

## 島根県下の新第三系堆積岩中の有機物について

牧 真一\* 永田 松三\*

Geochemical study on organic matter of Neogene sediments  
in Shimane Prefecture, southwestern Japan

Shinichi MAKI and Shozo NAGATA

## Abstract

Soluble organic matter (bitumen) and insoluble matter (kerogen) in 20 surface samples, 2 subsurface samples and 1 seep oil sample from the Neogene sediments in Shimane Prefecture, southwestern Japan are determined for organochemical study, and the results are compared with those in the Neogene sediments of the Japanese oil fields and surrounding area.

The average values of soluble organic matter content (692 ppm), hydrocarbon content (207 ppm) and ratio of carbon in hydrocarbon/organic carbon (0.0351) in the sediments are nearly equal to those of the sediments from the oil producing formations in Niigata, Akita and Yamagata Prefectures, northeastern Japan. However the average value of organic carbon content is lower than that of the sediments in the oil producing formations.

In general, the contents of soluble organic matter and hydrocarbon in the sediments increase with the increase of the value of H/C ratio of kerogen.

The x-ray diffraction analysis shows that the atomic H/C ratio of kerogen decreases with the progressive graphitization by the thermochemical effect of volcanic rocks in the district.

The atomic ratio of H/C ratio and the relationship between atomic H/C ratio and O/C ratio of kerogen in the surface samples indicate that there is a possibility of economic gas production but little possibility of economic oil production in the surveyed area.

## 要 旨

島根県下の新第三系堆積岩は島根半島地域、宍道湖南岸地域および大田市周辺のいわゆるグリーンタフ地域に分布している。これらの地域の地表堆積岩20試料と鰐淵鉦山坑内2試料および同坑内の油徴の石油1試料について可溶性有機物を抽出し、主として抽出量および炭化水素量を、一部の堆積岩についてケロゲン（不溶性有機物）を分離し、その元素組成を調べた。

採取した各堆積岩の抽出量、炭化水素量および有機炭素に対する炭化水素の炭素の割合のそれぞれの平均値は692 ppm, 207 ppm および0.0351で、これらの値は本邦の産油新第三系堆積岩の平均値に近く、特に女川相当層とされている成相寺層（久利層）の頁岩のそれぞれの平均値は新潟・秋田・山形各県下の産油層のそれぞれの値に匹敵する。しかし有機炭素量の平均値は0.60%で、産

油層の平均値の約半分である。

ケロゲンの元素組成は、水素の占める割合が小さく、原子 H/C 比は0.42から1.08で、産油地域およびそれ以外の新第三系堆積岩のものと比較しても小さな値を示すものが多い。この原子 H/C 比の小さなものはグラフト化が認められ、熱的変成を受けたことが考えられる。

県下の新第三系堆積岩の有機物は、可溶性有機物の面からは、量・質ともに産油地域の堆積岩の有機物に匹敵しており、特に成相寺層は石油根源岩としての条件をそなえている。しかしケロゲンの面からは、その元素組成のうち、水素の割合が少なく、原子 H/C 比が小さいことから、天然ガスの生成があっても油の生成は少ないと推定される。

## 1. 緒 言

本研究は西南日本堆積岩の有機物の地球化学的研究の一環として行った。島根県下の新第三系堆積岩は裏日本

\* 技術部

の秋田・山形および新潟各県下の産油地域と一連のグリーンタフ地域に分布し、石油、天然ガスおよび黒鉛資源の面から注目され、多くの人々によって調査・研究が行われてきた。

天然ガスに関する調査・研究は Uwatoko (1927)、松井寛、山根新次ほか、本島公司ほか、九里・本島 (1953)、飯塚越ほかなど多くの人々によって行われたが公表されているものはわずかである。本島 (1962) はこれらの資料をもとに島根県下の天然ガスについてまとめ、県下の新第三系の堆積岩は層厚が大きく、ガス徴候も確認されており、岩相的にも充分構造的ガスの存在が考えられると報告している。しかしこの地域の堆積岩の有機物に関する調査・研究はほとんどなく、島根県工業試験場 (1969) によって行われた平田市西北島根半島地域の試錐コアの有機物の報告があるだけである。昭和45年本島により本県下の新第三系堆積岩の堆積地球化学的研究が企画され、本島・比留川による地下水と天然ガスを対象とした地球化学的調査・研究とともに筆者らは堆積岩の有機物を対象とした有機地球化学的調査・研究を行った。なおこの調査には Suguo (1971) による堆積岩の微量元素を対象とした調査・研究も合せて行われた。調査・研究は新第三系堆積岩が分布する島根半島、宍道湖・中海南岸、平田市周辺、出雲市周辺および大田市周辺の各地域を対象とし、これらの地域から18の地表堆積岩と鰐淵鉦山坑内から2つの堆積岩試料および同坑内の油徴地から1つの石油試料を採取した。なおこれらの試料の他に、島根県工業試験場の飯塚越氏から提供を受けた地表堆積岩の2試料についても分析を行った。

堆積岩の有機物の分析には、まず有機混合溶媒によって可溶性有機物<sup>1)</sup>を抽出し、ついで液体クロマトグラフにより炭化水素類と非炭化水素量に分離し、それぞれの量を測定する方法を用いた。抽出試験を行った試料の内の13試料については、ふつ化水素酸と塩酸を用いて処理し、堆積岩中の濃縮ケロゲン<sup>2)</sup>を分離し、その元素組成を調べた。本報告は、これらの分析結果を他の地域、特に産油地域の堆積岩の有機物の値と比較検討し、本地域の堆積岩についてのガスと石油の根源岩としての評価を行うことを研究目的としている。

本研究の試料採取ならびに現地調査に協力された地質調査所本島・比留川両技官と島根県工業試験場井上多津男技師 (当時県工業開発課)、試料の提供を頂いた同試

験場飯塚越技師ならびに坑内調査に便宜を頂いた昭和鉱業株式会社鰐淵鉦業所の方々に厚く感謝の意を表する。

## 2. 地質

島根県北島根地域の地質は、昭和41年度から金属鉱物探鉱促進事業団 (現金属鉱業事業団) の主管の下に実施された北島根地域広域調査により逐次明確になった。北島根地域の調査の結果は昭和41年度広域調査報告書—北島根地域—(1967)、昭和43年度広域調査報告書 (1970a)、昭和44年度広域調査報告書 (1970b) として通商産業省から報告されている。

本報告は、昭和41年度広域調査報告書にもとづいて、島根半島地域と大田市周辺地域に分け、主として炭化水素鉱床に関連する地質層序についてその概要を述べる。なお地層名は模式地にちなんで従来種々な名称が用いられていたが、本報告では広域調査報告書に使用された地層名を選定した。

### 2.1 島根半島地域

島根半島地域は大田市周辺地域とともにいわゆるグリーンタフ地域に属している。北島根地域の層序区分を第1図に、島根半島地域の地質図を第2図に示す。下位から中新世で非海成層の古浦層、海成層の成相寺層、牛切層、古江層、鮮新世の松江層が累積している。

#### 古浦層 ( $KO_1$ , $KO_2$ )

本層は非海成層で、半島部では中新統の最下部を占めており、この地域では先中新世の基盤岩は現在までのところ発見されていない。この地層は  $KO_1$  と  $KO_2$  に分けられ、 $KO_1$  は硬い灰色頁岩相を主体とし淡水性貝化石を含む。その上位の  $KO_2$  は砂岩・礫岩を主体とし、植物化石を産する。本層の層厚は約 600m である。この地層は大田市周辺の川合層に対比される。

#### 成相寺層 ( $K_1$ , $K$ , $K_2$ )

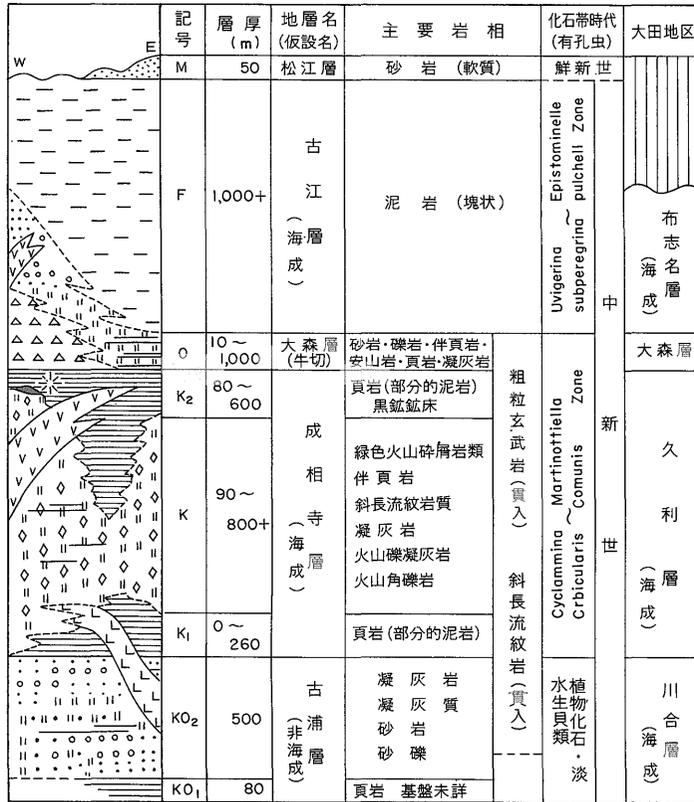
古浦層と整合関係にあり、海成層である。岩相により  $K_1$ ,  $K$ ,  $K_2$  に区分され、下位の  $K_1$  は頁岩相で、層厚 0-260m、中部の  $K$  はいわゆるグリーンタフと称ばれる流紋岩の緑色火山砕屑岩類で、層厚は 90-800m である。上位の  $K_2$  は頁岩層で、東北地方の女川階に対比される。 $K$  と  $K_2$  は島根半島地域ではもっとも広範囲にわたって認められ、Nuculana, Yoldia, Megayoldia などの比較的深い海況を示す海棲貝化石や砂質殻小型有孔化石を産出する。この地層は大田市周辺では久利層に対比される。

