反応の反応エンタルピーである(通常は温度298K下の値として標準反応エンタルピー ΔH_{298} として用いられる)。反応エンタルピーとは、R体とS体のエネルギーレベルを等しくするために反応物であるR体側に定圧下で加えられるエネルギー(マイナスの場合もある)のことであり、これはいわゆる反応熱(熱化学方程式の右側すなわち生成物側に書かれるもの)にマイナスを付けた値にほぼ等しい。このR体とS体のエネルギーレベルの厳密な差は、反応に伴うエントロピー変化のエネルギー分 $\Delta S_r T$ を ΔH_r から差し引いたギブスエネルギー ΔG_r となるが(Fig.1の右下を参照)、これは化学熱力学の範疇なので詳しくは次章で説明する。

このとき有機熟成度指標の変化はR体からS体方向への一方的な変化のように見えるが、実際は逆方向の反応も同時に進行している。しかし見かけ上は逆反応の速度が相対的に小さいためにR体からS体方向への変化の途中経過の値(平衡値に達する前の反応速度論的な途中経過の値)を有機熟成度指標としているのである。このとき、順方向の反応速度すなわちR体が減少する見かけの速度を $-V$ とすると、これはR体の濃度に比例するため、

$$-V = -d[R]/dt = k[R] \quad (2)$$

([R]はR体の濃度, t は時間, k は速度定数)

と表現でき、この微分方程式を解くと

$$[R] = R_0 e^{-kt} \quad (3) \quad (R_0 \text{はR体の初期濃度})$$

を得る。この速度定数 k の温度依存式が有名な経験式であるアレニウス式(次式(4))である。

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

(A : 頻度因子 s^{-1} , 前指数因子と言うほうが正確であるがイメージしやすくするため本稿では旧来の頻度因子を使用, E_a : 活性化

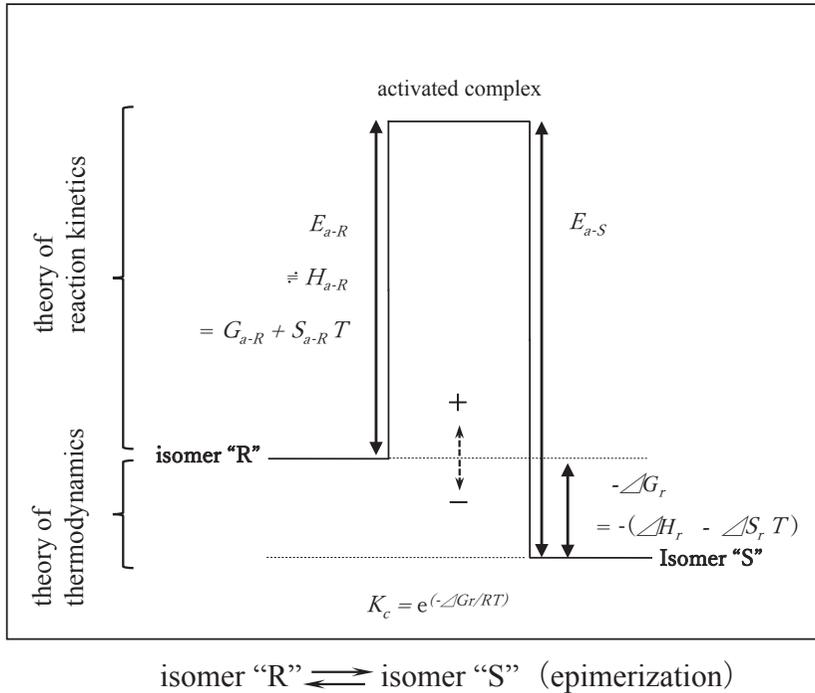


Fig. 1 Schematic energy level diagram of sterane isomers R and S for epimerization. E_{a-R} : activation energy of R, H_{a-R} : activation enthalpy of R, G_{a-R} : Gibbs activation energy of R, S_{a-R} : activation entropy of R, T : absolute temperature, E_{a-S} : activation energy of S, ΔG_r : Gibbs reaction energy, ΔH_r : reaction enthalpy, ΔS_r : reaction entropy, K_c : equilibrium constant, R : gas constant

エネルギー kJ mol^{-1} , T : 絶対温度 K , R : ガス定数 $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

この活性化エネルギーのR体とS体のエネルギーレベルの関係はFig. 1に示したとおりである。有機地球化学の分野では式(4)を用いて様々な有機成熟度指標の構築や応用が行われ、近似的に一定の成功を修めてきた。一方で、さらに誤差の少ない有機成熟度指標とその理論的理解を求めて、何人かの有機地球化学者たちは、このアレニウスの式をEyringとPolanyiらによる絶対反応速度論の式で議論している(例えば, Waples, 1996; Lorant et al., 2008)。アレニウス式(4)は実験結果から導き出されたのに対して、論理的な統計熱力学の遷移状態理論から導き出されたのが絶対反応速度論の式(5)である。

$$k = \frac{e^{\Delta n} (k_B T/h)}{e^{(S_a/R)}} e^{-H_a/RT} \quad (5)$$

(k_B : ボルツマン定数, h : プランク定数, S_a : 活性化エントロピー, H_a : 活性化エンタルピー)

ここで活性化エンタルピー H_a は反応前後で体積・圧力が変化しなければ活性化エネルギー E_a にほぼ等しいので、式(4)の頻度因子 A は式(5)の右辺の左側下線部に相当し、次の式(6)のように表される(原納ほか, 1985; Alexander et al., 1986; 真船・廣川, 2017; Lorant et al., 2008)。

$$A = e^{\Delta n} (k_B T/h) e^{S_a/R} \quad (6)$$

(Δn はモル数変化: 真船・廣川, 2017)

ただし、反応の前後でモル数の変化が生じる場合には、活性化エネルギー E_a と活性化エンタルピー H_a は以下のような関係となる。

$$E_a = H_a + \Delta n RT \quad (7)$$

(Δn はモル数変化: 原納ほか, 1985; 真船・廣川, 2017)

