

第4章 矢島地域新第三系堆積岩の分子組成と古海洋環境

1) はじめに

石油根源岩の堆積した古海洋学的条件を復元するためには、第一次生産性や第一次生産者の種類と密接に関わる”栄養塩の供給”と底棲動物や微生物群集に反映される”無酸素状態の程度や種類”を評価することが重要である。

堆積物中の脂質組成は主として(1)陸源有機物の流入、(2)第一次生産者、(3)従属栄養生物による変質とバクテリア脂質の付加、(4)熱熟成、により規制される。もし高等植物、藻類、バクテリアに特徴的な有機化合物を起源指標として追跡するならば、各々の古海洋学的因子を見積もり、それら相互の関係を解析することが可能になるであろう。

本章では、東北日本秋田堆積盆矢島地域の女川層、船川層、天徳寺層に含まれる起源指標化合物の層位学的変化を記載し、陸源有機物の流入、表層水における第一次生産者と栄養塩環境、堆積物表層付近におけるバクテリア活動の変化を議論した。

2) 試料および分析方法

東北日本秋田含油新第三系堆積盆の矢島・能代・鷹巣地域に分布する女川層(中新世)、船川層(中新世-鮮新世)、天徳寺層(鮮新世)から採取した総計29個の露頭岩石試料を分析に供した(図2.1, 表2.1)。これらの試料の記載は第2章に示した。

含官能基脂質の分析方法は第3章に示した。

炭化水素類の分離は下記の方法で行った。溶媒抽出物(ビチューメン)は堆積岩試料から超音波抽出法(ベンゼン/メタノール混合溶媒(7/3 v/v))、

15分間, 3回) により抽出した. 溶媒抽出物はシリカゲル薄層プレート (Whatman, PLKC18F 20x20 cm, 1000 μ m) 上でヘキサンを用いて展開した. 展開後, プレートからRf 0.7-1.0の帯を削りとり, その削り屑から炭化水素類をベンゼン/メタノール混合溶媒 (1/1 v/v) を用いて抽出した.

分離された有機化合物はベンゼン溶媒中に溶解し, Hewlett-Packard社製 5890+5970B型ガスクロマトグラフ質量分析計 (スプリットレス試料導入部, Ultra-1 (25m長, 0.20mm径, 0.33 μ m厚) キャピラリーカラム) に導入し分析した. 試料導入部の温度は300 $^{\circ}$ C, オープン温度は60 $^{\circ}$ Cから160 $^{\circ}$ Cまでは20 $^{\circ}$ C/min.で, 160 $^{\circ}$ Cから300 $^{\circ}$ Cまでは4 $^{\circ}$ C/min.で昇温した後, 300 $^{\circ}$ Cで20分間保持した. 質量分析計は全イオンスキャンモード(m/z 50 - 550)と選択イオンモード (SIM; m/z 99, 177, 191, 205, 217, 231)の2つのモードで行なった. イオン化電圧は70 eVに設定した.

化合物の同定は得られたピークと標準試料や文献(例えば, Philp, 1985; Peters and Moldowan, 1993)とを, 質量スペクトルと保持時間に関して比較することによりおこなった. 化合物の相対量は, 非環式アルカン類, トリテルパン類, ステラン類, 4-メチルステラン類に関しては, それぞれ m/z 99, m/z 191, m/z 217, m/z 231のマスフラグメントグラム上のピーク面積から算出した.

本研究で用いられた熟成・起源パラメーターは以下の式に従い計算した.

$$\beta\beta/(\alpha\beta+\beta\alpha+\beta\beta) \text{ C}_{30} \text{ ホパン比} = \text{m/z 191マスフラグメントグラム上 (17}\beta, 21\beta, 22\text{R-C}_{30} \text{ ホパン)} / (\text{17}\alpha, 21\beta, 22\text{R-} + \text{17}\alpha, 21\beta, 22\text{S-} + \text{17}\beta, 21\alpha, 22\text{R-} + \text{17}\beta, 21\beta, 22\text{R-C}_{30} \text{ ホパン})$$

$$\text{C}_{27}/\text{C}_{21} \text{ ノルマルアルカン比} = \text{m/z 99マスフラグメントグラム上 (C}_{27} \text{ ノルマルアルカン)} / (\text{C}_{21} \text{ ノルマルアルカン})$$

$$\text{C}_{28}/\text{C}_{16} \text{ ノルマル脂肪酸比} = \text{m/z 74マスフラグメントグラム上 (C}_{28} \text{ ノルマル脂肪酸)} / (\text{C}_{16} \text{ ノルマル脂肪酸})$$

$$\omega\text{-ヒドロキシC}_{22} \text{ ノルマル脂肪酸} / \text{C}_{16} \text{ ノルマル脂肪酸比} = \text{m/z 74マス}$$

フラグメントグラム上 (ω -ヒドロキシC22ノルマル脂肪酸) / (C16ノルマル脂肪酸)

C25 高分岐イソプレノイドアルカン / C21 ノルマルアルカン比 = m/z 99
マスフラグメントグラム上 (C25 高分岐イソプレノイドアルカン) /
(C21 ノルマルアルカン)

ジノステラン / ステラン比 = (m/z 231 マスフラグメントグラム上 4 α ,
23R, 24R-トリメチル-5 α ,14 α ,17 α , 20R-コレスタン) / (m/z 217 マ
スフラグメントグラム上 C26 - C30 5 α ,14 α ,17 α , 20R-デスメチルステ
ランの合計)

ホパン / ステラン比 = (m/z 191 マスフラグメントグラム上 C27 - C35 ホ
パン類の合計) / (m/z 217 マスフラグメントグラム上 C26 - C30 デ
スメチルステランの合計)

3) 結果及び議論

表 4.1 に矢島・能代・鷹巣地域の第三系試料の有機化合物組成を示す。

有機物の熟成度

今回分析を行った試料のすべてにおいて、熱的に不安定な化合物（すな
わち 5 β -ステラン類, 17 β ,21 β -ホパン類）の存在が認められる。このことは
今回分析した試料のすべてが石油発生帯に達しない未熟成領域の範疇にあ
ることを示す。

図 4.1 に示されるように矢島地域の $\beta\beta$ /total ($\beta\beta/\beta\beta+\beta\alpha+\alpha\beta$) ホパン比は、
上位層準から下位層準に向かって次第に減少する。この指標は縮合環の17
位の水素の立体配置に関するC30ホパンの異性化反応 ($\beta\beta,\beta\alpha$ から $\alpha\beta$ 体へ)
に基づく熟成パラメーターである。坂田ほか(1987)の新潟堆積盆のデータ
によれば、 $\beta\beta$ /totalホパン比の0.24,0.11,0.04がそれぞれビトリナイト反射率

表 4.1.(1) 秋田堆積盆新第三系堆積岩の起源指標と熟成指標

試料名	抽出物量 (%)	ステラン類										C25 HBIA/n-C21	n-アルカン C29/C21	n-脂肪酸 C28/C16	ω-OH-n-C22-FA/n-C16 脂肪酸
		C27/C29	C26(%)	C27(%)	C28(%)	C29(%)	C30(%)	S(S+R C28 S/S+R C29	Dino./St.	n-C21	C29/C21				
814-5	0.05	0.85	5.63	28.86	29.19	33.80	2.52	0.08	0.13	0.009	0.00	3.47	n.d.	n.d.	n.d.
814-4	0.05	0.99	5.31	33.33	25.15	33.54	2.67	0.12	0.19	0.048	0.03	6.88	n.d.	n.d.	n.d.
814-3	0.05	0.94	4.92	28.63	31.56	30.56	4.32	0.15	0.08	0.039	0.07	8.98	0.44	0.44	0.44
814-2	0.05	0.49	2.96	22.84	27.51	46.69	0.00	0.11	0.08	0.054	0.00	4.85	n.d.	n.d.	n.d.
814-1	0.08	0.89	6.55	31.09	24.91	34.88	2.58	0.11	0.16	0.041	0.00	4.77	n.d.	n.d.	n.d.
1020-1	0.08	0.85	5.82	34.06	15.83	40.23	4.07	0.00	0.00	0.000	0.00	6.01	n.d.	n.d.	n.d.
1020-2	0.09	0.82	3.43	34.26	19.51	41.80	1.00	0.16	0.04	0.000	0.07	11.13	n.d.	n.d.	n.d.
1004-3	0.04	1.15	9.47	34.87	22.57	30.28	2.82	0.00	0.00	0.010	0.10	13.81	0.62	0.62	0.31
1020-3	0.05	2.15	35.23	29.62	17.09	13.80	4.27	0.16	0.00	0.011	0.68	1.64	n.d.	n.d.	n.d.
927-3	0.15	1.76	19.95	33.87	22.34	19.20	4.64	0.11	0.03	0.026	5.63	3.1	0.08	0.08	0.20
1003-1	0.16	1.30	10.58	31.94	28.65	24.50	4.33	0.09	0.04	0.029	1.93	2.85	n.d.	n.d.	n.d.
927-2	0.20	1.02	5.80	27.48	35.14	26.88	4.69	0.06	0.04	0.015	1.47	1.14	n.d.	n.d.	n.d.
1003-2	0.15	0.91	4.87	25.50	36.92	28.03	4.68	0.05	0.04	0.022	0.19	0.75	n.d.	n.d.	n.d.
927-1	0.20	1.02	5.37	23.37	44.15	22.90	4.22	0.05	0.04	0.030	0.62	0.51	n.d.	n.d.	n.d.
923-4	n.d.	1.03	6.33	22.92	43.91	22.29	4.55	0.07	0.06	0.024	1.59	1.41	n.d.	n.d.	n.d.
921-3	0.17	1.32	6.19	26.54	42.85	20.08	4.34	0.05	0.05	0.035	5.15	1.05	0.22	0.22	0.00
921-1	0.09	1.30	5.62	28.38	40.96	21.79	3.25	0.08	0.04	0.064	0.57	0.74	n.d.	n.d.	n.d.
808-1	0.13	1.28	5.89	30.70	35.87	23.90	3.64	0.10	0.06	0.078	0.59	1.76	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR2	0.23	1.68	6.13	35.50	31.58	21.18	2.99	0.11	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR4	0.11	1.13	2.88	36.13	24.73	31.93	2.74	0.08	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR14	0.22	2.59	7.95	41.71	28.47	16.12	2.63	0.19	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR15	0.25	2.39	7.62	40.33	30.32	16.86	2.12	0.13	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR16	0.19	1.95	9.46	33.92	32.94	17.42	2.89	0.14	0.08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR32	0.11	1.17	2.75	40.11	20.00	34.15	1.86	0.10	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR33	0.17	0.90	6.91	28.93	19.13	32.22	7.58	0.27	0.28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR35	0.19	2.02	20.17	35.59	11.57	17.66	2.91	0.40	0.24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR36	0.22	0.73	2.80	27.15	22.70	37.30	7.93	0.08	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR37	0.22	1.82	10.75	36.93	23.78	20.29	1.76	0.32	0.23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
88NSR38	0.11	2.20	3.64	46.10	23.65	20.98	3.51	0.18	0.18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

ステラン類 ; Cn(%)=αααR-Cn/(αααR-C26 - αααR-C30)x100; n=26,27,28,29,30 (m/z 217)

Dino./St. = ジノステラン/ステラン

C25 HBIA/n-C21 = C25 高分岐イソプレノイドアルカン/ノルマルヘニコサン

ω-OH-n-C22-FA/n-C16 脂肪酸 = ω-ヒドロキシノルマルC22脂肪酸/ノルマルオクタデカノ酸

n.d.= 未測定.

表 4.1.(2) 秋田堆積層第三系堆積岩の起源指標と熟成指標

試料名	ホバン類										オレアナン		ガンマセラン		ホバン / ステラン	
	C27(%)	C28(%)	C29(%)	C30(%)	C31(%)	C32(%)	C33(%)	C34(%)	C35(%)	BB/total C30	S/S+R	C31	インデックス	ホバン (%)	ホバン (%)	ステラン
814-5	18.61	1.34	25.79	39.23	15.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	11.63	0.00	0.00	1.09
814-4	15.75	0.00	29.39	30.23	24.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.21	0.00	0.00	0.00	1.32
814-3	13.29	0.41	21.04	32.06	28.08	3.83	1.29	0.00	0.00	0.00	0.51	0.34	2.72	0.00	0.00	1.16
814-2	19.34	1.37	26.70	37.59	15.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.32	2.93	0.00	0.00	1.09
814-1	16.01	0.00	29.92	28.00	26.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.23	0.00	0.00	0.00	1.28
1020-1	9.53	12.52	26.10	29.18	22.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65
1020-2	10.76	7.18	14.81	33.40	32.01	1.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.10	0.52	0.00	0.00	1.88
1004-3	7.30	19.11	18.69	26.06	24.98	3.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	0.27	0.00	0.00	0.00	0.83
1020-3	5.64	28.00	29.91	19.60	13.44	3.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.35	6.15	0.00	0.00	0.50
927-3	8.94	32.10	31.02	17.68	7.53	2.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.44	3.74	0.00	1.74	0.07
1003-1	5.59	12.05	31.29	28.91	9.97	6.09	3.01	1.24	1.84	1.84	0.34	0.36	8.52	0.00	1.71	0.05
927-2	6.11	1.27	26.80	43.81	15.54	3.62	1.22	0.00	1.62	0.00	0.31	0.30	9.59	0.00	4.08	0.14
1003-2	11.77	12.07	32.27	31.39	10.60	1.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.18	0.00	0.00	0.00	0.11
927-1	12.43	2.52	24.11	46.60	10.24	3.14	0.95	0.00	0.00	0.00	0.09	0.20	10.35	0.00	2.40	0.12
923-4	9.20	2.77	23.26	48.00	8.42	5.24	2.13	0.00	0.98	0.00	0.08	0.18	12.81	0.00	2.43	0.09
921-3	16.13	0.64	15.53	26.00	10.85	9.88	4.98	3.21	12.77	12.77	0.15	0.28	15.56	0.00	2.57	0.13
921-1	25.66	3.59	25.10	22.49	13.19	8.80	1.17	0.00	0.00	0.00	0.18	0.19	6.75	0.00	2.61	0.15
808-1	7.60	6.76	28.06	27.69	16.64	7.72	3.33	0.77	1.43	1.43	0.16	0.19	19.24	0.00	5.31	0.21
88NSR2	44.57	1.05	19.78	22.45	6.00	1.67	1.79	0.62	2.09	2.09	0.30	0.18	8.65	0.00	2.53	0.66
88NSR4	20.00	1.83	26.20	39.01	10.73	1.52	0.32	0.00	0.37	0.37	0.29	0.23	1.87	0.00	0.00	0.78
88NSR14	25.01	0.00	24.45	23.00	13.34	5.28	1.91	1.48	5.53	5.53	0.30	0.16	5.22	0.00	6.58	0.18
88NSR15	55.84	0.50	11.61	18.18	4.05	2.93	1.83	1.35	3.72	3.72	0.10	0.29	15.98	0.00	3.89	0.18
88NSR16	60.04	3.54	8.05	15.56	3.24	2.71	1.98	1.29	3.58	3.58	0.08	0.00	16.55	0.00	5.39	0.21
88NSR32	18.31	4.24	23.90	35.76	15.44	1.80	0.55	0.00	0.00	0.00	0.40	0.44	1.36	0.00	0.11	3.40
88NSR33	11.91	1.97	23.68	34.41	18.91	6.57	1.37	0.59	0.58	0.58	0.36	0.43	6.35	0.00	1.48	5.70
88NSR35	27.74	1.66	34.67	24.50	8.30	2.59	0.44	0.00	0.10	0.10	0.18	0.44	6.69	0.00	0.00	2.82
88NSR36	8.13	0.00	10.34	73.39	7.79	0.33	0.02	0.00	0.00	0.00	0.11	0.14	0.51	0.00	0.00	6.27
88NSR37	32.88	0.75	28.25	22.42	7.25	3.20	2.37	0.82	2.07	2.07	0.11	0.50	6.38	0.00	0.72	0.77
88NSR38	17.89	0.00	31.52	36.08	7.55	6.59	0.37	0.00	0.00	0.00	0.38	0.16	2.16	0.00	0.60	0.98