#### 牛切層 (O)

下位の成相寺層と整合関係にある。頁岩ないし泥岩と凝灰岩、凝灰岩質砂岩の互層が主体であるが、鰐淵地区

1) 可溶性有機物 (soluble organic matter) は抽出性有機物 (extractable organic matter) またはビチューメン (bitumen) と呼称することもある。

2) ケロゲンの語源は Kerogen で人によりケロージェン、ケロジンとも呼称している。



第1図 北島根地域の地質総括図

通商産業省, 昭和41年度広域調査報告より

Stratigraphic section of the northern part of the Shimane province.

では下部が安山岩類およびその碎屑岩類からなり, 上部は頁岩をはさむ砂岩, 礫岩の互層となっている。層厚は10-1,000mである。大田市周辺では大森層に対比される。

#### 古江層 (F)

下位の牛切層に整合関係にあり, 塊状泥岩層が主体である。砂質殻の小型有孔虫化石を産する海成堆積物で, 層厚は約1,000mである。大田市周辺では布志名層に対比される。

#### 松江層 (M)

下位の古江層と整合関係にあり, 宍道湖南東部の湖岸沿いに分布する。上部と下部層は軟質均質な細粒, 中粒砂岩が主体で亜炭の薄層を挟み, 中部は橄欖粗粒玄武岩の熔岩, 凝灰岩, 凝灰質角礫岩からなり, 火山岩相となっている。層厚は約50m, 本層と下位の古江層との境が中新世と鮮新世の境界とされている。

#### 2.2 大田市周辺

本地域の層序を第1図の右端に示す。下位から基盤岩, 中新世の波多層, 川合層, 久利層, 大森層, 布志名

層および第四紀層からなる。中新世の各層は岩相, 層厚の地域的な変化が著しく, これは基盤岩の凹凸と東西性ドーム構造との支配を受けているようである。

#### 波多層

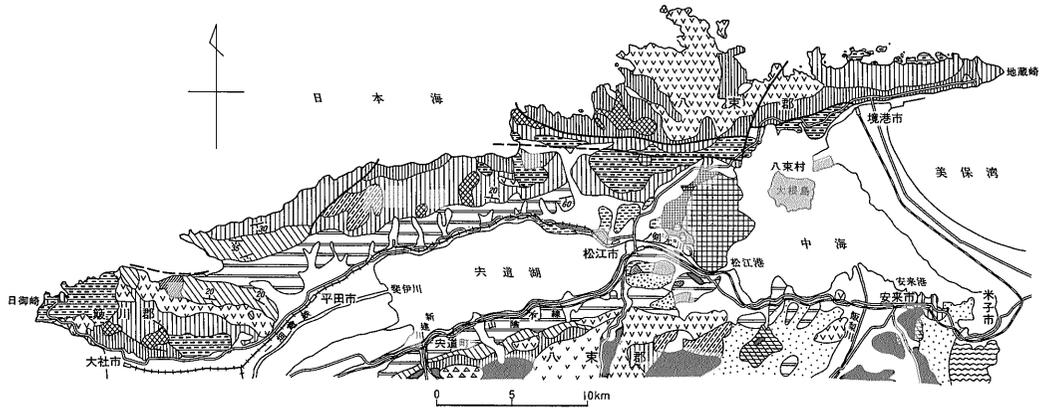
本層は基盤岩を不整合におおうと考えられている。本層は成層した流紋岩質緑色凝灰岩~凝灰岩を主とし, これに礫岩と砂岩, 泥岩を挟み, 植物化石を多産する。この化石は台島型植物群とされている。

#### 川合層

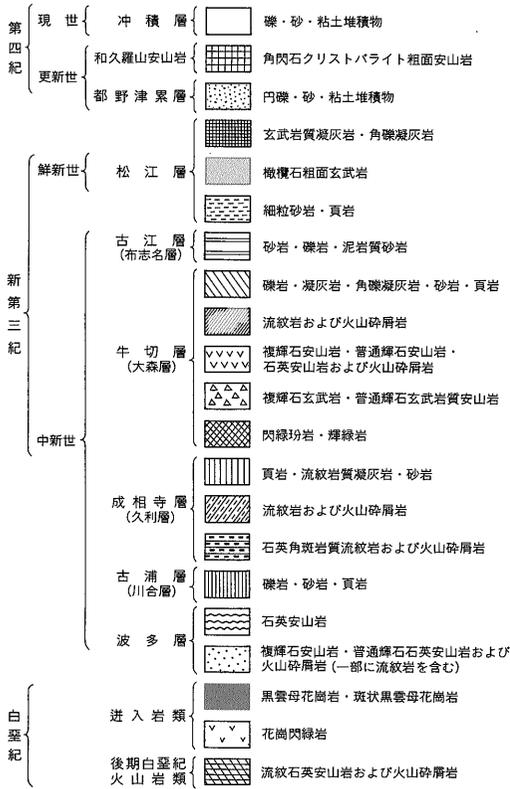
下位の波多層とは漸移関係にあり, 整合と考えられる。下部は安山岩質火砕岩が発達し, 上位に漸移的に粒度を減少し, 火山礫凝灰岩を経て凝灰質砂岩から泥岩に至る級化互層を示す。この一輪廻の層厚は20-50mで, 一般に三輪廻の級化からなっている。この安山岩質火砕岩の上位に花崗岩質砂岩および礫岩が発達する。

#### 久利層

本層の中部は流紋岩質火山礫凝灰岩で, その上部と下部に頁岩が発達している。島根半島の成相寺層と同様に



第2図 島根半島地質図 島根県地質図1/20万より  
Geological map of Shimane peninsula.



第2図凡例

大田市周辺でも上部頁岩と中部火砕岩層が広範囲に分布する。

大森層

下位の久利層とは整合関係にある。下部は玄武岩, 安山岩および安山岩質火砕岩が発達し, これらをおおう石英

安山岩質凝灰岩および凝灰質泥岩からなる地層である。  
布志名層  
本層は大森層と整合関係にあり, 主に成層した礫岩および砂岩からなり, 1枚の石英安山岩質凝灰岩を挟む。  
本層を不整合におおって第四系の堆積岩が分布する。

3. 試料の採取場所と岩相

有機物の分析に供した試料の採取位置を第3図に, 試料採取場所, 層序および岩相を第1表に示す。また鰐淵鉍山坑内の油徴地の石油を採取した付近の模式断面を第4図に示す。石油は成相寺層のKとK<sub>2</sub>の境界付近で, 硫化鉄鉍体の周辺に認められた。

