

## 秋田県矢島地域新第三系堆積岩の 各種結合態バイオマーカーの組成とその起源

山本正伸\*

Masanobu YAMAMOTO (1999) Biomarkers of various bound forms in Neogene sediments, Yashima, Akita, NE Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 50 (5/6), p. 329-359, 20 figs., 9 tables. 1 appendix-fig.

**Abstract:** Biomarkers were analyzed in various bound fractions released by sequential chemical degradations of sedimentary organic matter in diatomaceous-argillaceous rocks from the Neogene Onnagawa, Funakawa and Tentokuji Formations, Yashima, Akita, NE Japan.

Biomarker distributions indicate the contributions of diatoms, dinoflagellates, higher plants, heterotrophic bacteria and/or cyanobacteria, chemoautotrophic bacteria and anaerobic bacterivorous ciliates to the organic matter in samples.

A remarkable difference is observed in the distributions of *n*-fatty acids and  $\omega$ -hydroxy-*n*-fatty acids between free and bound forms. This is attributed to the differences between land and aquatic organic matters in the history of chemical degradations suffered before deposition.

High amount of sulfur-bound lipids are encountered characteristically in the samples deposited in anoxic environment. Differences are observed between free and sulfur-bound fractions in the distributions of *n*-alkanes, acyclic isoprenoids, hopanoids and steroids. These presumably result from the variations of precursor compounds with different functionalities in source organisms.

Several source and maturity indicators show different values between free and sulfur-bound forms. Diagenetic changes of some source indicators such as pristane/*n*-heptadecane likely result from the release of sulfur-bound lipids from higher-molecular-weight organic matter by thermal cracking.

### 要 旨

石油根源岩のバイオマーカーの起源と各根源生物種の寄与を正しく推定するためには、炭化水素類だけでなく、それと共通の炭素骨格を持つ含官能基バイオマーカーの定量的評価が重要である。本研究では、古環境指標としてのバイオマーカーの有効性を検討することを目的として、矢島地域の新第三系女川層、船川層、天徳寺層から4試料を選択し、遊離態、エステル結合態、アミド結合態、グリセリド結合態、硫黄結合態のバイオマーカーの分布を予察的に調べた。その結果、以下の知見が得られた。

1) 珪藻、渦鞭毛藻、高等植物、従属栄養バクテリアもしくはシアノバクテリア、化学合成独立栄養バクテリア、バクテリア食嫌気性繊毛虫類などを起源とするバイオマーカーが検出された。

2) *n*-脂肪酸と $\omega$ -ヒドロキシ-*n*-脂肪酸は、遊離態と結合態で分布が大きく異なる。この違いは陸上植物起源有機物と海成生物起源有機物の堆積前に被った化学分解作用の歴史の違いにより説明可能である。

3) 硫黄結合態脂質の含有量は還元的環境下で堆積した試料で高い傾向が認められた。*n*-アルカン、鎖式イソプレノイド、ホパノイド、ステロイドは遊離態と硫黄結合態炭化水素骨格で分布が大きく異なる。先駆化合物の多様性が形態別分布の違いに反映されていると考えられる。

4) いくつかの起源・熟成指標について、非極性Iフラクション(遊離態炭化水素)、脱硫黄化極性フラクション(硫黄結合態)、脱硫黄化抽出物(硫黄結合態)を比較したところ、指標によっては大きな違いが認められた。これまで報告されてきた熟成による指標値の変化のいくつかは、硫黄結合態脂質の高分子有機物からの放出により説明が可能である。

### 1. はじめに

バイオマーカー(化学化石と同義)とは特定の生物種との対応が可能な分子骨格を持つ有機分子の総称である(Eglinton and Calvin, 1967)。このバイオマーカーを用

\*資源エネルギー地質部(Mineral and Fuel Resources Department GSJ)

Keywords: biomarkers, bound lipids, chemical degradation, NiB desulfurization, Yashima, Akita, Neogene, petroleum source rock

いた石油の探査・評価手法は、この20年間に著しい発展を遂げた。石油地球化学分野でのバイオマーカーの適用の対象としては、石油の根源生物の特定、石油根源岩の堆積環境の復元、石油根源岩と石油の有機熟成度の評価、石油-石油対比、石油-根源岩対比、石油の移動距離の推定、石油の集積史の復元などが挙げられる(Peters and Moldowan, 1993)。

石油の探査・評価・研究に用いられるバイオマーカーは炭素と水素の骨格からなる炭化水素類である場合が多い。この理由として、炭化水素類が石油の主要成分であることや炭化水素類の分析が相対的に容易であることが挙げられる。しかし、石油や石油根源岩中には炭化水素類の他に官能基を持つ化合物(含官能基バイオマーカー)が多く存在している。代表的なものとして、生体脂質である脂肪酸とアルコールや、初期続成作用生成物である硫黄有機化合物、起源不明の窒素化合物が挙げられる。これらの化合物の多くは炭化水素類と共通の炭素骨格を持ち、成因的な関係にあると考えられている。また一部の炭素骨格はエステル結合やチオエーテル結合などを介して高分子化合物の一部を構成している(Ishiwatari and Kawamura, 1978; Kohnen *et al.*, 1992など)。石油根源岩中の含官能基バイオマーカーや高分子化合物中の炭化骨格(結合態バイオマーカー)は炭化水素類に比べて相対的に研究例が少なく、石油根源岩のルーチン分析の項目には通常取り入れられていない。

含官能基バイオマーカーは、有機溶媒により抽出される“遊離態バイオマーカー”と化学分解によって高分子有機物から放出される“結合態バイオマーカー”とに分けられる。同一試料内において、この遊離態と結合態のバイオマーカーの分布が大きく異なっていることがしばしば指摘されてきた(Ishiwatari and Kawamura, 1978; Cranwell, 1978; Suzuki and Taguchi, 1983; Goossens *et al.*, 1986; Nishimura and Baker, 1987; Kohnen *et al.*, 1992)。

また、この数年間には、還元的環境において堆積した試料においては、硫黄結合を介して高分子有機物にトラップされた結合態バイオマーカーの量が無視できないことが明らかになってきた(Kohnen *et al.*, 1992など)。この硫黄結合態バイオマーカーは、その先駆分子の二重結合や含酸素基に硫化水素もしくは硫黄が反応し、形成されたと考えられている(Sinninghe Damsté *et al.*, 1989b)。この硫黄結合の形成は先駆分子の二重結合の位置や官能基の多様性を反映し、選択的に起きるために、炭化水素フラクションのバイオマーカーの分布が大きくバイアスを受ける可能性が指摘されており(Kohnen *et al.*, 1992)、硫黄結合態バイオマーカーを分析することの重要性が認識されつつある。

以上のことから、炭化水素バイオマーカーが石油根源岩中のバイオマーカーの存在比を代表していない可能性

が考えられる。このことは、石油根源岩のバイオマーカーの起源と各根源生物種の寄与を正しく推定するためには、炭化水素類だけでなく、それと共通の炭素骨格を持つ含官能基バイオマーカーの定量的評価が重要であることを意味している。

本研究では、古環境指標としてのバイオマーカーの有効性を検討することを目的として、矢島地域の新第三系女川層、船川層、天徳寺層から4試料を選択し、遊離態、エステル結合態、アミド結合態、グリセリド結合態、硫黄結合態のバイオマーカーの分布を予察的に調べた。本論文では、1)各種バイオマーカーの分布を記載し、2)検出された化合物の起源を議論し、3)起源や熟成を指示するとされているバイオマーカー指標について、存在形態との関わりを検討する。

