

新潟県見附油田コア試料及び原油中の生物指標化合物

金子信行* 坂田 将** 町原 勉***

KANEKO, N., SAKATA, S. and MACHIHARA, T. (1990) Biological markers in bitumen extracts and a crude oil from the Mitsuke oil field. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 41 (7), p. 383-394.

Abstract: The distributions of steroid and triterpenoid hydrocarbons in sediment extracts of 21 borehole samples and a crude oil sample from the Mitsuke oil field have been examined by gas chromatography-mass spectrometry.

The distributions of C_{27} , C_{28} and C_{29} steroids indicate that the Shiiya and Nishiyama Formations are more enriched in C_{29} steroids, which are the main constituents of the terrestrial higher plants, than the Teradomari Formation and C-ring monoaromatic steroids have higher ratios of C_{28} than steranes.

Maturity parameters such as $\alpha\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha + \beta\beta)$ of hopane and $20S/(20R + 20S)$ of $C_{29}5\alpha$ (H) 20R C-ring monoaromatic steroid increase with depth in the Teradomari Formation, but indicate still a immature state in the deepest portion. However, shallower samples from the Shiiya and Nishiyama Formations tend to show higher values.

In respect of the ratios of $20S/20R$, $\alpha\alpha\alpha/\alpha\beta\beta$ for C_{29} steranes and $22S/22R$ for extended hopanes, the Mitsuke crude oil has more evolved values of maturation than bitumen extracts of the Lower Teradomari Formation just above the oil reservoir horizon. Taking account of geological conditions, it is likely that the Mitsuke crude oil was generated in the deeper source rock, probably the Lower Teradomari and/or Nanatani Formations, and laterally migrated to the reservoir, followed by upward accumulation.

1. 緒 言

近年, 有機地球化学の分野において, コンピューター制御によるガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) の導入により, 堆積岩中の有機物や原油中に含まれる生物指標化合物 (バイオマーカー) の測定が精力的になされ, 石油探鉱における様々な地化学データ (熟成度, 堆積環境, 対比, 微生物分解などのパラメーター) が得られている。

一方, 本邦における石油根源岩層は新第三系であり, 諸外国の大規模油田の先新第三系と異なり, 地温勾配が高く有効比熱時間が短いという特色を持っている。このため, 欧米の研究で求められた熟成度や熟成度予測法は直接適用できず, 独自の熟成度予測法が研究されてきた (関口・平井, 1980; 関口, 1983, SATO *et al.*, 1986)。また, 本邦における産油地域である新潟堆積盆地におい

て, 近年注目されている「深部火山岩石油鉱床」の成因を考えるうえでも, 有機物の熟成過程を多角的に研究する必要がある。

本論文では, 地質調査所に導入された「重質炭化水素分析装置」(GC/MS) を用いて行った, 新潟県見附油田から得られたコア試料中のピチューメン (抽出性有機物) 及び原油についての分析結果及びそれに基づく考察について報告する。

謝辞 本研究を進めるにあたり, 試料を提供していただいた石油資源開発(株)に謝意を表す。また, 実験を行うにあたり, 石油公団開発技術センターの地質地化学室長佐藤俊二博士, 元地質調査所主任研究官永田松三氏には便宜をはかっていただいた。前地質調査所燃料資源部長星野一男博士, 地質情報センター情報管理普及室長鈴木尉元博士には, 御指導御教示をいただいた。燃料資源部長平山次郎博士, 燃料鉱床課長小玉喜三郎博士には, 原稿を読んでいただいた。以上の方々に深く謝意を表す。

* 燃料資源部

** 地殻化学部

*** 石油公団石油開発技術センター

2. 試料及び地質学的背景

新潟費見附市郊外に位置する見附油田(第1図)には、数条の胴切断層で切られたドーム状の背斜構造が発達している(第2図)。この構造は、中新世前期の七谷期以降堆積盆地の中で連続的に高所を形成していた、いわゆるシンクロナス・ハイであると考えられている(鯨岡, 1960; 竹内, 1962; 石油技術協会, 1974; 天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1982)。主要貯留層は、椎谷層下部の凝灰質砂岩層(1100-1300 m層)及び七谷期の緑色凝灰岩層(1700-2150 m層)であり(鯨岡, 1960)), 特に後者の発見は、本邦における火山岩貯留層探鉱の端緒となった。

分析試料は、西山層-寺泊層の泥質岩コア21個で、深度は760 m-1815 mである。また、原油試料は下部寺泊層の凝灰岩貯留層(G-I)から得られたものである。

3. 分析方法

泥質岩試料は100メッシュ以下に粉碎後、ベンゼン+メタノール(6:4)の混合溶媒を用い、ソックスレーにより72時間抽出を行った。抽出されたピチューメン及び原油試料は、内径0.4 cm、長さ20 cmのシリカゲ

ル・カラムにより以下の手順で分画を行った。まず、n-ヘキサンによる展開で、最初の5 mlを飽和画分、次の6 mlを一芳香環画分とした。さらに、ベンゼン+n-ヘキサン(7:3)の混合溶媒による6 mlの留分を、三芳香環画分とした。なお、分析に用いた有機溶媒は、市販の残留農薬試験用試薬を、再度蒸留したものである。

各画分に含まれる生物指標化合物の測定は、Hewlett-Packard社製HP 5890 A/5970 Bガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)により行った。測定条件は以下のとおりである。

カラム: HP社製 Ultra-1, 25 m×0.2 mm i.d.