ホバン類; $Cn(\%) = Cn / (C27-C35) \times 100$; $n=27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35$ (m/z 191)
 オレアナンインデックス = 18α オレアナン / C30ホバン類 $\times 100$ (m/z 191)
 ガンマセラン / ホバン (%) = $C27-C35$ ホバン / (C27-C35 ホバン) $\times 100$ (m/z 191)
 ホバン / ステラン = (C27-C35 ホバン類; m/z 191) / (C26-C30 ステラン類; m/z 217)

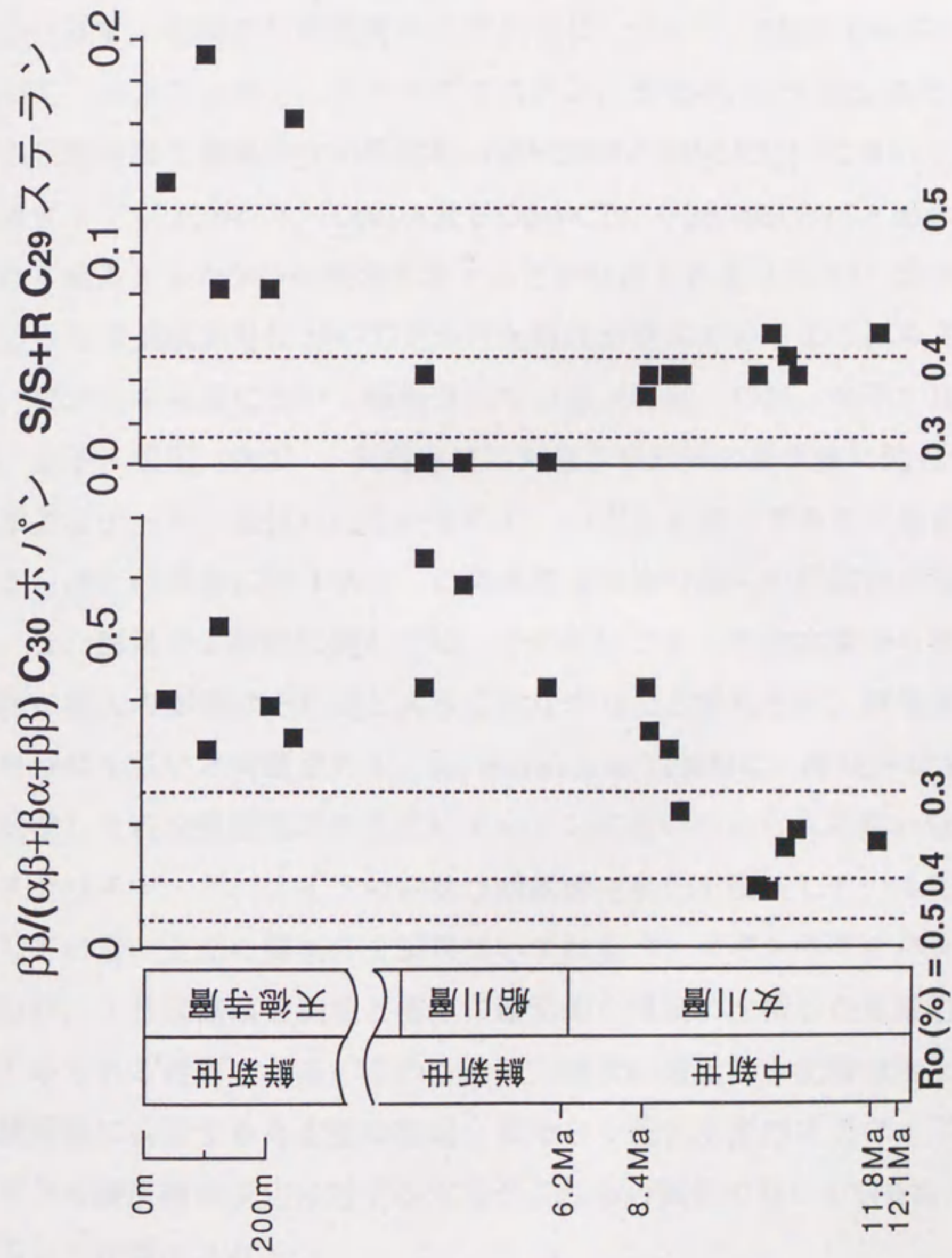


図 4.1 矢島地域における, C30ホパン比の $\beta\beta/(\alpha\beta+\beta\beta)$ 比とC29ステランのS/S+R比の層序学的変化.

の0.3%,0.4%,0.5%に相当する。したがって矢島地域では天徳寺層・船川層ではRoが0.3%以下，女川層はおよそ0.3-0.4%の熟成度の範疇にあることが分かる。また能代・鷹巣両地域の女川層もRoでおよそ0.4%以下の熟成度の範疇にある。

この一方で，側鎖の不斉炭素のエピメリゼーション（S体からR体への）に基づく，エルゴスタン，ステイグマスタン，ホモホパンのS/S+R比が矢島地域の天徳寺層と鷹巣の女川層試料（88NSR33と88NSR35）においてそのシリカダイアジェネシス（Opal-A及びOpal-CT）や $\beta\beta$ /totalホパン比から予想される値よりもかなりの高値を示すことが注目される（図 4.1，表 4.1）。このような未熟成試料において見かけ上熟成が進んでいるようにみえる現象は，東北日本各地において報告されている（町原，1986，金子・ほか，1990，金子・坂田，1992）。矢島地域の天徳寺層試料の異常値に関しては，花粉学的なデータの裏付けはないものの，いずれも高いアルミナ量を示すことから陸上碎屑物に伴う熟成した再堆積有機物の混入の可能性が想像される。また鷹巣の2試料に関しては，その低いアルミナ含有量から再堆積有機物の混入の影響はそれほど大きくはなかったと考えられ，再堆積有機物の寄与は小さいと判断される。ten Haven et al. (1986)は，高塩分環境において沈積した石油根源岩の未熟成ビチュメンにおいてみられる高いS/S+R比は，ステロイド・ホパノイドの特殊な続成構造変化を反映していることを示唆している。上記の鷹巣の2試料はいずれもペンタキスホモホパンを多く含むが，これは高塩分環境と極度に還元的な環境に沈積した堆積岩に共通してみられる性質である。このことは，極度に還元的な沈積環境と高塩分沈積環境に共通するある種の要因，おそらく硫化水素のステロイドやホパノイドの続成構造変化に対する作用がこれらの試料の高いS/S+R比の原因であることが想像される。

陸上植物起源有機物の流入

高等植物起源化合物の生物一般に由来する化合物に対する比，すなわち C_{27}/C_{21} ノルマルアルカン比， C_{28}/C_{16} ノルマル脂肪酸比，および ω -ヒドロキシ C_{22} ノルマル脂肪酸/ C_{16} ノルマル脂肪酸比は船川層において上位方向に増加する（図 4.2）．これらの増加は，アルミナ含有量の増加と調和的であることから，船川層堆積時の碎屑物流入量の増加に伴う高等植物起源有機物の寄与の増加を反映しているものと考えられる．

被子植物の寄与を反映するとされるオレアナンインデックス（オレアナン/ C_{30} ホパン $\times 100$; Ekweozor et al., 1979）は概して女川層で高く，船川層・天徳寺層で低い．これはおそらく C_{30} ホパン量の上位層準への増加がオレアナンの増加を上回ったことを反映しているのであろう．

藻類の寄与

女川層と船川層の下部は，相対的に高い C_{27}/C_{29} ステラン比により特徴づけられる（図 4.3）．藻類の多くは C_{27} ステロイドに富み，陸上高等植物は C_{29} ステロイドに著しく富む（Huang and Meinschein, 1979）ので，高い C_{27}/C_{29} ステラン比は有機物の根源物質として藻類の寄与の高かったことを意味する．矢島地域では女川層の上部と船川層の下部において特に高い C_{27}/C_{29} ステラン比が認められる．女川層におけるこの上位層準に向けての C_{27}/C_{29} ステラン比の増加は，アルミナ量の増加から予想される C_{29} ステランの増加とは相反しており，生物生産性の増加に起因する藻類由来有機物の寄与の増加を反映していると考えられる．

ジノステラン/ステラン比，すなわち渦鞭毛藻に特徴的な化合物の藻類一般に含まれる化合物に対する比は，女川層中部上部と船川層に比較して女川層下部と天徳寺層で高い（図 4.4）．このことは渦鞭毛藻の寄与がおおよそ10.5 Maで減少し，およそ4 Maで再び増加したことを意味する．

矢島地域の花粉学的データによれば，当地域の女川層は渦鞭毛藻のシストを多産する（辻・ほか，1991）．また当地域の船川層は渦鞭毛藻シスト

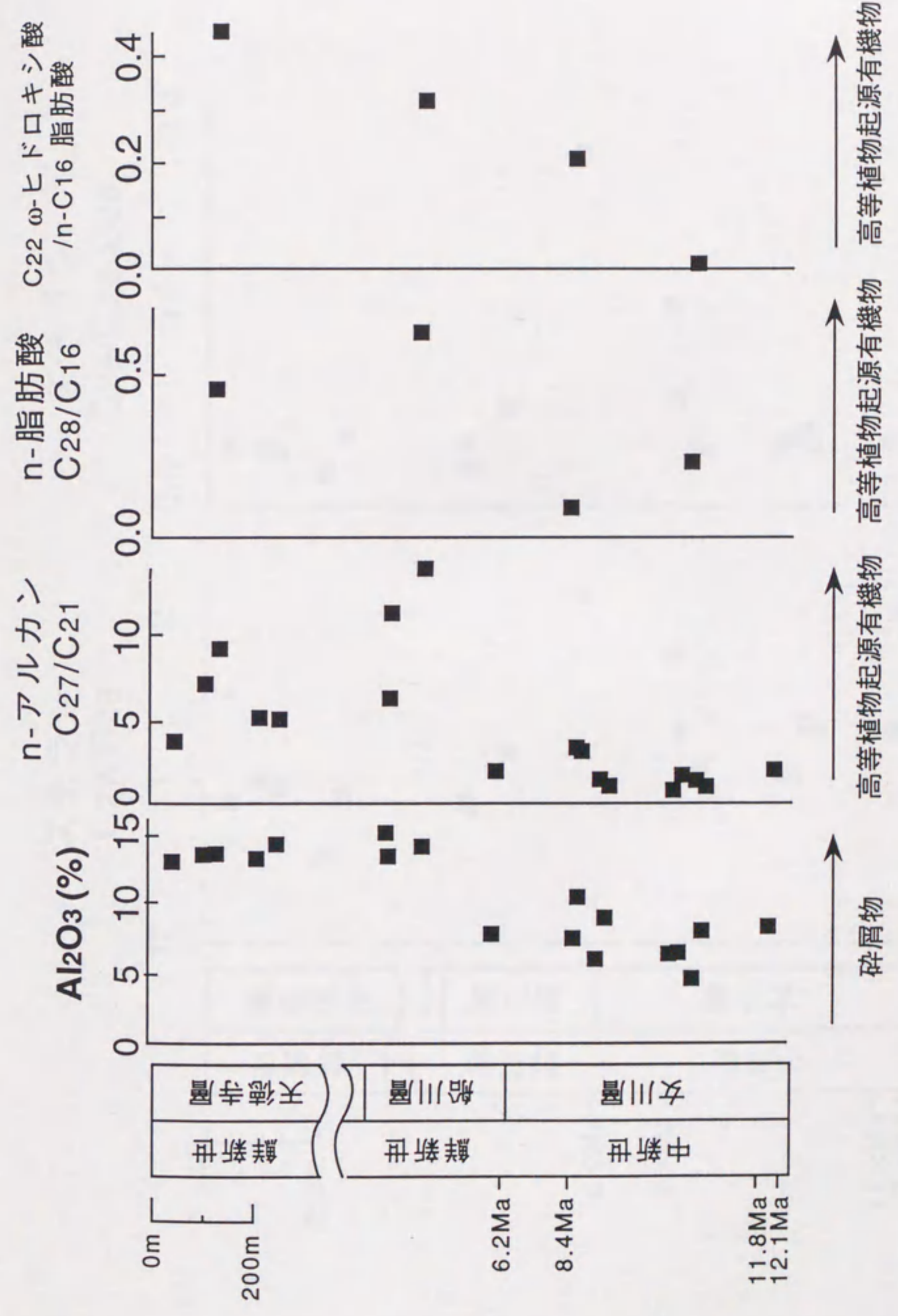


図 4.2 矢島地域における, アルミナ含有量, C₂₇/C₂₁ ノルマルアルカン比, C₂₈/C₁₆ ノルマル脂肪酸比, ω-ヒドロキシC₂₂ノルマル脂肪酸/C₁₆ ノルマル脂肪酸比の層序学的変化.

