

## 東北日本新第三系泥質岩中でのメチルジベンゾチオフェン異性体変化

三瓶 良和\*・鈴木 徳行\*\*・塩見 哲也\*\*\*

### Isomerization of methyl dibenzothiophene in Neogene mudstones, northeast Japan

Yoshikazu Sampei\*, Noriyuki Suzuki\*\* and Tetsuya Shiomi\*\*\*

#### Abstract

Isomerizations of methyl dibenzothiophene from Neogene mudstones in northeast Japan were examined as a maturity parameter of organic matter during the diagenesis to catagenesis stage. The relationship between methyl dibenzothiophene (MDBT) ratio (MDR: 4-MDBT/1-MDBT) and vitrinite reflectance (Ro) from the Tojo TS-1 well, which underwent subsidence at low heating rate, can be described by the equation:  $MDR = 15.1 Ro - 5.35$  ( $n=11, r=0.85, Ro=0.4-0.7\%$ ). This equation is similar to that from Elmworth 6-28-68-13 W 6 M in Western Canada. New combination of the 1-MDBT, (2-+3-) MDBT and 4-MDBT isomers are used to be a new maturity parameter which is useful in the high maturity stage, up to 3% Ro. The ratio (2-+3-) MDBT to (1-+2-+3-+4-) MDBT increases from 0.2 to 0.6 over the range 0.4-3.0% Ro. The ratio (2-+3-) MDBT to 4-MDBT was constant at about 0.5 in the range 0.4-1.5% Ro, and then increases from 0.5 to 4.5 in the range 1.5-2.9% Ro. Therefore, the (2-+3-)/(1-+2-+3-+4-) MDBT ratio is possibly an effective maturity indicator through the oil generation stage to higher maturity stages such as the dry gas zone. After the catagenesis stage, (2-+3-)/(4-) MDBT ratio and high Ro gradients could assist interpretation of scattered (2-+3-)/(1-+2-+3-+4-) MDBT ratios with low gradient.

**Key words:** maturity indicator, MDBT (methyl dibenzothiophene), methyl-shift, (2-+3-)/(1-+2-+3-+4-) MDBT ratio, (2-+3-)/(4-) MDBT ratio

#### はじめに

海成の泥質堆積物および泥質岩中では、続成作用により有機イオウ化合物 (OSC: organic sulfur compound) が生成される。続成作用の初期すなわち狭義の diagenesis 期に、硫酸還元菌が有機物を嫌気分解して H<sub>2</sub>S を発生させ、これが  $-\text{C}=\text{C}-$  部に付加して  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$  (チオエーテル) 結合や  $-\text{C}-\text{SH}$  結合が形成される。この R-SH 形の化合物はチオール (thiol) と呼ばれる (mercaptan という名称は廃止されたが、接頭語 mercapto- は生きている; 畑, 1989)。アルキル鎖をもつチオールは、後に環化してジアルキルチアシクロペンタン (dialkylthiacyclopentanes) やジアルキルチアシクロヘキサン (dialkylthiacyclohexanes) をつくり、さらに二重結合を 2 つもつジアルキルチオフェン (dialkylthiophenes) を形成する (Sinninghe Damsté et al., 1989; Sinninghe Damsté and de Leeuw, 1990; Killops and Killops, 1990)。catagenesis 期すなわち石油生成期になると、ジアルキルチオフェン側鎖が芳香族化して、

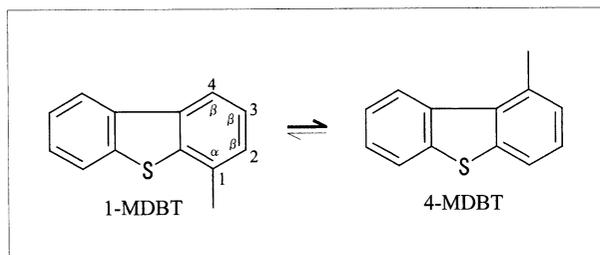
アルキルベンゾチオフェン (alkylbenzothiophenes) などが生成される。このうち、メチル基を持つもの、特にメチルベンゾチオフェン (MBT: methylbenzothiophene) およびメチルジベンゾチオフェン (MDBT: methyl dibenzothiophene) は、泥質岩や原油中の主要な OSC であることが知られている。また、BT, MBT, DBT, MDBT, DMDBT (dimethyl dibenzothiophene) および TMDBT (trimethyl dibenzothiophene) の量比は岩相によって異なることも最近明らかになってきた。Chakhmakhev and Suzuki (1995) および鈴木ほか (1995) によれば、泥質岩では DMDBT+TMDBT 量が最も多く、MDBT はそれに次ぐ。一方、珪質岩では BT が多く DMDBT+TMDBT がそれに次ぎ、炭酸塩岩では DMDBT+TMDBT が多く、BT はそれに次ぐとされる。