## 2. 試料および分析方法

### 2.1 試料

東北日本秋田含油新第三系堆積盆の矢島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4個の露頭岩石試料を分析に供した(第1表)。これらの試料の岩石学的記載と遊離態バイオマーカーの組成の一部はYamamoto and Watanabe (1994, 1995b)に示されている。また同じルートから採取された試料の岩石学的、地球化学的、微古生物学的研究が石油資源開発㈱により行われている(辻ほか, 1991)。

### 2.2 抽出

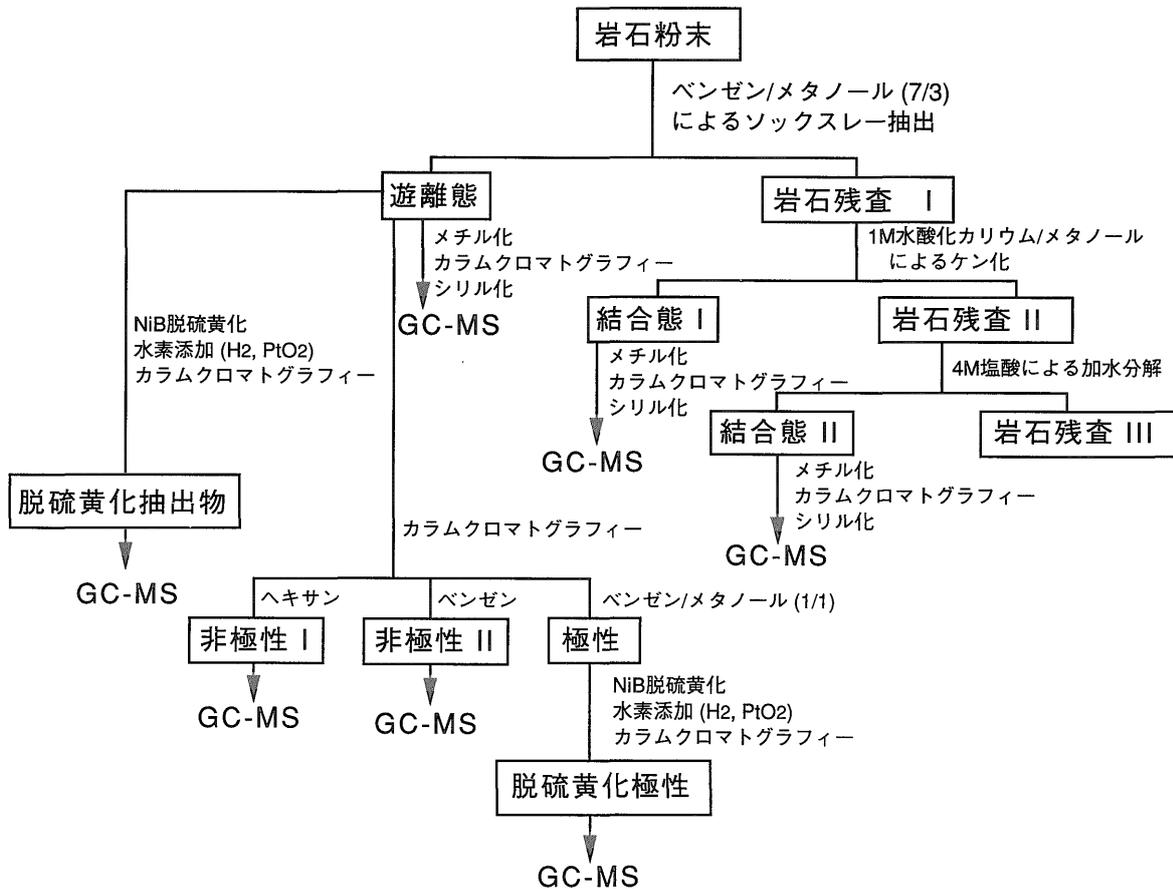
分析方法の概略を第1図に示す。抽出性有機物(抽出物)を岩石粉末試料(約10g)から Tacator 社製改良型ソックスレー抽出器(ソクテックス HT-2)を用いて抽出した(ベンゼン/メタノール混合溶媒(7/3 v/v), 15時間(煮沸2時間, リンス13時間, 2-3回))。元素硫黄は還元銅小片を沸騰したフラスコに加えることにより除去された。抽出物をロータリーエヴァポレーターを用いて濃縮し、窒素ガス気流下で乾固した。この抽出物を“遊離態フラクション”と呼ぶ。

結合態脂質の分離は基本的に Ahmed *et al.* (1998)の方法に従って行った。これらの加水分解反応を模式的に第2図に示す。溶媒抽出後の岩石残査を、乾燥後、1M 水酸化カリウム(4%水, 96%メタノール)を用いて90°Cで2時間リフラックスした。ケン化終了後、溶液を遠沈管に移し、2M 塩酸(メタノール/水 1/1 v/v)の添加により pH 3 に調整した。遠心分離の後、上澄みを分液ロートに移した。残査をメタノール/水(1/1 v/v)で2回、塩化メチレン/メタノール(1/1 v/v)で2回、塩化メチレンで3回以上、超音波で洗浄した後、洗浄液を前述の上澄みに添加した。塩化メチレン層を分液ロート中で分離した。さらに、残液を塩化メチレンにより2回抽出した。この

第1表 分析試料一覧.  
Table 1 List of samples analyzed.

試料名	岩質	生物擾乱 の程度	地層名	時代
814-3	塊状暗緑灰色砂質シルト岩	B	天徳寺層	鮮新世
1004-3	塊状暗灰色泥岩	B	船川層	後期中新世-前期鮮新世
927-3	塊状灰色泥質ポーセラナイト	S L	女川層	後期中新世
921-3	板状暗灰色ポーセラナイト	L	女川層	中期中新世

WL=葉理構造の保存が極めて良好, L=葉理構造が保存されている,  
S L=葉理構造が一部破壊されている,  
B=生物擾乱により葉理構造が完全に破壊されている。



第1図 分析方法の概略.  
Fig. 1 Schematic flow chart of the analytical procedures.

分離されたフラクションを“結合態 I フラクション”と呼ぶ。

ケン化処理後の残渣をロータリーエヴァポレーターを用いて乾燥後、4M 塩酸を用いて110°Cで6時間リフラックスした。冷却後、16M 水酸化カリウム水溶液を添加し、pH 6 に調整した。加水分解した溶液をロータリーエヴァポレーターを用いて濃縮した後、前述の方法でケン化した。このフラクションを“結合態 II フラクション”と呼ぶ。

遊離態脂質、結合態 I、結合態 II 各フラクションを三沸

化ほう素/メタノール(14%)を用いてメチル化した(80°C, 15分間)。メチル化したフラクションからシリカゲル担体と酢酸エチル溶出液を用いたカラムクロマトグラフィーによって、極性化合物と高分子化合物を除去した。その後、フラクションを BSTFA (N,O-Bis (trimethylsilyl)-trifluoroacetamide)を用いてシリル化した(70°C, 30分間)。

### 2.3 カラムクロマトグラフィー

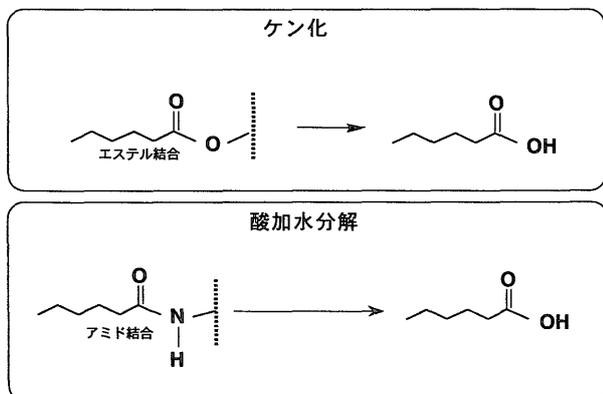
遊離態フラクションの一部をシリカゲル担体のカラム

クロマトグラフィーによって3つのフラクションに分画した。溶出液の順序はヘキサン(非極性Iフラクション),ベンゼン(非極性IIフラクション),ベンゼン/メタノール(極性フラクション)である。