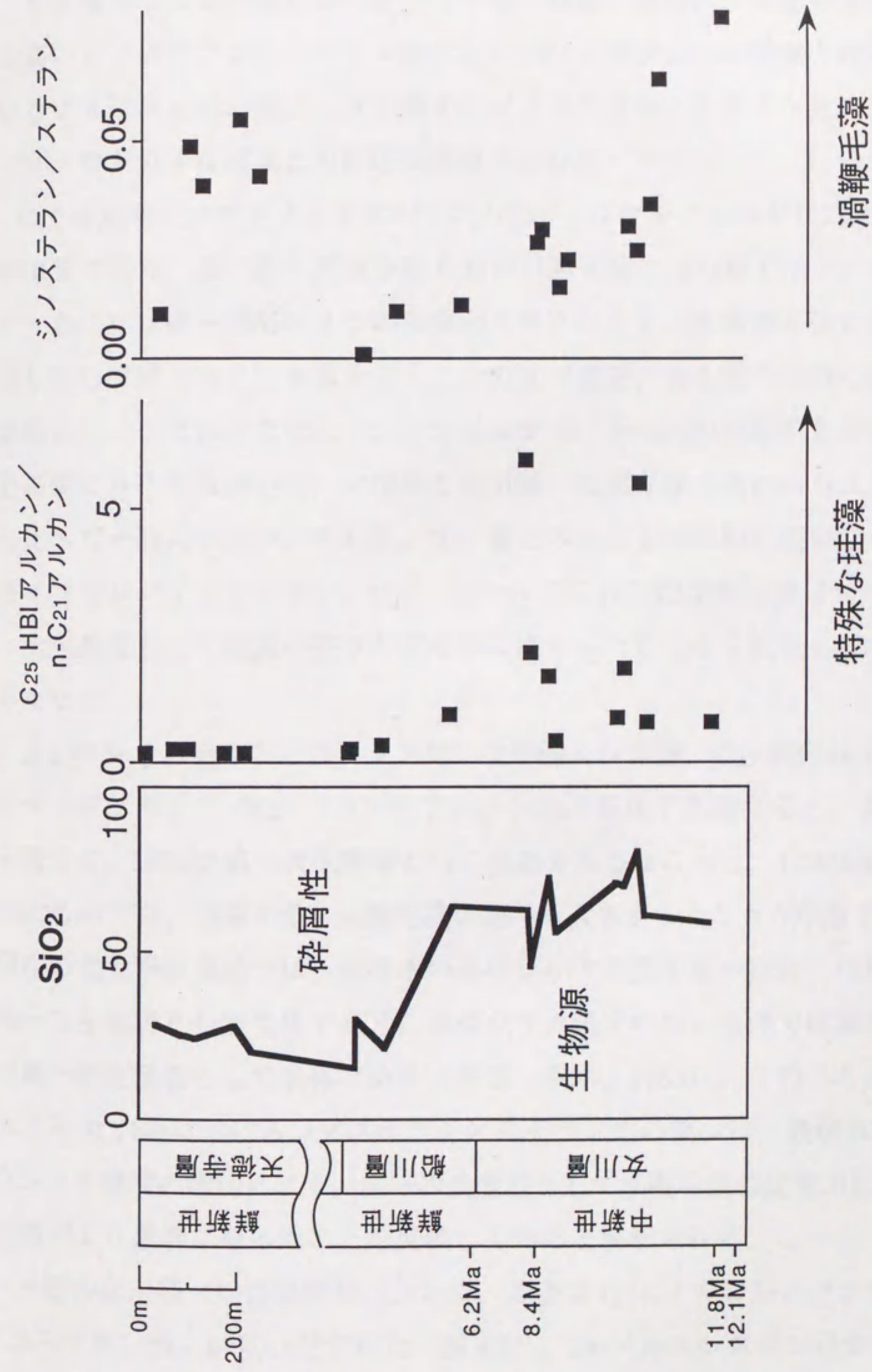


図 4.4 矢島地域における, 生物源/碎屑性シリカ, C₂₅ 高分岐 (C₂₅ HBI) イソプレノイドアルカン/C₂₁ ノルマルアルカン, ジノステラン/ステラン比の層序学的変化.

に乏しく、天徳寺層は河川水の影響下で繁殖する沿岸棲の渦鞭毛藻のシストを多産することが明らかになっている（秋葉，私信）。天徳寺層における高いジノステラン／ステラン比はこのパリエロジカルな結果と対応しているように見える。他方、女川層中のジノステラン／ステラン比の変化とパリエロジカルな結果との対応は明瞭ではない。

C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカンのC₂₁ ノルマルアルカンに対する比は女川層で高く、船川層・天徳寺層で低い（図 4.4）。第3章で示されたように、この比は同一試料の2つの形態別フラクション、遊離態と硫黄結合態でしばしば異なることを考えると、この比が直接、ある種の珪藻の寄与を反映しているとはみなせない。しかしながら、その比の遊離態と硫黄結合態の間にみられる違いは、女川層と船川層・天徳寺層の間にみられる違いに比べて一般に小さい。それ故、女川層にみられる相対的に高いC₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン／C₂₁ ノルマルアルカン比は女川層において第一次生産者として珪藻の寄与が相対的に高かったとことを反映しているとみなせる。

以上のジノステラン／ステラン比、生物源シリカ量、C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン／C₂₁ ノルマルアルカン比の変化を総括すると、女川層を通じて、珪藻が第一次生産者として重要であったことと、12 Maから10.5 Maにかけては、珪藻の他に渦鞭毛藻の寄与も大きかったことが示唆される。現在の北太平洋海域では、表層水の溶存シリカ濃度の高い条件では珪藻が第一次生産者として主体であり、溶存シリカ濃度の低い条件では渦鞭毛藻が第一次生産者として主体である（角皆・乗木，1983）。このことから、およそ10.5 Maにおけるジノステラン／ステラン比の減少は、表層水中の溶存シリカ濃度の増加により、第一次生産者として渦鞭毛藻の比重が低下し、珪藻がより重要になったことを反映していると解釈される。

一部の女川層・船川層試料において、高濃度の24-ノルコレスタン類（C₂₆ステラン類）が見いだされた（図 4.3）。24-ノルコレスタンはカリフォ

ルニアのモンテレー層，アンゴラの上部白亜系，下部白亜系Mowry層由来の原油（Moldowan et al., 1991）や女川層の珪質岩のビチュメン（Suzuki et al., 1993）から報告されている．その先駆物質の24-ノルコレステロールは，ある種の海棲底棲動物やある種の渦鞭毛藻や珪藻で報告されている．

Moldowan et al. (1991) はその先駆物質としてある種の藻類を，Suzuki et al. (1993) は珪藻を考えている．本研究においては24-ノルコレスタン／ステラン比とC₂₇/C₂₉ステラン比の間に良い相関が認められた（相関係数0.52）．前述のように女川層における高いC₂₇/C₂₉ステラン比は高い生物生産性を反映していると考えられることより，高生産性海域に繁茂するある特定の藻類が24-ノルコレスタンの根源生物であると推察される．

女川層下部試料において，ステラン全体に占めるC₂₈ステランの割合が高い（表 4.1）．微細藻類起源のC₂₈ステロールとしては，24-メチルコレステ-5-エン-3β-オール，24-メチルコレスタ-5,22E-ジエン-3β-オール，24-メチルコレスタ-5,24(28)-ジエン-3β-オールが挙げられる．このうち24-メチルコレスタ-5,22E-ジエン-3β-オールはある種の珪藻（例，Nitzschia）の最も主要なステロールである（Volkman, 1986）．女川層が珪藻殻に由来する高い生物源シリカ含有量を示すこと（図 2.5）を考えると，女川層にみられる相対的に高いC₂₈ステランの割合は珪藻由来の24-メチルコレスタ-5,22E-ジエン-3β-オールの寄与を反映している可能性が指摘される．

細菌の寄与

矢島地域において，ホパン／ステラン比は船川層中において上位方向に急増する．この変化は葉理構造の保存度からみた底層水の酸化に対応しているように見える（図 4.5）．ホパン類は主として原核生物（主として細菌）の細胞膜に由来し，ステラン類は真核生物（主として藻類）に由来することから，ホパン／ステラン比は堆積物への細菌と藻類の寄与の大きさの割合を反映しているとされている．それ故，船川層にお

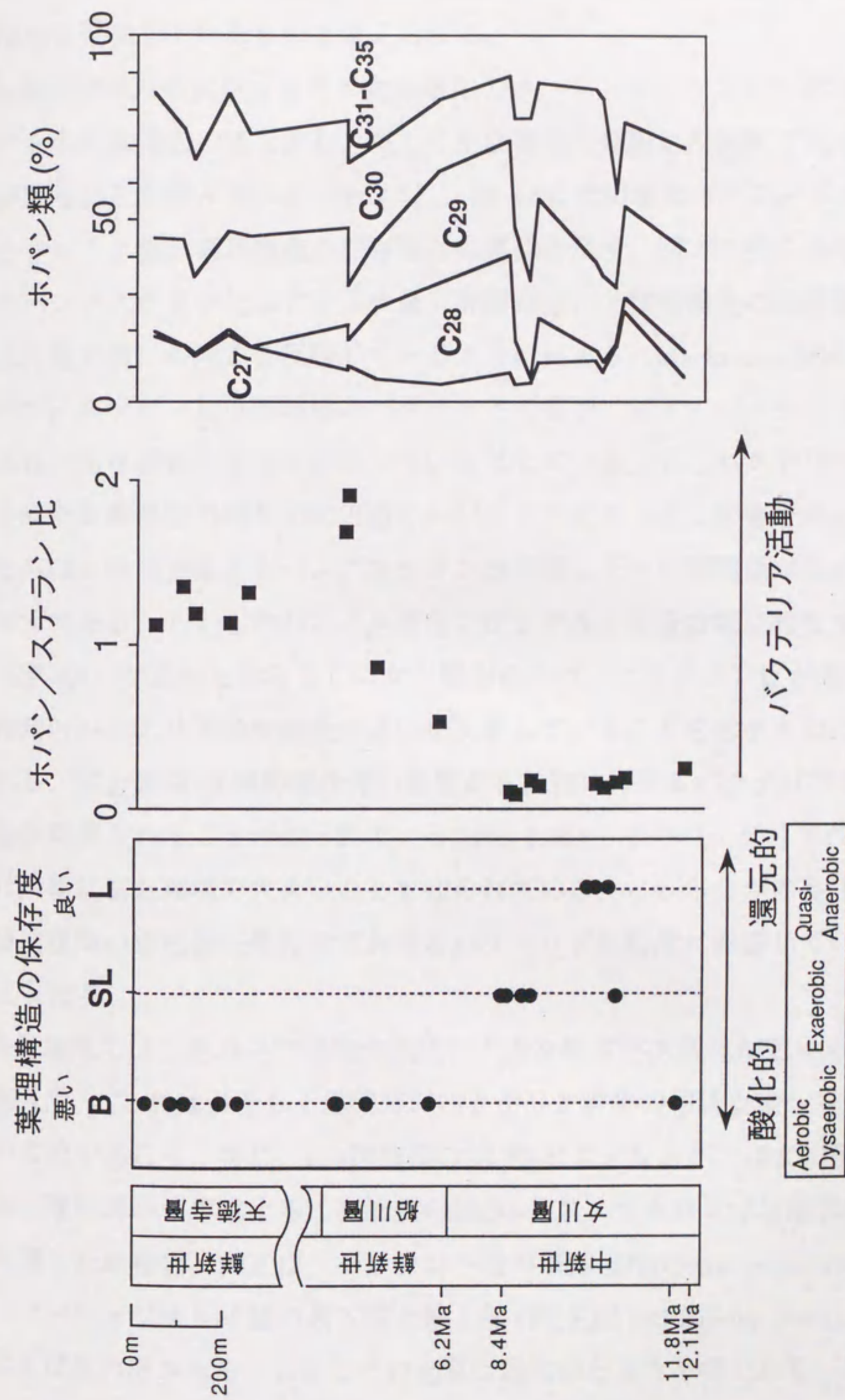


図 4.5 矢島地域における、葉理構造の保存度、ホパン/ステラン比、ホパン同族体の層序学的変化。

るホパン／ステラン比の増加は初期続成作用期における好気性バクテリアの増加を反映しているものと考えられる。

矢島地域以外の試料も含めて女川層中のホパン／ステラン比を検討すると、その比は幅広い値を示し、概して生物擾乱の発達した試料で大きい傾向があることが読み取れる（表 4.1）。図 4.6 に女川層のホパン／ステラン比とアルミナ量、葉理構造の保存度との関係を示す。図より明らかなようにホパン／ステラン比はアルミナ量（碎屑物量）と葉理構造の保存度（底層水の還元性）の両方を反映しているように見える。Mackenzie (1984) は、ホパン／ステラン比は現地性のバクテリアの寄与に加えてバクテリアに変質された高等植物の寄与も反映しているとしている。もしバクテリアに変質された高等植物の寄与が女川層のホパン／ステラン比に影響を与えているならば、碎屑物量とホパン／ステラン比の間に正の相関関係が認められるはずである。しかしホパン／ステラン比とアルミナ量の間に相反する関係（図 4.6）が認められることは女川層中のホパン／ステラン比が基本的に堆積時のバクテリアの活動度の違いを反映していることを示すものと判断される。粘土鉱物-有機物複合体の形成が有機物に対するバクテリアの分解活動が阻害されることが知られている(Huc, 1980)。またバクテリアの活動度は酸素に富む環境で大きいことも知られている。これら 2 つの要因が女川層沈積時の堆積物表層付近におけるバクテリア活動度に影響していたと考えられる。

矢島地域では、ホパンの同族体組成に大きな層位学的変化が認められる（図 4.5）。これはおそらく堆積時のバクテリア群集の複雑な変化を反映しているであろう。特に、C₂₈同族体の 28,30-ビスノルホパンは女川層上部と船川層において卓越する。高濃度の 28,30-ビスノルホパンは貧酸素環境で堆積した堆積岩、例えば、モンテレー層の磷酸塩相(Curial et al., 1984)やキンマーリッジクレイ層の最下部と最上部(例, Hall and Bjoroy, 1991), でしばしば見いだされる。しかしその起源は現在のところ不明である。最近、

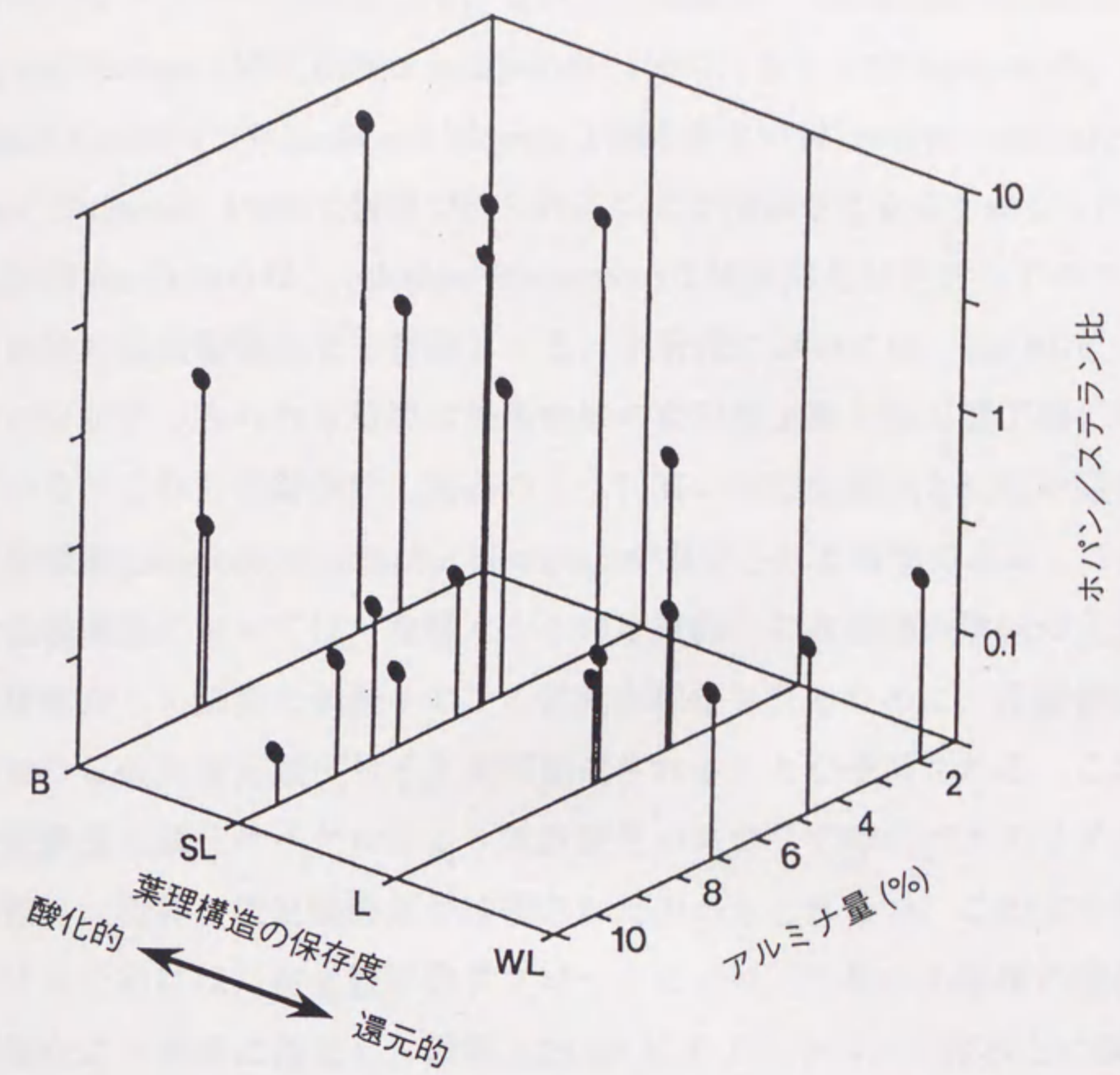


図 4.6 矢島・能代・鷹巣地域の女川層のホパン/ステラン比とアルミナ量, 葉理構造の保存度との関係.