これらの中で、メチル基をもつベンゾチオフェンは熟成指標として有用である。石油生成期では、熟成度の増加に伴って MBT が減少して MDBT が増加し (Santamaria et al., 1998)、MDBT は石油の熱分解期においても多く存在するため、高熟成帯までの広い熟成域をカバーする熟成指標として期待される。MDBT のメチル基は、温度・時間の増加に伴って  $\alpha$  位異性体から  $\beta$  位異性体に変化する (Radke et al., 1982a; Radke, 1987: 第 1 図)。MDBT は、メチルフェナントレン指標 (methylphenanthrene index: MPI, Radke et al., 1982a, b; Radke and Welte, 1983) と併せて、コンデンセート/ウェットガス生成帯 ( $Ro=1.5\%$  程度) を超える高い熟成帯までの熟成指標

\* 島根大学総合理工学部地球資源環境学教室  
Department of Geoscience, Faculty of Science and Engineering,  
Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

\*\* 北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻  
Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science,  
Hokkaido University, N 10 W 8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

\*\*\* 株式会社ニュージェック NEWJEC Inc., 20-19 Shimanouchi 1-  
chome, Chuo-ku, Osaka 542-0082, Japan



第1図 MDBTのメチル基シフト反応とメチル基ポジション

として有効と考えられる。しかし、現在、その熟成指標としての評価データは十分でなく、特に本邦の新第三系根源岩についての有効性は未だ検討されていない。本報では、従って、低熟成度から高熟成帯に達する泥質岩試料を用いて、MDBTの熟成指標特性について検討を行った。

## 試料

本研究では、2本の坑井試料（新潟県）および2地域の地表試料（秋田県）を扱った。試料はいずれも、三瓶ほか(2004, 投稿中)のMPI値を測定したものと同一のものを用いた。以下にそれぞれの地質概要を述べる。

### 1. 基礎試錐「富倉」(坑井試料)

この坑井は新潟県上越市の南西部に位置する(第2図)。深度1782.5~5072 mは難波山層に対比され、本層上部は砂岩優勢砂泥互層が主体で、中部から下部は泥岩優勢または等量の砂泥互層からなる。5072~6000 mは七谷層に対比され、砂泥互層を主体とする(石油公団, 1995)。分析には、深度1800~5600 mから採取した19試料の泥岩カッタイングスを用いた。

### 2. 東条TS-1号井(坑井試料)

この坑井は、帝国石油株式会社と石油資源開発株式会社の共同井である。深度2000~5500 m間では、ビトリナイト反射率( $R_o$ )は、0.3~0.7%と変化が少なく熟成度は低い。分析には、深度4200~5500 mの5試料の泥岩カッタイングスを用いた。

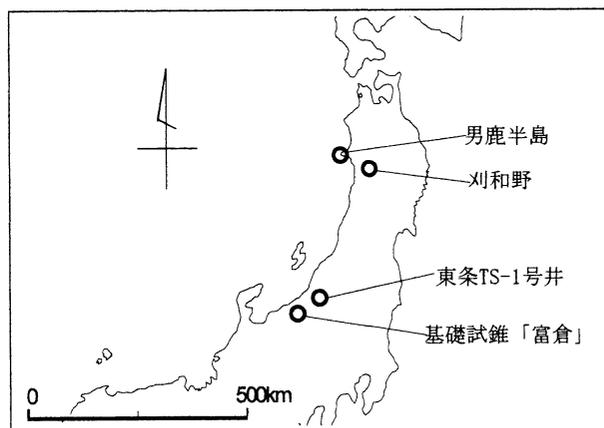
### 3. 中部中新統女川層(地表試料)

対象とした地表地域は、男鹿半島北部相川-南部小増川-女川海岸および刈羽野地域である。男鹿半島の女川層上部は暗褐色~黒色の珪質硬質頁岩と明灰色頁岩との互層からなり、下部は1~2 mmの海緑石を含む明緑灰色泥岩層からなる。刈羽野地域の女川層は、下位の砂小淵層を整合に覆い、黒色珪質頁岩を主体とし上位に向かって暗緑灰色泥岩に漸移する。両地域から併せて7試料を用いた。