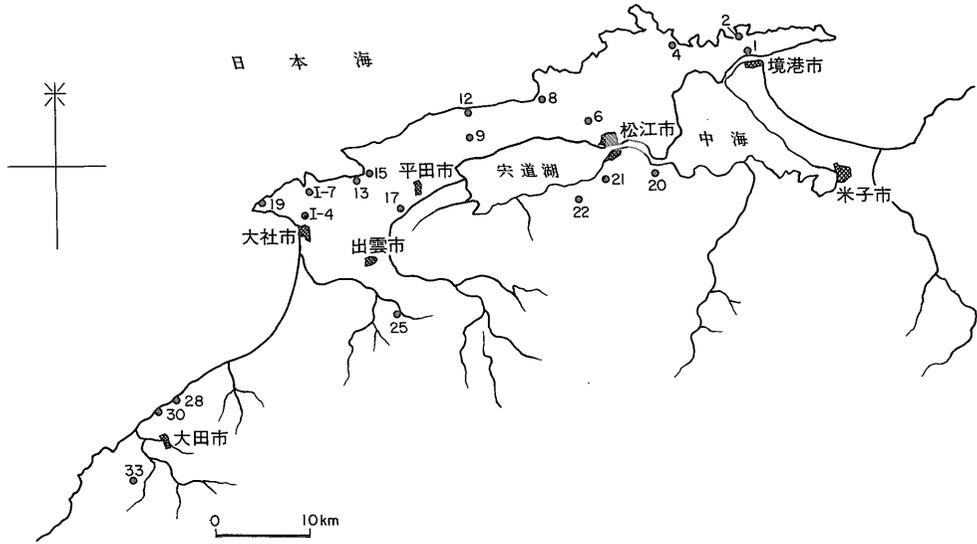
4. 分析法

4.1 可溶性有機物の分析

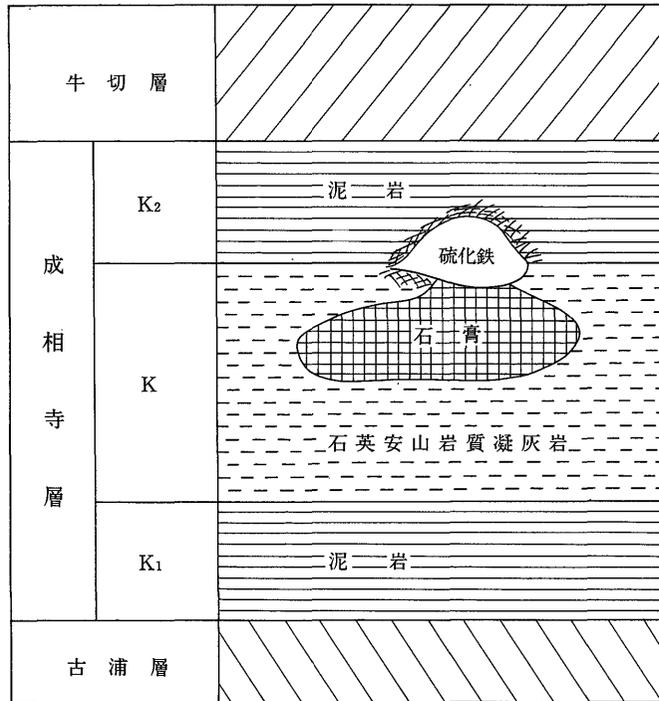
可溶性有機物の分析は, SMITH (1954) の方法を柳下・荒木 (1954), 荒木 (1955) が改定した方法によった。この方法は100-200メッシュに粉碎した試料を, 有機混合溶媒 (ベンゼン50, アセトン25, アルコール25) で抽出し, その抽出物を粉末アルミナ柱による液体クロマトグラフにより, n-ヘキサン溶出分, ベンゼン溶出分, ピリジン溶出分および残渣に分離する。詳細は筆者の一人牧 (1963, 1970) がすでに報告しているので省略する。

4.2 ケロゲンの分析

ケロゲンの分析法については FORSMAN (1963), McIVER (1967), LONG et al. (1968), ROBINSON (1969), SAXBY (1970 a, 1970 b) などが報告しており, SAXBY (1970 a) はこれらの方法によるケロゲンの化学変化について検討している。本報告では主として McIVER の方法に準拠して行った。その分析法の概要を以下に述べる。



第3図 試料採取位置図  
Index map of the samples analysed.



oil seepage

第4図 鰐淵鉾山坑内の油徴付近の模式断面図  
Schematic geologic section around oil seepage in the underground of the Wanibuchi mine.

第 1 表 島根県下の新第三系堆積岩の可溶性  
Liquid chromatographic analysis of organic matter

番号	採取場所	層名	岩相	Co %	Ext. ppm
1	美保関町宇井石切場	古浦層下部の上部	gy. sh.	1.29	245
8	鹿島町恵曇 <sup>あとも</sup>	古浦層最下部	blk. hard. sh.	0.28	251
12	平田市地合漁港東	古浦層最下部	d. gy, hard silt st.	0.20	366
2	美保関町惣津	成相寺層下部	blk. mass. sh.	0.71	1,212
33	大田市久利町西	久利層下部	l. br. gy. silt st.	0.33	285
25	出雲市稗原 <sup>うづら</sup>	久利層下部	l. br. gy. silt st.	0.62	1,358
22	玉湯町湯街北入口東	久利層下部	d. gy. v. f. silt st.	0.59	962
4	美保関町千酌	成相寺層上部	br. blk. silt st.	0.47	328
W <sub>2</sub>	鉢山-200L 西14堅入	成相寺層上部	gy. sh.	0.71	1,064
W <sub>3</sub>	鉢山-225L 113切羽	成相寺層上部	gy. sh.	0.90	1,838
I-4	大社町稻佐	成相寺層上部	gy. sh.	0.30	243
I-7	大社町鶴峠 <sup>つづ</sup>	成相寺層上部	gy. sh.	0.78	263
19	大社町日御崎神社	成相寺層(牛切層)	l. br. gy. sh.	1.33	1,539
13	平田市下町河下	牛切層最上部	gy. sh.	0.50	575
28	大田市久手町	大森層	gy. f. sd. st.	0.20	332
30	大田市鳥居町鳥居	大森層	l. blue gy. f. silt st.	0.34	414
6	松江市生馬	古江層	mass. d. gy. sh.	0.59	352
9	平田市小境町中ノ手	古江層最下部	l. br. gy. silt st.	0.61	828
17	平田市美談	古江層最下部	l. blue gy. silt st.	0.46	659
15	平田市布施	古江層中～上部	d. gy. silt st.	0.92	636
21	松江市乃木福富	布志名層	gy. v. f. sd. st.	0.21	300
20	松江市矢田町炭碓跡	松江層	silt st. (org.)	0.76	1,173
	平均	22		0.60	692

l…淡色 br…褐色 blue…青色 Silt st…シルト岩 gy…灰色 f…細粒 d…暗 dlk…黒 v…非常に mass…緻密  
sh…頁岩 sd. st…砂岩 org…有機質

100-200メッシュに粉碎した試料 50-100 g (有機炭素量 0.5 g で約 100 g) を有機混合溶媒を用いて可溶性有機物を抽出, その残渣を分析試料とする. 充分に有機溶媒を飛散させた後 1.5 N 塩酸で炭酸塩を除き, 水洗後, ふっ化水素酸 (約 45%) を冷却しながら徐々に加える. 同法ではふっ化水素酸だけを加えるのであるが, 筆者らは SAXBY ほかの方法と同様に, 不溶性ふっ化物の生成を防ぐために, この際塩酸 (1+1) も加えた. ついで行う, 4 N 塩酸による溶出, 水洗および 2 N アンモニア水による溶出, 水洗は同法と同じである. この操作を 3 回繰返すと普通灰分 20% 以下<sup>3)</sup> の濃縮ケロゲンとなる.

ケロゲンの組成をできるだけ変化させずに硫化鉄を除去することは困難な問題である. McIVER の方法では, 水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>) を使用している. これは SAXBY などが使用している水素化リチウムアルミニウム (LiAlH<sub>4</sub>) よりハロゲンの組成を破

3) 灰分 20% 以上の場合にはジルコン, チタン化合物などの重鉱物を多く含む.

壊することは少ないが, 反応が弱く数回繰返し処理する<sup>4)</sup> 必要がある. 特に硫化鉄の多い試料 (W<sub>2</sub> 参考値) はこの方法では除去が不完全である. 硫化鉄の除去の確認は X 線分析によって行い, 不完全なものは再び除去の処理を行う.

濃縮ケロゲンの元素分析のうち, 炭素, 水素, 窒素は柳本製 CHN コーダー, 硫黄は国際電子製クーロマチック S 自動硫黄定量装置 (VK-3A) により測定を行った. 酸素は仮に残量で表わした.

#### 4.3 石油の赤外分光分析

採取した油徴の石油をガラスフィルターで濾過し, そのまま赤外分光分析用液体セルに注入し, 日本分光 IR-2 型赤外分光光度計で測定を行った.

### 5. 分析結果

有機炭素ならびに可溶性有機物の分析結果を第 1 表

4) 繰返しの処理を多くするとケロゲンの組成を破壊するおそれがある.

島根県下の新第三系堆積岩中の有機物について (牧 真一・永田松三)

有機物の液体クロマトグラフ分析

in Neogene sediments of Shimane Prefecture.

P + Cp %	Ar %	O-N-S %	Res. %	HyE %	HyR ppm	Ch/Co
24.7	8.5	23.6	43.2	33.2	81	0.0054
27.5	25.5	29.6	17.4	53.0	133	0.0409
36.0	12.1	12.3	39.6	48.1	176	0.0757
45.2	15.1	17.4	22.4	60.3	731	0.0885
45.0	18.7	17.9	18.4	63.7	182	0.0474
12.6	20.0	18.8	48.6	32.6	442	0.0613
10.6	8.1	21.2	60.2	18.6	178	0.0259
36.7	24.0	21.0	18.3	60.7	199	0.0364
8.3	10.1	25.4	56.2	18.4	190	0.0257
8.1	14.8	25.5	51.6	23.9	440	0.0403
39.7	24.5	19.5	16.3	64.2	156	0.0447
37.4	17.8	15.6	29.2	55.2	145	0.0160
5.2	8.1	24.8	61.9	13.3	205	0.0133
15.9	18.2	24.0	41.9	34.1	196	0.0337
36.4	18.3	24.8	20.5	54.7	182	0.0783
21.1	10.4	26.2	42.3	31.5	130	0.0329
18.2	10.4	35.2	36.2	28.6	100	0.0145
15.2	6.0	18.1	60.7	21.2	175	0.0247
9.7	3.5	14.9	71.9	13.2	87	0.0163
15.2	18.3	12.9	53.6	33.5	213	0.0199
4.6	3.6	22.0	69.8	8.2	24	0.0098
9.1	6.1	10.4	74.4	15.2	178	0.0201
					207	0.035

Co 有機炭素 Ext. 抽出量 P+Cp パラフィン+シクロパラフィン Ar 芳香族炭化水素 O-N-S 酸素, 窒素, 硫黄化合物  
Res. 残渣 HyE 炭化水素% HyR 炭化水素量 ppm Ch 炭化水素中の炭素

第2表 各層別平均値  
Average values of each stratigraphic unit.