異性化反応では、分子数の変化はなく式(6)において $\Delta n = 0$ なので、 $e^{\Delta n} = 1$ となる(原納ほか,

1985; Alexander et al., 1986; 真船・廣川, 2017)。また式(7)においても同様に異性化反応では $\Delta n = 0$ なので、活性化エネルギーと活性化エンタルピーは等しいと見なせる。式(6)においては、温度およびエントロピーが大きくなると頻度因子 A が大きくなり反応速度が速まることが暗示されている。なお、加熱実験程度の温度下での一般的な反応であれば A は 10^{13} s^{-1} 程度の値をとることが多いので(原納ほか, 1985)、以前には簡単のためにそのような値を固定値として用いることがあった。例えば、Sweeny and Burnham (1990) では全ての炭化水素生成反応等に $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ を使用している。

さらに式(8)のように、厳密には E_a は温度に依存する。

$$E_a = E_0 + mRT \quad (8)$$

(E_0 は絶対零度での活性化エネルギー、 m は $-3.5 \sim 1$ 程度の値：原納ほか, 1985; 真船・廣川, 2017)

ただし、この温度変化による影響は、100Kの温度変化幅に対して E_a の変化幅は1kJ程度と計算されるので、ステラン・ホパンのエピ化の活性化エネルギー(80~200kJ程度)を考えれば、 E_a を温度変化のない定数として扱っても影響は小さい。また、活性化エネルギー E_a が増加すると頻度因子 A も増加する観測結果が多くみられ、その結果 E_a と A がともに変化しても速度定数はあまり変化しないことも知られており、この現象は一般に補償効果(compensation effect)と呼ばれている(原納ほか, 1985)。有機地球化学の分野ではLorant et al. (2008) がケロジェンの熱分解で発生する CO_2 に着目し、補償効果の要因としてその H_a (活性化エンタルピー) と S_a (A を変化させる活性化エントロピー) の間に正の高い相関(相関係数0.96)があることを具体的に示している。

3. 有機熟成度指標の平衡後の意義と 化学熱力学的理解

前章の反応速度論の式に基づいて、化学熱力学的に平衡に達した後の有機熟成度指標の意味を考

察することができる。反応速度論と化学熱力学の関係はFig. 1に示したとおりであり、反応が平衡に達した後のステラン・ホパンなどのR体とS体の量比すなわち式(1)における濃度比 $[\text{S体}] / [\text{R体}]$ は、以下の式(9)~式(12)に示すように定義的には平衡定数 K_c を意味している。 $[\text{S体}] / [\text{R体}]$ 比の形は最近では $[\text{S体}] / ([\text{S体}] + [\text{R体}])$ 比の形で使われることが多くなったが、もともとは平衡定数を意識したためか Seifert and Moldwan (1981) などでは前者が使われていた。

$$K_c = [\text{S体}] / [\text{R体}] \quad (9)$$

(K_c : 濃度平衡定数)

K_c は一般にモル濃度で決まり、反応前後で分子数が変わらなければ K_c は圧平衡定数 K_p と等しい。よって、有機地球化学でよく用いられる「分子数の変化のない異性化反応」の K_c と K_p は等しいので取り扱いが容易である。ただし、この異性化反応は、天然条件下ではバイオマーカー分子そのものの分解やケロジェンからの生成も加わっているため、それら全体を含めた見かけの異性化反応ということになる(Bishop and Abbott, 1993; Dzou et al., 1995; Peters et al., 2005など)。

ここで有機熟成度指標が平衡に達すると(ここでは、バイオマーカー分子の生成・分解を考慮しない単純な平衡反応を考える)、異性化の右向きの反応速度 $V_{(R \rightarrow S)}$ と逆向きの反応速度 $V_{(S \rightarrow R)}$ は等しくなる。よって、

$$V_{(R \rightarrow S)} = V_{(S \rightarrow R)} \quad (10)$$

式(10)に式(2)を代入して、

$$k_R [\text{R体}] = k_S [\text{S体}] \quad (11)$$

これを式(9)の形に変形すると、

$$k_R/k_S = [\text{S体}] / [\text{R体}] = K_c \quad (12)$$

すなわち平衡定数 (K_c) は速度定数の比で表される。よって式(12)に式(4)を代入して、

$$\begin{aligned}
 K_c &= [\text{S体}] / [\text{R体}] = k_r / k_s \\
 &= (A_r e^{-E_r/RT}) / (A_s e^{-E_s/RT}) \\
 &= e^{-(E_r - E_s)/RT} \\
 &= e^{-\Delta G_r/RT} \quad (13)
 \end{aligned}$$

ここで式 (13) の途中の「 $E_r - E_s = \Delta G_r$ 」の関係は反応速度論と化学熱力学の関係を理解する上で重要であり、Fig. 1 に示してある (Fig. 1 では、 E_r は E_{a-r} 、および E_s は E_{a-s} とそれぞれ表記)。平衡定数 K_c を表す式 (13) は速度定数を表す式 (4) と形がよく似ていて混同し易いが、平衡定数はギブスエネルギーに依っており、速度定数は活性化エネルギーに依っている。ここで式 (13) はステランやホパンなどの平衡時の [S体] / [R体] 比が平衡定数そのものを示すこと、および平衡時の [S体] / [R体] 比がエピ化の順方向と逆方向の活性化エネルギーの差である反応ギブスエネルギー ΔG_r によって決まることを示している (Fig. 1 の右下の ΔG_r のことであり、Fig. 1 の左上の活性化ギブスエネルギー G_a のことではない)。式 (13) を得る過程で、エピ化の頻度因子は順反応と逆反応で同じ ($A_r = A_s$) として近似される。

なお、 ΔG_r 、 ΔH_r 、 ΔS_r および T の間には次の関係がある (小島, 2001)。

$$\Delta G_r = \Delta H_r - \Delta S_r T \quad (14) \quad (\text{Fig. 1 の右下参照})$$

ΔH_r は全体のエネルギーであり、 ΔS_r に絶対温度 T をかけたものは、反応が進んでより秩序性の少ない乱雑な状態になるのに使われるエネルギーである。このエントロピー変化に使われるエネルギーを ΔH_r から差し引いた残りのエネルギーが ΔG_r である。エピ化などの分子数・分子状態が変わらない反応の ΔS_r は小さいため、近似的には $\Delta G_r \approx \Delta H_r$ として扱うこともできる。ただし、厳密には反応前後の分子運動状態の差などに伴ってエントロピー変化が生じエネルギーが使われるので式 (14) が必要となるのである。式 (14) は後述するように活性化エネルギーと頻度因子の関係を理解する上で重要である。