## 分析方法

### 1. 抽出

試料は、風乾後、鉄乳鉢・ジョークラッシャーで粗粉碎し、自動メノウ乳鉢で200メッシュ以下の粉末とした。粉末試料から約50 gを分取し、ベンゼン+メタノール(9+1)混合溶



第2図 試料採取地域

媒を加えて96時間ソックスレー抽出を行った。抽出物は、TLCにより飽和炭化水素画分、芳香族画分およびその他に分離した。

### 2. GC/MS

GC/MS分析にはShimadzuQP 2000 Aを用いた。GCカラムはJ&W Scientific社DB-5(30 m×0.25 mm i.d.)、キャリアガスは純ヘリウム(3 ml/min)とした。GC部は40℃で5分定温、40℃~300℃まで4℃/minで昇温、300℃で20分定温とした。試料注入口温度は300℃、試料注入はスプリットレス法、イオン化室温度は250℃、イオン化電圧は70 eV(EI法)である。マイクロチューブに移し乾燥した芳香族画分にベンゼン50  $\mu$ lを加え、0.5  $\mu$ lを導入した。SIM法により $m/z=198$ でMDBTをモニターした。

## 結果と考察

### 1. MDBTとビトリナイト反射率の関係

MDBT熟成指標とビトリナイト反射率との関係を定量的に示した例は現在ほとんどない。唯一、Radke(1988)が関係式を次のように求めている：

$$R_m = 0.073 MDR + 0.51 \quad \dots (1)$$

$$MDR = 13.7 R_m - 6.99 \quad \dots (2)$$

ただし、 $MDR = [4\text{-MDBT}] / [1\text{-MDBT}]$ (第1図参照)、 $R_m$ はmeasured mean vitrinite reflectance(%), (2)式は(1)を変形したものである。試料数は $n=102$ 、相関係数は $r=0.84$ である。ここではケロジェンタイプは考慮されておらず、タイプI~IIIを併せて求めている。

第3図にMDRとビトリナイト反射率との関係を示した。増温率の小さい東条TS-1号井(三瓶ほか, 2004投稿中)では、ビトリナイト反射率の変化が小さいにも係らず、MDRは3.6~8.8まで大きく変化しており、未熟成の女川層試料を併せると、この区間の両者の関係は次式となる：

$$MDR = 15.1 R_m \% - 5.35 \quad \dots (3)$$

ただし、試料数は $n=11$ 、相関係数は $r=0.85$ である。

この(3)式は、(1)式とほぼ同等と見ることができる。(1)