### 2.4 脱硫酸化と水素添加

極性フラクションと遊離態フラクションの一部を、ほう素化ニッケル法によって脱硫酸化した(Schouten *et*

*al.*, 1993)。この脱硫酸化の反応を第3図に示す。フラクションの一部をメタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒(1/1 v/v)50mlによって溶解した。続いて、無水塩化ニッケル(NiCl<sub>2</sub>)500mgを窒素気流下で加えた。さらに静かに攪拌しながら、水素化ほう素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)500mgを徐々に加えた。この溶液を窒素気流下で2時間リフラックスし、冷却後、溶液を遠心分離した。上澄みを分液ロートに移した。残渣を塩化メチレン/メタノール混合溶媒(1/1 v/v)により2回抽出し、抽出液を前述の上澄みに加えた。集められた塩化メチレン層をロータリーエヴァポレーターを用いて濃縮した。濃縮されたフラクションを酢酸エチル(約3 ml)を用いて溶解し、ごく少量の酸化プラチナ粉末を添加した。続いて、この溶液中に約1時間、水素ガスを静かに泡立たせた。その後、溶液を密閉し、一晩攪拌した。この水素添加された炭化水素類をシリカゲル担体とヘキサン溶出液を用いたカラムクロマトグラフィーにより分離した。

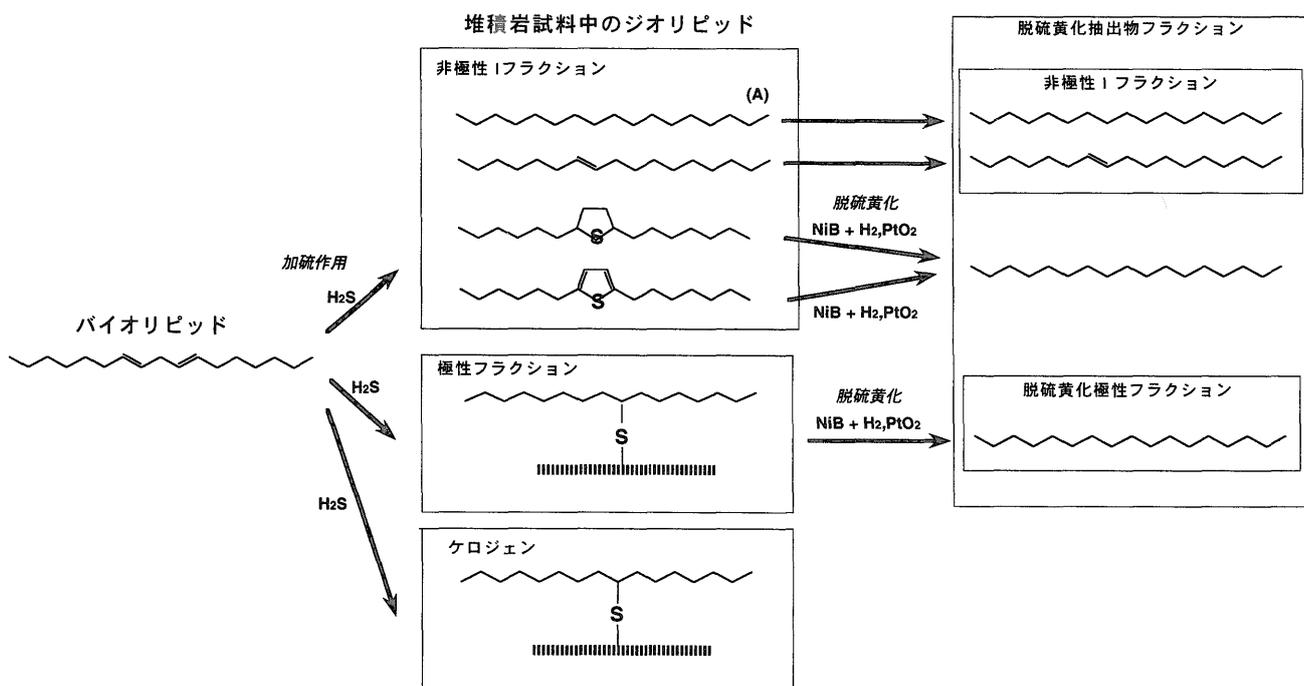


第2図 化学分解による生分子中のエステル結合とアミド結合の開裂。これらの開裂により脂肪酸などの有機酸がおもに遊離する。

Fig. 2 Chemical degradation of biosynthesized ester and amide bonds. Organic acids such as fatty acids are major products of these degradation.

### 2.5 ガスクロマトグラフィー・質量分析

分離した有機化合物を酢酸エチル溶媒中に溶解し、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(25 m長, 0.20mm径, 0.33μm膜厚)キャピラリーカラム)に導入して分析した。試料導入部の温度は320°C, オープン温度は60°Cから150°Cまでは20°C/min.で, 150°Cから320°Cまでは4°C/min.で昇温した後, 320°Cで20分間保持



第3図 抽出物(非極性Iおよび極性フラクション)中の含硫黄結合の開裂(脱硫酸化)。

Fig. 3 Scheme of desulfurization of sulfurized geolipids in Apolar I- and Polar-fractions.

した。質量分析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の2つのモードで行った。イオン化電圧を70eV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(Philp, 1985: Brassell *et al.*, 1986; Peakman and Maxwell, 1988: Peakman *et al.*, 1989; Sinninghe Damsté *et al.*, 1989a; Peters and Moldowan, 1993 など)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、鎖式アルカン類, トリテルパン類,  $\Delta^5$ -ステレン類, ステラン類, 4-メチルステラン類, C環芳香族ステロイド炭化水素類, ジアステレン類に関して, それぞれ  $m/z$ 99,  $m/z$ 191,  $m/z$ 215,  $m/z$ 217,  $m/z$ 231,  $m/z$ 253,  $m/z$ 257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。またスピロステレン類に関しては, 分子イオンの  $m/z$ 192,  $m/z$ 206,  $m/z$ 220,  $m/z$ 234のマスプロットグラムを用いた。

### 3. 結果

遊離態フラクション, 結合態Iフラクション, 結合態IIフラクション, 非極性Iフラクションの含有量を第2表に示す。遊離態フラクション, 結合態Iフラクション, 結合態IIフラクション, 非極性Iフラクション, 脱硫酸化極性フラクション中に同定された化合物は第3表に示す。非極性IIフラクションは本研究では対象としなかった。

#### 3.1 遊離態フラクションの化合物

女川層上部の試料(no. 927-3)の全イオンクロマトグラムを第4図に示す。検出された化合物の種類は, 基本的に各試料に共通であるが, その含有量は多様である。主要化合物はn-脂肪酸, イソプレノイド脂肪酸, ホパン酸,  $\omega$ -ヒドロキシn-脂肪酸, 炭化水素類である。イソ脂肪酸, アンテイソ脂肪酸, アルキルチオフェン,  $\alpha$ -ヒドロキシn-脂肪酸が微量成分として検出された。

#### 3.2 結合態Iフラクション(エステル結合態)の化合物

女川層2試料(nos. 927-3, 921-3)に関して分析を行った。両試料はほぼ同一の分子組成を示す。女川層上部の

試料(no. 927-3)の全イオンクロマトグラムを第4図に示す。主要化合物はn-脂肪酸, イソプレノイド脂肪酸, イソ脂肪酸, アンテイソ脂肪酸, n- $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸, ホパン酸である。