(液相: 化学結合型メチルシリコン

膜厚: 0.33 μm)

GC 温度条件: 50°C (1 min)

15°C/min to 230°C

2°C/min to 300°C

300°C (10 min)

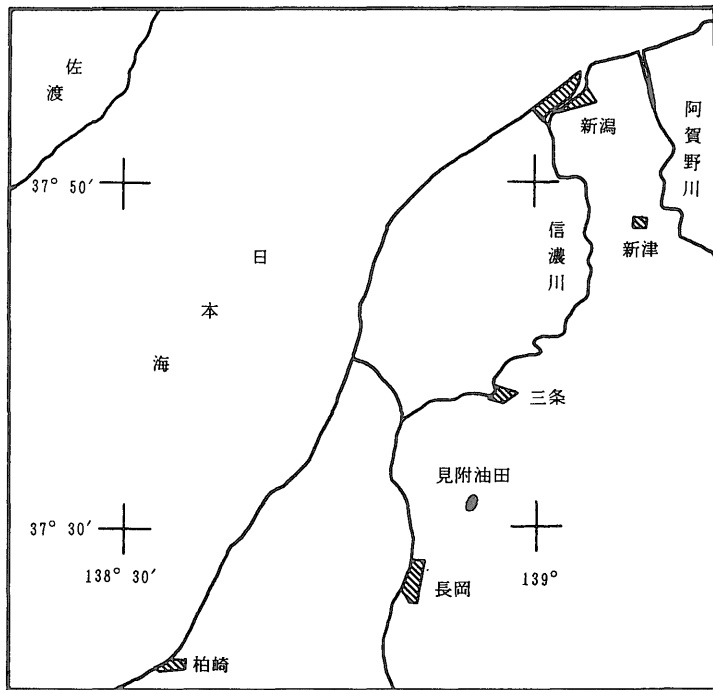
注入方法: スプリットレス

注入口温度: 300°C

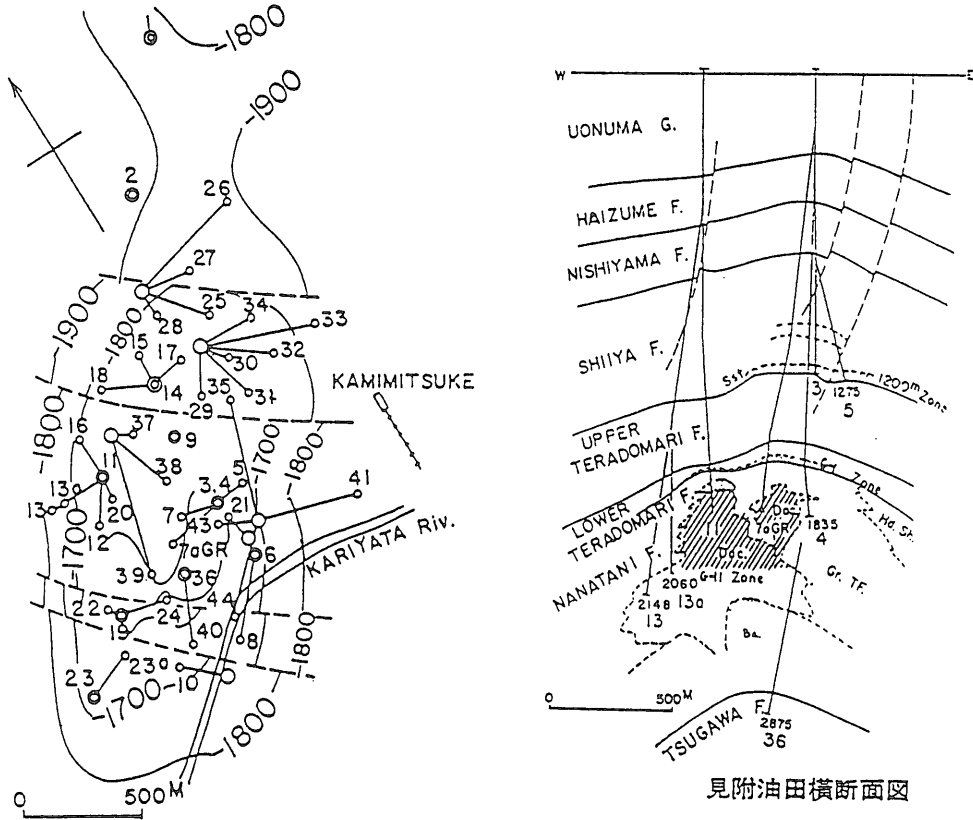
キャリアー・ガス: He(カラムヘッド圧=125 kPa)