第1表 各試料のビトリナイト反射率 (Ro) とメチルジベンゾジオフェン (MDBT) 異性体比

試料採取地域	試料番号	Ro(%) <sup>1)</sup>	MDR <sup>2)</sup>	Index of Methyl-di-benzo-thiophene (MDBT)							
				4/(1+4) MDBT	(2+3)/(2+3+4) MDBT	1/(1+2+3+4) MDBT	(2+3)/(1+2+3+4) MDBT	4/(1+2+3+4) MDBT	(2+3)/1 MDBT	(2+3)/4 MDBT	(2+3)/(1+4) MDBT
基礎試錐「富倉」	1800m	0.53	1.56	0.61	0.34	0.30	0.24	0.47	0.79	0.51	0.31
基礎試錐「富倉」	2200m	0.60	3.12	0.76	0.34	0.17	0.28	0.54	1.61	0.52	0.39
基礎試錐「富倉」	2400m	0.65	1.34	0.57	0.06	0.41	0.04	0.55	0.09	0.07	0.04
基礎試錐「富倉」	2600m	0.70	2.60	0.72	0.36	0.20	0.29	0.51	1.49	0.57	0.41
基礎試錐「富倉」	2800m	0.80	2.39	0.71	0.34	0.22	0.27	0.52	1.24	0.52	0.37
基礎試錐「富倉」	3000m	1.00	2.50	0.71	0.35	0.21	0.28	0.51	1.37	0.55	0.39
基礎試錐「富倉」	3200m	1.20	3.46	0.78	0.44	0.14	0.37	0.49	2.67	0.77	0.60
基礎試錐「富倉」	3400m	1.30	2.12	0.68	0.42	0.23	0.32	0.45	1.39	0.72	0.47
基礎試錐「富倉」	3600m	1.40	4.85	0.83	0.38	0.11	0.33	0.55	2.93	0.60	0.50
基礎試錐「富倉」	3800m	1.50	5.37	0.84	0.33	0.11	0.30	0.59	2.70	0.50	0.42
基礎試錐「富倉」	4000m	1.60	2.08	0.68	0.53	0.18	0.43	0.38	2.35	1.13	0.76
基礎試錐「富倉」	4200m	1.70	1.96	0.66	0.64	0.16	0.54	0.31	3.43	1.75	1.16
基礎試錐「富倉」	4400m	1.90	1.54	0.61	0.72	0.16	0.60	0.24	3.89	2.52	1.53
基礎試錐「富倉」	4600m	2.00	1.69	0.63	0.55	0.21	0.44	0.35	2.10	1.24	0.78
基礎試錐「富倉」	4800m	2.10	1.50	0.60	0.70	0.16	0.59	0.25	3.57	2.38	1.43
基礎試錐「富倉」	5000m	2.40	1.08	0.52	0.77	0.18	0.63	0.19	3.62	3.34	1.74
基礎試錐「富倉」	5200m	2.90	0.64	0.39	0.82	0.22	0.64	0.14	2.91	4.55	1.78
基礎試錐「富倉」	5400m	3.00	0.92	0.48	0.72	0.23	0.55	0.21	2.38	2.59	1.24
基礎試錐「富倉」	5600m	3.00	0.78	0.44	0.72	0.27	0.53	0.21	1.98	2.53	1.11
東条TS-1号	4200m	0.75	3.61	0.78	0.47	0.13	0.29	0.46	3.19	0.88	0.69
東条TS-1号	4600m	0.62	6.09	0.86	0.41	0.09	0.30	0.54	4.22	0.69	0.59
東条TS-1号	5000m	0.75	8.79	0.90	0.54	0.05	0.38	0.44	10.40	1.18	1.06
東条TS-1号	5400m	0.73	5.43	0.84	0.56	0.07	0.45	0.40	6.99	1.29	1.09
東条TS-1号	5500m	0.79	6.13	0.86	0.52	0.07	0.48	0.44	6.71	1.09	0.94
男鹿半島地域	0824-9	0.52	1.67	0.63	0.28	0.30	0.19	0.50	0.64	0.38	0.24
男鹿半島地域	0824-6	0.41	1.14	0.53	0.32	0.37	0.20	0.42	0.57	0.48	0.26
男鹿半島地域	0824-4	0.45	1.64	0.62	0.39	0.27	0.29	0.44	1.06	0.65	0.40
男鹿半島地域	0825-1	0.39	0.71	0.41	0.48	0.43	0.27	0.30	0.53	0.63	0.29
男鹿半島地域	0824-52	0.38	1.10	0.52	0.45	0.33	0.30	0.37	0.89	0.80	0.42
男鹿半島地域	0825-4	0.53	0.72	0.42	0.39	0.46	0.21	0.33	0.47	0.65	0.27
刈和野地域	K22-42	0.40	0.26	0.20	0.42	0.69	0.13	0.18	0.26	0.19	0.15

<sup>1)</sup> 基礎試錐「富倉」は、石油公団(1995)による。男鹿・刈和野地域は鈴木ほか(1987)によりステラン立体異性体比から推定。

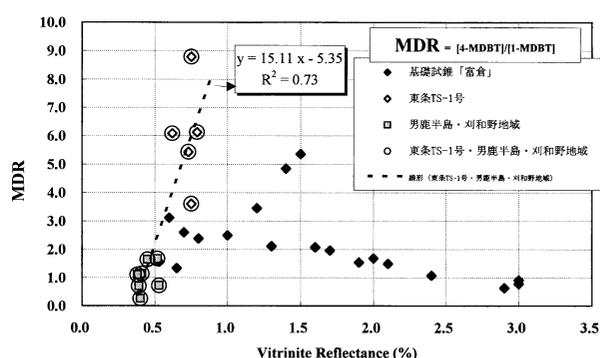
<sup>2)</sup> MDR = 4MDBT/1MDBT

式が求められた坑井 Elmworth 6-28-68-13 W 6 M (Western Canada) では、深度 500~1800 m でビトリナイト反射率が既に 1.0% に達しており、増温率はかなり低いものと考えられる。すなわち、両者は類似の低増温率で熟成したため、同様な関係式が得られたものと考えられる。

一方、増温率が高い MITI「富倉」(秋山・平井, 1997) では、MDR は (1) 式の傾向とは反対に、ビトリナイト反射率の増加に伴って減少している(ただし、Ro=1.2~1.5% 間で高い MDR 比を示す 3 試料は除く)。