#### 3.3 結合態IIフラクション(アミド結合態およびグリセリド結合態)の化合物

女川層2試料(nos. 927-3, 921-3)に関して分析を行った。両試料はほぼ同一の分子組成を示す。女川層上部の試料(no. 927-3)の全イオンクロマトグラムを第4図に示す。主要化合物はn-脂肪酸, イソプレノイド脂肪酸, イソ脂肪酸, アンテイソ脂肪酸, n- $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸である。極く微量のホパン酸が女川層上部の試料(no. 927-3)で検出された。

#### 3.4 非極性Iフラクションの化合物

全試料に関して分析を行った。女川層上部の試料(no. 927-3)の全イオンクロマトグラムを第5図に示す。図から明らかのように, 主要化合物はn-アルカン, イソプレノイドアルカン, ステラン, 4-メチルステラン, ジアステレン, C環芳香族ステロイド炭化水素類, ホパン, イソプレノイドチオフェンである。またホペン, オレアナン, ガンマセラン,  $\Delta^5$ -ステレン類,  $\Delta^{14}$ -ステレン類, スピロステレン, カダレン, ペリレンが微量成分として検出された。

#### 3.5 脱硫酸化極性フラクションの化合物

全試料に関して分析を行った。女川層上部の試料(no. 927-3)の全イオンクロマトグラムを第5図に示す。主要化合物はn-アルカン, イソプレノイドアルカン, ステラン, 4-メチルステラン, ホパンである。オレアナンとガンマセランが微量成分として検出された。

#### 3.6 各化合物の分布

##### 3.6.1 n-脂肪酸類(第6図)

n-脂肪酸類(構造式, 付図I)は, 遊離態フラクション, 結合態Iフラクション, 結合態IIフラクション中で見いだされた。いずれのフラクションでも, n-脂肪酸類はC<sub>16</sub>とC<sub>24</sub>にピークを持つバイモーダル分布を示し, 偶数炭

第2表 遊離態, 結合態I, 結合態II, 非極性Iフラクションの含有量。  
Table 2 Concentration of free-, Bound-I, Bound-II and Apolar-I fractions in Neogene sediments, Yashima.

試料名	遊離態脂質 ppm	結合態脂質 I ppm	結合態脂質 II ppm	非極性 I ppm
814-3	810	n.d.	n.d.	50
1004-3	1050	n.d.	n.d.	32
927-3	3080	1300	390	145
921-3	5630	270	160	184

ppm = parts per million, n.d. = 未測定。

第3-1表 矢島地域新第三系堆積岩中に検出された主要化合物の一覧と炭素数分布。

Table 3-1 Carbon number distributions of the major compounds in Neogene sediments, Yashima.

化合物種	特徴的な フラクシオン イオン	女川層下部 no. 921-3	女川層上部 no. 927-3A	船川層 no.1004-3	天徳寺層 no. 814-3	
ノルマル脂肪酸	遊離態	74	12(-)-36(+)(16,24)	9(-)-38(+)(16,24)	10(-)-38(+)(16,24)	11(-)-32(16,24)
	結合態 I		11(-)-36(+)(16)	9(-)-40(+)(16)	n.d.	n.d.
イソプレノイド脂肪酸	遊離態	74	12(-)-26(16)	9(-)-38(+)(16)	n.d.	n.d.
	結合態 I		15,20(20)	15,19,20(20)	15,19,20(15)	15,19,20(20)
イソ脂肪酸	遊離態	74	14-16(15)	11-17(15)	11-18(15)	13-17(16)
	結合態 I		12-17(15)	12-17(15)	n.d.	n.d.
アンテイソ脂肪酸	遊離態	74	14-17(16)	14-16(14)	n.d.	n.d.
	結合態 I		u.d.l.	12-16(15)	12-16(15)	13-16(15)
ホパン酸	遊離態	191	30-34(32)	28,30-33(32)	28,30-33(32)	28,30-33(32)
	結合態 I		31-33(32)	28,30-34(32)	n.d.	n.d.
28-ノルホパン酸	遊離態	191	u.d.l.	28,30-33(32)	n.d.	n.d.
	結合態 I		u.d.l.	29-31(29)	29-31(31)	29-31(29)
Δ17(21)-ホベン酸	遊離態	191	u.d.l.	29-31(29)	n.d.	n.d.
	結合態 I		u.d.l.	u.d.l.	n.d.	n.d.
ノルマル-α,ω-ジカルボン酸	遊離態	98	8-23(12)	10(-)-22(15)	n.d.	n.d.
	結合態 I		8-23(12)	10(-)-28(15)	n.d.	n.d.
α-ヒドロキシ-ノルマル脂肪酸	遊離態	M-57	22	22,24(22)	18-27(22)	18-28(24)
ω-ヒドロキシ-ノルマル脂肪酸	遊離態	146	22	22,24(22)	22-24(22)	20-27(22)
	結合態 I		u.d.l.	7(-)-31(25)	n.d.	n.d.
	結合態 II		u.d.l.	22-29(25)	n.d.	n.d.

数字：最小炭素数-最大炭素数（最大量を示す炭素数），n.d.=未測定，u.d.l.=検出限界以下。

第3-2表 矢島地域新第三系堆積岩中に検出された主要化合物の一覧と炭素数分布。

Table 3-2 Carbon number distributions of the major compounds in Neogene sediments, Yashima.

化合物種	特徴的な フラクシオン イオン	女川層下部 no. 921-3	女川層上部 no. 927-3A	船川層 no.1004-3	天徳寺層 no. 814-3	
ノルマルアルカン	非極性 I	99	15(-)-35(+)(22)	14(-)-35(16,29)	14(-)-33(17,29)	14(-)-31(17,23)
	脱硫酸化極性		16(-)-41(+)(31)	14(-)-30(18)	17-22(17)	17-21(17)
イソプレノイドアルカン	非極性 I	99	18-20,25,30(20)	16,18-20,25,30(20)	16,18-20,25,30(20)	16,18-20,25,30(19)
	脱硫酸化極性		19,20,25,30(25)	16,18-20,25,30(25)	19,20,25(20)	18-20,25(20)
ステラン	非極性 I	217	26-30(28)	26-30(27)	26-30(27)	26-30(27)
	脱硫酸化極性		26-30(28)	26-30(27)	27-29(27)	26-29(27)
4-メチルステラン	非極性 I	231	27-30(30)	27-30(30)	29,30(29)	29,30(29)
	脱硫酸化極性		27-30(30)	28-30(30)	u.d.l.	u.d.l.
ジアステレン	非極性 I	257	26-30(28)	26-30(27)	26-30(27)	26-29(27)
Δ5-ステレン	非極性 I	215	27-29(28)	27-29(27)	27-29(29)	u.d.l.
Δ14-ステレン	非極性 I	257	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
スピロステレン	非極性 I	M-164	27-29(28)	26-29(27)	26-29(28)	u.d.l.
C環モノアロマティックステロイド	非極性 I	253	26-29(28)	26-29(28)	26-29(28)	26-29(28)
ホパン	非極性 I	191	27-35(35)	27-32(28)	27-31(31)	27-31(30)
	脱硫酸化極性		27,29-35(35)	27,29-31,35(35)	u.d.l.	u.d.l.
Δ17(21)-ホベン	非極性 I	367	30	30	30	30
他のトリテルペノイド	非極性 I	191	30	30	30	30
多環芳香族炭化水素	脱硫酸化極性		30	u.d.l.	u.d.l.	u.d.l.
	非極性 I	M+	15,20(20)	15,20(20)	15,20(20)	15,20(15)
イソプレノイドチオフェン	脱硫酸化極性		u.d.l.	15,20(20)	u.d.l.	u.d.l.
	非極性 I	308,378	20,25(25)	20,25(25)	20,25(25)	20,25(25)