層名	個数	Ext. ppm	HyE %	HyR ppm*	Co %	Ch/Co*
古浦層 (川合層)	3	289	44.8	130	0.59	0.0407
成相寺層 (久利層)	10	909	41.1	287	0.67	0.0400
牛切層 (大森層)	(2) 3	(495) 440	(32.8) 40.1	(163) 169	(0.42) 0.35	(0.0333) 0.0483
古江層 (布志名層)	5	550	20.9	120	0.56	0.0170
松江層	1	1,173	15.2	178	0.76	0.0201
平均**	22	692	35.6	207	0.60	0.0351

\* 各層の平均値から算出

\*\* 全試料の平均値

( ) は No. 28 の砂岩を除いた平均値

に, またこれらの各層の平均値を第2表に示した.

5.1 有機炭素 (Co)

有機炭素%は 0.20-1.33%と広範囲に分布し, その平

均値は0.60%である. 第2表で示すように, 各層の平均値の最小は牛切層 (大森層) の0.35%で<sup>5)</sup>, 最大は松江

5) 砂岩を除く平均値は0.42%.

層の0.76%である。

5.2 可溶性有機物

抽出量 (Ext) は243-1,838 ppm で、1,000 ppm 以上は有機炭素量が0.62%以上の試料について認められている。各層の平均値では、鮮新世の松江層の1,173 ppm と成相寺層 (久利層) の上・下部の頁岩の909 ppm<sup>6)</sup> が多く、非海成層の古浦層の289 ppm が少ない。

可溶性有機物中に占める炭化水素 (HyE%) は、n-ヘキサン溶出分 (P+Cp) とベンゼン溶出分 (Ar) の含量 (P+Cp) % + Ar % で表わされ、その数値は 8.2-63.7 %、平均値は35.7%である。成相寺層 (久利層) では炭化水素の割合が、55%以上のグループと、その約半分の13-32%前後のグループとに分けられる。牛切層の砂岩を除いた各層の平均値は、地層の新旧順に松江層→古江層→牛切層→成相寺層→古浦層と大きくなっている。

炭化水素量 (HyR) は 24-731 ppm と大きく変化し、その平均値は207 ppm である。各層別の平均値で、小さいのは古江層の 120 ppm と古浦層の 130 ppm であり、大きいのは成相寺層の290 ppm である。この成相寺層では前述したように炭化水素の割合の多いものと少ないものとの2つのグループがあるが、炭化水素量は炭化水素の割合とは関係なく抽出量の多いものに多い。

可溶性有機物中の非炭化水素は、液体クロマトグラフ分析の際のピリジン溶出分である酸素・窒素・硫黄化合物 (O-N-S) と、アルミナ柱上に残った残渣 (Res) である。

酸素・窒素・硫黄化合物の可溶性有機物中に占める割合は 10.4-35.2 % であるが、そのうちの大部分は 20-30 % の範囲内にある。残渣は 16.3-74.4 % で、炭化水素の割合が大きく変化するので残渣も大きく変化している。

炭化水素の炭素量/有機炭素量比 (Ch/Co) は、柳下 (1962) によって石油化度と提称されている。この値は 0.0054-0.0885 であるが、2例を除いて 0.01 以上の値を示している。各層の平均値では、牛切層の砂岩を除くと、下位の古浦層 (0.0407) と久利層 (0.0400) とが高く、上位の古江層 (0.0170) と松江層 (0.0201) が低い。これら下部中新世層の Ch/Co 比は、新潟県下の新第三系の堆積岩の平均値 0.0208 の約 2 倍である。

鱒淵鉱山坑内から採取した石油の液体クロマトグラフによる分析値を第3表に示した。この第3表の下段には本邦の原油の可溶性有機物の分析値を示した。油徴の石油の組成は、下部寺泊層の石油および第1表の成相寺層の炭化水素の多いグループのそれに類似している。

5.3 ケロゲン

堆積岩から分離した濃縮ケロゲンの元素分析結果を第4表に示した。坑内試料の W<sub>2</sub> (参考値) 以外は灰分が 15.01% 以下である。元素組成の上から最も特徴的なことは、水素%の低い試料が多いことで、およそ半数が 4% 以下である。筆者らの研究による宮崎県の日南層の堆積岩 (1973)、静岡県下の新第三系堆積岩 (1975) および佐藤ほか (1973)、Sato (1976) の東北日本の新第三系堆積岩のそれぞれのケロゲンの水素%に比較して低い。したがって、原子 H/C 比は 0.71 以下のものが約半分あり、この比の低いケロゲンは、X線回折分析によってすべてグラファイトのピークが認められ、グラファイト化が行われたことを示している。

なお表中の organic factor は下の式で表わされる：

$$\text{organic factor} = \frac{H\% + C\% + N\% + S\% + O\%}{C\%} = \frac{100\% - \text{灰分}\%}{C\%}$$

第3表 油徴の石油と日本の油の液体クロマトグラフ分析

油徴の石油 Liquid chromatographic analysis of the seep oil and six Japanese crude oils.

産地	層準	P+Cp %	Ar %	O-N-S %	Res %	HyE %	Ar/P+Cp
鱒淵鉱山=200m	成相寺層上部	35.2	32.0	25.6	7.2	67.2	0.9
日本の油							
由川 SK 2	柱根層	61.4	14.0	19.2	5.4	75.4	0.2
茨戸 SK 3	当別層	53.4	27.0	13.9	11.7	80.4	0.4
平取 SK 3	軽舞層	76.9	16.8	4.1	2.2	93.7	0.2
用麦山 SK 3	荒谷層	52.3	23.8	19.0	4.6	76.1	0.5
見付 SK 4	下部寺泊層	27.0	21.6	18.9	32.5	48.6	0.8
牛鞆内西方	白亜系?	26.2	29.2	27.3	17.3	55.4	1.1

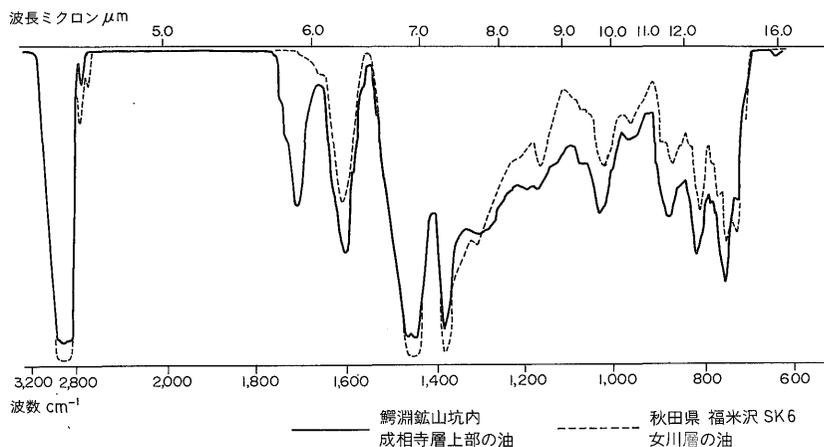
分析者：工藤修治

6) No. 19 は成相寺層として平均値を算出した。

第4表 ケロゲンの元素組成  
Elemental composition of kerogen.

試料番号	地層名	H %	C %	O %	N %	S %	灰分	org. factor	原子 H/C	原子 O/C	原子 N/C
No. 1	古浦層下部	3.35	76.89	12.54	1.75	2.42	3.05	1.26	0.52	0.12	0.020
No. 8	〃	3.56	71.12	14.30	2.19	1.65	7.18	1.31	0.60	0.15	0.026
No. 12	〃 最下部	3.23	70.20	7.12	1.08	3.44	14.93	1.21	0.55	0.07	0.013
No. 2	成相寺層下部	4.37	74.29	12.65	1.79	2.89	4.01	1.29	0.71	0.13	0.021
No. 25	〃	5.38	59.64	17.24	2.43	2.86	12.45	1.47	1.08	0.22	0.035
No. 4	〃 上部	4.24	64.64	13.33	1.93	0.98	14.88	1.32	0.79	0.15	0.025
W <sub>2</sub>	〃	(3.38)	(42.39)	(1.78)	(1.09)	(9.27)	(42.09)	(1.37)	(0.96)	(0.03)	(0.022)
W <sub>3</sub>	〃	5.87	73.26	7.15	2.08	4.46	7.18	1.26	0.96	0.07	0.024
No. I-4	〃	2.65	76.80	8.36	0.95	1.07	10.17	1.17	0.41	0.08	0.011
No. I-7	〃	2.97	69.69	13.07	1.00	5.15	8.12	1.32	0.51	0.14	0.012
No. 19	成相寺層 or 牛切層	4.07	74.06	7.38	2.16	1.71	10.61	1.21	0.65	0.08	0.025
No. 6	古江層	2.59	74.32	5.82	1.61	2.61	13.05	1.17	0.42	0.06	0.019
No. 20	松江層	4.41	52.81	19.70	1.82	6.25	15.01	1.61	1.00	0.28	0.030