イオン化電圧: 70 eV

測定モード: SIM

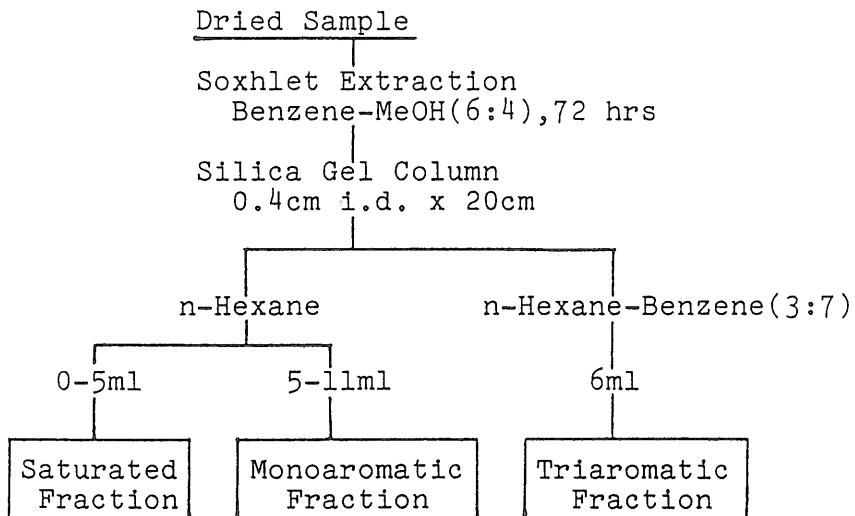


第1図 見附油田位置図



見附油田地下構造図

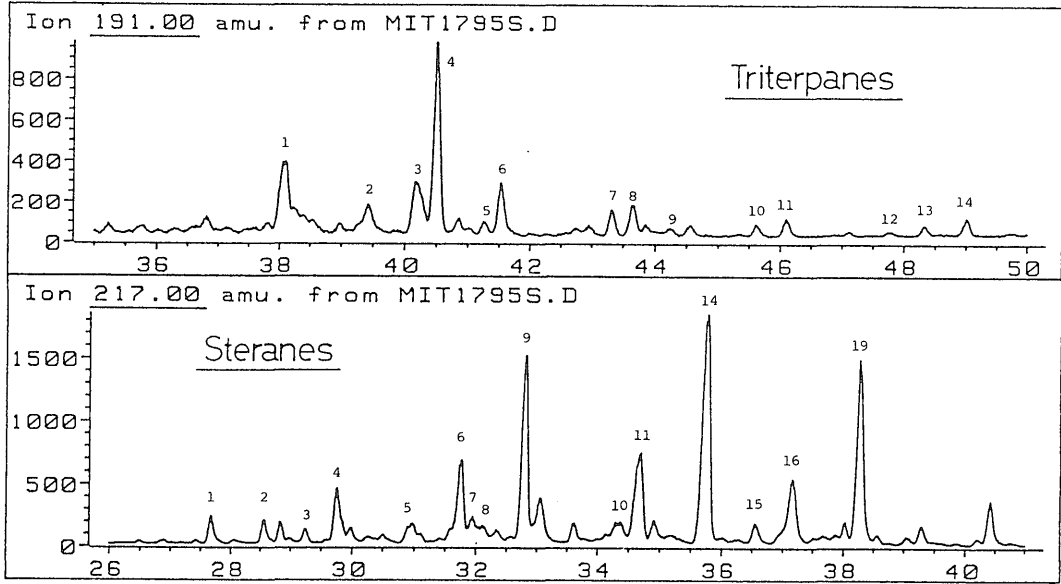
第2図 見附油田の地下構造及び断面図
(石油技術協会, 1974)



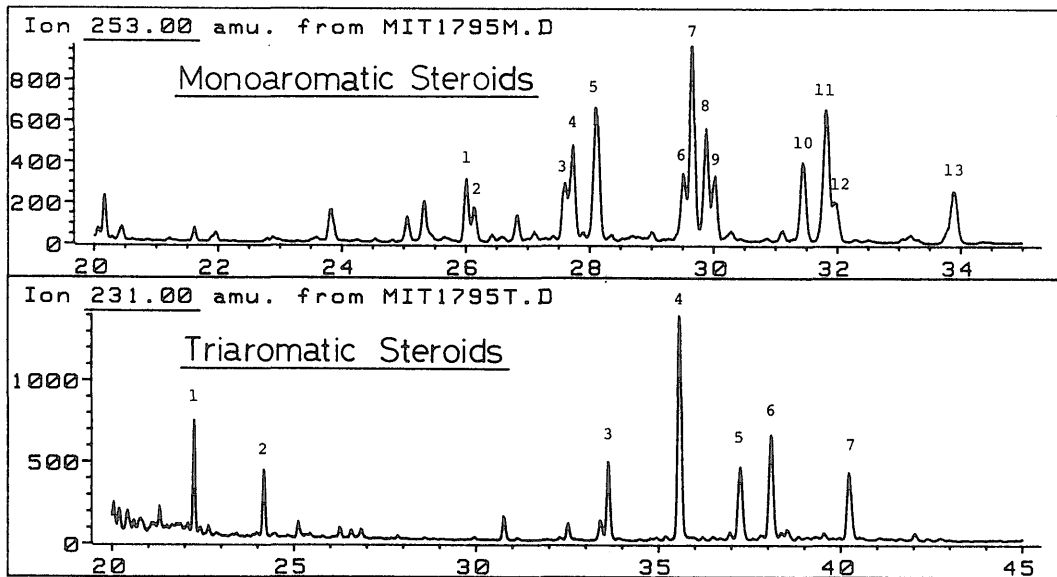
第3図 試料の前処理法

トリテルパン, ステラン, 一芳香環ステロイド, 三芳香環ステロイドは, それぞれ $m/z=191, 217, 253, 231$ のマスフラグメントグラムで測定した(第4図, 第5図). 各成分の同定は, 既知試料との対比及び文献(e.g.

重川・町原, 1984) によった(第1表, 第2表). なお, 各成分の比は, マスフラグメントグラムにおけるベースラインからのピークの高さから求めた.



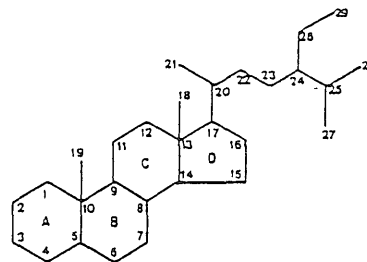
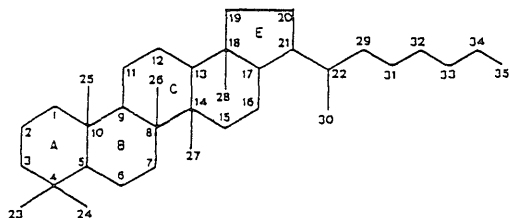
第4図 トリテルパン及びステランのマスフラグメントグラム