平衡時には、式 (13) において ΔG_r がゼロに近づくほど K_c は 1 に近づいて R 体と S 体が等量に近づく。その ΔG_r がゼロの場合には R 体と S 体の化学熱力学のエネルギー的安定性は同じになるが、それ

でも初期濃度が異なっていれば反応速度論的には R 体と S 体が等量になるまで反応は進む。したがって、論文等でときどき見られる簡易的な表現「加熱されると R 体は安定な S 体になろうとして量比が変化する」等については、厳密には「平衡値に達するまでは量比は変化する。この変化は仮にエネルギー的安定度が同じ場合でも起こる。」ということになる。なお、式 (13) は式 (15) のような変形された形で用いられることも多い (小島, 2001)。

$$\Delta G_r = -RT \ln K_c \quad (15)$$

式 (15) は、実験的に平衡定数が求めれば ΔG_r は計算で求まることを意味する。近年、有機地球化学の論文でも ΔG_r 値の議論はよく見られるようになってきている (例えば、Szczerba and Rospondek, 2010)。

4. 速度論と平衡論の 有機地球化学への応用の歴史

実際の地層・岩石中では、バイオマーカー立体異性化は単独反応ではなく、分解やケロジェンからの生成も関係し時には鉱物等の触媒作用が効くこともあるため、自然界から得られる反応速度論・化学熱力学の種々の観測定数は全て見かけの値である。したがって、以下に紹介する天然下での有機地球化学的研究の結果と実験室での値とは厳密には異なる意味をもっており、天然系と実験系の値は必ずしも一致しないことが多かった。しかし、誤差や不正確さをある程度許容すれば、実用的にはいずれも重要な役割を果たしてきた。それらの研究を時系列的にまとめると下記のとおりとなる。それらは学術的發展過程の視点によって、おおまかに次の 3 つの時期に分けることができる。第 1 期は、有機地球化学への反応速度論の論理的組み込みが積極的に進められた 1975~1990 年ごろ、第 2 期はパソコンが普及し膨大な計算が容易になり反応速度論を組み入れた有機熱成度シミュレーターや堆積盆シミュレーターが發展した 1990~2005 年ごろ、第 3 期は活性化エネルギーと頻度因子のデータセットの公表値が増え、分子動学的シミュレーターの使用など、化学熱力学的な考察の意識が高まってきた 2005 年ごろ以降の時期で

ある。

4.1. 第1期 (1975~1990年ごろ)

有機地球化学における反応速度論の応用の初期は、かなり活発に理論の取り込みが行われた。Tissot and Welte (1978) は、“New Approach”の一つとしてアレニウス式による炭化水素生成モデルを紹介し、予察的ではあるもののケロジェンタイプごとの活性化エネルギーと頻度因子のデータセットを提示し、先駆的なレビューを行った。日本でも秋久 (1979a, b) は、アレニウス式を用いて加熱実験による女川層・七谷層ケロジェンの熱分解過程を論じ、熱史も推察している。関口・平井 (1980) は、アレニウス式を用いて石油生成タイミングの見積もりを示したが、この頃はまだパソコンが普及していなかったため結果をグラフから読み取るノモグラム法が用いられた。Waples (1980) もまたパソコンが普及していないことを背景として、反応速度論を意識しながらもアレニウス式を使わずに簡便に計算できるTTI法 (Time-Temperature Index : Lopatin法) を提案した。Mackenzie and McKenzie (1983) は、van Graas et al. (1982) などに基づいてステランC₂₉-20S/(20S+20R)とホパンC₃₂-22S/(22S+22R)の平衡値がそれぞれ0.54と0.61であることを示し、本格的な絶対反応速度論を用いて活性化エントロピーにも言及した。この論文は厳密かつ詳細であり現在もなおその価値は色あせていない。Suzuki (1984) は、同じ熱履歴を有するステランとホパンの両方のカイネティックパラメーターを用いて高度に応用的な反応速度論的取り扱いを展開し、最大古地温が精度よく復元できる全く新しい方法を提案した。これは正確な最大古地温を見積もるはじめての方法として注目された。Taguchi and Sampei (1986) は、実験的にグルコースとグリシン/アラニンのアミノ-カルボニル反応 (メイラード反応) を進行させ、アモルファスケロジェン生成の活性化エネルギーと頻度因子を明かにした。Alexander et al. (1986) は、DimethylnaphthaleneやMethylphenanthreneのメチル基の α - β 位シフト反応の活性化エントロピーを示した。Tissot et al. (1987) は、炭化水素の分解の際にAは高値の 10^{14} ~ 10^{18} s⁻¹が適当だとした。

この第1期は、多くの有機地球化学者が最も興味をもって反応速度論に取り組んだ時期である。

4.2. 第2期 (1990~2005年ごろ)

パソコンが普及すると、Burnham and Sweeney (1989) およびSweeney and Burnham (1990) は、ピトリナイト反射率変化の際に生じる水・二酸化炭素・炭化水素の生成の E_a とAの詳細なデータセットを提示し、ピトリナイト反射率変化のコンピュータシミュレーションを可能にした。Yamamoto and Ishiwatari (1989) は、タンパク質を用いたメラノイジン (アモルファスケロジェン) の実験的合成の E_a とAを明らかにした。Garrigues et al. (1990) は、メチルフェナントレンの5つの異性体のそれぞれの標準反応エンタルピーを示し、それらの化学熱力学的安定性の違いを示した。Sampei (1990) は、猪苗代湖の堆積物柱状試料中のグリシン/アラニン濃度を測定し、その減少変化の反応速度論的考察からアモルファスケロジェン生成の年代を議論した。田口 (1993a, b) は、速度論的立場から石油生成深度の議論に実験値の E_a とAを用いることの問題点を指摘し、またそのシミュレーションには続成作用におけるC-S結合の不安定性などの化学的特徴も取り入れられるべきだと主張した。Suzuki et al. (1993) は、脱H₂O+脱CO₂+脱炭化水素等の複合反応を一つの活性化エネルギーで表現し、ピトリナイト反射率が增加するとその見かけの活性化エネルギーも増加する定量的関係を見出した。Sampei et al. (1994) は、MPI (メチルフェナントレンインデックス) の平衡値が最大古地温指標になる可能性を指摘した。Waples (1996) は $A = e^n (k_B T/h) e^{S_a/R}$ の概念を紹介した (前述の式 (6))。van Duin et al. (1996, 1997) は、分子動力学ソフトMM3とDELPHIを用いてアルキルビフェニルおよびアルキルナフタレン・アルキルフェナントレンの異性化をシミュレーションし、特に後者ではエントロピーを考慮すれば計算値と天然観測値のマッチングがより良くなることを示した。Vandenbroke et al. (1999) は、ケロジェンの熱分解を速度論でシミュレーションし140-425°Cでの見かけの速度定数の比すなわち平衡定数を議論して、nC₂₅アルカンの熱分解に対する9-メチルフェナントレンの熱分解の速度定数比を明かにした。Waples (2000) は、炭化水素熱分解の活性化エネルギーと頻度因子の間に相関関係があることを示した。Sawada et al. (2000) は、