( ) 参考値

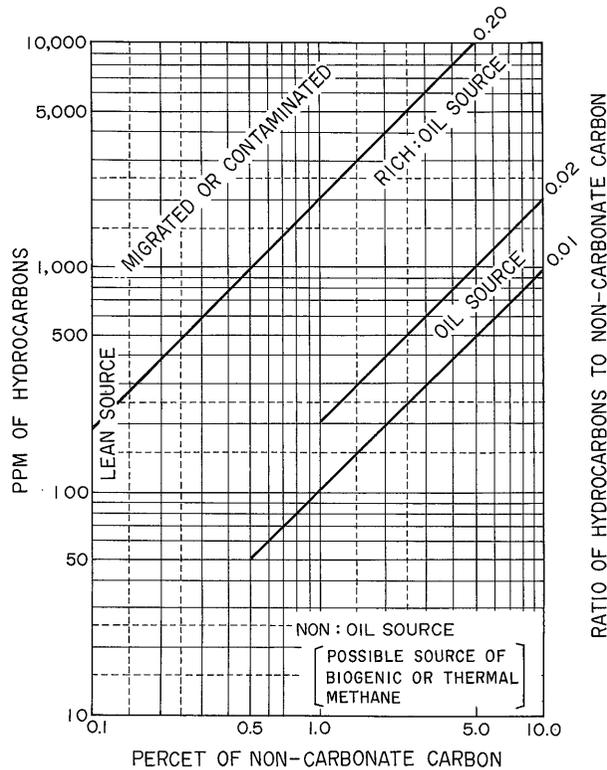


第5図 油徴の油と原油の赤外線吸収スペクトル  
Infrared absorption spectra of seep oil and crude oil.

堆積物の有機炭素量からその堆積物の不溶性有機物量を求めるのに FORSMAN and HUNT (1958) は organic factor として1.22という数値を提唱した。一般に、若い堆積物の場合にはこの org-factor は高い値を示し、続成作用が進むと1.2に近い値になるようである。McIVER (1967) は60の堆積岩試料のケロゲンを分析し、その org-factor は1.12から1.50の範囲にあり、平均値は1.24であると報告している。島根県下のケロゲンの org-factor は1.17から1.61の範囲で、その平均は1.31になり、両者が与えた数値に比較してやや高い。

#### 5.4 油徴の石油の赤外分光分析

鱒淵鉦山坑内から採取した油徴の石油の赤外線吸収スペクトルの分析結果を第5図に示した。比較のために秋田県福米沢の石油資源開発株のSK6から採取した女川層産の原油の赤外線吸収スペクトルを同図に重ねて示した。この図から油徴の石油の吸収スペクトルは波数1,700 cm<sup>-1</sup>の吸収帯があるほかは福米沢産原油に良く一致した吸収スペクトルを示している。この波数1,700 cm<sup>-1</sup>の吸収帯は酸、ケトンおよびアルデヒド化合物の存在を示すので、これらはおそらく石油の酸化による二次的生成物であろう。したがって、この油徴の石油は、女川相当層である成相寺層上部頁岩から生成されたものと思わ



第6図 石油根源岩評価チャート  
Chart of source rock evaluation.

れる。

## 6. 考 察

島根県下の新第三系堆積岩の代表的露頭試料と坑内試料および油徴の石油試料を採取し、可溶性有機物を調べ露頭試料の一部と坑内試料についてケロゲンを分離し元素組成を調べた。分析した可溶性有機物とケロゲンは資料の豊富な新潟・秋田両県下の産油地帯の新第三系堆積岩のそれぞれの値と比較検討し、炭化水素鉱床の根源岩としての評価を行った。

以下各分析項目別に考察を行う。

### 6.1 有機炭素

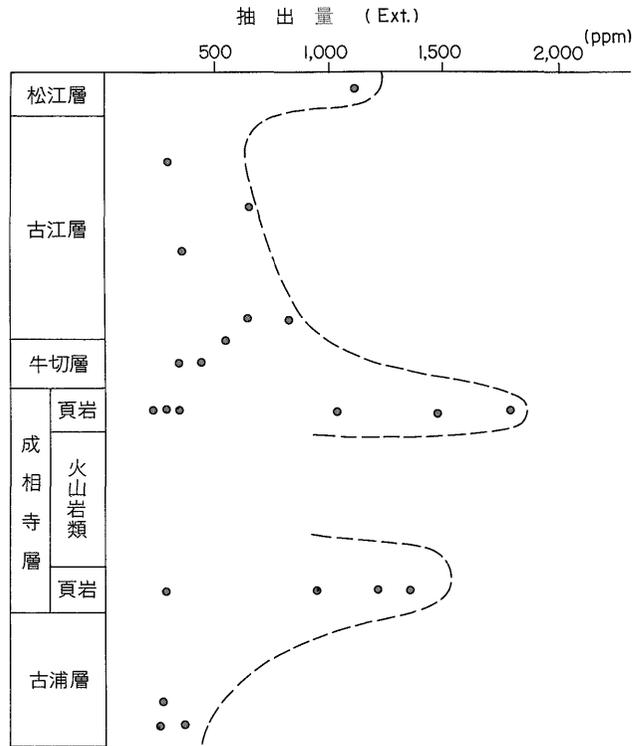
有機炭素量の平均値は0.60%で、筆者ら(1972)が調査した西南日本新第三系堆積岩の宮崎県下(0.58%)、沖縄県下(0.58%)よりは高いが、柳下(1962)の新潟県下(0.86%)に比べて低い。また女川相当層とされている成相寺層の平均値0.67%はTAGUCHI and SASAKI(1973)による秋田県下の女川層の平均値1.44%の約半分である。またHUNT(1961)による世界の791の頁岩

の平均値は1.72%、GEHMAN(1962)による1,066の頁岩の平均値は1.14%であり、今回の場合は双方の値の約半分あるいは半分以下と低い。

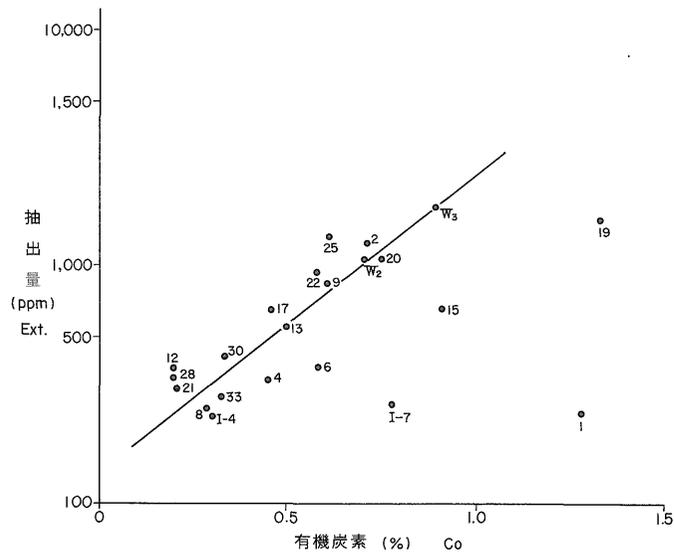
RONOV(1958)とWELTE(1965)によると石油母層としての有機炭素量の下限は0.4%であり、石油資源開発㈱と石油開発技術センターとで共同作成した日本の石油根源岩評価チャート(第6図)によると0.5-1.0%が普通の石油根源岩であり、1%以上が良好な石油根源岩とされているので、島根県下の平均値0.6%は石油根源岩として下限の値に近い。

### 6.2 可溶性有機物

有機溶媒によって抽出される可溶性有機物量(抽出量Ext.)は、分析した22試料のうち、6試料が1,000ppm以上を示し、全試料の平均値も692ppmと高い。この値は新潟の産油新第三系堆積岩の平均値970ppmよりは低いが、林田・田口(1973)の東北日本の油母層である船川層の660ppm、女川層の800ppm、またABE(1962)の男鹿半島の中新世堆積岩の平均値700ppmにほぼ匹敵し、筆者ら(1972)が調べた西日本新第三系堆積岩のう



第7図 可溶性有機物の層別垂直分布図  
Stratigraphic distribution of the soluble organic matter.



第8図 有機炭素量と抽出量の関係  
Relation between organic carbon content and extractable organic matter content.