数字：最小炭素数-最大炭素数（最大量を示す炭素数），n.d.=未測定，u.d.l.=検出限界以下。

素数優位性を示す。

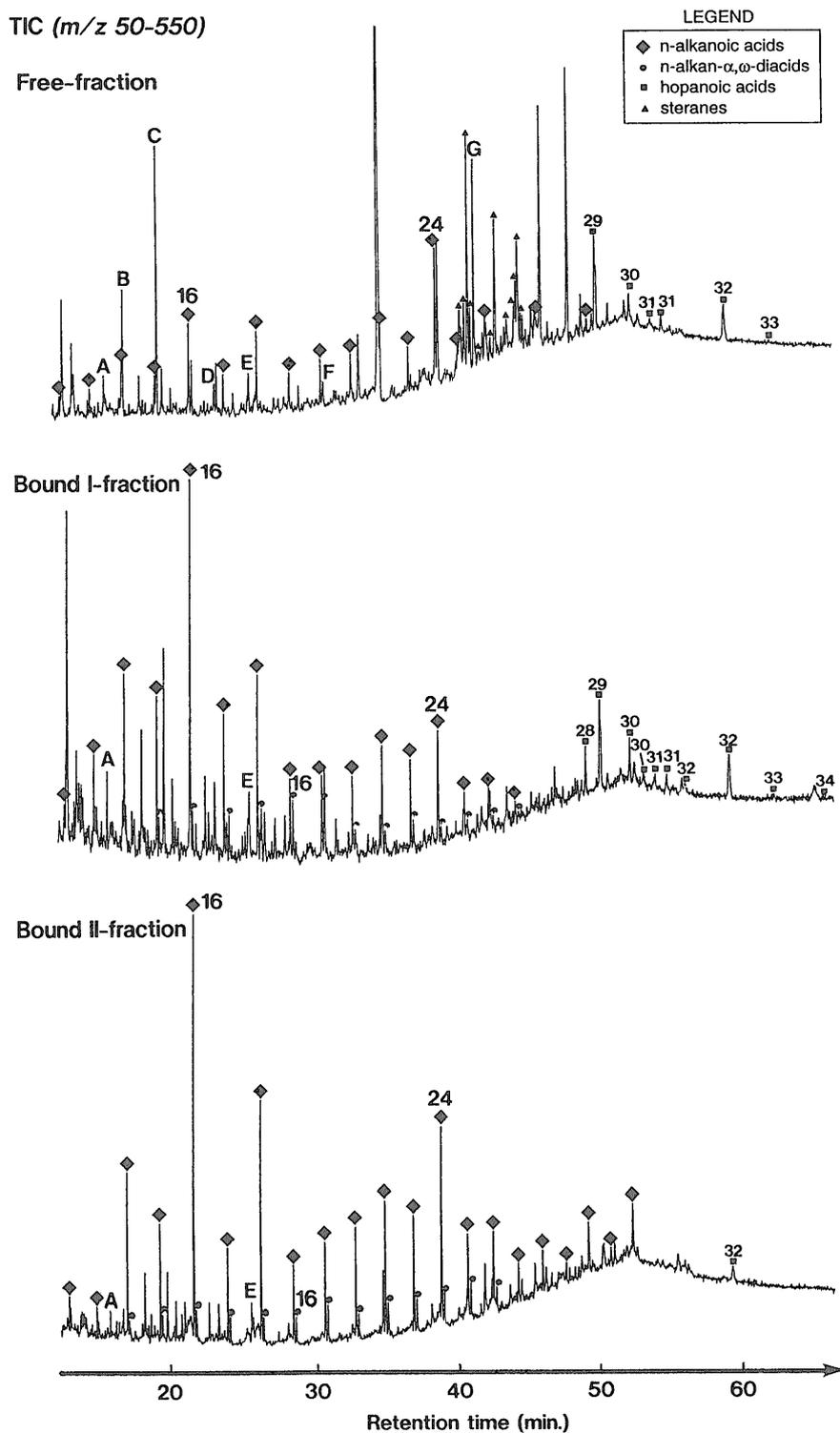
### 3.6.2 イソプレノイド脂肪酸類(第6図)

3,7,11-トリメチルドデカン酸(C<sub>15</sub>, II), 2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン酸(C<sub>19</sub>, III)および3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸(C<sub>20</sub>, IV)が、遊離態フラクシオン, 結合態 I フラクシオン, 結合態 II フラクシオンで見

いだされた。その分子組成は異なる試料やフラクシオンにおいてもほぼ同一である。同定に用いた参考文献：Boon *et al.*(1975b)。

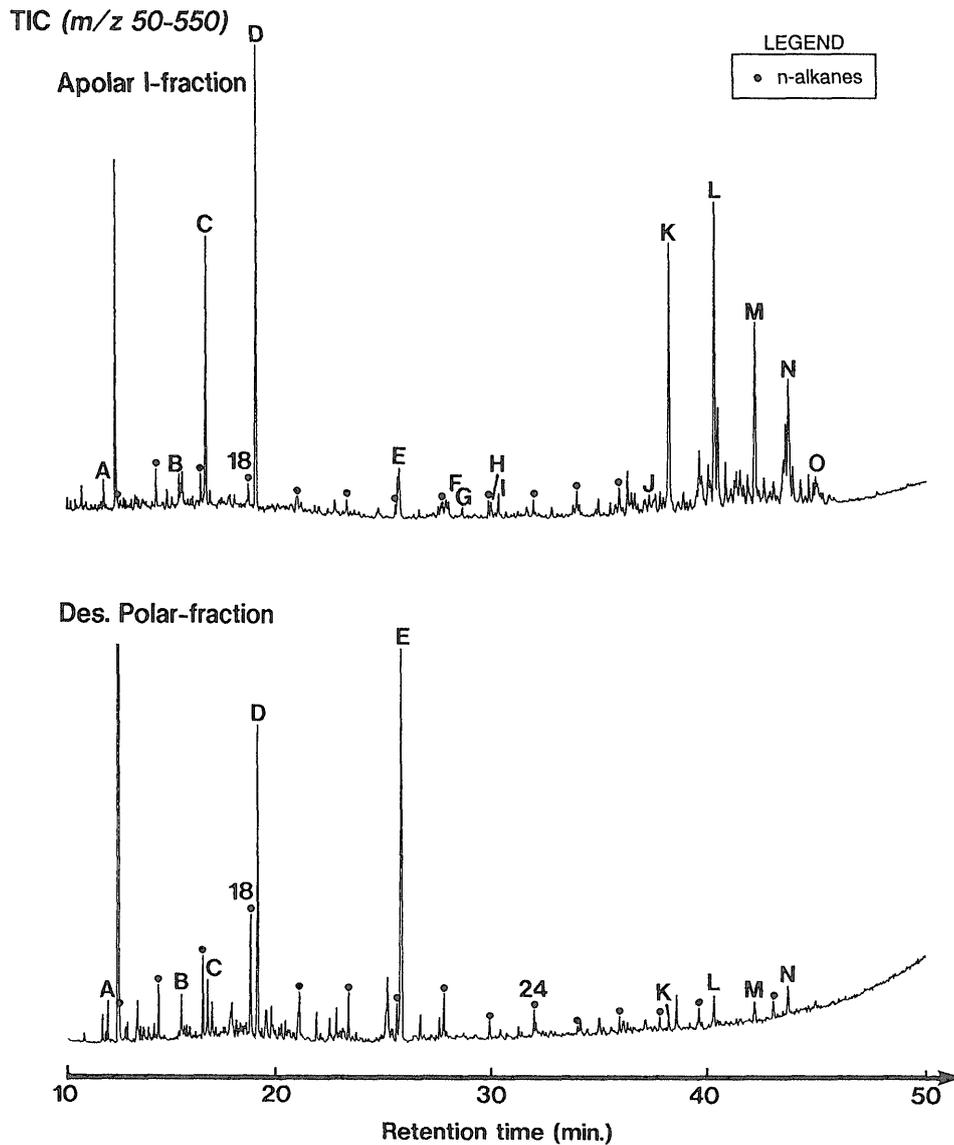
### 3.6.3 イソ脂肪酸類(第6図)