火砕流に巻き込まれた木片の昇温-降温速度が堆積岩と比べて極めて大きいことから、その炭化木片のH/C元素比を用いて火砕流の温度を見積もる式を速度論的に提案した。Peters (2000) はトリサイクリックテルパンの分子シミュレーションを基に、例えばC₂₉では22R体と22S体のエネルギー差(反応ギブスエネルギー ΔG_r)が 0.96kJ mol^{-1} しかないことを示した。坂田 (2004) は、有機物の熱化学変化の原理を紹介し、炭化水素の熱クラッキングの E_a と A を引用して触媒・圧力・共存成分等の影響について述べた。三瓶ほか (2004) は、原油の300~450°Cでの加熱実験によってMPI 3のメチルシフトの E_a と A ($57.2\text{kcal mol}^{-1} = 239\text{kJ mol}^{-1}$, $2.23 \times 10^{12}\text{ s}^{-1}$)を報告し、増温率(1~100°C Ma⁻¹)が分かればMPI 3値から最大古地温を150~230°Cの範囲内で推定することができることを示した。

この第2期は反応速度論の実用的応用が最も進み、コンピュータの普及とともに発展した時期である。

4.3. 第3期 (2005年ごろ以降)

反応速度論や化学熱力学の有機地球化学的データセットがある程度出揃うと、三瓶・鈴木 (2005) は、ステランC₂₉-20S/(20S+20R)とホパンC₃₂-22S/

(22S+22R)のエピ化度のクロスプロット関係について E_a と A の関係を数値シミュレーションし、加熱実験で得られた高い E_a と高い A の組み合わせでは天然データ曲線・天然増温率の経路変化を再現できないことを示し、また、低い E_a と低い A の組み合わせではそれらが再現できることを報告した。Peters et al. (2005) は、活性化エネルギーと頻度因子の関係をクロスプロット図にまとめ (Fig. 2), 天然系と実験系の二つのグループが明瞭に異なっていること、天然系の活性化エネルギーと頻度因子は共に低く実験系では共に高いことなどを指摘した。Lorant et al. (2008) は、初期続成作用におけるケロジェンからのCO₂発生をシミュレーションし、式 $k = e^n (k_0 T/h) e^{(S_a/R)} e^{-H_a/RT}$ (前述の式 (5)) の意味を示した。Szczerba and Rospondek (2010) は、分子動力学シミュレーションソフトを用いてメチルフェナントレンの各異性体の ΔG_r を示し、例えば1-MPは2-MPよりも 5.9kJ mol^{-1} だけ高いことを明らかにした。Yang et al. (2019) は、メチルジベンゾチオフェンのメチルシフト・メチル基付加・脱メチル基反応についての ΔG_r 等を分子動力学シミュレーションソフトを用いて計算し、平衡時の各異性体の存在量(ボルツマン分布)を予測した。

この第3期から現在にかけては、データの蓄積

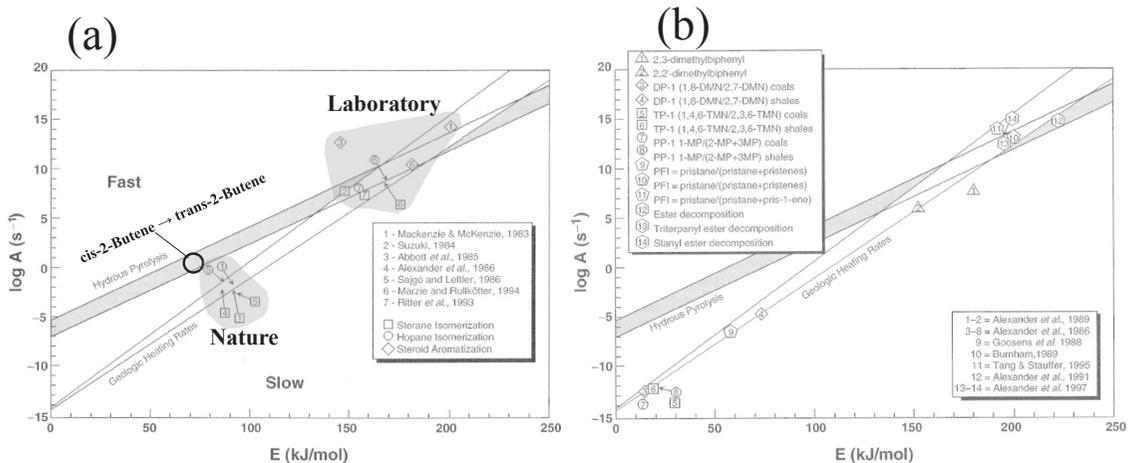


Fig. 2 Activation energy (E_a) and frequency factor (A) of (a) epimerization of sterane and hopane for geologic heating rates of 1-10°C My⁻¹ in nature and hydrous pyrolysis experiment at 280-350°C in laboratory, and (b) biphenyl cyclization, aromatic pseudo-reactions, pristane formation index (PFI) and ester-decomposition reactions (Peters et al., 2005). The highlighted in bold in (a) shows the part overwritten by the present paper on the original figure of Peters et al. (2005). The data set of Arrhenius constants in (a) is divided into two groups, Laboratory and Nature. The data of the reaction “cis-2-Butene \rightarrow trans-2-Butene” determined in the laboratory plots near the Nature group.