ちの、宮崎県下の 259 ppm および沖縄県下の 329 ppm よりは2倍高い。

第7図に可溶性有機物量の層別垂直分布を示した。成相寺層の上部と下部の頁岩に特に高いものがある。第2表の層別抽出量では炭鉱跡から採取した有機質シルト岩である松江層の1試料が1,173 ppm で、これを除くと最大値は成相寺層の909 ppm である。この値は東北日本の産油地域の油母層の値に匹敵する。

有機炭素量と抽出量の関係を第8図に示した。従来、有機炭素量と抽出量は一般に相関性があるとされている。この図でも大部分の試料は相関性を示しているが、No. 1, No. 19, No. I-7, No. 6, (No. 15)<sup>7)</sup> は相関性を示さない。これら例外的な試料は、第4表のクロゲンの分析値から原子 H/C 比が0.65以下で、グラファイト化が認められ、しかも有機炭素量が0.5%以上もあるものである。後述するように抽出量とクロゲンの原子 H/C 比との間には第13図に示すような巨視的な相関性があることから、これらの試料が相関性を示さない原因は、有機物のグラファイト化作用によってグラファイト化した炭素が有機炭素として含まれるため、有機炭素量に対する抽出量が少ない結果を表わしているものと思われる。

抽出量に対する炭化水素の割合 (HyE) は、55%以上の高いものと15-35%のものがある。前者に属する試料は、下位の古浦層、成相寺層の一部と牛切層の砂岩で、その他の大部分は後者に属する。島根県 (1969) の報告によると、試錐コアで成相寺層上部の黒色頁岩は油臭を呈し、分析した4試料の抽出量に対する炭化水素の割合は49.7-85.4%と高く、筆者らが採取した油徴の石油よりも高い値も報告されている。

可溶性有機物中の炭化水素量 (HyR) は81-731 ppm であるが、半数は 150-200 ppm で、全試料の平均値は 207 ppm である。この値はたまたま新潟含油新第三系堆積岩の平均値と同じ値である。第2表の各層別の炭化水素量では成相寺層 (久利層) が287 ppm と最も高く、他の層は120-178 ppm で成相寺層に比べて低い。この成相寺層の287 ppm は、HUNT (1961) の世界の頁岩の平均値300 ppm にほぼ等しい。日本の代表的産油層である新潟県下の寺泊層と七谷層 (柳下, 1962)、秋田・山形両県下の船川層と女川層および西黒沢層 (林田ほか, 1973) の可溶性有機物量、炭化水素%および炭化水素量の平均値を第5表に示す。これらの値と島根県下の堆積岩を比較すると女川層あるいは西黒沢層の値に近い。

第6表に PHILIPPI (1957) による石油根源岩の評価基準を示したが、島根県下の堆積岩の炭化水素量の各層平

第5表 日本の産油層の堆積岩の可溶性有機物  
Soluble organic matter in the sedimentary rocks  
of the Japanese oil producing formations.

(柳下秀晴 1962, 林田進男・田口一雄 1973)

層名	時代	Ext. ppm	P+Cp %	Ar %	O-N-S %	HyR ppm
船川層	新第三系	660	5.1	8.2	27.5	86
女川層	"	800	9.2	11.7	34.5	151
西黒沢層	"	—	14.5	16.8	43.7	200
寺泊層	"	1,260	12.2	9.4	34.7	272
七谷層	"	1,360	20.2	10.9	34.9	423

第6表 石油根源岩の評価基準

Qualitative identification of petroleum source rocks by the content of liquid hydrocarbons in sediments.

G. T. PHILIPPI (1957)

Source rock quality	Hydrocarbons in ppm (Dry sediment)
Excellent	5,000
Very good	1,500-5,000
Good	500-1,500
Fair	150- 500
Poor (marginal commercial)	50- 150
Very poor (non commercial)	0- 50

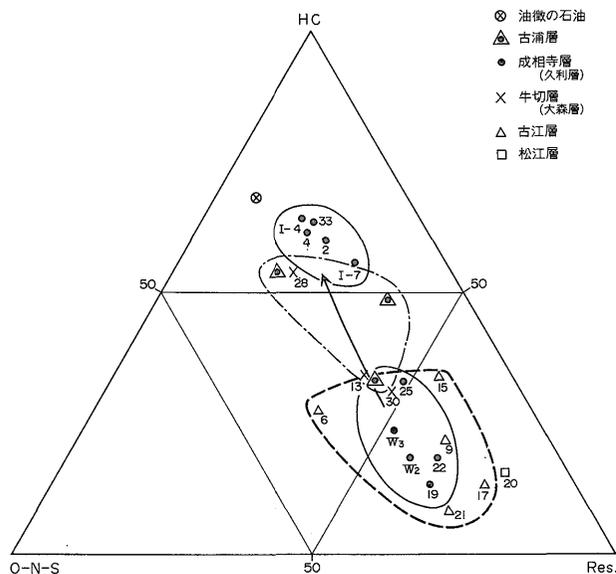
均値は Fair (150-500 ppm) に相当し、前述の第6図の日本の石油根源岩評価チャートによると普通の石油根源岩の範囲にある。

有機炭素に対する炭化水素の炭素の割合 (Ch/Co) は、2例を除きすべて0.01以上で、その平均値は0.0351と高く、前述の産油層の七谷層の0.0357と等しい。また日本の石油根源岩評価チャートでは、この下限は0.01としているが、今回はほとんどの値が0.01を上まわっている。一般にこの Ch/Co の値は地質時代が古くなると大きくなるとされている。第2表の層別平均値の最高は牛切層であるが、砂岩<sup>8)</sup>を除いた平均値は、古江層→牛切層→成相寺層=古浦層の順にほぼ地質時代が古いほど高い (松江層は有機質シルト岩のため除外)。

可溶性有機物中の炭化水素 (HyE) %, 酸素・窒素・硫黄化合物 (O-N-S) %, および残渣 (Res.) % の3成分を基にして三角ダイヤグラムに示したのが第9図である。この図で矢印は有機物の続成作用による進化の方向

8) 砂岩は頁岩から一次移動した炭化水素が存在すると考えられている。

7) No. 15 はクロゲンの分析をしていない。



第9図 炭化水素 (HC), 酸素—窒素—硫黄化合物 (O—N—S) 残渣 (Res.) 3成分三角ダイヤグラム

Triangular diagram for hydrocarbons, O-N-S compounds and residue on column.

を示す。図から進化の順序は成相寺層の炭化水素%の多いグループ→古浦層→成相寺層の炭化水素の少ないグループ=牛切層 (No. 8 の砂岩を除く) →古江層=松江層の順となり、成相寺層の炭化水素%の多いグループ以外はほぼ地質時代の古い地層ほど進化が進んでいることを示す。また油徴の石油の三角ダイヤグラム上の位置は、成相寺層の炭化水素%の多いグループが分布する付近にある。

### 6.3 油徴の石油

鰐淵鉾山の坑内から採取した油徴の石油は、前述したようにその組成は成相寺層の炭化水素%の多いグループに類似していることは第9図の三角ダイヤグラム上でも示されている。正谷 (1962) は本邦の原油の液体クロマトグラフ分析値 (工藤修治分析) から、芳香族炭化水素 (Ar)/n-パラフィン+ナフテン族炭化水素 (P+Cp) 比をとると、地質時代が古い地層の油が高い値をとり、油の進化の一つの目安となることを報告している。今回の油徴の石油の Ar/P+Cp 比は0.9で、この値は下部寺泊層の0.8と白亜紀の1.1の間にあるので女川層相当層である成相寺層上部頁岩から生成された石油と考えられる。また第5図の赤外分光分析結果からも、女川層の原油の吸収曲線にはほぼ一致することからも、成相寺層から生成した石油として問題はないようである。この石油は、第4図の模式断面図に示すように、成相寺層で生成されて硫化鉄鉱体の周辺に移動したものであろう。

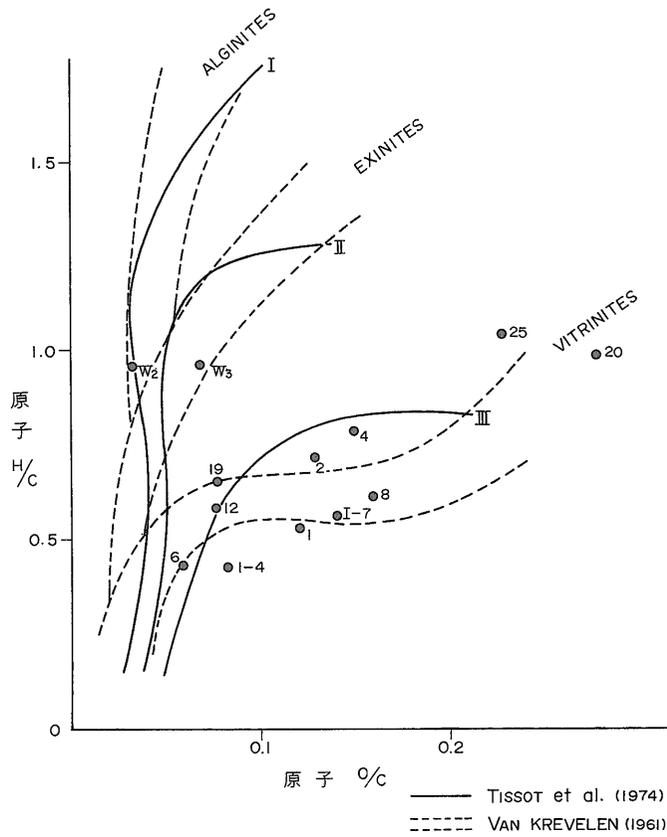
### 6.4 ケロゲン

ケロゲンの研究は FORSMAN and HUNT (1958) が堆積岩の不溶性有機物 (ケロゲン) の研究を報告して以来活発になった。従来、ケロゲンという術語は主に油母頁岩の有機物に使用されていたが、第6回世界石油会議で ABELSON (1963) が堆積岩および堆積物の不溶性有機物をケロゲン (Kerogen) と定義づけて以来、この意味で世界的に使用されるようになった。わが国でもここ数年来有機地球化学の分野でケロゲンの研究・討論が活発に行われている。