第5図 一及び三芳香環ステロイドのマスフラグメントグラム

第1表 トリテルパン及びステランの名称

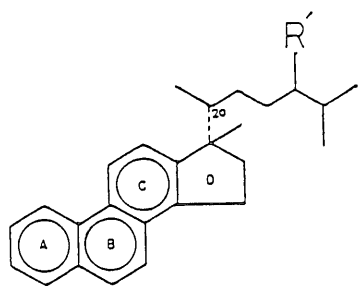
Peak No.	Triterpanes	Peak No.	Steranes
1.	17 α , 21 β -30-norhopane	1.	13 β , 17 α -diacholestane 20S
2.	17 β , 21 α -30-norhopane	2.	13 β , 17 α -diacholestane 20R
3.	18 α -oleanane	3.	13 α , 17 β -diacholestane 20S
4.	17 α , 21 β -hopane	4.	13 α , 17 β -diacholestane 20R
5.	17 β , 21 α -hopane	5.	24-methyl-13 β , 17 α -diacholestane 20R
6.	17 β , 21 α -moretane	6.	5 β , 14 α , 17 α -coprostane 20R (5 β -cholestane 20R)
7.	17 α , 21 β -30-homohopane 22S		5 α , 14 α , 17 α -cholestane 20S (5 α -cholestane 20S)
8.	17 α , 21 β -30-homohopane 22R	7.	24-ethyl-13 β , 17 α -diacholestane 20S
9.	17 β , 21 α -hopane		5 α , 14 β , 17 β -cholestane 20R (isocholestane 20R)
10.	17 α , 21 β -30-31-bishomohopane 22S	8.	5 α , 14 β , 17 β -cholestane 20S (isocholestane 20S)
11.	17 α , 21 β -30-31-bishomohopane 22R	9.	5 α , 14 α , 17 α -cholestane 20R (5 α -cholestane 20R)
12.	17 β , 21 α -30-homohopane	10.	24-methyl-5 α , 14 α , 17 α -cholestane 20S (5 α -ergostane 20S)
13.	17 α , 21 β -30-31-32-trishomohopane 22S	11.	24-methyl-5 β , 14 α , 17 α -cholestane 20R (5 β -ergostane 20R)
14.	17 α , 21 β -30-31-32-trishomohopane 22R	12.	24-methyl-5 α , 14 β , 17 β -cholestane 20R (isoergostane 20R)
		13.	24-methyl-5 α , 14 β , 17 β -cholestane 20S (isoergostane 20S)
		14.	24-methyl-5 α , 14 α , 17 α -cholestane 20R (5 α -ergostane 20R)
		15.	24-ethyl-5 α , 14 α , 17 α -cholestane 20S (5 α -stigmastane 20S)
		16.	24-ethyl-5 β , 14 α , 17 α -cholestane 20R (5 β -stigmastane 20R)
		17.	24-ethyl-5 α , 14 β , 17 β -cholestane 20R (isostigmastane 20R)
		18.	24-ethyl-5 α , 14 β , 17 β -cholestane 20S (isostigmastane 20S)
		19.	24-ethyl-5 α , 14 α , 17 α -cholestane 20R (5 α -stigmastane 20R)



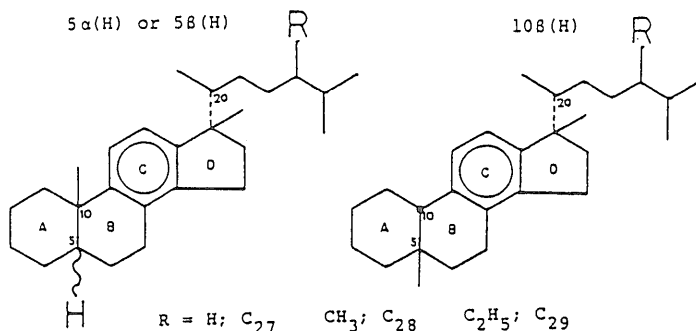
新潟県見附油田コア試料及び原油中の生物指標化合物 (金子ほか)

第 2 表 一及び三芳香環ステロイドの炭素数と構造

Peak No.	C-ring monoaromatic steroids	Peak No.	Triaromatic steroids
1.	C ₂₇ 5 β (H) 20S	1.	C ₂₀
2.	C ₂₇ 10 β (H) 20S	2.	C ₂₁
3.	C ₂₇ 5 β (H) 20R	3.	C ₂₆ 20S
	C ₂₇ 10 β (H) 20R	4.	C ₂₆ 20R
4.	C ₂₇ 5 α (H) 20S		C ₂₇ 20S
5.	C ₂₈ 5 β (H) 20S	5.	C ₂₈ 20S
	C ₂₈ 10 β (H) 20S	6.	C ₂₇ 20R
6.	C ₂₇ 5 α (H) 20R	7.	C ₂₈ 20R
7.	C ₂₈ 5 α (H) 20S		
8.	C ₂₈ 5 β (H) 20R		
	C ₂₈ 10 β (H) 20R		
9.	C ₂₉ 5 β (H) 20S		
	C ₂₉ 10 β (H) 20S		
10.	C ₂₉ 5 α (H) 20S		
11.	C ₂₈ 5 α (H) 20R		
12.	C ₂₉ 5 β (H) 20R		
	C ₂₉ 10 β (H) 20R		
13.	C ₂₉ 5 α (H) 20R		



R' = H; C₂₆ CH₃; C₂₇ C₂H₅; C₂₈



4. 分析結果及び考察

4.1 熟成度

a) トリテルパン

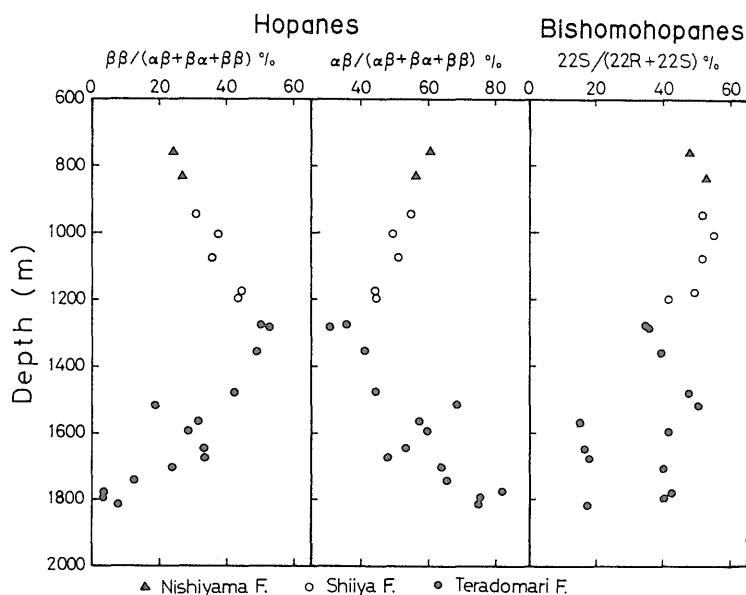
深度変化に対するトリテルパンの異性化について、第 6 図に示す。生体を構成するホパノイドは主として 17 β (H), 21 β (H) 体 (以下, $\beta\beta$ 体とする) からなり (OURISSON *et al.*, 1979), 少量の $\beta\alpha$ 体が含まれ $\alpha\beta$ 体は一般に含まれない。これらから生じた炭化水素の異性体は、埋没に伴い $\beta\beta$ 体や $\beta\alpha$ 体から、熱力学的に最も安定な $\alpha\beta$ 体へと変化する (ENSMINGER *et al.*, 1974, 1977)。また、22 位の炭素については、生体中に多い R 体から S 体への異性化が S/(R+S)=0.6 まで起こることが報告されており (ENSMINGER *et al.*, 1974; SEIFERT and MOLDOWAN, 1980), この反応は先に述べた $\alpha\beta$ 体の反応と同じかやや深いところまでおこる (MACKENZIE *et al.*, 1980)。