イソ脂肪酸類(V)は、遊離態フラクシオン, 結合態 I フラクシオン, 結合態 II フラクシオンで見いだされた。イ



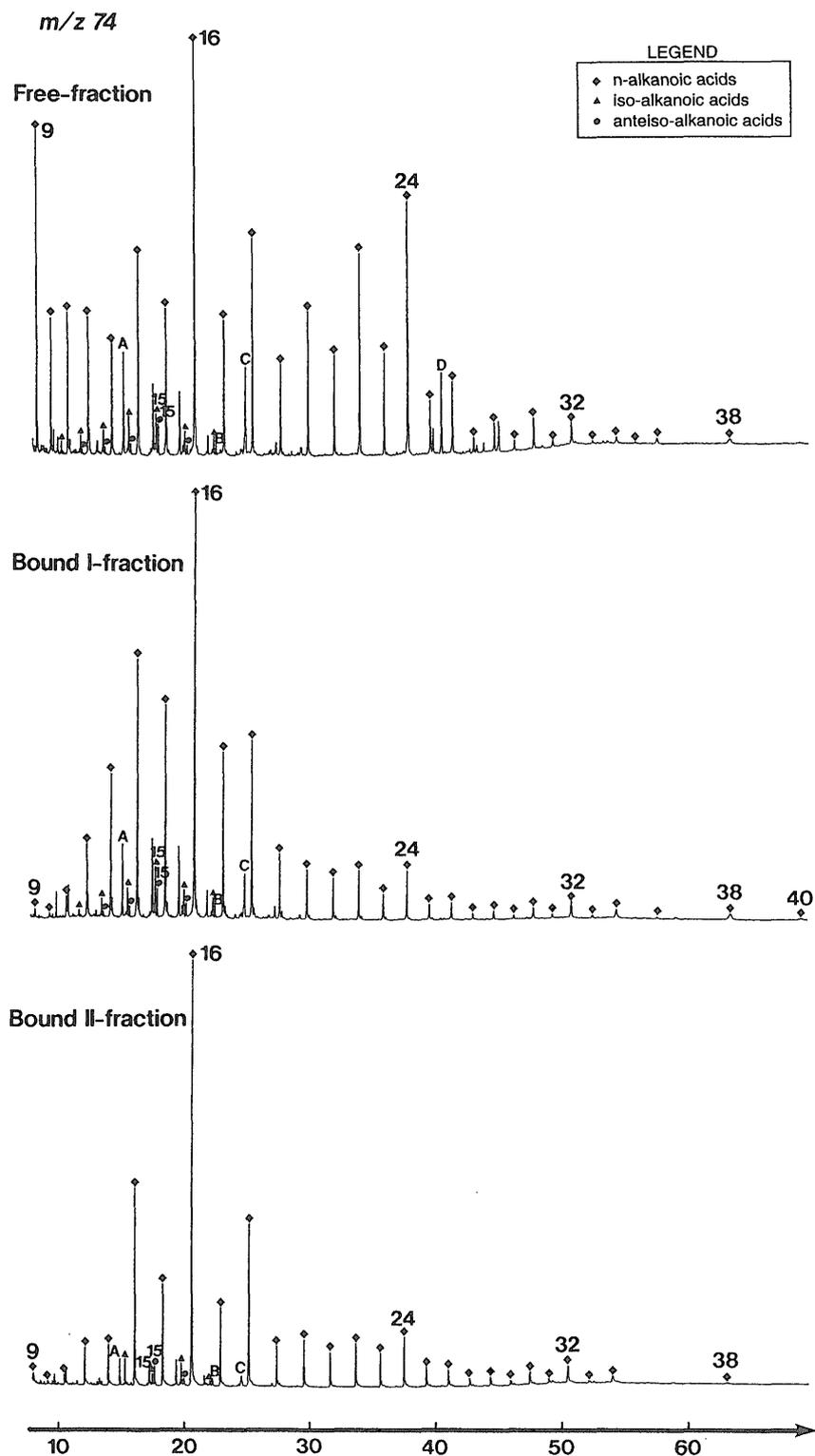
第4図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の遊離態(Free), 結合態I(Bound I), 結合態II(Bound II)各フラクションの全イオンクロマトグラム。図中の番号は炭素数を示す。A: 3,7,11-トリメチルドデカン酸, B: プリスタン, C: フィタン, D: 2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン酸, E: 3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸, F: C<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドアルカン, G:  $\omega$ -ヒドロキシ-n-ドコサン。

Fig. 4 Total ion chromatograms of the Free-, Bound I- and Bound II-fractions from muddy porceranite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). Number in the figure means carbon number. A=3,7,11-trimethyldodecanoic acid, B=pristane, C=phytane, D=2,6,10,14-tetramethylpentadecanoic acid, E=3,7,11,15-tetramethylhexadecanoic acid. F=C<sub>25</sub> HBI alkane, G= $\omega$ -hydroxy-n-docosane.



第5図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性 I(Apolar I), 脱硫黄化極性(Des. Polar)フラクションの全イオンクロマトグラム。図中の番号は炭素数を示す。A:2,6,10-トリメチルトリデカン, B:2,6,10-トリメチルペンタデカン, C:プリスタン, D:フィタン, E:C<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドアルカン, F:2-(2-メチルブチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1,5-ジメチルヘキシル)チオフェン, G:2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン(PME), H及びI:2,3-ジメチル-5-(7'-(2',6',10',14'-テトラメチルペンタデシル))チオフェン, J:スクアラン, K:20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-ノルコレスタン, L:20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-コレスタン, M:20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-メチルコレスタン, N:20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-エチルコレスタン, O:20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-プロピルコレスタン。

Fig. 5 Total ion chromatograms of the Apolar I-and Des. Polar-fractions from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). Number in the figure means carbon number. A=2,6,10-trimethyltridecane, B=2,6,10-trimethylpentadecane, C=pristane, D=phytane, E=C<sub>25</sub> HBI alkane, F=2-(2-methylbutyl)-3-(1,5-dimethylhexyl)-5-(1,5-dimethylhexyl)thiophene, G=2,6,10,15,19-pentamethyleicosane, H and I=2,3-dimethyl-5-(7'-(2',6',10',14'-tetramethylpentadecyl)) thiophene, J=squalane, K=20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-norcholestane, L=20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-cholestane, M=20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-methylcholestane, N=20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-ethylcholestane, O=20R-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ (H)-24-propylcholestane.



第6図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の遊離態(Free), 結合態I(Bound I), 結合態II(Bound II)各フラクションの  $m/z74$  マスフラグメントグラム(有機酸類)。図中の番号は炭素数を示す。A=3,7,11-トリメチルドデカン酸, B=2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン酸, C=3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン酸, D= $\omega$ -ヒドロキシ-n-ドコサン酸。

Fig. 6 Mass fragmentograms at  $m/z74$ (acids) of the Free-, Bound I- and Bound II-fractions from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). Number in the figure means carbon number. A=3,7,11-trimethyldodecanoic acid, B=2,6,10,14-tetramethylpentadecanoic acid, C=3,7,11,15-tetramethylhexadecanoic acid, D= $\omega$ -hydroxy-n-docosanoic acid.