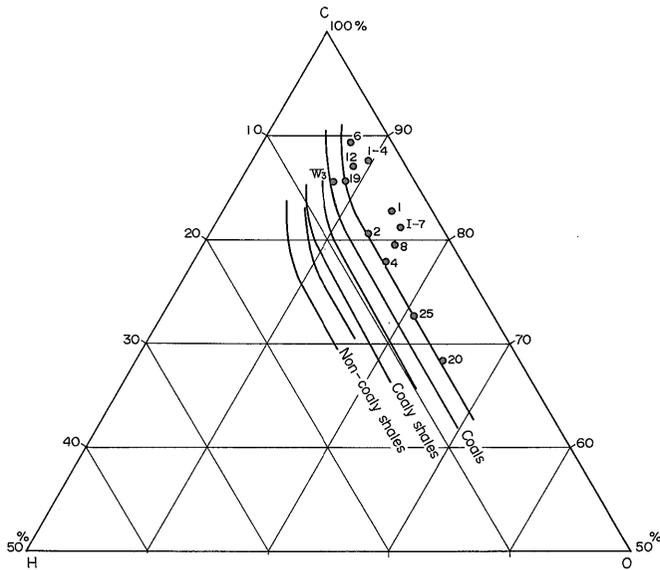
VAN KREVELEN (1950) による石炭組織成分<sup>9)</sup>の進化過程を原子 H/C と O/C の関係であらわした研究は、堆積岩のケロゲンにおいてもほぼ同じ過程を踏むことが TISSOT *et al.* (1974) により報告された。最近ではケロゲンも石炭と同様に組織成分に分けて調べることににより一層明確に進化過程を知りうる事が予想され研究が進められている (森島ほか, 1977)。しかしケロゲンの元素組成によっても有機物の原物質の相違や続成作用の経過をある程度把握することが可能のように思われる。

今回分析したケロゲンの原子 H/C 比と O/C 比の関値を第10図に示した。この図には TISSOT *et al.* (1974) のケロゲンの進化過程経路と VAN KREVELEN (1961) の石炭組織成分の進化経路を合せて示した。坑内試料の W<sub>2</sub> と W<sub>2</sub> 以外は TISSOT *et al.* の III の経路付近および

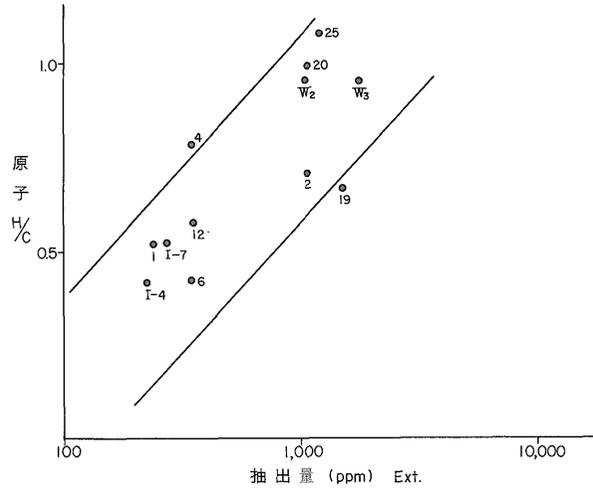
9) 石炭組織成分は石炭組織というマセラル (maceral)。



第10図 ケロゲンの原子 H/C と原子 O/C との関係図  
Relation between atomic H/C and O/C ratios of kerogen.

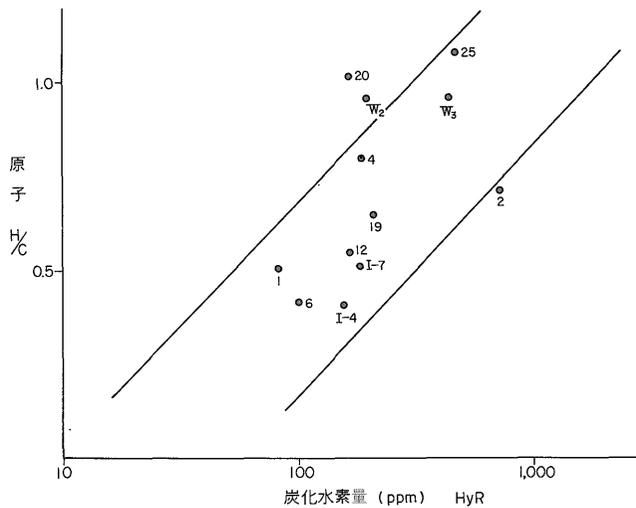


第11図 ケロゲンの H, C, O 3 成分三角座標図 J.P. FORSMAN (1963)  
H, C and O triangular diagram of the kerogen.



第12図 抽出量とケロゲンの原子 H/C 比の関係

Relation between extractable organic matter content and atomic H/C ratio of the kerogen.



第13図 炭化水素量とケロゲンの原子 H/C の関係

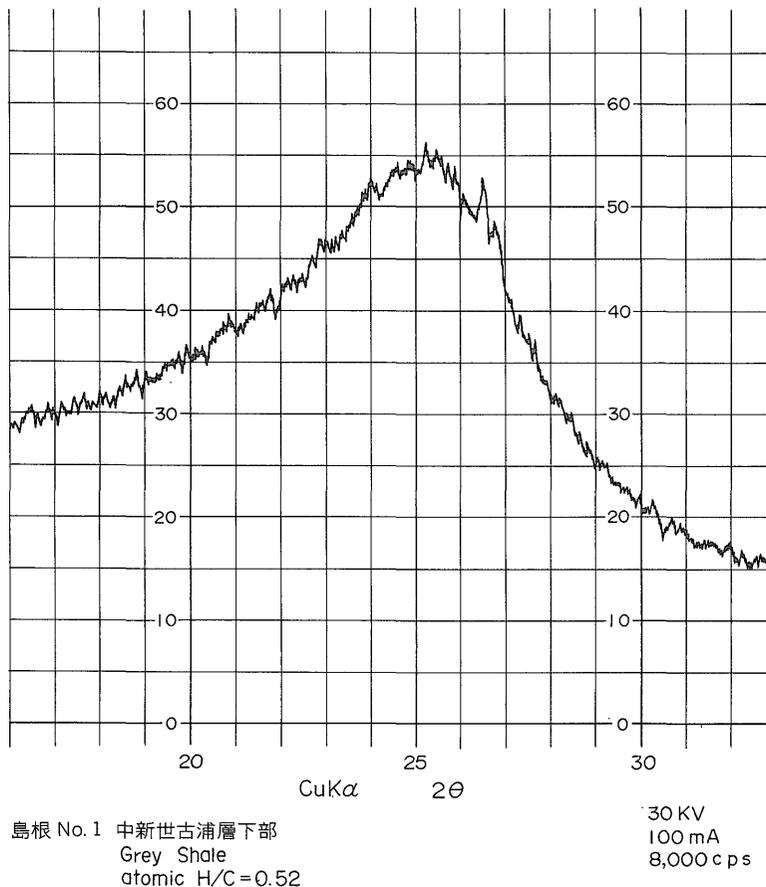
Relation between hydrocarbon content and atomic H/C ratio of the kerogen.

石炭組織成分のビトリニットの経路付近に分布する。W<sub>2</sub>とW<sub>5</sub>はIIの経路で、エクジニットの経路上にある。TISSOT *et al.* はIIIの経路はほとんどガスが主体で石油の生成は少ないと報告しており、採取した露頭試料のケロゲンからはガスの生成があっても石油の生成は僅少であることを示す。

FORSMAN (1963) の水素・炭素・酸素の3成分三角ダイアグラムを第11図に示す。分析したケロゲンはこの図上では Coal band とそれよりも水素の割合の少ない側に分布する。この水素の少ない側に分布するケロゲンは、

中新世下部の古浦層と成相寺層の一部で、これらの原子 H/C 比はいずれも0.7以下で、グラファイト化が認められる。したがってこれらの試料は隣接する火成岩による熱的変成を受けたことが考えられる。

ケロゲンの原子 H/C 比と抽出量および炭化水素量の関係を第12図と第13図に示す。いずれも原子 H/C 比が高くなると抽出量も炭化水素量も多くなる傾向が見られる。この関係は筆者ら (1973) が宮崎県下の日南層と四万十累層群の堆積岩のケロゲンを調べた場合にも同様な傾向が認められた。この傾向はケロゲンの進化過程で高



第14図 ケロゲンのX線回折図

X-ray diffraction for the kerogen separated from No. 1 surface sample.