古生痕学的なアプローチによって、これらの地層が、"exaerobic biofacies" (Savdra and Bottjer, 1991; Bottjer and Savdra, 1993), もしくは"episodically dysaerobic biofacies" (Wignall and Meyers, 1988) あるいは"benthic boundary biofacies" (Sageman, 1989)で特徴づけられることが指摘されるようになった。この生物相 (biofacies) は、colorless filamentousな硫黄酸化バクテリアのマットと現地性の底棲動物化石を特徴とする。本研究においては、28, 30-ビスノルホパンが多くみられる層準は矢島地域の女川層上部と船川層下部に限られている。これらの層準は、前述のように高い生物生産性と比較的酸化的な沈積環境(exaerobic-dysaerobic biofacies)が推定される層準である。このような沈積環境においては、表層水からの堆積物への有機物の供給が大きく、底層水からの酸素と硫酸イオンの供給が保証されるために、堆積物表層中における硫黄還元酸化サイクルが促進されることが予測される。この活発な硫黄還元酸化サイクルにより硫黄酸化バクテリア等のバクテリア活動が卓越し、特殊な微生物群集が維持されたのかもしれない。この点を明らかにするためには、古生態学的アプローチにより、これらの層準の酸化還元環境をより詳細に復元し、環境と28,30-ビスノルホパンの産状との関係を追及することが将来的に必要である。

女川層下部試料は高いガンマセラン/ホパン比を示す(表4.1)。ガンマセランの濃度は高塩分環境の堆積物で高く、高塩分環境の指示化合物として提案された(ten Haven et al., 1988)。しかし最近、通常の高塩分堆積岩(モンテレー層)からも、ガンマセランが見いだされた(Moldowan et al., 1992)。矢島地域では還元的環境で堆積した試料(exaerobic-anaerobic biofacies)においてガンマセランの濃度が相対的に高い。このことはガンマセランが還元的環境に棲息する原生生物に由来するとする仮説(Caspi et al., 1968)を支持する。

4) まとめ

C₂₇/C₂₁ノルマルアルカン比, C₂₈/C₁₆ノルマル脂肪酸比, およびω-ヒドロキシC₂₂ノルマル脂肪酸/C₁₆ノルマル脂肪酸比の船川層における増加は, 碎屑物の流入の増加に伴う陸上高等植物起源有機物の流入の増加を反映している.

矢島地域では, 女川層上部及び船川層下部の堆積時(およそ9-5 Ma)に藻類の生産性が高かったことが, C₂₇/C₂₉ステラン比から示される.

およそ10.5 Maにおけるジノステラン/ステラン比の減少は, 表層水中のシリカ栄養塩濃度の増加により, 第一次生産者として渦鞭毛藻の比重が低下し, 珪藻がより重要になったことを反映していると解釈される.

天徳寺層に見られる高いジノステラン/ステラン比は, 沿岸棲の渦鞭毛藻の増加に対応しているように見える.

船川層におけるホパン/ステラン比の増加は, おそらく底層水の酸化に起因する好気性細菌の活動度の増加を反映している.

女川層における, 藻類と細菌の寄与の相対的割合は, 粘土鉱物の流入と底層水の酸化還元環境により規制される細菌活動度により決定される.

第5章 総合考察

1) 表層水栄養塩環境の変化

矢島地域におけるジノステラン/ステラン比, 生物源シリカ量, C₂₅ 高分岐イソプレノイドアルカン/C₂₁ ノルマルアルカン比の層位学的変化から, 女川層を通じて, 珪藻が第一次生産者として重要であったことと, 12 Maから10.5 Maにかけては, 珪藻の他に渦鞭毛藻の寄与も大きかったことが示唆される. 先に述べたように, 現在の北太平洋海域では, 表層水の溶存シリカ濃度の高い条件では珪藻が第一次生産者として主体であり, 溶存シリカ濃度の低い条件では渦鞭毛藻が第一次生産者として主体である(角皆・乗木, 1983). このことから, およそ10.5 Maにおけるジノステラン/ステラン比の減少は, 表層水中へのシリカの継続的な供給のはじまりを反映しているものと解釈される.

珪藻が繁茂するためには溶存シリカが表層水に供給される必要がある. 現在の北太平洋では, 水深 1000 m 以深において世界の海洋中で最も高い溶存シリカ濃度が認められている(Sverdrup et al., 1941). この深層水は, 北大西洋で沈み込んだ融氷水がおよそ2000年をかけて海底を移動し, 北太平洋に達したものである. この移動の過程で, 深層水は硝酸イオン, 磷酸イオン, 溶存シリカに富む組成となる. このような現在の汎地球的深層水循環様式は, およそ14 Maから10 Maにかけて徐々に形成されたものと考えられている(Woodruff et al., 1981; Miller et al., 1991).

東北トラフの珪質堆積岩の堆積は, 概ね12 Maに開始されており(Iijima et al., 1988), 東北トラフへの太平洋深層水の海盆内への流入がこの時期に開始されたことを示唆する. 本研究で示されたように, 12 Maから10.5 Maまでの間, 渦鞭毛藻と珪藻の両者が第一次生産者として重要であったことは, 表層水の溶存シリカ濃度が珪藻の繁茂に適した高濃度と渦鞭毛藻の繁

茂に適した低濃度の間を頻繁に揺れ動いたことを示唆する。言い替えれば、一定量のシリカは表層水に供給されていたが、しばしばシリカが欠乏することもある条件にあったことを示唆する。この12 Ma以降10.5 Maまでにみられる表層水への断続的なシリカの供給は、現在の汎地球的深層水循環様式が徐々に形成されつつある過程を反映しているものと考えられる。

2) 生物生産性と海洋循環形態の変化

およそ9 Maを境界に、C₂₇/C₂₉ステラン比、24-ノルコレスタンや28,30-ビスノルホパンの相対量、全窒素/有機炭素比やペリレン含有量 (Taguchi, 1969) が顕著に変化している。これはこの時期に表層水と底層水の海洋学的条件が共に大きく変化したことを示唆する。

矢島地域でのC₂₇/C₂₉ステラン比の層位的学変化 (図 4.3) は、女川層上部と船川層下部 (およそ9-5 Ma) 沈積時において藻類の生産性が高かったことを示す。この時期の古日本海の各地において沈積した珪藻質堆積物のいくつかは、特異な性質を示すことが報告されている。例えば、秋田堆積盆の由利原油田にみられる異常に重い炭素同位体比 (早稲田・重川, 1990)、秋田堆積盆の南外地域にみられる磷酸塩ノジュール (荻原・田口, 1986; 荻原, 印刷中)、佐渡島にみられる珪藻岩の堆積速度の増加 (渡辺・ほか, 1977; 福沢・ほか, 1991)、北大和トラフ (ODP Leg 127 Site 799のユニット3)にみられるマグネサイト (Matsumoto, 1992)、北日本海盆 (ODP Leg 127 Site 795のユニット3)にみられる相対的に高いシリカ含有量 (Tada and Iijima, 1992) などが挙げられる。著者は、これらの現象は9-5 Maのこれらの地域における同時的な生物生産性の増加を反映しているものと考えている (図 5.1)。しかしながらその一方で、高い生物生産性を示す層準の異なる地域が存在することも指摘される。例えば、ODP Leg 127 (日本海)の結果から大和海盆 (Sites 794, 797) と日本海盆 (Site 796)では、10-6 Maの間は生物

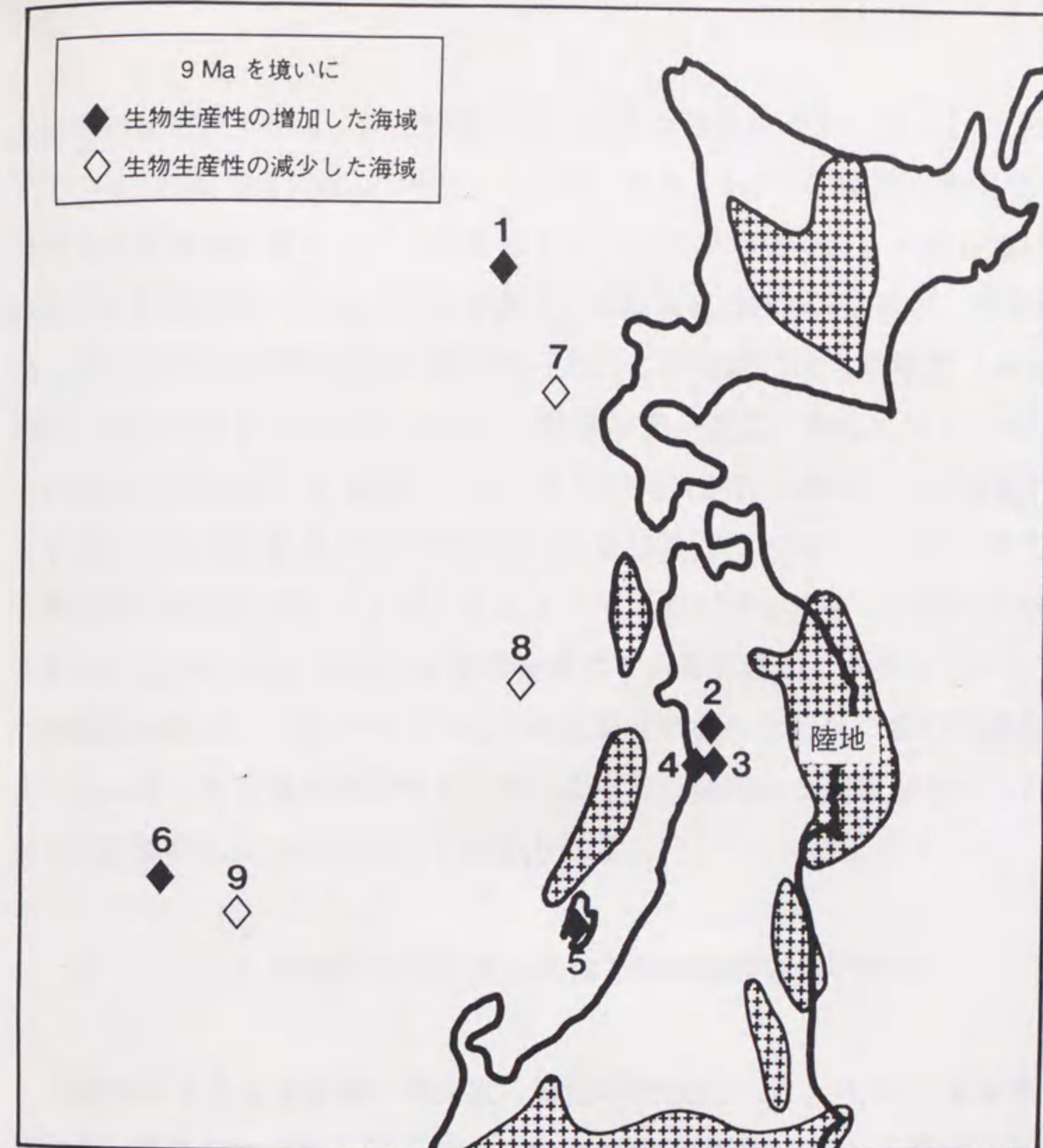


図 5.1 およそ 9 Ma を境いに生物生産性の増加したと推定される海域と減少したと推定される海域。 1 : ODP Leg 127 Site 795 のユニット3, 高いシリカ含有量より (Tada and Iijima, 1992), 2 : 南外地域の船川層, 燐酸塩ノジュールの存在より (荻原, 印刷中), 3 : 矢島地域の女川層上部・船川層下部, 高いC₂₇/C₂₉ステラン比より (Yamamoto and Watanabe, 1994), 4 : 由利原油田, 重い炭素同位体比より (早稲田・重川, 1990), 5 : 佐渡島, 珪藻岩の堆積速度の増加より (渡辺・ほか, 1977), 6 : ODP Leg 127 Site 799 のユニット3, マグネサイトの存在高 (Matsumoto, 1992), 7 : ODP Leg 127 Site 796 のユニット3, 低いシリカ含有量より (Tada and Iijima, 1992), 8 : ODP Leg 127 Site 794 のユニット3, 低いシリカ含有量より (Tada and Iijima, 1992), 9 : ODP Leg 127 Site 797 のユニット3, 低いシリカ含有量より (Tada and Iijima, 1992).

生産性が相対的に低く、6-2.5 Maの間は生物生産性が高かったことが示されている (Tada and Iijima, 1992). したがって 9-5 Ma の同時的な生物生産性の増加は地域的に限られていたと考えられ、この時期の古日本海各地における局所的湧昇流の強化が示唆される. Haq et al.(1987)によれば、後期中新世は全世界的に寒冷で低海水準であった. この時期には大和海盆 (Akiba, 1986; Akiba and Yanagisawa, 1986) と能登半島 (渡辺, 1992) において 8.5-6.6 Maの期間にわたる海底ハイエイタスが報告されており、この時期の古日本海における底層流の強化が示唆される (渡辺, 1994). また一方で、この時期に海水準が低下したことによって、女川層が沈積した起伏に富む海底地形 (Iijima et al., 1988) が海洋循環に与える影響がより大きくなったことが推測される. したがってこれらの底層流の強化と起伏に富む海底地形というふたつの要因が結びつくことによって、局所的な高生産性をもたらす局所的湧昇流が強化されたと想像される.