C₃₀ のホパンについての $\beta\beta$ 体や $\beta\alpha$ 体から $\alpha\beta$ 体への反応では、寺泊層において深度の増加とともに $\beta\beta$ 体の割合が減少し、 $\alpha\beta$ 体の割合の増加が認められる。

また、22 R 体から 22 S 体への反応については、C₃₂ のビスホモホパンでは、寺泊層下部でやや 22 S/(22 R+22 S) 比が低い試料があるものの、全体的にこの比が高く、明瞭な変化は認められない。

b) ステラン

ステランについては、m/z=217 のマスフラグメントグラムにおいて、共出の危険の最も少ない C₂₉ のスティグマスタンについて調べた。ステランの異性化では、20 位の炭素についての R 体から S 体への変化と、5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) 体 (以下, $\alpha\alpha\alpha$ 体とする) から $\alpha\beta\beta$ 体への変化が熟成度指標として用いられる。しかし、未熟成試料中には $\beta\alpha\alpha$ 体が含まれ、これが $\alpha\beta\beta$ 体と共出するため、指標として使うには危険がある。ここでは前者の反応のみを第 7 図に示した。寺泊層内にお



第6図 トリテルパン異性体比の深度変化

いては、20 S/(20 R+20 S) 比の比較的高い試料があるが、一般に10%以下の低い値を取り、この反応は未だ起こっていないと考えられる。一方、上位の椎谷-西山層では、深度の増加とともに、この比が約25%から徐々に減少する傾向を示す。

c) 一芳香環ステロイド

一芳香環ステロイドの同定は、MOLDOWAN and FAGO (1986) との比較により行った。20位の炭素における異性化反応は、他の成分と重ならない C₂₉5α 体について検討した (第7図)。椎谷-寺泊層において、変化幅は小さいものの徐々に 20 S/(20 R+20 S) 比は増加する。この傾向は、C₂₇, C₂₈ についても認められる。しかしながらこの比は、西山層では椎谷層よりも高く、寺泊層と同じ程度の値を示す。第8図に MOLDOWAN and FAGO (1986) が検討している C₂₇一芳香環ジアステロイド 10β(H)体と 5β(H)体の比、及び 5α(H)体と 5β(H)体の比の深度変化を示した。MOLDOWAN and FAGO (1986) は、熟成に伴い 5β(H)体に対する 10β(H)体及び 5α(H)体の比が相対的に増加することを報告している。

寺泊層内におけるこれらの比の減少は彼らの結論と矛盾する。MOLDOWAN and FAGO (1986) は、これらの比が環境指標としても有効であることを指摘していることから、本研究で用いた試料ではこの因子が強く影響して

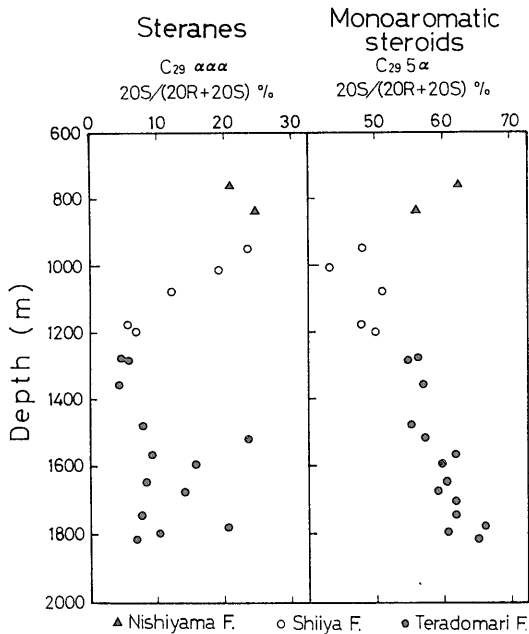
いることが考えられる。これらの指標に関しても、ホパンやステランと同様に、椎谷層もしくは椎谷-西山層と寺泊層では逆の傾向を示している。

d) 三芳香環ステロイド

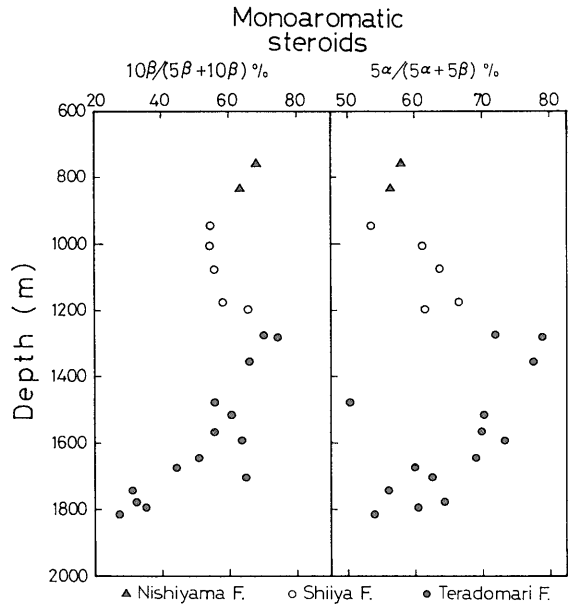
一芳香環ステロイドから三芳香環ステロイドへの芳香族化や側鎖のクラッキングによる C₂₇→C₂₀ の変化を検討した。前者は未熟成帯から熟成帯、後者は主として熟成帯で起こるとされているが (MACKENZIE *et al.*, 1981; 坂田ほか, 1987), 今回の結果では明瞭な傾向は認められなかった。