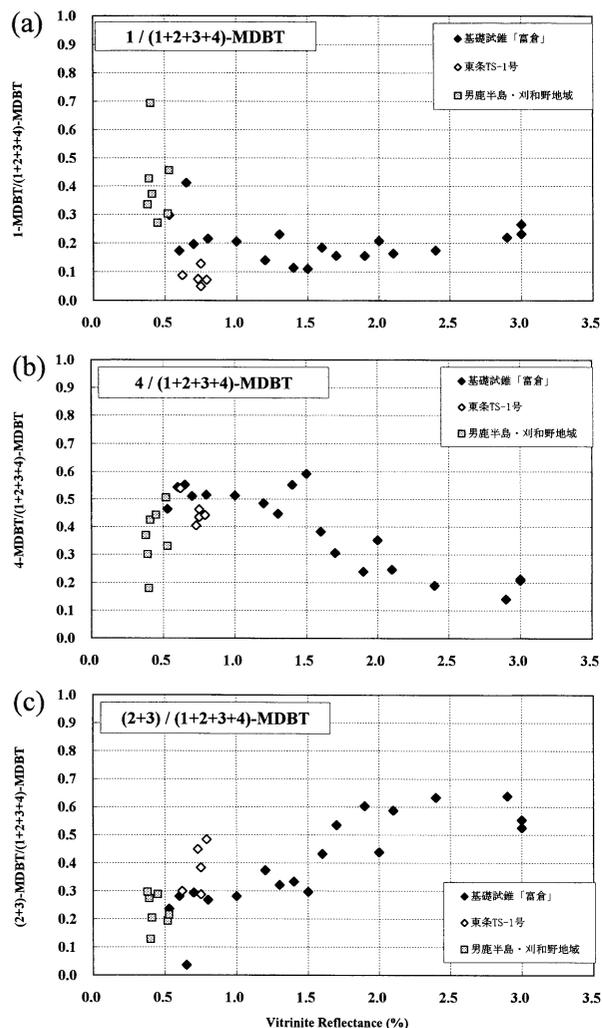
## 2. MDBT 異性体間の安定性の相違

Garrigues et al.(1990) によれば、MPI (methylphenanthrene index) におけるメチル基は、増温に伴って、熱力学的に不安定な  $\alpha$  位 (1-, (4-,) 9-MP) から安定な  $\beta$  位 (2-, 3-MP) に変化する。彼らは、その標準生成エンタルピー (standard enthalpy of formation) を計算し、それぞれ 1-MP=43.81 kcal/mol, 9-MP=43.80 kcal/mol, (4-MP=49.40 kcal/mol) および 2-MP=41.86 kcal/mol, 3-MP=41.94 kcal/mol としている。これらの値は、 $\alpha$  位の 1-MP と 9-MP でほぼ等しく (量比の少ない



第3図 MDR (=4-MDBT/1-MDBT) と Ro との関係

4-MP は除く)、また  $\beta$  位の 2-MP と 3-MP の値もほぼ一致して、 $\alpha$  位よりも約 2 kcal/mol 小さい。一方、MDBT では、MP とは異なりメチル基の位置毎に全て安定度が異なる。すなわち、標準生成エンタルピーは不明であるもののアニオンラジカルのスピン・スピン結合定数の実測値で見れば、1-MDBT = 4.48, 2-MDBT=0.86, 3-MDBT=5.16, 4-MDBT=1.46 (大



第4図 各MDBTの全MDBTに対する比とRoとの関係

饗, 1982) のように全て明瞭に異なっている。このことは、これら4つの異性体の組合せによっては幅広い熟成帯をカバーする指標となる可能性を示唆する。以上のことを考えれば、これまで提案されてきたMDR指標(4-MDBT/1-MDBT)よりも、分子に2-MDBTを入れた指標を用いる方が、より高温側まで使用が可能になることが予想される。

安定度の異なる各異性体が、熟成度の変化によってどのように組成変化するかを把握し、また新しい指標を設定するため、複数の異性体比を取り、Roとの対応を以下に検討した。ただし、GCでの2-MDBTと3-MDBTの分離は難しいので、両者の量は併せて(2+3)-MDBTとして扱った。不安定な3-MDBTの存在割合は小さいと考えられる。1/(1+2+3+4)-MDBT比、4/(1+2+3+4)-MDBT比および(2+3)/(1+2+3+4)-MDBT比のRoとのそれぞれの関係を第4図に示した。1/(1+2+3+4)-MDBT比(第4図-a)は、Ro=0.4~0.8%間において、0.7から0.2程度に減少した後、Ro=0.8~3.0%間では0.2前後のほぼ一定の値となる。1-MDBTは不安定であるので石油生成期初期に減少し、その後は低い存在率で一定値を示すに至るためと考えられる。4/(1+2+3+4)-