ソ脂肪酸類の同族体は  $C_{11}$  から  $C_{18}$  にわたり、 $C_{15}$  にピークを持つモノモーダル分布を示す。同定に用いた参考文献：Boon *et al.*(1975a)。

#### 3.6.4 アンテイツ脂肪酸類(第6図)

アンテイツ脂肪酸類(VI)は、多くの試料の遊離態フラクション、結合態Iフラクション、および結合態IIフラクションで見いだされた。アンテイツ脂肪酸類は  $C_{12}$  から  $C_{16}$  にわたり、 $C_{15}$  で最大量を示す。同定に用いた参考文献：Boon *et al.*(1975a)。

#### 3.6.5 ホパン酸類(第4図)

ホパン酸類(VII)は、全試料の遊離態フラクション、試料 nos. 921-3, 927-3の結合態Iフラクションで見いだされた。試料 no. 927-3の結合態IIフラクションでも極微量のホパン酸類が検出された。ホパン酸類は女川層上部試料(no. 927-3)で最も多い。ホパン酸の炭素数は  $C_{29}$  を除く  $C_{28}$  から  $C_{34}$  にわたる。同定に用いた参考文献：Boon *et al.*(1978)。

#### 3.6.6 28-ホパン酸類(第4図)

28-ノルホパン酸類(VIII)は試料 nos. 927-3, 1004-3, 814-3の遊離態フラクション、試料927-3の結合態Iフラクションで見いだされた。28-ノルホパン酸類は女川層上部試料(no. 927-3)で特に多い。28-ノルホパン酸類の炭素数は  $C_{29}$  から  $C_{31}$  にわたる。同定に用いた参考文献：Yamamoto *et al.*(準備中)。

#### 3.6.7 ホペン酸(第4図)

$\Delta^{17(21)}-C_{30}$  ホペン酸は全試料の遊離態フラクションと試料927-3の結合態Iフラクションで見いだされた。同定に用いた参考文献：Yamamoto *et al.*(準備中)。

#### 3.6.8 $n-\alpha$ , $\omega$ -ジカルボン酸類(第4図)

$n-\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸類(IX)は、結合態Iフラクションと結合態IIフラクションで見いだされた。 $n-\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸類の炭素数は  $C_{28}$  に達し、 $C_{12}$  から  $C_{15}$  付近で最大となるモノモーダル分布を示し、偶数/奇数炭素数優位性をほとんど示さない。

#### 3.6.9 $\alpha$ -ヒドロキシ $n$ -脂肪酸類

微量の  $\alpha$ -ヒドロキシ  $n$ -脂肪酸類(X)が遊離態フラクションで検出された。 $\alpha$ -ヒドロキシ  $n$ -脂肪酸類の炭素数は  $C_{18}$  から  $C_{28}$  にわたり、 $C_{22}$  付近で最大となるモノモーダル分布を示し、偶数炭素数優位性を示す。同定に用いた参考文献：Boon *et al.*(1977)。

#### 3.6.10 $\omega$ -ヒドロキシ $n$ -脂肪酸類(第4図)

$\omega$ -ヒドロキシ  $n$ -脂肪酸類(XI)は遊離態フラクション

で検出された。 $\omega$ -ヒドロキシ  $n$ -脂肪酸類は船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)で多く、女川層試料(nos. 921-3, 927-3)で少ない。 $\omega$ -ヒドロキシ  $n$ -脂肪酸類の炭素数は  $C_{20}$  から  $C_{27}$  にわたり、強い偶数炭素数優位性を示し、 $C_{22}$  同族体が卓越する。同定に用いた参考文献：Boon *et al.*(1977)。

#### 3.6.11 $n$ -アルカン類(第7図, 第8図)

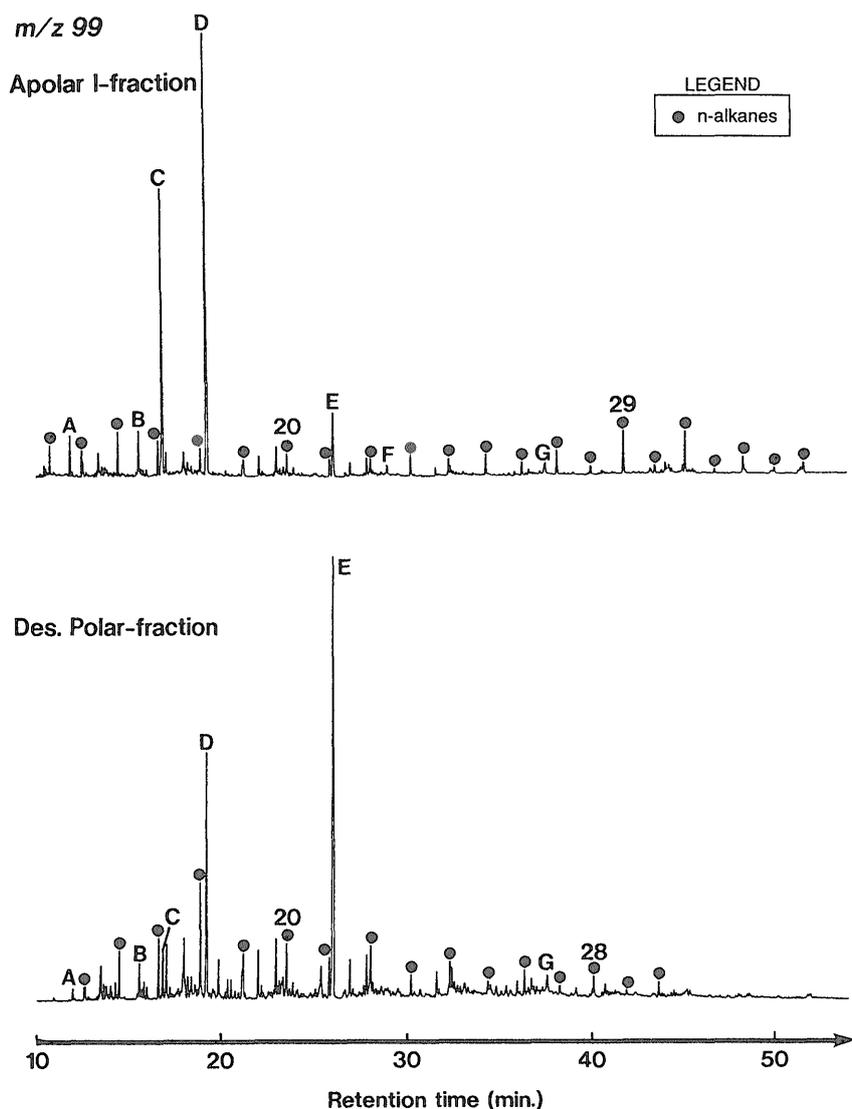
$n$ -アルカン類(XII)は非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションで見いだされた。非極性Iフラクションについては、 $n$ -アルカン類の炭素数分布は  $C_{14}$  から  $C_{35}$  に達し、 $C_{16}$  と  $C_{29}$  にピークを持つバイモーダル分布を示し、高分子同族体の領域で奇数炭素数優位性を示す。脱硫黄化極性フラクションについては試料により分布は大きく異なり、女川層下部試料(no. 921-3)では、 $n$ -アルカン類の炭素数分布は  $C_{41}$  に達し、 $C_{18}$  と  $C_{31}$  にピークを持つバイモーダルな分布を示し、弱い偶数炭素数優位性を示す(第8図)。女川層上部試料(no. 927-3)では、炭素数分布は  $C_{30}$  に達し、 $C_{18}$  をピークに持つ強い偶数炭素数優位性を示す(第7図)。船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)では検出量が小さく、低分子同族体( $C_{22}$  以下)のみが検出された。同定に用いた参考文献：Philp (1985)。