以上に述べてきた熟成度指標としてのトリテルペノイド、ステロイド系炭化水素の構造変化は、本研究で用いたような未熟成試料については、従来報告されているホパンの ββ 体から αβ 体への変化に加えて、一芳香環ステロイドの 20 R 体から 20 S 体への異性化反応が、指標として有効であると考えられる。

また、これらの指標は、寺泊層内では明瞭な傾向を示すが、椎谷・西山層では、寺泊層上部より熟成の進んだ値を示している。この原因については、1) 再堆積物の混入、2) 移動してきた油による汚染、3) 粘土鉱物組成の違いによる触媒作用の差、4) 微生物分解作用などの可能性が考えられるが、特定するためには他の地化学



第7図 ステラン及び一芳香環ステロイドのC20異性体比の深度変化



第8図 一芳香環ステロイドの異性体比の深度変化

データが不足しており、今回行ったバイオマーカーの分析だけでは明らかにできなかった。

4.2 堆積環境

HUANG and MEINSHEIN (1979) は、堆積物中のステロール組成が堆積環境により変化し、ステロール組成がその環境に関係する生物に由来することを指摘した。また、鈴木・島田 (1982) は、堆積物中のステロール組成と堆積岩中のステラン組成とを比較検討し、古生態系の指標としての有効性を論じた。彼らは、 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 三角ダイアグラム上において、海成層はプランクトンに由来する C_{27} に富み、陸源物質の影響が強くなるほど、高等植物に由来する C_{29} に相対的に富むことを示した。

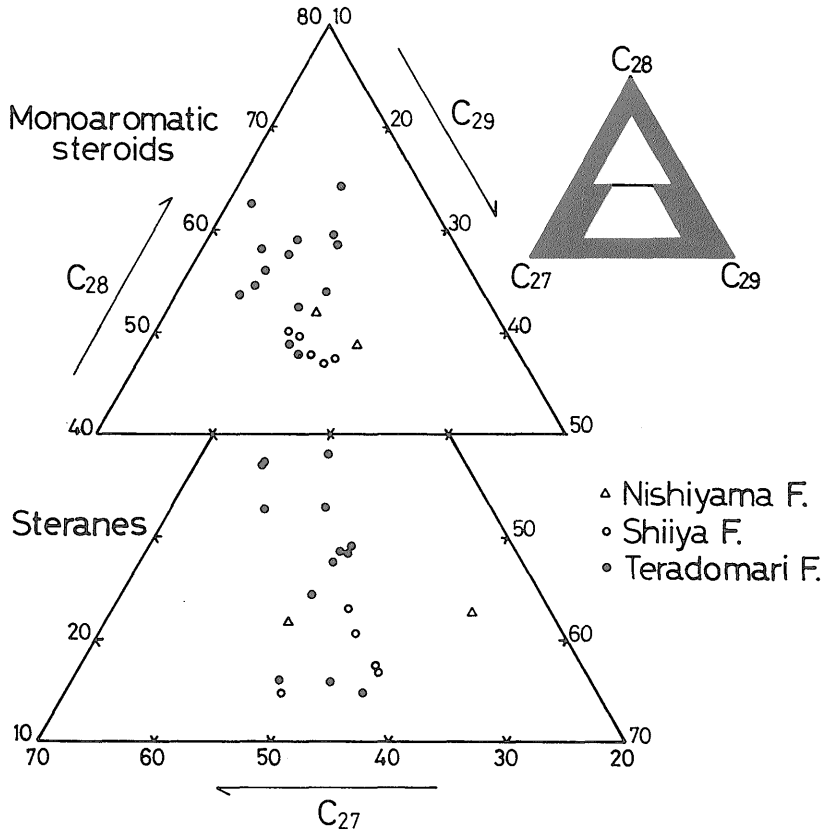
第9図には、ステラン及び一芳香環ステロイドについてプロットした三角ダイアグラムを示す。両化合物とも、寺泊層は C_{28} に富み C_{29} に乏しい傾向があり、椎谷・西山層に比べて寺泊層には陸源物質の寄与が少ないことがわかる。この結果は、寺泊層が椎谷・西山層に比べて不定形ケロジェンに富むという事実 (平井, 1980, 1982) と矛盾しない。加えて、西山・中央油帯における泥質岩中のステラン組成から、寺泊期以降同地域がしだいに陸源有機物の寄与を受けやすくなったとするSUZUKI (1985) や鈴木ほか (1986) の報告とも整合的である。

また本図において、一芳香環ステロイドはステランに

比べて、より C_{28} に富む領域にプロットされる。この結果は原油やピチューメン及びその加熱実験生成物についての分析結果についての報告 (MOLDOWAN *et al.*, 1985; LEWAN *et al.*, 1986) と一致する。核の構造が同じで側鎖の炭素数のみが異なる C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} の三成分について、飽和のステランと一芳香環ステロイドの間で、このような分別作用が起こるとは考えにくい。よってこの違いは、飽和や一芳香環ステロイドが生成する以前、即ち生体ステロイドの核の構造の違いによるものと考えられる。

現在、生体中によく知られているステロールの中で、根源有機物になりうるような高等植物・藻類・菌類、プランクトンなどに多く含まれるものを第3表に示した (e.g. PATTERSON, 1971; HUANG and MEINSHEIN, 1976, 1979; VOLKMAN, 1986)。これらのうちエルゴステロールを除いては、表層堆積物中に比較的普遍的に認められている (e.g. HUANG and MEINSHEIN, 1976, 1978, 1979; VOLKMAN, 1986)。

GASKELL and EGLINTON (1974, 1976) は、これらのステロールが比較的若い堆積物中で環元され、構造中の二重結合を失うことを報告している。一方、MACKENZIE *et al.* (1982) は脱水反応により生じたステラジエンが一芳香環ステロイドの中間生成物であるとし、海水や