3+4)-MDBT比(第4図-b)は、Ro=0.4~0.6%間において、0.2から0.55まで増加した後、Ro=1.0~3.0%間では0.5から0.2まで減少する。これは4-MDBTが、1-MDBTと2-MDBTの中間的な安定性を持つため、石油生成期初期には一旦増加するが、その後は単調に減少するためと考えられる。4/(1+2+3+4)-MDBT比は、Ro=1.0%以上ではバラツキの少ない傾向を示すので、高熟成帯での熟成指標としては有効と思われる。一方、(2+3)/(1+2+3+4)-MDBT比は、Ro=0.4~3.0%間において、0.2から0.6程度までほぼ単調に増加する。増加勾配は、Ro=1~2%間において最も高い。これは、2-MDBTが1-MDBTおよび4-MDBTよりも安定なので、石油生成期から熱分解期まで増加が継続するためと考えられる。以上のことから、挙動が最も単純で指標として取扱い易いのは、(2+3)/(1+2+3+4)-MDBT比と判断される。

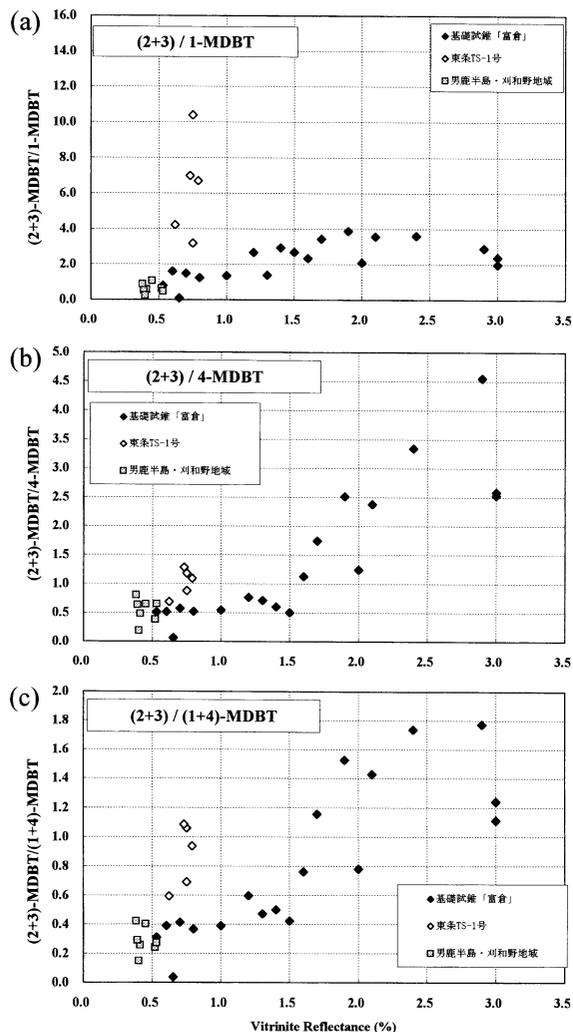
以上三種類のMDBT比指標の中で、地温勾配の低い東条TS-1号井試料については、(2+3)/(1+2+3+4)-MDBT比の変化幅が最も大きく、Ro=0.6~0.75%間において、0.3から0.5弱まで増加した。

さらに鋭敏な変化傾向を見るため、(2+3)/(1)-MDBT比、(2+3)/(4)-MDBT比および(2+3)/(1+4)-MDBT比のビトリナイト反射率とのそれぞれの関係を第5図に示した。これらの指標は第4図に示されたような「各異性体の全異性体に対する比」ではなく、MDRのような二者間の比で表されている。二者の量比変化は直線とはならないので、一般に挙動が複雑で解釈しにくい難点があるが、区間によってはかなり鋭敏な変化を示す利点もある。(2+3)/(1)-MDBT比(第5図-a)は、Ro=0.4~1.9%間において、1から4程度まで単調に増加するが、Ro=1.9~3.0%間では、4から2まで減少する。また、増温率の低い東条TS-1号井試料では、3から10程度まで増加している。(2+3)/(4)-MDBT比(第5図-b)は、Ro=0.4~1.5%間において0.5前後のほぼ一定の値をとるが、Ro=1.5~2.9%間では0.5から4.5まで大きく増加する。さらにRo=3.0%では2.5に減少している。東条TS-1号井試料では0.7から1.4までの僅かな増加に留まっている。(2+3)/(1+4)-MDBT比(第5図-c)は、(2+3)/(4)-MDBT比とほぼ同様の傾向を示すが、増加幅が小さい。