3) 底層水の酸化還元環境と海洋循環形態の変化

矢島地域での葉理構造の保存度の層位学的変化 (図 2.3) は、底層水の酸化還元環境が女川層上部 (およそ10-6 Ma) 沈積時において還元的なものから酸化的なものへと変化したことを示す. 第2章でも議論したように、これは日本海の広い範囲にわたった同時的な酸化的底層水環境の拡大を示唆する.

現在の北太平洋では、深度500-1000 mの範囲に溶存酸素に乏しい深度帯 (酸素極小帯, Oxygen minimum zone, OMZ) が存在する. この酸素極小帯では、溶存酸素濃度は0.5-1.0 ml/lまで減少し、堆積物表層では、dysaerobicな生物相が発達している. Tada (1991)は、海水準上昇に伴い、このような太平洋OMZ水 (酸素極小帯の水) がシルを通じて閉鎖型海盆へ侵入することによって還元的な底層水が形成されるというモデルを提案した.

しかし一部の女川層準のAnaerobic ($O_2(\text{dis}) = 0 \text{ ml/l}$) やQuasi-Anaerobic ($0 \text{ ml/l} < O_2(\text{dis}) < 1 \text{ ml/l}$) な生物相に示される強度な還元性は、OMZ水そのものの溶存酸素濃度では説明できない。Tada (1991) はこのOMZ水そのものの低い溶存酸素濃度に加えて、栄養塩に富んだOMZ水の適度な湧昇に支えられた藻類の繁茂と生産された有機物の底層水と堆積物表層での分解により強度な還元性が維持された可能性を示唆している。

10-9 Ma 以降の底層水の酸化の原因としては、海盆内の生物生産性の総量が低下したことによるとする考えと海盆内における溶存酸素濃度に富む表層水の底層への沈み込みに求めるふたつの可能性が挙げられる。

第一の考えは、後期中新世の海水準低下によって太平洋OMZ水の流入が制限され、その結果、表層水への栄養塩の供給が減少し、東北トラフ全体の生物生産の総量を減少させ、底層水の還元性を維持できなくなったとするものである。第二の考えは、この時期には大和海盆 (Akiba and Yanagisawa, 1986) と能登半島 (渡辺, 1992) において8.5-6.6Maの期間にわたる海底ハイエイタスが報告されており、この時期の古日本海における底層流の強化が示唆される (渡辺, 1994)。この底層流の強化に伴う底層水の攪拌作用が底層水の酸化に寄与した可能性もまた推測される。

4) 東北トラフにおける古海洋環境の変化のまとめ

矢島地域の新第三系堆積物の分子組成解析により、以下のように東北トラフの古海洋学的条件がおよそ12 Ma, 10.5 Ma, 9 Ma, 5 Maを境に変化したことが示唆される (図 5.2)。

ステージ A (12 - 10.5 Ma; 女川層最下部) : 渦鞭毛藻と珪藻の両者が第一次生産者として重要であった。このことは表層水の溶存シリカ濃度が珪藻の繁茂に適した高濃度と渦鞭毛藻の繁茂に適した低濃度の間を頻繁に揺れ動いたことを示唆する。シリカが表層水に供給されていたが、しばしば

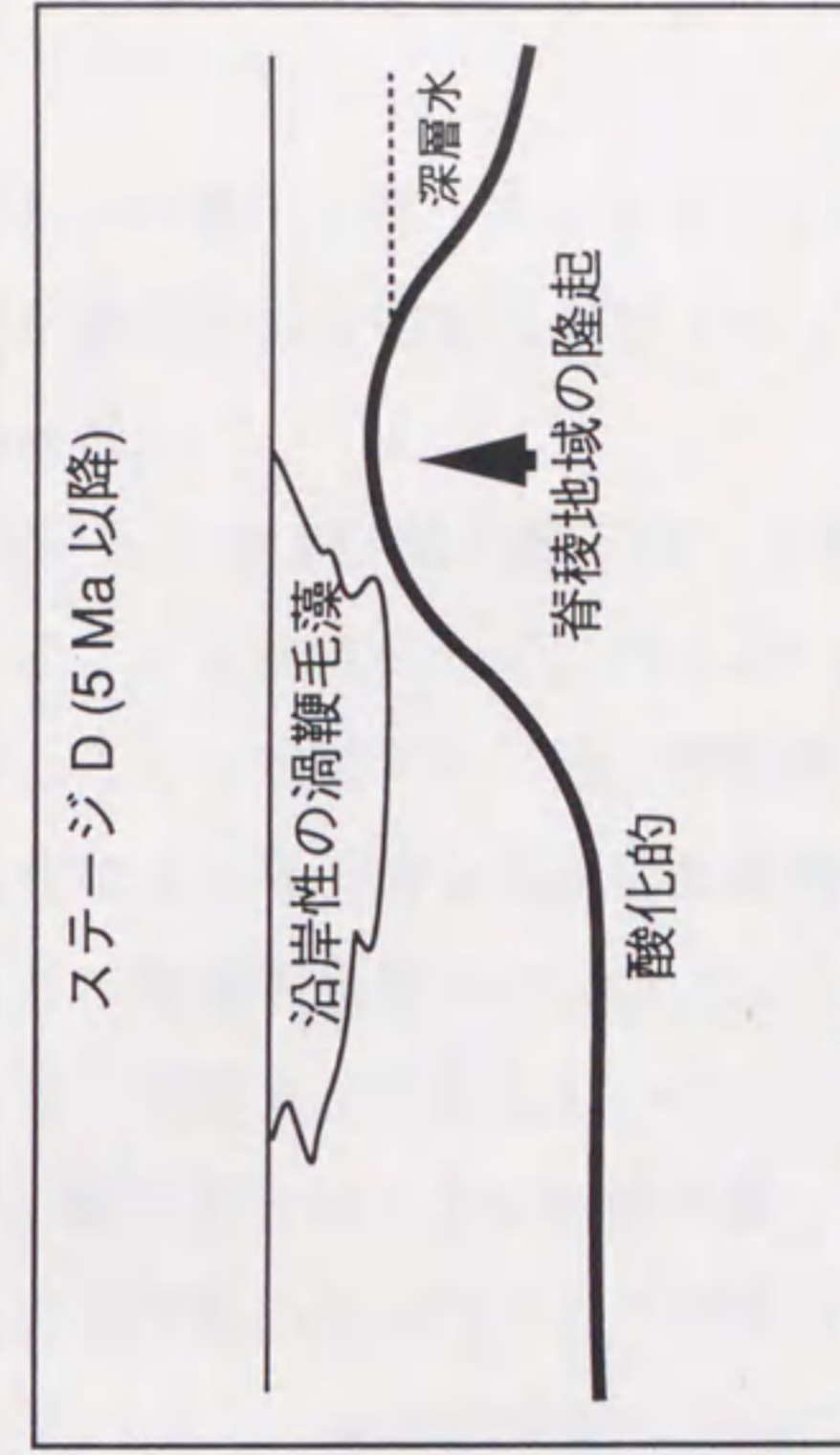
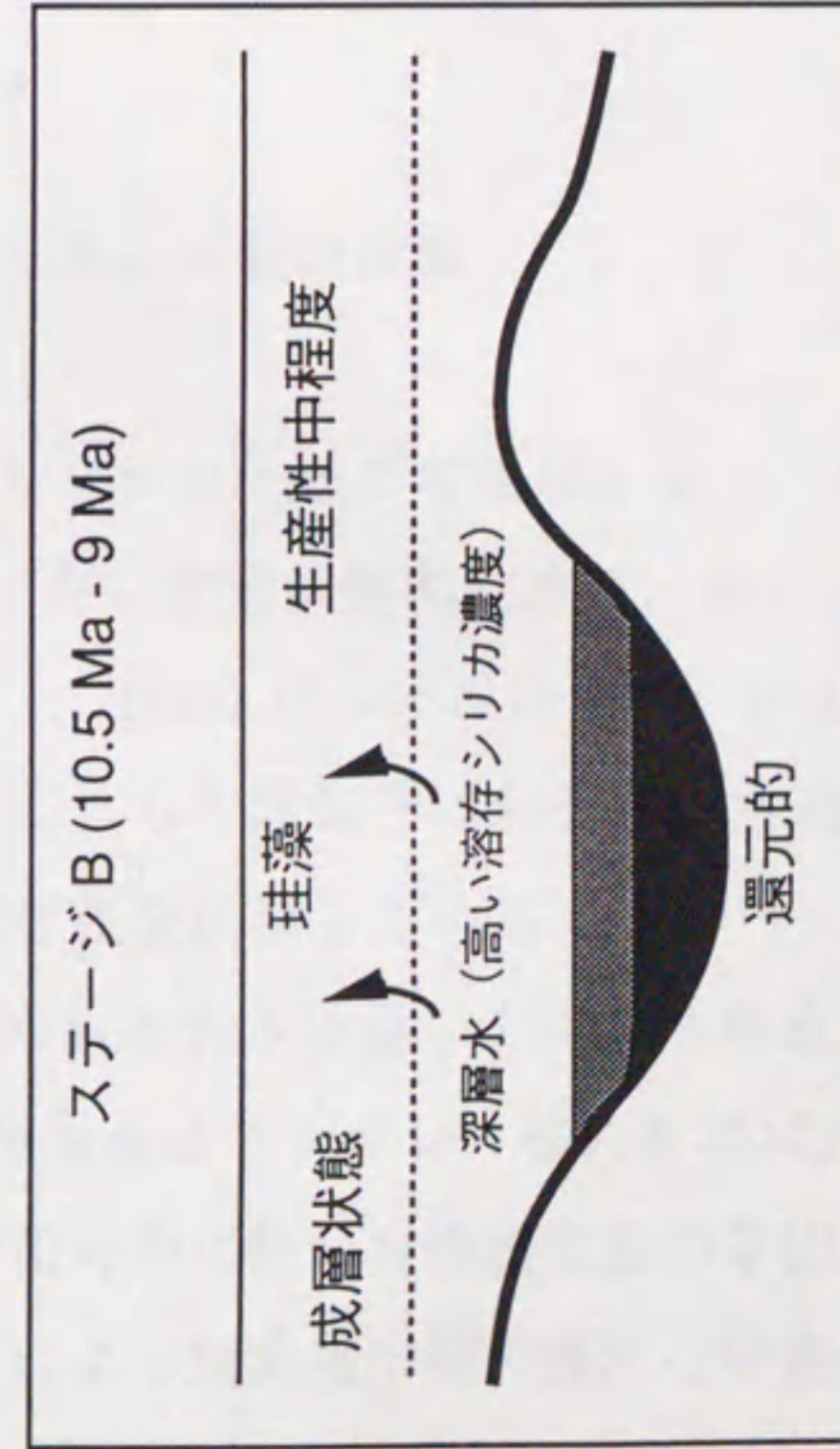
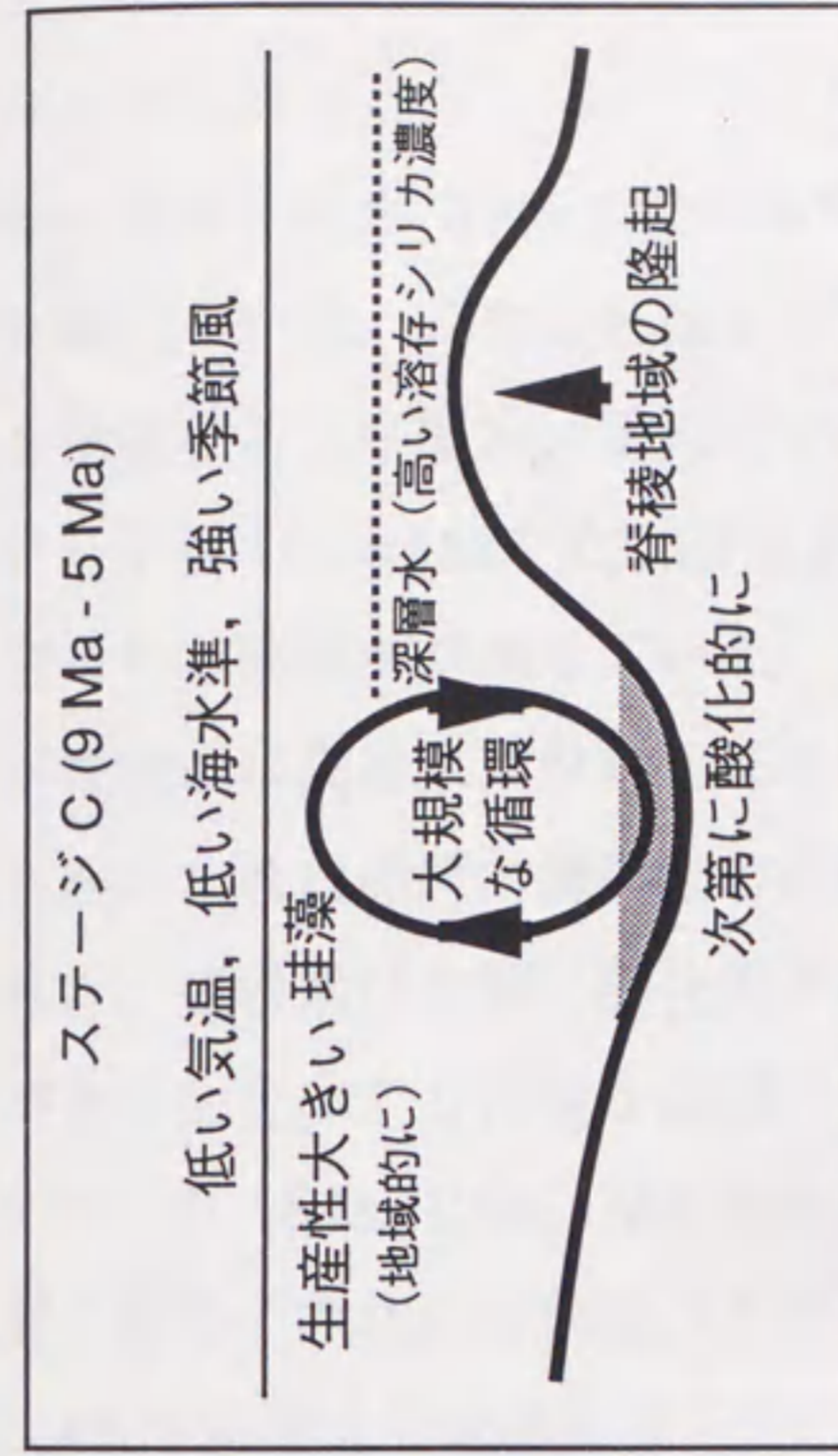
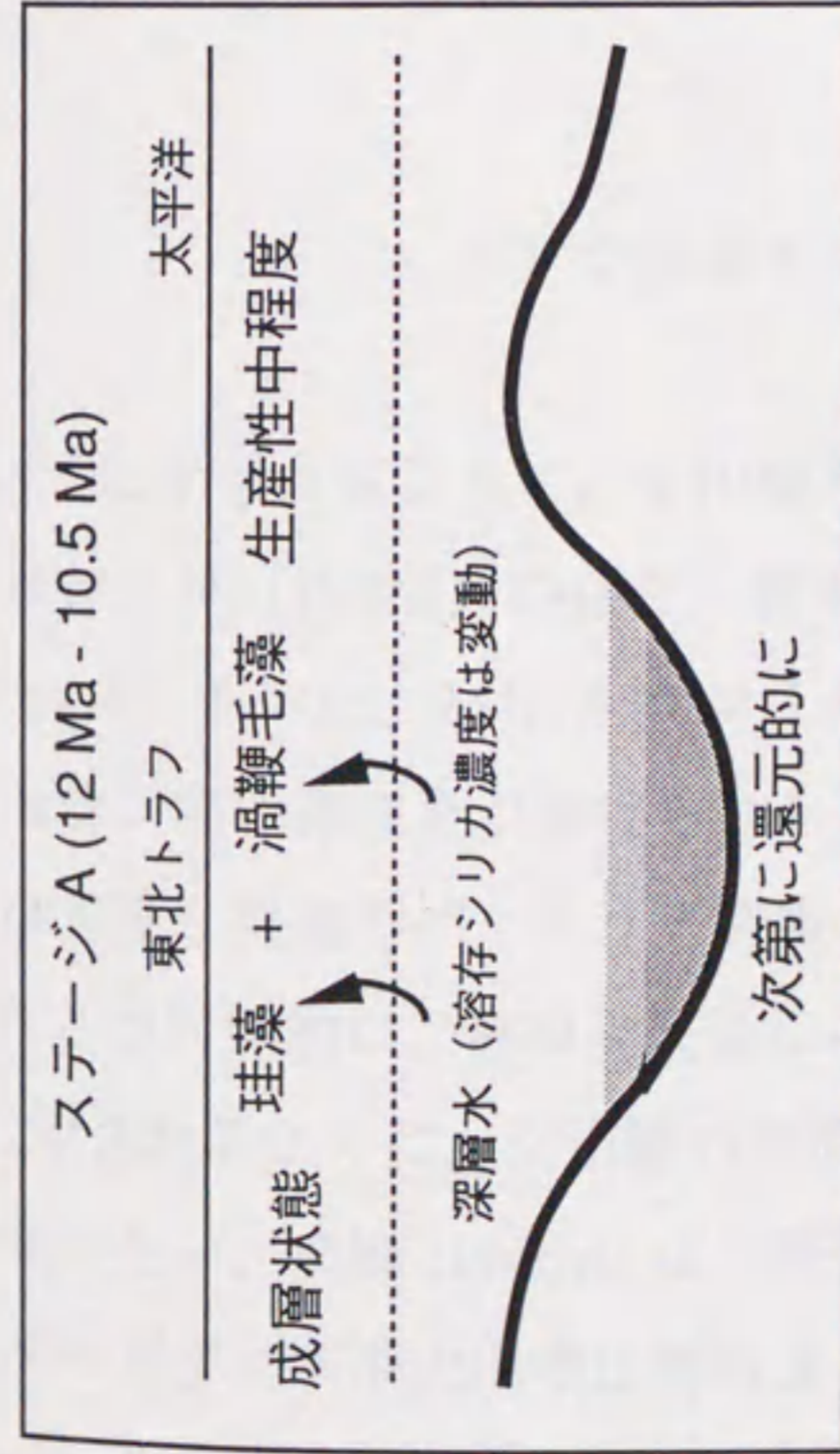