第9図 ステラン及び一芳香環ステロイドのC₂₇-C₂₈-C₂₉三角ダイアグラム
(ステラン: 5 α , 14 α , 17 α , 一芳香環ステロイド: 5 α 20R)

表層堆積物中に一芳香環ステロイドの存在することを報告している。ステロイドではないが三環式テルペノイドに属するアピエチン酸は、核内に2個の二重結合を持ち、PEREIRA and ROSTAD (1983) は土壤中で早期に芳香族化する続成経路を提唱している。このことは同様に核内に2個の二重結合を持つエルゴステロールが、他のステロールに比べて早期に芳香族化するという考えを支持する。

以上のことから考えて、主要ステロール中で唯一ステロイド核内に2個の二重結合を持つC₂₈エルゴステロールの存在が、一芳香環ステロイドがステランに比べてC₂₈成分に相対的に富む理由と思われる。

4.3 原油-根源岩対比

第10図に下部寺泊層の見附原油 (G-I) のステラン、トリテルパンのマスフラグメントグラムを示す。トリテルパンにおいて、下部寺泊層の泥岩では、C₃₁-C₃₃でそれぞれR体 (ピーク8, 11, 14) がS体 (ピーク7, 10, 13) よりもピークが高いのに対し、原油ではS体の

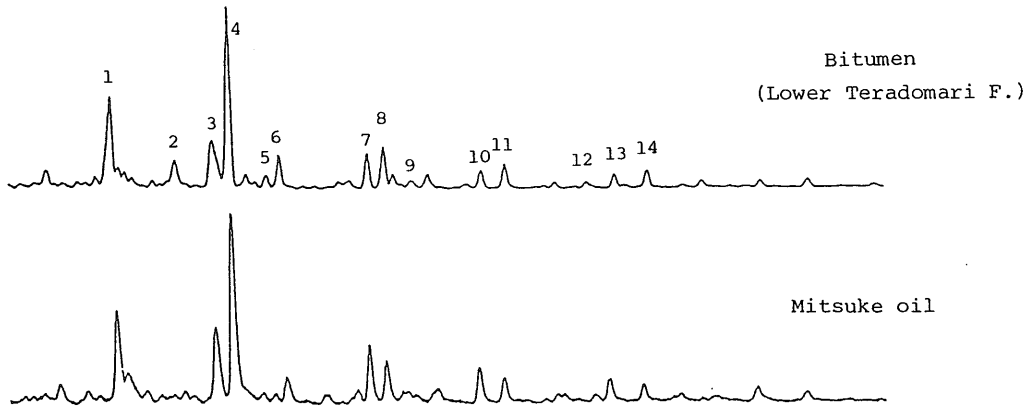
第3表 主要なステロールと二重結合の位置

Carbon number	Sterol	Double bond
C ₂₇	Cholesterol	Δ^5
	22-dehydrocholesterol	$\Delta^{5,22}$
C ₂₈	Campesterol	Δ^5
	Brassicasterol	$\Delta^{5,22}$
	24-methylenecholesterol	$\Delta^{5,24(28)}$
	Ergosterol	$\Delta^{5,7,22}$
C ₂₉	β -sitosterol	Δ^5
	Stigmasterol	$\Delta^{5,22}$
	24-ethylenecholesterol	$\Delta^{5,24(28)}$

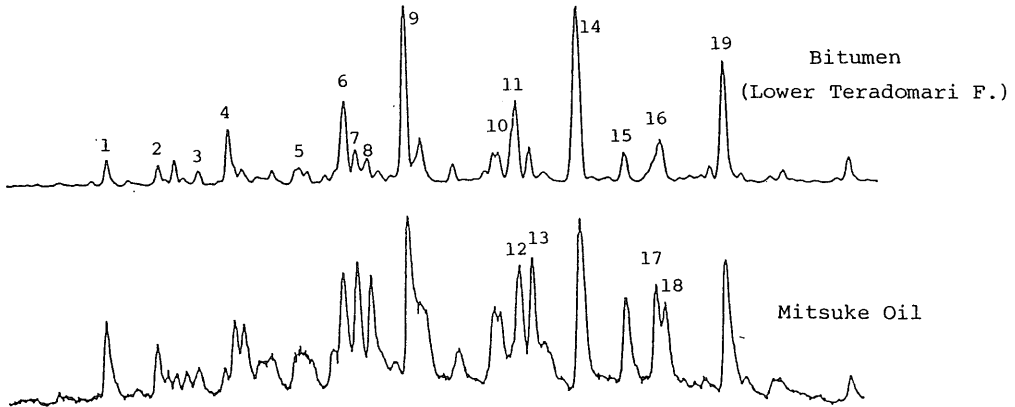
ピークがR体よりも高く、より熟成していることを示している。

また、下部寺泊層泥岩中のステランは、C₂₇, C₂₈, C₂₉とも生体中に多い $\alpha\alpha\alpha$ 20R体 (ピーク9, 14, 19) の

Triterpanes (Ion 191amu.)



Steranes (Ion 217amu.)



第10図 見附原油とビチューメン(下部寺泊層)のトリテルパン及びステラン組成による原油-根源岩対比

ピークが高く、未熟な組成を示す。一方、原油では $\alpha\alpha\alpha$ 20S 体(ピーク 6, 10, 15) や $\alpha\beta\beta$ 体(ピーク 7, 8, 12, 13, 17, 18) のピークが顕著となり、ビチューメンよりも明らかに熟成が進んでいる。しかしながら、原油においては R 体から S 体への反応は終点 $[20S/(20R+20S)=0.54]$ に達しておらず、新潟堆積盆地産の他の原油と同様の値を示す (SAKATA *et al.*, 1988)。

以上のことから、見附油田の原油は貯留層直上の下部寺泊層からではなく、より深部まで埋没した熟成の進んだ下部寺泊層もしくは七谷層の泥質岩からの側方移動により、層序的には下位の貯留層中に集積したものと推定される。