以上、(2+3)/(1)-MDBT比、(2+3)/(4)-MDBT比および(2+3)/(1+4)-MDBT比の熟成変化を比べると、Ro=1.5%を超える高熟成帯においては、(2+3)/(4)-MDBT比が最も有効な熟成指標となる。

### 3. ケロジェンタイプの影響

一般に、MDRは未熟成帯付近ではケロジェンタイプに依存することが知られており、例えばRadke et al. (1986)では、「Ro=0.5%付近のタイプIIのMDRは約0.5であり、タイプIIIでは約2.7である」ことを報告している。タイプIIのKimmeridge clayでは、Rcs=0.54%でMDR=0.45とされる(Ramanampisoa and Radke, 1995)。また、Sabkha環境の根源岩ではMDR=0.6-1.7と大きな幅をもつ(Connan et al.,



第5図 (2+3)-MDDBT の他 MDDBT 異性体に対する比と Ro との関係

1986).

第3図に示した  $Ro=0.4\%$  の試料は、珪質頁岩でありタイプ II-S ケロジェンからなるが(鈴木ほか, 1995), MDR は 0.3~1.1 を示す。バラつきはあるものの、この値は上記の泥質岩 (Kimmeridge clay) のタイプ II ケロジェンと大きな相違はない。

## ま と め

本邦東北日本の新第三系坑井試料および地表試料を用いて、MDBT の異性体変化とビトリナイト反射率との関係を検討し、MDBT の熟成指標としての有効性を次のとおり示した。

(1) 増温率の小さい東条 TS-1 号井では、MDR とビトリナイト反射率との関係は  $MDR=15.1 Ro\%-5.35$  (試料数は  $n=11$ , 相関係数は  $r=0.85$ ;  $Ro=0.4\sim0.7\%$  間)であり, Radke (1988) が, Elmworth 6-28-68-13 W 6 M (Western Canada) 坑井で求めたものと同様の結果を得た。しかし, 増温率が高い MITI 「富倉」では, MDR はビトリナイト反射率の増

加に伴って減少した。

(2)  $4-(1+2+3+4)$  MDDBT 比は,  $Ro=0.4\sim0.6\%$  間において, 0.2 から 0.55 まで増加した後,  $Ro=1.0\sim3.0\%$  間では 0.5 から 0.2 まで減少した。一方,  $(2+3-)/(1+2+3+4)$  MDDBT 比は,  $Ro=0.4\sim3.0\%$  間において, 0.2 程度から 0.6 強までほぼ単調に増加した。後者の比は低増温率の場合に鋭敏で, 東条 TS-1 号井試料については  $Ro=0.6\sim0.75\%$  間において 0.3 から 0.5 弱まで増加した。 $(2+3-)/(1+2+3+4)$  MDDBT 比は, 高熟成帯まで広域に使用できる熟成指標の特質をもつ。

(3)  $(2+3-)/(4-)$  MDDBT 比は,  $Ro=0.4\sim1.5\%$  間では 0.5 のほぼ一定値を取るが,  $Ro=1.5\sim2.9\%$  間では 0.5 から 4.5 まで大きく増加し, 鋭敏な指標となる。従って,  $(2+3-)/(1+2+3+4)$  MDDBT 比の欠点, すなわち「catagenesis 期以降で増加勾配が小さくバラツキも生じる」点を補う指標として,  $(2+3-)/(4-)$  MDDBT 比は有効である。

(4) 未熟性 ( $Ro=0.4\%$ ) の珪質頁岩試料の MDR は 0.3~1.1 を示し, 泥質岩 (Kimmeridge clay) のタイプ II ケロジェンと同程度の値を示した。

## 謝 辞

筆者のうち, 三瓶と鈴木は, 鳥根大学において十数年の長きにわたり飯泉教授および山内教授のご厚誼を享受させていただいた。お二人の地質学への深い造詣に照らされて, 我々は学術の道を行って来られたように思われる。両教授のご退官にあたり, ころより御礼の意を述べさせていただきます。