図 5.2 東北トラフにおける古海洋環境の変化.

シリカが欠乏することもある条件にあったことが示唆される。底層水は次第に還元的になった。

ステージB (10.5-9 Ma; 女川中下部-中部) : 第一次生産者として珪藻が卓越していた。このことはシリカが継続的に表層水に供給されていたことを示唆する。底層水は還元的であった。

ステージC (9-6 Ma; 女川層中上部-上部および船川層下部) : 第一次生産者として珪藻が卓越していた。このことは前ステージに引き続いてシリカが継続的に表層水に供給されていたことを示唆する。強い季節風により引き起こされた局所的湧昇流の活発化により局所的な高生物生産性が維持された。底層水は次第に酸化的となり、堆積物表層中には28,30-ビスノルホパンを生合成する特殊な底棲バクテリア群集が存在していた。

ステージD (5 Ma以降3 Ma頃まで; 船川層上部および天徳寺層) : 陸源物質の寄与の急増と好気性バクテリアの活動の活発化により特徴づけられる。4 Ma以降は沿岸棲渦鞭毛藻が卓越する。底棲動物活動は活発であった。

5) 女川層とモンテレー層の比較

表5.1に示されるように、女川層とモンテレー層の共通点として、高硫黄ケロジェン (II-S型) の存在、異常に高い安定炭素同位体比、高いC₂₇/C₂₉ステラン比、24-ノルコレスタン、28,30-ビスノルホパン、およびガンマセラン高い存在量が挙げられる。これらの類似性はおそらく共通の藻類種の繁茂と共通のバクテリア群集の存在を反映している。

これとは対照的に、有機炭素量にみられる大きな違いも指摘される。表5.1に示されるように、女川層の有機炭素量はモンテレー層のものに比べてかなり小さい。鹿野(1986)は女川層の相対的に低い有機炭素量の原因として、タービダイトや火山噴出物の流入による酸素極少帯の擾乱を想定して

表 5.1 女川層とモンテレー層の有機地球的特徴の比較

	女川層	モンテレー層
有機炭素量	1.93 % [1] 1.32 % [2] 1.58 % [3] 1.37 % [本研究]	6.79 % (珪質岩相) [4] 7.90 % (磷酸塩岩相) [4]
ケロジェンタイプ	II型, II-III型, II-S型 [5,6]	II型, II-S型 [7]
ケロジェンの $\delta^{13}\text{C}$ 値	-22.44 per mil. [3]	-21.8 per mil. [7]
原油の $\delta^{13}\text{C}$ 値	-21.97 per mil. [3]	-22.6 per mil. [7]
C ₂₇ /C ₂₉ ステラン比	1.5 [本研究]	2.2 [4]
24-ノルコレスタン	存在する [8]	存在する [9]
28,30-ビスノルホパン	存在する [本研究]	存在する [10]
ガンマセラン	存在する [本研究]	存在する [11]

文献 [1]佐藤・ほか (1972), [2]林田・田口 (1978), [3]早稲田・重川 (1990), [4]Curiale and Odermatt (1989), [5]佐藤・ほか (1972), [6]三瓶・鈴木 (1991), [7]Orr (1986), [8]Suzuki et al. (1993), [9]Moldowan et al. (1991), [10]Curiale et al. (1984), [11]Peters and Moldowan (1991), [本研究] 副論文 1.Yamamoto and Watanabe (1994).

いる。またIijima et al. (1988)は湧昇流の強度がモンテレー層に比べて弱かった可能性と碎屑物や生物源シリカによる希釈効果の可能性を指摘している。本研究の結果からは、女川層の層準のうち、高いC₂₇/C₂₉ステラン比がみられることにより高い生物生産性が推測される層準（ステージC）が限られていること、またその生物生産性の高い層準（ステージC）の堆積環境は比較的酸素に富む環境であったことが示される。これらのことは、高い生物生産性と還元的な底層水の存在という有機物の濃集に最適な組み合わせがモンテレー層では存在したのに対して、女川層には欠如していたことが女川層の相対的に低い有機炭素量の原因であることを示唆する。これは基本的には、女川層では、湧昇流が表層水の沈み込みを伴う海盆内での循環により支えられていたことに対して、モンテレー層では、湧昇流が沿岸性の大規模なものであり、表層水の沈み込みを伴わない種類のものであったことを反映している。

モンテレー層においては、極度に還元的な環境で形成された高硫黄ケロジェンが未熟成ステージにおいて石油を生成したと考えられている（Orr, 1986）。女川層にみられる高硫黄ケロジェン（II-S型）の存在（三瓶・ほか, 1992）は女川層における未熟成原油の生成を示唆するかもしれない。しかしながら、秋田含油堆積盆の主要な油田の原油のスティグマスタンのS/S+R比は0.29-0.50の範囲（ $R_o=0.6-0.8\%$ ）にあり（Sakata et al., 1988; 平井ほか, 1990; Yamamoto, 1992）、未熟成ではなくearly matureな熟成度を示している。近年、石油の排出は根源岩のなかでの毛細管圧力がある一定の段階を越えたときに起こるとするモデル（Ungerer et al., 1984; Durand, 1988）が多くの研究者に受け入れられつつある。このモデルでは毛細管圧力の増加は根源岩中の有機炭素量によって大きく規制されるとされている。このことを考えると、女川層の有機炭素量が相対的に低いことが、モンテレー層のような未熟成段階における石油の生成が起こらなかった原因と想像される。

6) まとめ

およそ10.5 Maにおけるジノステラン/ステラン比の減少は表層水中ヘシリカが継続的に供給されるようになったことを反映しているものと解釈される。12 Maから10.5 Maまでの間、渦鞭毛藻と珪藻の両者が第一次生産者として重要であったことは、表層水の溶存シリカ濃度が珪藻の繁茂に適した高濃度と渦鞭毛藻の繁茂に適した低濃度の間を頻繁に揺れ動いたことを示唆する。この12 Ma以降10.5 Maまでにみられる表層水へのシリカの供給の断続性は、現在の汎地球的な深層水循環様式が、徐々に形成されていく過程を反映しているものと考えられる。

およそ9 Maを境界に、表層水と底層水の両者の海洋学的条件が大きく変化したことが示唆される。矢島地域では女川層上部と船川層下部（およそ9-5 Ma）堆積時において藻類の生産性が高かったことが示された。この時期に、表層水-底層水循環の強化と起伏に富む海底地形というふたつの要因が結びつくことによって、局所的な高生産性をもたらす局所的湧昇流が強化されたと想像される。

矢島地域では、底層水の酸化還元環境が女川層上部（およそ10-6 Ma）堆積時において還元的なものから酸化的なものへと変化したことが示された。この原因に関しては、後期中新世の海水準低下による太平洋OMZ水の流入の制限が、古日本海全体の生物生産の総量を減少させ、底層水の還元性を維持できなくなったとする可能性と、海盆内の海洋循環の強化に伴う底層水の攪拌作用が底層水の酸化に寄与した可能性が考えられる。

以上のことを総合すると、およそ9 Maを境に、女川層の堆積した環境は、貧酸素底層水と成層化した半閉鎖型海盆により特徴づけられる環境から、酸化的な底層水と活発な表層水-底層水循環、高い生物生産性により特徴づけられる環境へと大きく変化したことが推測される。

女川層とモンテレー層の共通点として、高硫黄ケロジェン（II-S型）の存

在, 異常に高い安定炭素同位体比, 高いC₂₇/C₂₉ステラン比, 24-ノルコレスタン, 28,30-ビスノルホパン, ガンマセラン高い存在量が挙げられる。これらの類似性はおそらく共通の藻類種の繁茂と共通のバクテリア群集の存在を反映している。

有機炭素量にみられる女川層とモンテレー層の間の大きな違いは, 高い生物生産性と還元的な底層水の存在という有機物の濃集に最適な組み合わせがモンテレー層では存在したのに対して, 女川層には欠けていたことによるものと考えられる。この女川層の有機炭素量が相対的に低かったことがモンテレー層のような未熟成段階における油の生成を可能としなかったものと想像される。

文献

- van Aarssen, B. G. K., Cox, H. C., Hoogendoorn, P. and de Leeuw, J. W. (1990) A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3021-3031.
- Ahmed, M., Schouten, S., Baas, M. and de Leeuw, J. W. (1995) Bound lipids in kerogens from the Monterey Formation, Naples Beach, U.S.A. In: *AAPG Studies in Geology* (Edited by Rullkotter, J. and Isaacs, C. M.), in press.
- Akiba, F. and Yanagisawa, Y. (1986) Taxonomy, morphology and phylogeny of the Neogene diatom zonal marker species in the middle-to-high latitudes of the North Pacific. In: *Initial Report, Deep Sea Drilling Project, 87*, 483-554, U. S. Govt. Printing Office, Washington, D. C.
- 秋山雅彦・福沢仁之・坂田将 (1992) 稚内層の堆積環境と生物指標化合物. *地質学論集*, no. 37, 201-206.
- van Andel, T. H. (1966) Gulf of California. In: *The Encyclopedia of Oceanography* (Edited by Fairbridge, R. W.), 312-315, Dowden Hutchinson & Ross Inc, Strousburg, Pennsylvania.
- Aoyagi, K. and Iijima, A. (1987) Petroleum occurrence, generation, and accumulation in the Miocene siliceous deposits of Japan. In: *Siliceous Sedimentary Rock-Hosted Ores and Petroleum* (Edited by Hein, J. R.), 117-137, Van Nostrand Reinhold.
- Bazhenova, O. K. and Arefiev, O. A. (1990) Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial-algal organic matter. *Org. Geochem.*, 16, 1-3, 307-311.
- Boon, J. J., de Leeuw, J. W. and Schenck, P. A. (1975a) Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze - I. Occurrence and significance of the fatty

- acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1559-1565.
- Boon, J. J., Rijpstra, W. I. C., de Leeuw, J. W., and Schenck, P. A. (1975b) Phytanic acid in sediments. *Nature*, 258, 414-416.
- Boon, J. J., de Lange, F., Schuyl, P. J. W., de Leeuw, J. W. and Schenck, P. A. (1977) Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze. II. Occurrence and significance of the hydroxy fatty acids. In: *Proceedings of the 7th Symposium on organic geochemistry* (Edited by Campos, R. and Goni, J.), 255-273, Enadimsa, Madrid.
- Boon, J. J., de Leeuw, J. W. and Burlingame, A. L. (1978) Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze. III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 631-644.
- Boon, J. J., Rijpstra, W. I. C., de Lange, F., de Leeuw, J. W., Yoshioka, M. and Shimizu, Y. (1979) Black sea sterol - a molecular fossil for dinoflagellate blooms. *Nature*, 227, 125-127.
- Bottjer, D. J. and Savdra, C. E. (1993) Oxygen-related mudrock biofacies. *Sedimentology Review/1* (Edited by Wright, V. P.), 92-102, Brackwell, Oxford.
- Boulouard, C. and Delauze, H. (1966) Analyse palynoplantologique de sediments prelevés par le bathyscaphe "Archimede" dans la Fosse du Japon. *Marine Geol.*, 4, 461-466.
- Brassell, S. C., Brereto, B. G., Eglinton, G., Grimalt, J., Liebezeit, S., Marlowe, I. T., Pflaumann, U. and Sarnthein, M. (1986a) Paleoclimatic signals recognized by chemometric treatment of molecular stratigraphic data. *Org. Geochem.*, 10, 649-660.
- Brassell, S. C., Lewis, C. A., de Leeuw, J. W., de Lange, F. and Sinninghe Damste, J. S. (1986b) Isoprenoid thiophenes: novel diagenetic products in

- sediments? *Nature*, 320, 160-162.
- Caspi, E., Zander, J. M., Greig, J. B., Mallory, F. B., Conner, R. L. and Landrey, J. R. (1968) Evidence for nonoxidative cyclization of squalene in the biosynthesis of tetrahymanol. *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 3563-3564.
- Chaffee, A. L., Hoover, D. S., Johns, R. B. and Schweighardt, F. K. (1986) Biological markers extractable from coal. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record, Methods in Geochemistry and Geophysics 24* (Edited by Johns, R. B.), 311-345, Elsevier, Amsterdam.
- Cranwell, P. A. (1978) Extractable and bound lipid components in a freshwater sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1523-1532.
- Cranwell, P. A. (1981) The stereochemistry of 2- and 3-hydroxy fatty acids in a Recent lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 547-552.
- Curial, J. A., Cameron, D. and Davis, D. V. (1984) Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 271-288.
- Curial, J. A. and Odermatt, J. R. (1989) Short-term biomarker variability in the Monterey Formation, Santa Maria Basin. *Org. Geochem.*, 14, 1, 1-13.
- Durand, B. (1988) Understanding of HC migration in sedimentary basins (present state of knowledge). *Org. Geochem.*, 13, 1-3, 445-459.
- Eglinton, G. and Calvin, M. (1967) Chemical fossils. *Sci. Am.*, 216, 32-43.
- Ekwoezor, C. M., Okogun, J. I., Ekong, D. E. U. and Maxwell, J. M. (1979) Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). *Chem. Geol.*, 27, 29-37.
- Engel, M. H. and Macko, S. A. (1993) *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. Plenum Press, New York, 861pp.
- 福沢仁之 (1987) 北海道北部, 新第三紀後期の層状珪質岩の堆積場. 地質雑, 93, 37-55.