と論理の普及は進んだものの、目新しい成果が出てくるようになってきているように見える。

5. 今後の有機地球化学における反応速度論と化学熱力学の応用の方向性

5.1. 反応速度論

三瓶・鈴木 (2005) が指摘したように、実験的に求められたステラン・ホパンのエピ化の E_a と A の組み合わせを用いて異性化のシミュレーションを行うと自然界の熱履歴等の結果を再現することは難しい。実験室での高い温度下 (280°C から 450°C 程度) での結果と異なり、自然界での低い温度下 (数十°C から 150°C 程度) では E_a は実験系よりも半分近く小さくなり A は数桁以上も小さくなって (Fig. 2), 補償効果の範囲を超えてしまう。Peters et al. (2005) によれば、実験系と天然系のデータセットが大きく 2 つの領域に分かれる主な理由は、自然界ではエピ化のほかにケロジェンからの生成反応と分解反応が含まれるためだとしている。しかしながら、実験室レベルでも特定の異性化反応では E_a と A は共に小さくなるケースがあることは知られており、例えば「シス $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightarrow$ トランス $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 」反応では、 $E_a = 75.3\text{kJ mol}^{-1}$ および $A = 10^{9.30}\text{ s}^{-1}$ である (原納ほか, 1985; Fig. 2 a に加筆)。したがって、 E_a と A が低くなる理由はケロジェンからの生成・分解反応が加わるだけでなく、その他の重要な要因として特に A についてはエントロピーが変動要因になっている可能性がある。したがって式 (6) を用いて本稿で A と S_a の関係を計算すると、その結果 (Table 1) は天然条件を模した 100°C では A の低下と共に S_a も低下し -200J K^{-1} 以下までの低い値を示すようになる。

Mackenzie and McKenzie (1983) は天然系でのステラン 20R/S とホパン 22R/S の異性化の A をそれぞれ $6.0 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ と $1.6 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ としており、 S_a はそれぞれ $-282\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と $-271\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であることを示している。このような低い負の値をもつ S_a は、天然では「活性化した遷移状態 (活性錯合体) の方が乱雑さ・自由度が低くなる」ことを意味すると考えられる。ステランの芳香族化反応の S_a は天然条件でも実験室と同じように高いが (Mackenzie and McKenzie, 1983), 石炭や炭質頁岩

中でのジメチルナフタレンやトリメチルナフタレンのメチル化・メチルシフト・脱メチル化の混合反応などでは S_a はかなり小さくなる (Peters et al., 2005: Fig. 2b の左下の E_a と A が共に低いグループ, 図中のプロット番号 3 ~ 8)。これらの特定の反応において S_a が天然条件下で低く加熱実験条件下で高くなることの意味は今後明らかにされていく必要がある。なお, Mackenzie and McKenzie (1983) や Alexander et al. (1986) も指摘しているように、低い S_a を有するエピ化が天然条件下の低い温度下で進行するためには数百万年を要する。さらに極めて小さな増温率 (1°C Ma^{-1} 程度) の場合には、ステランのエピ化は計算では数千万年もかかってしまう (三瓶・鈴木, 2005: Fig. 3 では計算結果を鈴木 1987 の天然データの上に上書きしている)。このように、低い S_a が反応速度に及ぼす影響については、今後さらに詳しく定量的に検討されることが望まれる。

以上の現象が意味することを真に理解するためには天然条件下での実験が必要であるが、実験室

Table 1 Relationship between A (frequency factor) and S_a (activation entropy) calculated in this paper. S_a is calculated at a temperature of 100 °C using equation (6) in the text based on the relationship between E_a and A from Peters et al. (2005: $\log A = 0.132 \times E_a - 14$), gas constant (R): $8.31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, Boltzmann constant (k_B): $1.38 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$, Planck's constant (h): $6.63 \times 10^{-34}\text{ J s}$

E_a (kJ/mol)	A (1/s)	S_a (J/K)
70	1.74×10^5	-338
80	3.63×10^4	-313
90	7.59×10^3	-287
100	1.58×10^1	-262
110	3.31×10^0	-237
120	6.92×10^1	-212
130	1.45×10^3	-186
140	3.02×10^4	-161
150	6.31×10^5	-136
160	1.32×10^7	-110
170	2.75×10^8	-85
180	5.75×10^9	-60
190	1.20×10^{11}	-35
200	2.51×10^{12}	-9
210	5.25×10^{13}	16
220	1.10×10^{15}	41

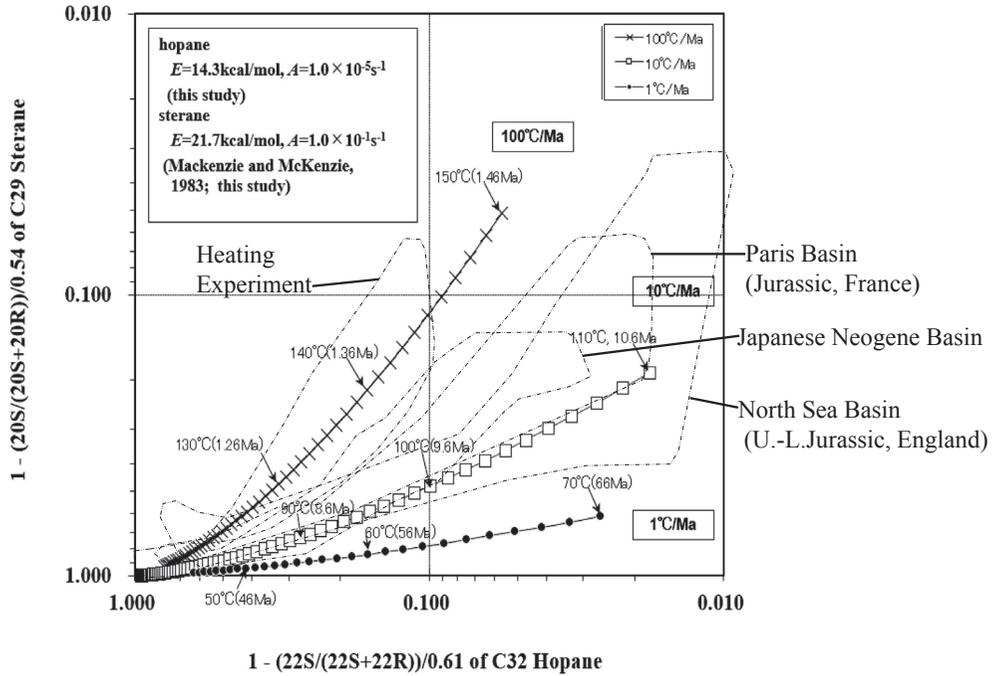


Fig. 3 Cross plots of epimerization degree for sterane and hopane (Sampei and Suzuki, 2005). Fields delineated by broken lines are from Suzuki (1987), showing heating experiments, Japanese basin (Neogene), Paris basin (Jurassic) and North Sea basin (Jurassic).