なお, 石油公団には基礎試錐「富倉」の試料を使用させていただき, 分析結果の公表を許可していただいた。石油資源開発株式会社および帝国石油株式会社には, 東条 TS-1 号井の試料を使用させていただき, 分析結果の公表を許可していただいた。女川層地表試料は, 望戸尚氏と川村晃輝氏が平成 7 年度卒業論文で採取したものを使用した。文部科学省には, 科学研究費補助金「10640439 (代表者三瓶良和)」の支援を受けた。以上の皆様に厚くお礼申し上げます。

## 引用文献

- 秋山雅彦・平井明夫, 1997, 基礎試錐のビトリナイト反射率から算定される最高古地温勾配の検討. 石油技術協会誌, 62, 69-79.
- Connan, J., Bouroulec, J., Dessort, D. and Albrecht, P., 1986, The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. In: *Advance in Organic Geochemistry 1985* (eds. D. Leythaeuser and J. Rullkötter), 51-63. Pergamon Press, Oxford.
- Garrigues, P., Oudin, J. L., Parlanti, E., Monin, C., Robcis, S., and Bellocq, J., 1990, Alkylated phenanthrene distribution in artificially matured kerogens from Kimmeridge clay and the Brent Formation (North Sea). *Organic Geochemistry*, 16, 167-173.
- 知一夫, 1989, 有機化合物の命名(有機化学の基礎別巻 1). 181 p. 培風館.
- Killops, S. D. and Killips, V. J., 1993, An introduction to organic geochemistry. Longman Scientific & Technical. 265 p.
- 大饗 茂, 1982, 有機硫黄化学(反応機構編). p 9, 化学同人.
- Radke, M., 1987, Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In:

- Advance in Petroleum Geochemistry* (eds. J. Books, and D. H. Welte), **2**, 141-207. Academic Press, London.
- Radke, M., 1988, Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology*, **5**, 224-236.
- Radke, M. and Welte, D. H., 1983, The Methylphenanthrene Index (MPI) : a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *In: Advances in Organic Geochemistry 1981* (eds. M. Bjoroy), 504-512. John Wiley and Sons Ltd.
- Radke, M., Welte, D. H. and Willsch, H., 1982 a, Geochemical study on a well in Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1-10.
- Radke, M., Willisch, H., Leythaeuser, D. and Teichmuller, M., 1982 b, Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1831-1848.
- Radke, M., Welte, D. H. and Willsch, H., 1986, Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of organic matter type. *In: Advance in Organic Geochemistry 1985* (eds. D. Leythaeuser and J. Rullkötter), 51-63. Pergamon Press, Oxford.
- Ramanampisoa, L. R. and Radke, M., 1995, Extractable aromatic hydrocarbons in a short-term organic cycle of the Kimmeridge Clay formation, Yorkshire (U.K.): relationship to primary production and thermal maturity. *Organic Geochemistry*, **23**, 803-817.
- Ruble, T.E., Lewan, M.D., and Philp, R.P., 2001, New insights on the Green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments. *AAPG Bull.*, **85**, 1333-1371.
- 坂田 将・鈴木祐一郎・金子信行, 1987, 長岡周辺新第三系ガス田の生物指標化合物. 石油技術協会誌, **52**, 221-230.
- Sampei, Y., Suzuki, N., Mori, K., Nakai, T. and Sekiguchi, K., 1994: Methylphenanthrene from the MITI Takada-heiya well and thermally altered Kusanagi shales by dolerite intrusion in northeast Japan. *Geochem. Journal*, **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. 石油技術協会誌. (投稿中).
- 石油公団, 1995, 基礎試錐「富倉」調査報告書.
- Santamaria, O. D., Horsfield, B., di Primio, R. and Welte, D. H., 1998, Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico. *Organic Geochemistry*, **28**, 423-439.
- Sinninghe Damste J.J., Rijpstra W.I.C., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J. W. and Schenck P.A., 1989, Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1343-1355.
- Sinninghe Damste J.J. and de Leeuw J.W., 1990, Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry*, **16**, 1077-1101.
- 鈴木徳行・坂田将・金子信行, 1987, バイオマーカー組成から見た新潟堆積盆地新第三系原油, コンデーセート油の熟成度と一時移動の時期. 石油技術協会誌, **52**, 499-510.
- 鈴木徳行・三瓶良和・松林英樹, 1995, 秋田、新潟地域における根源岩の有機地化学的相違. 石油技術協会誌, **60**, 62-75.

(受付:2003年11月12日, 受理:2003年12月11日)