- 福沢仁之 (1988) 新第三紀層状珪質岩の堆積機構 -北海道北部, 上部中新統
稚内層を例として-. 地質雑, 94, 669-688.
- 福沢仁之・坂本竜彦・小泉格 (1991) 佐渡新第三系中山層の縞状珪藻質岩に
記録された海洋変動のリズム. 月刊地球, 13, 7, 467-469.
- 福沢仁之 (1992) 新第三紀生物源珪質頁岩の堆積作用と古海洋環境の關係に
ついて (予報). 地質学論集, no. 37, 219-226.
- Garrison, R. E. (1975) Neogene Diatomaceous Sedimentation in East Asia: A
review with Recommendations for Further Study, 57-69, In: *United
Nations Economic and Social Commission for Asia and the Pacific,
Committee for Co-ordination of Joint Prospecting for Mineral Resources in
Asian Offshore Areas, Technical Bulletin 9.*
- Goodwin, N. S., Mann, A. L. and Patience, R. L. (1988) Structure and
significance of C₃₀ 4-methyl steranes in lacustrine shales and oils. *Org.
Geochem.*, 12, 495-506.
- Goossens, H., Rijpstra, W. I. C., Duren, R. R., de Leeuw, J. W. and Schenck, P.
A. (1986) Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a
comparative study of lipid moieties in bacteria and recent sediments. In:
Advances in Organic Geochemistry 1985 (Edited by Leythausen, D. and
Rullkotter, J.), *Org. Geochem.*, 14, 683-696, Pergamon, Oxford.
- Graham, S. A. and Williams, L. A. (1985) Tectonic, depositional, and diagenetic
history of Monterey Formation (Miocene), central San Joaquin basin,
California. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 69, 385-411.
- Hall, P. B. and Bjoroy M. (1991) Biomarkers and organic facies of source rocks
and oils of the North Sea Central Graben. In: *Organic Geochemistry -
Advances and Applications in Energy and the Natural Environment, 15th
Meeting of the European Association of Organic Geochemists Poster
Abstracts* (Edited by Manning, D.), 192-194, Manchester University Press,

Manchester.

- Haq, H. B., Hardenbol, J. and Vail, P. R. (1987) Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. *Science*, 235, 1156-1167.
- ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W. and Schenck, P. A. (1985) Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2181-2191.
- ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Peakman, T. M. and Maxwell, J. R. (1986) Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 858-855.
- ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., Sinninghe Damste, J. S., Schenck, P. A., Palmer, S. E. and Zumberge (1988) Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (Edited by Fleet, A.J. et al.), Geol. Soc. Spec. Publ. 40, 123-130.
- 林田進男・田口一雄 (1978) 石油先駆物質としての抽出性非炭化水素有機物の続成変化地質学論集, no. 15, 191-204.
- 平井明夫・佐藤時幸・高島司 (1990) 八橋油田における油の根源岩と生成・移動・集積. 石技誌, 55, 37-47.
- Hofmann, I. C., Hutchison, J., Robson, J. N., Chicarelli, M. I. and Maxwell, J. R. (1992) Evidence for sulfide links in a crude oil asphaltene and kerogens from reductive cleavage by lithium in ethylamine. In: *Advances in Organic Geochemistry 1991* (Edited by Eckardt, C.B. et al.), *Org. Geochem.*, 19, 371-387.
- Holloway, P. J. (1984) Cutins and suberins, the polymeric plant lipids. In: *CRC Handbook of Chromatography, Lipids, Vol. 1* (Edited by Mangold, H. K.), 321-346, CRC Press, Boca Raton, Florida.

- Huang, W.-Y. and Meinschein, W. G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43, 739-745.
- Huc, A. Y. (1980) Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: *Kerogen* (Edited by Durand, B.), 445-474, Technip, Paris.
- Iijima, A., Tada, R. and Watanabe, Y. (1988) Developments of Neogene sedimentary basins in the northeastern Honshu Arc with emphasis on Miocene siliceous deposits. *Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sec. II*, 21, 417-446.
- Iijima, A. and Tada, R. (1990) Evolution of Tertiary sedimentary basins of Japan in reference to opening of the Japan Sea. *Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sec II*, 22, 121-171.
- Iijima, A. (1994) Neogene siliceous, phosphatic and glauconitic sediments of the northwestern Pacific Rim: A comparison with the eastern Pacific Rim. In: *Proc. 29th Int'l. Geol. Congr. Part C: Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic* (Edited by Iijima, A., Abed, A. M. and Garrison, R. E.), 5-16, VSP, Utrecht.
- 今井登 (1987) 誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析. *分析化学*, 36, 4, T41-45.
- Imai, N. (1990) Multielement analysis of rocks with the use of geological certified reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, 6, 3, 389-396.
- Ingle, Jr., J. C. (1981) Origin of Neogene diatomites around the North Pacific Rim. In: *The Monterey Formation and Related Siliceous Rocks of California* (Edited by Garrison, R. E. et al.), 159-179, SEPM special publication.
- Ishiwatari, R. and Kawamura, K. (1978) Organic geochemistry of a 200-m core sample from Lake Biwa - IV. Variation of fatty acid composition in the

- upper 5-meter layers. *Proc. Jap. Acad.* 54, 75-80.
- 石渡良志・塩谷真 (1986) 堆積岩における石油炭化水素関連有機物の続成変化について. 石油鉱床学の諸問題, 田口一雄教授退官記念論文集, 357-377.
- Ivanov, V. V. and Shcherban, O. V. (1983) Mineral matrix influence on the dynamics and products of organic matter catagenetic transformation. *Org. Geochem.*, 4, 185-194.
- Kaneda, T. (1977) Fatty acids of the genus *Bacillus*: an example of branched-chain preference. *Bacteriol. Rev.*, 41, 391-418.
- 金子信行・坂田将・町原勉 (1990) 新潟県見附油田坑井試料中の生物指標化合物. 地調月報, 41, 7, 383-394.
- 金子信行・坂田将 (1992) 未熟成帯におけるバイオマーカーの組成変化 -Reversal maturation trendの地質学的・地球化学的解釈-. 石技誌, 57, 3, 243-252.
- Kano, K. (1979) Deposition and diagenesis of siliceous sediments of the Onnagawa Formation. *Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. III*, 14, 135-189.
- 鹿野和彦 (1986) 石油根源岩の堆積環境 -女川層の場合-. 石油鉱床学の諸問題, 田口一雄教授退官記念論文集, 161-169.
- Klink, G., Dreier, F., Buchs, A. and Gulacar, F. O. (1992) A new source for 4-methyl sterols in freshwater sediments: *Utricularia neglecta* L. (Lentibulariaceae). *Org. Geochem.* 18, 757-763.
- Kohnen, M. E. L., Schouten, S., Sinninghe Damste, J. S., de Leeuw, J. W., Merrit, D. and Hayes, J. M. (1992) The combined application of organic sulfur and isotope geochemistry to assess multiple sources of paleobiochemicals with identical carbon skeletons. In: *Advances in Organic Geochemistry 1991* (Edited by Eckardt, C. B. et al.), *Org. Geochem.* 19, 403-419, Pergamon, Oxford.

- Kolodny, Y. and Garrison, R. E. (1994) Sedimentation and diagenesis in paleo-upwelling zones of epimeric sea and basinal setting: A comparison of the Cretaceous Mishash Formation of Israel and the Miocene Monterey Formation of California. In: *Proc. 29th Int'l. Geol. Congr. Part C: Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic* (Edited by Iijima, A., Abed, A. M. and Garrison, R. E.), 133-158, VSP, Utrecht.
- Kvenvolden, K. A. (1967) Normal fatty acids in sediments. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 44, 628-636.
- de Leeuw, J. W. and Sinninghe Damste, J. S. (1990) Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of paleosalinity. In: *Geochemistry of sulfur in fossil fuels* (Edited by Orr, W. L. and White, C. M.), ACS symposium series 429, 417-443, The American Chemical Society, Washington, D. C.
- de Leeuw, J.W. (1994) Molecular palaeontology. In: *Introduction to geochemistry, Chapter 16* (Edited by Schuiling, R. D. et al.), 275-302, Univ. Utrecht, Utrecht.
- Lehninger, A.L. (1975) *Biochemistry, 2nd ed.* Worth Publishers, Inc., New York.
- 町原勉 (1986) 基礎試錐「金沢沖」堆積物中のステランおよびトリテルパン-起源指標と堆積環境-. 石油鉱床学の諸問題, 田口一雄教授退官記念論文集, 357-377.
- Mackenzie, A. S. (1984) Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: *Advances in Petroleum Geochemistry, Vol.1* (Edited by Brooks, J. and Welte, D. H.), 115-214, Academic Press, London.
- Masuzawa, T., Takada, T. and Matsushita, R. (1992) Trace-element geochemistry of sediments and sulfur isotope geochemistry of framboidal pyrite from

Site 795, Leg 127, Japan Sea. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 127/128, 705-717.

Matsumoto, R. (1992) Diagenetic dolomite, calcite, rhodochrosite, magnesite, and lansfordite from Site 799, Japan Sea -implications for depositional environments and the diagenesis of organic-rich sediments. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 127/128, 75-98.

McCaffrey, M. A., Moldowan, J. M., Lipton, P. A., Summons, R. E., Peters, K. E., Jeganathan, A. and Watt, D. S. (1994) Paleoenvironmental implications of novel C₃₀ steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 529-532.

Miller, K. G., Fairbanks, R. G. and Mountain, G. S. (1987) Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion. *Paleoceanography*, 2, 1-19.

Milner, C. W. D., Rogers, M. A. and Evans, C. R. (1977) Petroleum transformations in reservoirs. *J. Geochem. Explor.*, 7, 101-153.

Moldowan, J. M. and Fago, F. (1986) Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 343-351.

Moldowan, J. M., Lee, C. Y., Watt, D. S., Jeganathan, A., Slougui, N.-E. and Gallegos, E. J. (1991) Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1065-1081.

Moldowan, J. M., Sundararaman, P., Salvatori, T., Alajbeg, A., Gjukic, B., Lee, C.Y. and Demaison, G.J. (1992) Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (Edited by Moldowan *et al.*), Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 370-401.

- Nichols, P. D., Volkman, J. K., Palmisano, A. C., Smith, G. A. and White D. C. (1988) Occurrence of an isoprenoid C₂₅ diunsaturated alkene and high neutral lipid content in Antarctic sea-ice diatom communities. *J. Phycol.* 24, 90-96.
- Nishimura, M. and Baker, E. W. (1987) Compositional similarities of non-solvent extractable fatty acids from recent marine sediments deposited in differing environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1365-1378.
- Noble, R. A., Alexander, R., Kagi, R. I. and Knox, J. (1985) Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2141-2147.
- 萩原成騎・田口一雄 (1986) 本邦産燐酸塩ノジュールについて -東北日本新第三系からの燐酸塩ノジュールの発見 (要旨) . 岩鉱, 81, 4, 155-156.
- 萩原成騎 (印刷中) 出羽丘陵秋田横手盆地北西部より見いだされた燐酸塩ノジュール. 岩鉱.
- Orr, W. L. (1986) Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Org. Geochem.*, 10, 499-516.
- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M. (1979) The hopanoids: Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure & Appl. Chem.* 51, 709-729.
- Peakman, T. M. and Maxwell, J. R. (1988) Early diagenetic pathways of steroid alkenes. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987* (Edited by Mattavelli, L. and Novelli, L.), *Org. Geochem.* 13, 583-592.
- Peakman, T. M., Lamb, N. A. and Maxwell, J. R. (1984) Naturally occurring spiro steroid hydrocarbons. *Tetrahedron Lett.* 25, 349-352.
- Peakman, T. M. (1986) *Synthesis, occurrence and low temperature diagenesis of steroid hydrocarbons*. Ph.D. thesis, Univ. Bristol, U.K.

- Peakman, T. M., ten Haven, H. L., Rechka, J. R., de Leeuw, J. W. and Maxwell, J. R. (1989) Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{8(14)}$ and $\Delta^{145\alpha(H)}$ -sterenes and the origin of 5 $\alpha(H)$, 14 $\beta(H)$, 17 $\beta(H)$ -steranes in an immature sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2001-2009.
- Peters, K. E. and Moldowan, J. M. (1991) Effect of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Org. Geochem.*, **17**, 47-61.
- Peters, K. E. and Moldowan, J. M. (1993) *The Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Petersen, N. F. and Hickey, P. J. (1983) Evidence of early generation of oil from Miocene source rocks, California coastal basins (abstract). In: *Petroleum Generation and Occurrence in the Miocene Monterey Formation*. (Edited by Isaacs, C. M. and Garrison, R. E.), 226, Pacific Section, Soc.Econ.Paleontol.Mineral, Los Angeles, California.
- Philp, R. P. (1985) *Fossil Fuel Biomarkers, Applications and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics 23*. Elsevier, Amsterdam.
- Rhoads, D. C. and Morse, J. W. (1971) Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient basins, *Lethaia*, **4**, 413-428.
- Richnow, H. H., Jenisch, A. and Michaelis, W. (1992) Structural investigations of sulphur-rich macromolecular oil fractions and a kerogen by sequential chemical degradation. In: *Advances in Organic Geochemistry 1991* (Edited by Eckardt, C.B. et al.), *Org. Geochem.*, **19**, 351-370.
- Rowland, S. J., Yon, D. A., Lewis, C. A. and Maxwell, J. R. (1985) Occurrence of 2,6,10-trimethyl-7-(3-methylbutyl)-dodecane and related hydrocarbons in the green alga *Enteromorpha prolifera* and sediments. *Org. Geochem.*, **8**, 207-213.