ではせいぜい数年ぐらいまでの加熱時間が限界である。よって、自然界において単純な温度履歴と百万年単位で年代が正確に分っている堆積岩からデータを得ることは極めて重要である。すなわち、堆積岩は貴重な天然実験場であるという視点が必要となる。そのような天然試料を用いることで、地球科学分野から化学熱力学分野への新たな貢献が可能となるかもしれない。今後の有機地球化学的研究の動向としては、低温自然界での活性化エントロピーがもつ役割のさらなる解明が期待される。また、Suzuki (1984) が示した2つのカイネティックパラメーターのクロスプロット法を別の様々な異性化反応にも応用して、最大古地温や熱履歴の議論を多くの研究者が簡単に行えるようにすることも期待される方向性の一つである。

なお、反応速度論的に到達した値を用いて最大古地温を推定する際には、その後の堆積盆地の隆起に伴う温度低下の影響についても考慮する必要がある。低下した温度下では反応速度はかなり小さくなるが、エピ化は若干進行する。例えば、ステランのエピ化の「 E_a , A , Heating rate」を「84

kJ mol^{-1} , $6.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Alexander et al., 1986), $10^\circ \text{C Ma}^{-1}$ 」として計算すると、最大古地温 115°C のときのステラン $\text{C}_{29}\text{-}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ は0.43となるが、隆起に転じて $\text{Cooling rate} = -10^\circ \text{C Ma}^{-1}$ で 105°C になったとき (温度ピークから100万年後)、ステラン $\text{C}_{29}\text{-}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ は0.47とやや増える。このことは、「温度が低下しても有機熟成度は進む」ことを意味するが、最大古地温を推定するには温度がやや高めに見積もられてしまうので、その影響の定量的検討も必要である。

5.2. 化学熱力学

Sampei et al. (1994) が指摘したように、立体異性化反応の平衡値は地中の温度によって変化するため、平衡に達した後の熟成度指標値 (平衡定数) は、そのまま最大古地温指標として用いることができると考えられる。例えば過熟成域となる堆積盆地のコンデンセート・天然ガス帯や変成岩中で分解を免れたステラン・ホパン等の有機熟成度指標が検出されれば、その異性体比から簡単に最大古地温を算出できるようになる可能性がある。

平衡時の熟成度（濃度比：ここでは平衡定数）と ΔG_r と温度の関係は、式 (13) $K_c = \exp(-\Delta G_r/RT)$ を用いて計算され、例えば Table 2 のようなデータセットが示される（本稿による試算）。この計算結果から言えることは、平衡値を用いて最大古地温を見積もることができる 2 つの異性体の ΔG_r の差はたかだか 0 ~ ±10 kJ 程度とかなり小さく限られるということである。この範囲を超えてしまうと、異性体の二者のどちらかの存在割合はほぼ 5% 以下か 95% 以上となってしまう、通常の GC-MS 分析で平衡値を求める方法では実用的な精度が得られなくなってしまう。

次に、最大古地温が変化した場合、ステラン C₂₉-20S/(20S+20R) の平衡値がどの程度変化するかについて式 (13) を用いて本稿で計算した結果を Table 3 に示す。この計算条件に関しては、例えば van Graas et al. (1982) は、分子動力学計算で算出されたステラン（コレスタンが用いられた）の 20S は 20R よりも僅かに 0.48 kJ mol⁻¹ だけ低いことを示しているので、本稿では仮に $\Delta G_r = -0.50$ kJ mol⁻¹ を採用した。 ΔG_r をこの値に固定して計算すると、温度が 50°C、100°C、150°C、200°C と増加するにしたがって、ステラン 20S/(20S+20R) 比の平

衡値はそれぞれ 0.546、0.540、0.535、0.532 と僅かに低くなっていく (Table 3)。この変化は、 ΔG_r が定数であれば温度が高くなるにつれて平衡値が 0.5 に近づいていくことを示している。Mackenzie and McKenzie (1983) が示したスティグマスタン C₂₉-20S/(20S+20R) 比の平衡値は 0.54 (増温率の比較的低いパノニアン盆地と北海を対象として得られた値) であるが、この 0.54 の示す最大古地温について van Graas et al. (1982) は 102°C であることを示した (ただし彼らはエントロピー変化を考慮していない)。このように ΔG_r を固定値として用いた最大古地温の推定は、常温から 200°C 程度までの温度の通常堆積盆地の条件では有効と考えられる。

一方、200°C 以上で ΔG_r が温度・圧力変化によって明らかに変化すると考えられる付加体堆積物・変成岩などに関しては、次式 (16) のような複雑な ΔG_r の計算が必要となる。

$$\Delta G_r = \Delta H_{298} + \int C_p dT - T(\Delta S_{298} + \int C_p/T dT) + \int \Delta V dP \quad (16) \quad (\text{内田, 2012})$$

(ΔH_{298} : 298°C での反応エンタルピー、 C_p : 定圧モル比熱、 ΔS_{298} : 298°C での反応エントロピー、 P : 圧力)

Table 2 Changes in composition of isomers R and S for R ↔ S epimerization with changing ΔG_r at temperature of 100°C calculated in this paper. The equilibrium constant (K_c) was calculated using equation (13) in the text.

ΔG_r (kJ/mol)	K_c	isomer R(%)	isomer S(%)
0	1.0	50.0	50.0
-1	1.4	42.0	58.0
-2	1.9	34.4	65.6
-3	2.6	27.5	72.5
-4	3.6	21.6	78.4
-5	5.0	16.6	83.4
-6	6.9	12.6	87.4
-7	9.6	9.5	90.5
-8	13.2	7.0	93.0
-9	18.2	5.2	94.8
-10	25.1	3.8	96.2
-11	34.7	2.8	97.2
-12	47.9	2.0	98.0
-13	66.2	1.5	98.5
-14	91.3	1.1	98.9
-15	126.1	0.8	99.2

Table 3 Changes in sterane C₂₉-20S/(20S+20R) values with changing temperature calculated in this paper. ΔG_r is fixed at -0.50 kJ mol⁻¹ for calculation. K_c is calculated using equation (13) in the text.