分子の炭化水素類がガス成分であるメタン、炭酸ガスおよび水に分解し逸散するためである。

VASSOYEVICH *et al.* (1970) は粘土質堆積物中の腐植質石炭の原子 H/C 比が0.84から0.69の間で主に油の生成が起こると報告しており、石渡 (1976) は現世海底堆積物のケロゲンの加熱実験で生成される液体成分は原子 H/C比が0.90から0.95でピークとなり、炭化水素は 0.8 でピークとなることを報告している。両者の炭化水素の発生は原子 H/C 比が 0.8 付近であることで一致している。また PETERS *et al.* (1977) は石渡 (1976) と同じ試料で、ケロゲンの色を調べ、原子 H/C 比が  $0.8 \pm 0.05$  で暗褐色 (dark brown) から黒褐色 (very dark brown) に変わると報告している。これらのことから原子 H/C 比が 0.8 付近で、ケロゲンの構造上で顕著な変化が起ることが推定される。

第14図に試料 No. 1のケロゲンのX線回折によるグラ

ファイトのパターンを示す。  $2\theta = 25.5^\circ$  付近と  $26.4^\circ$  から  $26.7^\circ$  付近に山が重なって現われている。これらの山は LANDIS (1971) によるグラファイトの分類では  $D_{1A+2}$  グラファイトとされ、無定形グラファイト ( $D_3$  グラファイト) よりやや結晶度が進んでいることを示している。この No. 1のケロゲンの原子 H/C 比は0.52である。X線回折分析によると原子 H/C 0.71の No. 2試料では  $D_3$  グラファイトが認められ、原子 H/C 比0.79の No. 4試料ではグラファイトのパターンは認められない。したがってケロゲンがグラファイト化される原子 H/C 比は大体 0.7 から 0.8 の間で、目安として原子 H/C 比 0.7 以下のケロゲンはグラファイト化が認められ、原子 H/C 比 0.8 以上ではグラファイト化はほとんど行われていない。このような傾向は筆者ら (1975) の四万十累層群の堆積岩のケロゲンについても認められた。この原子 H/C 比 0.8 は前述の PETERS *et al.* (1977) のケロゲンが暗褐

色から黒褐色に変わる値に相当し、原子 H/C 0.7 は VASOYEVICH *et al.* (1970) の油の生成の下限の値に相当する。

## 7. 結 論

島根県下の新第三系堆積岩中の可溶性有機物の量、炭化水素の量および有機物に対する炭化水素の割合は産油地域のそれぞれの値に匹敵し、特に成相寺層の頁岩の可溶性有機物は日本の産油層のものと比較しても量・質ともに見劣りしない。しかし有機物の量は少なく、日本の石油根源岩の下限値に近い。また有機物の大部分を占めるケロゲンの元素組成は、東北日本の新第三系の堆積岩と比較して、水素の割合が少なく、原子 H/C 比が低いものが多い。原子 H/C 比の低いものはグラファイト化が認められ、熱的変成を受けたことが考えられる。ケロゲンの元素組成からは、本県下の堆積岩の有機物からはガスの生成があっても石油の生成は少ないと推定される。

## 文 献

- ABE, M. (1962) Studies on the source rocks of Petroleum in northeastern Honshu, Japan. *Sci. Repts. Tohoku Univ.*, Series 3, vol. 7, no. 3, p. 343-404.
- ABELSON, P. H. (1963) Organic geochemistry and the formation of petroleum. *6th World Petrol. Congr. Proc. Sect. 1*, p. 397-407.
- 荒木春視(1955) クロマトグラフによる石油系有機物の分離法の検討, その2, 堆積岩について. 資源研彙報, no. 37, p. 1-10.
- FORSMAN, J. P. and J. M. HUNT (1958) Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. *Habitat of Oil. Am. Assoc. Petrol. Geol. Tulsa*, p. 747-778.
- (1963) Geochemistry of kerogen. in BREGER I. A., ed., *Organic geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, p. 148-182.
- GEHMAN, H. M. (1962) Organic matter in the lime stone. *Geochi. et Cosmochi. Acta*, vol. 26, p. 885-897.
- 林田進男・田口一雄(1973) 秋田県本荘市北方地域の石油根源岩中の炭化水素. 石油技術協会講演要旨, 石油技誌, vol. 38, p. 244.
- HUNT, J. M. (1961) Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochi. et Cosmochi. Acta*, vol. 22, p. 37-49.
- 石渡良志(1976) 石油成因論の新局面—Kerogen 起源説の展開—. 化学の領域, vol. 30, no. 1, p. 5-17.
- 九里尚一・本島公司(1953) 簸川平野天然ガス試験井 (R-3) 調査報告. 地調月報, vol. 4, p. 203-207.
- LANDIS, C. A. (1971) Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Cont. Mineral. and Petrol.*, vol. 30, p. 34-45.
- LONG, G., S. N. NEGLIA and L. FAVRETTO (1968) The metamorphism of the kerogen from Triassic black shales, southeast Sicily. *Geochi. et Cosmochi. Acta*, vol. 32, p. 647-656.
- 牧 真一(1963) 新潟ガス田の有機物, 炭化水素鉱床における有機物の研究, その4. 地調月報, vol. 14, p. 415-430.
- ・本島公司・饒平名光雄・石原金盛 (1970) 第3次沖縄天然ガス資源調査研究報告—地表有機物調査研究—. 地調月報, vol. 21, p. 463-474.
- ・永田松三(1972) 宮崎・島根県下の新第三系堆積岩の炭化水素類について. 地球化学討論会 (仙台), 講演要旨, p. 112.
- ・———— (1973) 日南層と四万十累層群の堆積岩の可溶性および不溶性有機物について. 地球化学討論会 (秋田), 講演要旨, p. 74.
- ・————・西村富子(1975) 四万十累層群の堆積岩の可溶性および不溶性有機物 (その2 静岡). 地球化学討論会 (八王子), 講演要旨, p. 106.
- 正谷 清(1962) 北海道中軸部白亜系の石油地質学的評価. 石油技誌, vol. 27, p. 297-322.
- McIVER, R. D. (1967) Composition of kerogen-clue to its role in the origin of petroleum. *7th World Petrol. Congr. Proc. Mexico*, vol. 2, Origin of Oil, Geology and Geophysics, p. 25-36.
- 森島 宏・松林英樹・工藤修治(1977) ESRによる石油根源岩評価法. 石油開発技術センター研究報告, no. 5, p. 19-63.
- 本島公司(1962) 島根県松江・出雲両市付近の天然ガスについて. 地調月報, vol. 13, p. 861-898.

- PETERS, K. E., R. ISHIWATARI and I. R. KAPLAN (1977) Color of kerogen as index of organic maturity. *Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 61, no. 4, p. 504-510.
- PHILIPPI, G. T. (1957) Identification of Oil Source Beds by Chemical Means. *20th Intern. Geol. Congr.*, Mexico, Sect. 3, p. 25-38.
- ROBINSON, W. E. (1969) Isolation procedures for kerogen and Associated soluble organic materials. in EGLINTON, G. and M. T. J. MORPLY, ed., *Organic Geochemistry*, Springen-Verlog, New York, p. 181-186.
- RONOV, A. B. (1956) Organic carbon in sedimentary rocks (in relation to presence of petroleum). *Trans. in Geochemistry*, vol. 5, p. 510-536.
- 佐藤俊二・田口一雄(1973) 本邦産堆積岩中のケロジンについて. 地質学会年会(仙台), 講演要旨, p. 138.
- SATO, S. (1976) Organo-geochemical study on kerogen of sedimentary rocks in Japan. *Sci. Repts. Tohoku Univ. Series 3*, vol. 13, no. 2, p. 85-113.
- SAXBY, J. D. (1970) Isolation of kerogen in sediments by Chemical methods. *Chem. Geol.*, vol. 6, p. 173-184.
- (1970) Technique for the isolation of kerogen in sulfide ores. *Geochi. et Cosmochi. Acta*, vol. 34, p. 1317-1326.
- 島根県(1969) 平田市西北島根半島地域の天然ガス・石油についての地球化学的調査報告書. 52p.
- SMITH, T. V. Jr. (1954) Studies on origin of petroleum, occurrence of hydrocarbon in recent sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 38, p. 377-404.
- SUGIHO, K. (1971) Composition in some minor elements of tertiary pelitic sediments, Shimane Prefecture, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 22, p. 319-327.
- 田口一雄(1973) 炭化水素の有機地球化学. 地質雑, vol. 79, no. 8, p. 569-584.
- TAGUCHI, K. and K. SASAKI (1973) Organic geochemistry and its relation to the geology of petroleum accumulation in Japan. *I. A. G. C. Symposium*, Tokyo Japan (Sep. 1970), vol. 2, Biochemistry, Clarke Company, p. 133-157.
- TISSOT, B., B. DURAND, J. ESPITALIE and A. COMBAZ (1974) Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol. 58, no. 3, p. 499-506.
- 通商産業省(1967) 昭和41年度広域調査報告書, 北島根地域. 26p.
- (1970a) 昭和43年度広域調査報告書, 北島根地域. 45p.
- (1970b) 昭和44年度広域調査報告書, 北島根地域. 26p.
- UWATOKO, K. (1927) Sedimentary natural gases from oil and coal field of Japan, with the special reference to their geologic occurrence. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 11, no. 2, p. 1-197.
- VASSOYEVICH, N. B., YU. I. KARCHA, N. V. LOPATIN and V. V. CHERNYSHEV (1970) Principal phase of oil formation. *Internat. Geol. Rev.*, vol. 12, p. 1276-1296.
- VAN KREVELEN, D. W. (1950) Graphical-statistical method for the study of structure and reaction process of coal. *Fuel*, vol. 29, p. 269-284.
- (1961) *Coal*, Elsevier Amsterdam, 514 p.
- WELTE, D. H. (1965) Relation between petroleum and source rocks. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, vol. 49, p. 2246-2265.
- 柳下秀晴・荒木春視(1954) クロマトグラフによる石油系有機物の分離法の検討, その一. 資源研彙報, no. 36, p. 96-103.
- (1962) 新潟含油新第三系堆積岩中の炭化水素. 石油技誌, vol. 27, no. 6, p. 205-296.

(受付: 1977年9月27日; 受理: 1977年9月30日)