- Sageman, B. B. (1989) The benthic boundary biofacies model: Hartland Shale Member, Greenhorn Formation (Cenomanian), Western Interior, North America. *Paleogeography Paleoclimatology Paleoecology*, 74, 87-110.
- 坂本竜彦 (1992) 佐渡島中山層 (中期中新世～初期鮮新世) の堆積リズム
地質雑, 98, 7, 611-633.
- 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, 52, 3, 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., 22, 89-105.
- 三瓶良和・市場健司・鈴木徳行・関口嘉一 (1992) 秋田, 山形および新潟地
域新第三系ケロジェンの有機硫黄濃度 (要旨). 石技誌, 57, 4,
362-363.
- 佐々木清隆 (1873) 新潟県五百川地区の新第三系に含まれるアミノ酸類の堆
積学的研究. 地質雑, 79, 7, 427-439.
- 佐々木清隆・山本正伸 (1986) 青森県鮭ヶ沢町中村川地域の地質と大童子層
泥質岩中の有機物 -特に, C₂₅にピークを持つノルマルアルカン分布
パターンについて-. 石油鉱床学の諸問題, 田口一雄教授退官記念論
文集, 223-239.
- Sato, H. and Amano, K. (1991) Relationship between tectonics, volcanism,
sedimentation and basin development, Late Cenozoic, central part of
Northern Honshu, Japan. *Sed. Geol.*, 74, 323-343.
- 佐藤俊二・佐々木清隆・田口一雄 (1972) 秋田・新潟地域油田新第三系の有機
炭素量と抽出性有機物量 -燃焼法による有機炭素分析の検討に言及
して-. 地質雑, 78, 12, 643-651.
- Sato, S. (1976) Organo-geochemical study on kerogen of sedimentary rocks in
Japan. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, 3rd Ser., 8, 85-113.

- Savdra, C. and Bottjer, D. J. (1991) Oxygen-related biofacies in marine strata: an overview and update. In: *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia* (Edited by Tyson R. V. and Pearson, T. H.), 201-219, Geological Society Special Publication, London.
- Schmid, J. C. (1986) *Marqueurs biologiques soufres dans les petroles*. Ph.D. thesis, University of Louis Pasteur, Strasbourg.
- Schoell, M., McCafferey, M. A., Fago, F. J., Moldowan, J. M. (1992) Carbon isotopic composition of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1391-1399.
- Schouten, S., Pavlovic, D., Sinninghe Damste, J. S. and de Leeuw, J. W. (1993) Nickel boride: an improved desulphurizing agent for sulphur-rich geomacromolecules in polar and asphaltene fractions. *Org. Geochem.*, 20, 901-909.
- Schouten, S., Sinninghe Damste, J. S., Schoell, M. and de Leeuw, J. W. (1994) A novel sterane, 27-nor-24-methyl-5 α -cholestane, in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3741-3745.
- Schouten, S., de Loureiro, M. R. B., Sinninghe Damste, J. S. and de Leeuw, J. W. (1995) Molecular palaeontology of Monterey sediments (Naples Beach, USA) I: Distributions of hydrocarbons and organic sulphur compounds. *AAPG Studies in Geology* (Edited by Rullkotter, J. and Isaacs, C. M.), in press.
- Shimizu, Y., Alam, M. and Kobayashi, A. (1976) Dinosterol, the major sterol with a unique side chain in the toxic dinoflagellates, *Gonyaulax tamarensis*. *Jour. Amer. Chem. Soc.* 98, 1059-1060.
- Shimoyama, A., Hagishita, S. and Harada, K. (1988) Purins and pyrimidines in Neogene sediments of the Shinjo basin. *Geochem. J.*, 22, 143.
- 塩谷真・石渡良志 (1983) 新庄新第三系の堆積岩にみられる有機物 (炭化水

- Sverdrup, H. U., Johnson, M. W. and Fleming, R. H. (1941) *The Oceans*. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 242p.
- Tada, R., Watanabe, Y. and Iijima, A. (1986) Accumulation of laminated and bioturbated Neogene siliceous deposits in Ajigasawa and Goshogawara areas, Aomori Prefecture, Northeast Japan. *Jour. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, II, 21, 3, 139-167.
- Tada, R. (1991) Origin of rhythmical bedding in middle Miocene siliceous rocks of the Onnagawa Formation, northern Japan. *Jour. Sedim. Petrol.*, 61, 1123-1145.
- Tada, R. and Iijima, A. (1992) Lithostratigraphy and compositional variation of Neogene hemipelagic sediments in the Japan Sea. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results.*, 127/128, 1229-1260.
- Tada, R. (1994) What controls the deposition of bio-siliceous sediments in the Japan Sea? In: *Proc. 29th Int'l. Geol. Congr. Part C: Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic* (Edited by Iijima, A., Abed, A. M. and Garrison, R. E.), 17-30, VSP, Utrecht.
- Taguchi, K., Sasaki, K. and Ushijima, N. (1969) Geochemical significance of porphyrin pigments in the stratigraphic correlation of the Neogene Tertiary rocks 1. Yashima Oil Field, Akita Prefecture, Japan. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, Sec. III, 3, 333-348.
- 田口一雄・佐々木清隆・牛島信義 (1970) 山形県新庄油田地区の新第三系に含まれるポルフィリン類 -油田新第三系に含まれるポルフィリン類の堆積学的研究 (3) -. *地質雑*, 76, 11, 559-566.
- Taguchi, K. and Sasaki, K. (1973) Organogeochemistry and its relation to the geology of petroleum accumulation in Japan. In: *Proc. of Symp. on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry. II Biogeochemistry*, 133, The Clark Company, Washington, D.C.

- 素類) の続成変化について. 堆積学研究会報, XVII-XIX, 33-39.
- Sinninghe Damste, J. S., van Koert, E. R., Kock-van Dalen, A. C., de Leeuw, J. W. and Schenck, P. A. (1989a) Characterization of highly branched isoprenoid thiophenes occurring in sediments and immature crude oils. *Org. Geochem.*, 14, 555-567.
- Sinninghe Damste, J. S., Rijpstra, W. I. R., Kock-van Dalen, A. C., de Leeuw, J. W. and Schenck, P. A. (1989b) Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulfur compounds in the early stages of diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1343-1355.
- Stein, R. (1991) Accumulation of Organic Carbon in Marine Sediments, Results from the Deep Sea Drilling Project/Ocean Drilling Program (DSDP/ODP), Springer-Verlag, Berlin, 217pp.
- Summons, R. E., Barrow, R. A., Capon, R. J., Hope, J. M. and Stranger, C. (1993) The structure of a new C₂₅ isoprenoid alkene biomarker from diatomaceous microbial communities. *Aust. J. Chem.* 46, 907-915.
- 鈴木徳行・島田いく郎 (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, 16, 125-142.
- 鈴木徳行・島田いく郎 (1983) 堆積岩の熱史の指標としてのステラン.トリテルパンのエピ化に関する考察. 堆積学研究会報, 17-19, 47-55.
- Suzuki, N. and Taguchi, K. (1983) Diagenesis of extractable and bound fatty acids in possible source rocks in Japan. *Org. Geochem.*, 6, 125-133.
- Suzuki, N., Sampei, Y. and Koga, O. (1993) Norcholestane in Miocene Onnagawa siliceous sediments, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 4539-4545.
- 鈴木宇耕 (1989) 日本海東部新第三系堆積盆地の地質. 地質学論集, no.32, 143-183.

- Taguchi, K. Shimoyama, S. Itihara, Y., Imoto, N. Ishiwatari, R. Shimoyama, A., Akiyama, M. and Suzuki, N. (1986) Relationship of organic and inorganic diagenesis of Neogene Tertiary rocks, northeastern Japan. In: *Roles of organic matter in sediment diagenesis*. (Edited by Cautier, D. L.), 47-64, SEPM Special Publication, no. 38. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Tulsa, Oklahoma.
- Takahashi, J. (1922) The marine kerogen shales from the oil field of Japan: A contribution to the study of the origin of petroleum. *Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. III*, 1, 63-156.
- 高橋純一 (1922) 石油鉱床新論, 丸善, 東京, 615pp.
- 辻隆司・増井泰裕・早稲田周・井上洋子・栗田裕司・甲斐邦男 (1991) 秋田県矢島町周辺の女川層の岩相区分と堆積環境, およびその根源岩特性. 石油資源開発研究報告 7, 45-99.
- 角皆静男・乗木新一郎 (1993) 海洋化学. 西村雅吉編, 産業図書, 286pp.
- Ungerer, P., Bessis, F., Chenet, P. Y., Durand, B., Nogaret, E., Chiarelli, A., Oudin, J. L. and Perrin, J. F. (1984) Geological and geochemical models in oil exploration: principles and practical examples. In: *Petroleum Geochemistry and Basin Evaluation* (Edited by Demaison, G. and Murriss, R. J.), 53-77, AAPG Memoir 35.
- Volkman, J. K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, 9, 83-99.
- Volkman, J. K., Barrett, S. M. and Dunstan, G. A. (1994) C₂₅ and C₃₀ highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms. *Org. Geochem.*, 21, 407-413.
- 早稲田周・重川守 (1990) 由利原油・ガス田における炭化水素の生成・移動・集積. 石技誌, 55, 233-244.
- 渡辺剛忠・加藤園江・小坂秀王・小林巖雄 (1977) 新潟県佐渡、相川-沢根

- に露出する中新統の泥質岩 -とくに, 岩相, 有機炭素量, 窒素量, 珪藻化石について-. 佐渡博物館研究報告, 7, 103-111.
- 渡辺真人 (1992) 富山県氷見・灘浦地域の新第三系の層序 -とくに姿累層とその上位層との間の時間間隙について-. 地質雑, 96, 915-936.
- 渡辺真人 (1994) 日本海周辺域にみられる後期中新世のsubmarine hiatusの形成過程に関する一考察. 地調月報, 45, 471-475.
- 渡部芳夫・多田隆治 (1988) 青森県下新第三紀珪質堆積物の化学組成. 「第三紀珪質頁岩層の総合研究」昭和62年度科学研究費補助金 (総合研究A) 研究成果報告書 (研究代表者: 飯島東), 129-148.
- Watanabe, Y., Yamamoto, M. and Imai, N. (1994) Sedimentary environment of the Onnagawa Sea: Middle Miocene Japanese backarc trough. In: *Proc. 29th Int'l. Geol. Congr. Part C: Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic* (Edited by Iijima, A., Abed, A. M. and Garrison, R. E.), 31-51, VSP, Utrecht.
- Whithead, E. V. (1973) Molecular evidence for the biogenesis of petroleum and natural gas. In: *Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry* (Edited by Ingerson, E.) Vol. II, 158-211, The Clarke Co.
- Whitehead, E. V. (1974) The structure of petroleum pentacyclanes. In: *Advances in Organic Geochemistry 1973* (Edited by Tissot, B. and Bienner, F.), 225-243, Editions Technip, Paris.
- Wignall, P. B. and Meyers, K. J. (1988) Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: a new approach. *Geology*, 16, 452-455.
- Wolff, G. A., Lamb, N. A. and Maxwell, J. R. (1986) The origin and fate of 4-methyl steroids hydrocarbons I. 4-methyl sterenes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 335-342.
- Woodruff, F., Savin, S. M. and Douglas, R.G. (1981) Miocene stable isotope record: A detailed deep Pacific Ocean study and its paleoclimatic

implications. *Science*, 212, 665-668.

山本正伸 (1990) 秋田県能代・鷹巣地域の女川層（岩谷層）珪質岩類のバイオマーカー組成。「資源評価のための三次元モデリング手法に関する研究」第一次中間報告書, 42-54, 地質調査所.

Yamamoto, M. (1992) Fractionation of azaarenes during oil migration. *Org. Geochem.*, 19, 4-6, 389-403.

Yamamoto, M. and Watanabe, Y. (1994) Biomarker geochemistry and paleoceanography of Miocene Onnagawa diatomaceous sediments, northern Honshu, Japan. In: *Proc. 29th Int'l. Geol. Congr. Part C: Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic* (Edited by Iijima, A., Abed, A. M. and Garrison, R. E.), 53-74, VSP, Utrecht.

山本正伸・渡部芳夫・渡辺真人 (1994) 中新統女川層珪藻質岩中のジノステランと表層水栄養塩環境. 地調月報, 45, 527-530.

Yamamoto, M. and Watanabe, Y. (1995) Molecular geochemical approach to the paleoceanographic assessment of Neogene sediments of Yashima area, Akita Basin, Japan. *J. Jap. Assoc. Petrol. Technol.*, 60, 27-38.

山本正伸 (1995) 古海洋環境の復元：分子地球化学的アプローチの現状と課題. 地質ニュース, 印刷中.

Yamamoto, M. Distribution of organic molecules of various bound forms in Neogene sediments, Yashima, Akita, NE Japan. *Geochem. J.*, submitted.

山野井 (1978a) 男鹿半島における新第三系の花粉層序. 地質雑, 84, 69-86.

山野井 (1978b) 佐渡（中山峠）における新第三系の花粉層序. 石技協, 43, 119-126.

謝辞

本論文を起こすにあたり格別の御配慮と御指導をいただきました名古屋大学大気水圏科学研究所長半田暢彦教授に、衷心より厚く御礼申し上げます。また、元東北大学教授田口一雄博士には、有機地球化学への道を開いていただくとともに、地質調査、試料採取、分析、論文作成等、多分野にわたり御指導をいただきました。本研究の遂行にあたり、地質調査所渡部芳夫主任研究官には、共同研究者としての日頃の討論を通じて、多くの貴重な御意見をいただきました。東京大学海洋研究所小池勲夫教授、地質調査所茅根創主任研究官には、本論文を起こすにあたり、多大な御配慮をいただきました。地質調査所渡辺真人主任研究官、同所柳沢幸夫主任研究官、東京大学多田隆治助教授には、日頃の討論を通じて貴重な御意見をいただきました。地質調査所寺島美南子燃料鉱床課長、徳橋秀一燃料資源課長、小玉喜三郎地質部長、本座栄一元燃料資源部長、奥田義久燃料資源部長には、予算面に関して十分な御援助をいただきました。地質調査所坂田将主任研究官、金子信行主任研究官、古宮正利研究員、鈴木祐一郎主任研究官、今井登地球化学課長、寺島滋主任研究官、三田直樹主任研究官には、試料分析の際、多大な御援助をいただきました。オランダ海洋研究所Jan W. de Leeuw教授、Stefan Schouten博士、Marrian Baas女史、Jaap S. Sinninghe Damste博士他、生物地球化学研究室の皆様には、多くの議論と御指導をいただきました。これらの方々に深甚な感謝の意を表します。