5. ま と め

見附油田の坑井試料について、生物指標化合物組成をもとに以下の知見が得られた。

1. 見附油田貯留層の上位に発達する寺泊層、椎谷層、西山層の泥質岩は未熟成であり、石油生成帯には達していない。
2. ホパンの $\beta\beta$ (or $\alpha\beta$)/($\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta$) 比に加えて、 $C_{29}5\alpha$ 一芳香環ステロイドの $20S/(20R+20S)$ 比が深度とともに系統的に変化し、これらは未熟成帯の熟成度指標として有効と考えられる。
3. 椎谷-西山層では、寺泊層最上部よりもホパン、ス

テロイド組成において、熟成の進んだ値を取ることが多い。また、ステロイド相対組成において、寺泊層に比べてC₂₉に富んでいる。

4. C₂₇, C₂₈, C₂₉組成において、一芳香環ステロイドがステランに比べてC₂₈成分に相対的に富んでいる。このことは、生体有機物のステロイド核内の二重結合の数に起因するものと考えられる。

5. 見附原油は、貯留層直上の寺泊層には対比されず、地質学的条件も考え合わせると、構造翼部の下部寺泊層もしくは七谷層からの側方移動により鉱床が形成されたものと考えられる。

文 献

- ENSMINGER, A., VAN DORSSELAER, A., SPYCKERELLE, C., ALBRECHT, P. and OURISSON, G. (1974) Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. In *Advances in Organic Geochemistry 1973*. (eds B. TISSOT and F. BIENNER), Editions Technip, Paris. p. 245-260.
- , ALBRECHT, P., OURISSON, G. and TISSOT, B. (1977) Evolution of pentacyclic hydrocarbons under effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In *Advances in Organic Geochemistry 1975*. (eds R. CAMPOS and J. GONI), Enadimsa, Madrid, p. 45-52.
- GASKELL, S. J. and EGLINTON, G. (1974) Early diagenesis of sterols. In *Advances in Organic Geochemistry 1973*. (eds B. TISSOT and F. BIENNER), Editions Technip, Paris, p. 963-976.
- and —— (1976) Sterols of a contemporary lacustrine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 40, p. 1221-1228.
- 平井明夫 (1980) 新潟・秋田地域の根源岩のケロジェン組成について. 帝石技研報告, vol. 32, p. 11-33.
- (1982) 秋田・新潟地域の泥質岩の有機物相. *Res. Org. Geochem.*, vol. 3, p. 46-49.
- HUANG, W. Y. and MEINSCHIN, W. G. (1976) Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 40, p. 323-330.
- and —— (1978) Sterols in sediments from Baffin Bay, Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, p. 1391-1396.
- and —— (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 43, p. 739-745.
- 鯨岡 明 (1960) 見附油田について. 石油学会誌, vol. 3, p. 46-53.
- LEWAN, M. D., BJORØY, M. and DOLCATER, D. L. (1986) Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria retort shale. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, p. 1977-1987.
- MACKENGIE, A. S., PATIENCE, R. L., MAXWELL, J. R., VANDENBROUCKE, M. and DURAND, B. (1980) Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France—I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, p. 1709-1721.
- , HOFFMANN, C. F. and MAXWELL, J. R. (1981) Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 45, p. 1345-1355.
- , BRASSELL, S. C., EGLINTON, G. and MAXWELL, J. R. (1982) Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science*, vol. 217, p. 491-504.
- MOLDOWAN, J. M., SEIFERT, W. K. and GALLEGOS, E. J. (1985) Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG Bull.*, vol. 69, p. 1255-1268.
- and FAGO, F. J. (1986) Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, p. 343-351.
- 重川 守・町原 勉 (1984) バイオマーカーによ

- る原油と根源岩の対比—その2. 新潟平野油・ガス田のケーススタディ. 石油公団石油開発技術センター技術資料, no. 38, p. 1-27.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P. and ROHMER, M. (1979) The hopanoids. Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure Appl. Chem.*, vol. 51, p. 709-729.
- PATTERSON, G. W. (1971) The distribution of sterols in algae. *Lipids*, vol. 6, p. 120-127.
- PEREIRA, W. E. and ROSTAD, C. E. (1983) Terpenoid marker compounds derived from biogenic precursors in volcanic ash from Mount St. Helens, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47, p. 2287-2291.
- 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. 石技誌, vol. 52, p. 221-230.
- SAKATA, S., SUZUKI, N. and KANEKO, N. (1988) A biomarker study of petroleum from the Neogene Tertiary sedimentary basins in Northeast Japan. *Geochem. J.*, vol. 22, p. 89-105.
- SATO, S., MATSUBAYASHI, H. and ASAKAWA, T. (1986) Prediction of organic maturity by a new method in the Niigata Basin, Japan. 田口一雄教授退官記念論文集, p. 347-355.
- SEIFERT, W. K. and MOLDOWAN, J. M. (1980) The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. In *Advances in Organic Geochemistry 1979*. (eds A. G. Douglas and J. R. Maxwell), Pergamon, Oxford, p. 229-237.
- 関口嘉一(1983) 有機物熟成度と年代層序学. 石技誌, vol. 48, p. 101-103.
- ・平井明夫(1980) 有機物熟成度の予測. 石技誌, vol. 45, p. 353-361.
- 石油技術協会(1974) 日本の石油鉱業と技術. 430p.
- SUZUKI, N. (1985) Geochemical studies on some lipid derived compounds in sedimentary rocks from Japanese Oil Fields. Ph. D. Thesis. Tohoku Univ.
- 鈴木徳行・島田昱郎(1982) 堆積岩中のステロイド炭化水素(5 α -C₂₇, C₂₈, C₂₉ステラン) —とくに古環境との関係について—. 島根大学理学部紀要, vol. 16, p. 125-142.
- ・———・田口一雄(1986) 西山・中央油帯におけるバイオマーカー有機地化学相. *Res. Org. Geochem.*, vol. 5, p. 11-16.
- 竹内慶彦(1962) 新潟県中部における油田の生成に関する研究—特に大面・見附油田について—. 石技誌, vol. 27, p. 377-403.
- 天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会(1982) 日本の石油・天然ガス資源. 455 p.
- VOLKMAN J. K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, vol. 9, p. 83-99.

(受付: 1989年10月19日; 受理: 1990年3月16日)