Temp. (°C)	K_c	Sterane C ₂₉ S/(S+R)
0	1.25	0.555
25	1.22	0.550
50	1.20	0.546
80	1.19	0.542
100	1.17	0.540
120	1.17	0.538
140	1.16	0.536
150	1.15	0.535
160	1.15	0.535
180	1.14	0.533
200	1.14	0.532
300	1.11	0.526
400	1.09	0.522
500	1.08	0.519
600	1.07	0.517
700	1.06	0.515

この式 (16) でバイオマーカー等の有機分子が計算された例は未だない。しかし、既に岩石学・鉱物学の分野では多数の鉱物についての計算結果とその応用例が公表されている (例えば, Ikeda, 2004; 川寄, 2006; 内田, 2012)。式 (16) を用いて各温度・圧力下での ΔG_r が求まれば、さらに式 (13) を用いて平衡定数が求まり、すなわち異性体の量比が正確に推定できるようになる。

なお、平衡値を用いて最大古地温を推定する際には、反応速度論過程と同様に地質体の隆起に伴う温度低下の影響を考慮する必要があるが、通常はその影響は小さい。なぜなら、低下した温度下で平衡が変化するには反応速度論的に長時間を要するからである。ただし隆起に伴う Cooling rate が小さければ小さいほど最大古地温推定値への影響は大きくなるので、今後はそれらに関する詳細な検討も待たれるところである。

6. まとめ

有機地球化学における反応速度論と化学熱力学の導入の過程と応用の方向性について、上に述べてきた内容は以下のようにまとめられる。

(1) 近年は古地温計としても活用されている有機熱成度指標に関して、その基礎理論である反応速度論と化学熱力学の相互関係を分かりやすいように簡潔にまとめ直し、バイオマーカー-立体異性化等におけるその解釈方法と応用例を示した。
 (2) 1975~1990年ごろ (第1期) は、反応速度論が有機地球化学に盛んに応用しはじめられた時期であり、論理的組み込みが精力的に進められた。
 (3) 1990~2005年ごろ (第2期) は、パソコンが普及し膨大な計算が容易になったために、反応速度論を取り入れた有機熱成度シミュレーターや堆積盆シミュレーターが発展し普及した。
 (4) 2005年ごろ以降 (第3期) は、活性化エネルギーと頻度因子のデータセットの公表値がまとめられ、分子動力学的シミュレーターの使用などによって化学熱力学的考察の意識が高まってきた。
 (5) 自然界の堆積盆地から得られたステラン・ホパンのエピ化の活性化エネルギーと頻度因子は共に小さく、実験的に得られたそれらは共に大き

い。低温自然界での活性化エネルギーは高温の実験室条件下での半分程度であり、自然界の頻度因子は実験値よりも数桁以上も小さい。三瓶・鈴木 (2005) によれば、実験値を用いるとステラン・ホパンのエピ化クロスプロット上での天然の熱履歴を再現できないことが分かった。

(6) 化学熱力学を用いた平衡値は $K_r = \exp(-\Delta G_r/RT)$ を用いて計算されるが、平衡値を用いて最大古地温を実用的に見積もることができる異性化の ΔG_r は、たかだか $0 \sim \pm 10 \text{ kJ}$ 程度とかなり小さく限られる。

(7) 将来的な反応速度論については、天然条件下での低活性化エントロピーの意義を明確化し、精度の高いシミュレーションに繋げることが望まれる。

(8) 将来的な化学熱力学については、広域変成作用の温度圧力範囲において、バイオマーカー異性化等の ΔG_r の温度圧力依存性が明かにされ有機分子による新たな温度-圧力計が構築されることが望まれる。

謝 辞

有機地球化学賞 (学術賞) 受賞に関連して本稿をまとめる機会を与えていただいたことに感謝いたします。特に沢田編集委員長には大変にお世話になりました。筆者は、研究手法の一つとして反応速度論を長年用いてきましたが、この手法は特に若手の有機地球化学者に熟知していただき活用していただければ研究の幅がより広がるものと思っております。本稿は速度論と平衡論を繋いで理解できる構成としましたので、有機地球化学の国際誌論文でときどき見かける複雑な反応速度論・化学熱力学の内容は、本稿を読んでいただければ容易に理解していただけるものと思います。有機地球化学の分野において筆者を含め多くの後進を導かれた初代会長・元東北大学教授[※]田口一雄先生、また有機地球化学的反應速度論の高度な応用例を世界的に広められ筆者の研究に多くの指針を示してくださった前会長・北海道大学名誉教授鈴木徳行先生、さらには様々な方面でご鴻恩を賜った多くの皆様方に、心より感謝と御礼を申し上げます。

本稿は、鈴木徳行先生と産総研地質調査総合センター坂田将博士による査読によって改善されました。

元鳥根大学招聘教授Roser, B.P.先生には英文の校閲をしていただきました。併せて御礼を申し上げます。

引用文献

- 秋久国男 (1979a) 石油根源岩に関する反応速度論研究 (第4報) ケロジェンの低温熱分解に伴う石油状成分の生成. 石技誌. **44**, 79-85.
- 秋久国男 (1979b) 石油根源岩に関する反応速度論研究 (第5報) 石油根源岩の反応速度論的評価. 石技誌. **44**, 87-93.
- Alexander R., Strachan M.G., Kagi R.I. and van Bronswuk W. (1986) Heating rate effects on aromatic maturity indicators. *Org. Geochem.* **10**, 997-1003.
- Bishop A.N. and Abbott G.D. (1993) The interrelationship of biological marker maturity parameters and molecular yields during contact metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3661-3668.
- Burnham A.K. and Sweeney J.J. (1989) A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2649-2657.
- van Duin A.C.T., Hollanders B., Smits R.J.A., Baas J.M.A., van de Graaf B., Koopmans M.P. Sinninghe Damsté J.S. and de Leeuw J.W. (1996) Molecular mechanics calculation of the rotational barriers of 2,2',6-trialkylbiphenyls to explain their GC-elution behavior. *Org. Geochem.* **24**, 587-591.
- van Duin A.C.T., Baas J.M.A., van de Graaf B., de Leeuw J.W., Bastow T.P. and Alexander R. (1997) Comparison of calculated equilibrium mixtures of alkyl naphthalenes and alkyl phenanthrenes with experimental and sedimentary data; the importance of entropy calculations. *Org. Geochem.* **26**, 275-280.
- Dzou L.I.P., Noble R.A. and Senftle J.T. (1995) Maturation effects on absolute biomarker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. *Org. Geochem.* **23** 681-697.
- Garrigues P., Oudin J.L., Parlanti E., Monin J.C., Robcis S. and Bellocq J. (1990) Alkylated phenanthrene distribution in artificially matured kerogens from Kimmeridge clay and the Brent Formation (North Sea). *Org. Geochem.* **16**, 167-173.
- van Graas G., Baas J.M.A., van de Graaf B. and de Leeuw J.W. (1982) Theoretical organic geochemistry. I. The thermodynamic stability of several cholestane isomers calculated from molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2399-2402.
- 原納淑郎・鈴木啓三・蒔田 薫 (1985) 応用物理化学Ⅲ「反応速度」. 培風館.
- Ikeda T. (2004) Pressure-temperature conditions of the Ryoke metamorphic rocks in Yanai district, SW Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 577-589.
- 川寄智佑 (2006) 岩石熱力学 - 成因解析の基礎 -. 共立出版.
- 北村真奈美・向吉秀樹・廣瀬文洋 (2014) 付加体内部に発達する断層の変位量と幅との相関関係. 地質学雑誌. **120**, 11-21.
- 小島和夫 (2001) かいせつ「化学熱力学」. 培風館.
- Lorant F., Largeau C., Behar F. and De Canniere P. (2008) Improved kinetic modeling of the early generation of CO₂ from the Boom Clay kerogen. Implications for simulation of CO₂ production upon disposal of high activity nuclear waste. *Org. Geochem.* **39**, 1294-1301.
- Mackenzie A.S. and McKenzie D. (1983) Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geological Magazine* **120**, 417-528.
- 真船文隆・廣川 淳 (2017) 反応速度論. 裳華房.
- Peters K.E. (2000) Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. *Org. Geochem.* **31**, 497-507.
- Peters K.E., Walters C.C. and Moldowan J.M. (2005) *The biomarker guide -second edition, volume II, Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history-*. Cambridge University Press.
- 坂田 将 (2004) 堆積有機物の熱化学変化. 石渡良志・山本正伸 (共編) 地球化学講座 4 有機地球化学. 159-200. 培風館.
- Sampei Y. (1990) Geochemical kinetics of amino acids consumption in laboratory and Lake Inawashiro sediments. *Mem. Fac. Sci. Shimane Univ.* **24**, 113-129.
- Sampei Y., Suzuki N., Mori K., Nakai T. and Sekiguchi

- K. (1994) Methylphenanthrenes from the MITI Takada-heiya well and thermally altered Kusanagi shales by dolerite intrusion in Northeast Japan. *Geochem. Jour.* **28**, 317-331.
- 三瓶良和・塩見哲也・大平寛人 (2004) 高熱成帯におけるメチルフェナントレン異性体変化. 石技誌. **69**, 190-199.
- 三瓶良和・鈴木徳行 (2005) 有機分子の構造変化からみた堆積岩の熱履歴—速度論に基づく異性化の数値シミュレーション—. 地球科学 **59**, 175-183.
- Sawada Y., Sampei Y., Hyodo M., Yagami T. and Fukue M. (2000) Estimation of emplacement temperature of pyroclastic flow using by H/C ratios of carbonaceous wood. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **104**, 1-20.
- Seifert W.K. and Moldwan J.M. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 783-794.
- 関口嘉一・平井明夫 (1980) 有機熱成度の予測. 石技誌. **45**, 353-361.
- 末岡 茂・田上高広 (2019) 低温領域の熱年代学の原理と地殻浅部のテクトニクスへの応用. 地学雑誌, **128**, 707-730.
- Suzuki N. (1984) Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters; epimerization of sterane and hopane. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2273-2282.
- 鈴木徳行 (1987) バイオマーカー地質温度計による堆積岩の古地温評価. 堆積学研究会誌. **27**, 29-40.
- Suzuki N., Matsubayashi H. and Waples D.W. (1993) A simpler kinetic model of vitrinite reflectance. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **77**, 1502-1508.
- Sweeney J.J. and Burnham A.K. (1990) Applications of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **74**, 1559-1570.
- Szczerba M. and Rospondek M.J. (2010) Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: Critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling *Org. Geochem.* **41**, 1297-1311.
- Taguchi K. and Sampei Y. (1986) The formation, and clay mineral and CaCO₃ association reactions of melanoidins. *Org. Geochem.* **10**, 1081-1089.
- 田口一雄 (1993a) 化学反応速度論的立場からみた石油の深度変化 (1) 石油生成の化学反応速度論とロパテンーウエイブル法. 石技誌. **58**, 425-436.
- 田口一雄 (1993b) 化学反応速度論的立場からみた石油の深度変化 (2) II-S型ケロジェンと石油の発生深度. 石技誌. **58**, 538-547.
- Tissot B.P. and Welte D.K. (1978) *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag.
- Tissot B.P., Pelet R. and Ungerer P.H. (1987) Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **71**, 1445-1466.
- 内田悦生 (2012) 岩石・鉱物のための熱力学. 共立出版.
- Vandenbroucke M., Behar, M. and Rudkiewicz J.L. (1999) Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Org. Geochem.* **30**, 1105-1125.
- Waples D.W. (1980) Time and temperature formation: application of Lopatin' s method to petroleum exploration. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **71**, 1445-1466.
- Waples D.W. (1996) Comment on "A multicomponent oil-cracking kinetics models for modeling preservation and composition of reservoir oils" by L.-C. Kuo and G. E. Michael., *Org. Geochem.* **21**, 911-925 (1994). *Org. Geochem.* **24**, 393-395.
- Waples D.W. (2000) The kinetics of in-reservoir oil destruction and gas formation: constraints from experimental and empirical data, and from thermodynamics. *Org. Geochem.* **31**, 553-575.
- Yang S, Li M, Liu X, Han Q, Wua J. and Zhong N. (2019) Thermodynamic stability of methylidibenzothiophenes in sedimentary rock extracts: Based on molecular simulation and geochemical data. *Org. Geochem.* **129**, 24-41.
- Yamamoto S. and Ishiwatari R. (1989) A study of the formation mechanism of sedimentary humic substances-II. Protein-based melanoidin model. *Org. Geochem.* **14**, 479-489.