#### 3.6.12 イソプレノイドアルカン類(第7図)

2,6,10-トリメチルトリデカン( $C_{16}$ , XIII), 2,6,10-トリメチルペンタデカン( $C_{18}$ , XIV), 2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン(プリスタン,  $C_{19}$ , XV), 2,6,10,14-テトラメチルヘキサデカン(フィタン,  $C_{20}$ , XVI), 2,6,10,14-テトラメチル-7-(3-メチルペンチル)ペンタデカン( $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルカン, XVII), 2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン(PME,  $C_{25}$ , XVIII), および2,6,10,15,19,23-ヘキサメチルテトラコサン(スクアラン,  $C_{30}$ , XIX)が非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションで見いだされた。非極性Iフラクション中では、女川層・船川層試料(nos. 921-3, 927-3, 1004-3)ではフィタンが最も多く、天徳寺層試料(no. 814-3)ではプリスタンが最も多い。脱硫黄化極性フラクション中では、女川層試料(nos. 921-3, 927-3)では  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルカンが最も多く、船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)ではフィタンが最も多い。同定に用いた参考文献：Philp (1985), Rowland *et al.*(1985)。

#### 3.6.13 ステラン類(第9図)

ステラン類(XX)は、非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションで見いだされ、炭素数は  $C_{26}$  から  $C_{30}$  にわたる。ステラン類は女川層試料(nos. 921-3, 927-3)では最も多い化合物のひとつであり、船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)では相対的に少ない。 $C_{26}$  同族



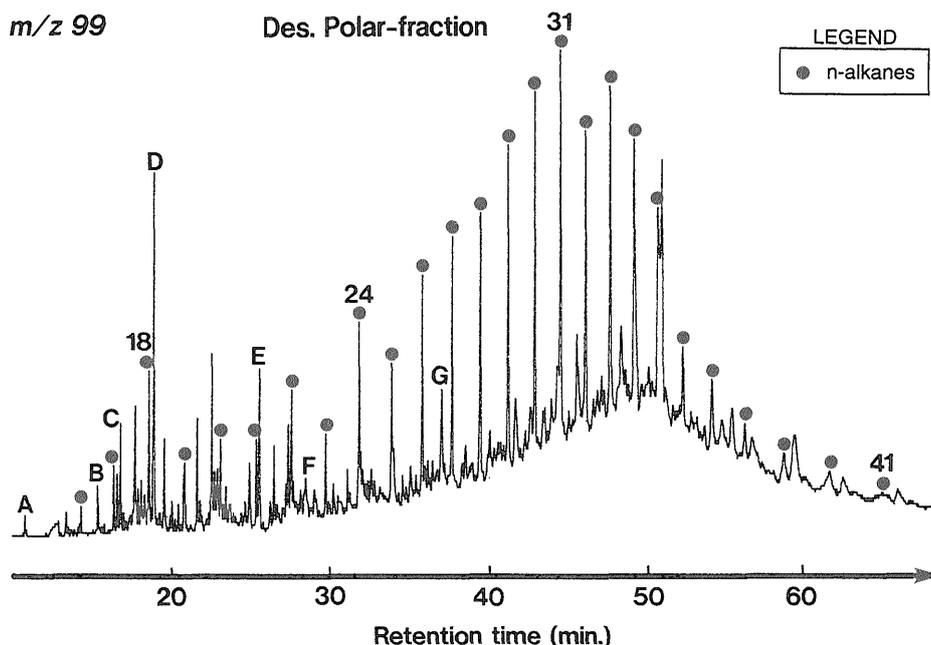
第7図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性I(Apolar I), 脱硫酸化極性(Des. Polar)フラクションの  $m/z$ 99マスフラグメントグラム(鎖式アルカン類)。図中の番号は炭素数を示す。A: 2,6,10-トリメチルトリデカン, B: 2,6,10-トリメチルペンタデカン, C: プリスタン, D: フィタン, E:  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルカン, F: 2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン(PME), G: スクアラン。

Fig. 7 Mass fragmentogram at  $m/z$  99 of Des. Polar-fraction from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3), Number in the figure means carbon number. A=2,6,10-trimethyltridecane, B=2,6,10-trimethylpentadecane, C=pristane, D=phytane, E= $C_{25}$  HBI alkane, F=2,6,10,15,19-pentamethyl-eicosane, G=squalane.

体の他の同族体に対する割合は、女川層上部試料と船川層試料(nos. 927-3, 1004-3)で女川層下部試料と天徳寺層試料(nos. 921-3, 814-3)に比べて顕著に高い。非極性Iフラクションでは、 $5\alpha$ ,  $14\alpha$ ,  $17\alpha$ -立体異性体が卓越する。脱硫酸化極性フラクションでは、 $5\alpha$ ,  $14\alpha$ ,  $17\alpha$ -立体異性体に加えて、 $5\beta$ ,  $14\alpha$ ,  $17\alpha$ -立体異性体が卓越する。同定に用いた参考文献: Philp(1985), Moldowan *et al.*(1991), McCaffrey *et al.*(1994), Schouten *et al.*(1994)。

### 3.6.14 4-メチルステラン類(第10図)

4-メチルステラン類(XXI)は、非極性Iフラクションと脱硫酸化極性フラクションで見いだされ、 $C_{27}$ から $C_{30}$ にわたり、 $C_{30}$ が卓越する。 $C_{30}$ 同族体は、4,23,24-トリメチルコレスタン(ジノステラン, XXII)と少量の4-メチル-24-エチルコレスタンからなる。ジノステランの20R- $4\alpha$ , 23R, 24R-立体異性体と20R- $4\alpha$ , 23S, 24R-立体異性体は、20R- $4\alpha$ , 23R, 24S-立体異性体と20R- $4\alpha$ , 23S, 24S-立体異性体に比べて多い。同定に用いた参考文献: Goodwin *et al.*(1988)。



第8図 女川層下部ポーセラナイト試料(no. 921-3)の脱硫化極性(Des. Polar)フラクションの  $m/z$ 99マスマフラグメントグラム(鎖式アルカン類)。図中の番号は炭素数を示す。A:2,6,10-トリメチルトリデカン, B:2,6,10-トリメチルペンタデカン, C:プリスタン, D:フィタン, E: $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルカン, F:2,6,10,15,19-ペンタメチルアイコサン(PME), G:スクアラン。

Fig. 8 Mass fragmentogram at  $m/z$ 99 of Des. Polar-fraction from muddy porcelanite of the Lower Onnagawa Formation (sample no. 921-3). Number in the figure means carbon number. A=2,6,10-trimethyltridecane, B=2,6,10-trimethylpentadecane, C=pristane, D=phytane, E= $C_{25}$  HBI alkane, F=2,6,10,15,19-pentamethylheicosane, G=squalane.

### 3.6.15 ジアステレン類(第11図)

ジアステレン類(XXIII)は非極性Iフラクション中に見いだされ、 $C_{26}$  から  $C_{30}$  にわたり、 $C_{27}$  と  $C_{28}$  の同族体が多い。10 $\alpha$ ,20R-立体異性体と10 $\alpha$ ,20S-立体異性体は、10 $\beta$ ,20R-立体異性体と10 $\beta$ ,20S-立体異性体に比べて多い。同定に用いた参考文献: Philp(1985)。

### 3.6.16 $\Delta^5$ -ステレン類(第12図)

微量の $\Delta^5$ -ステレン類(XXIV)は、女川層・船川層試料(nos. 921-3, 927-3 and 1004-3)の非極性Iフラクション中に検出された。炭素数は  $C_{27}$  から  $C_{29}$  にわたる。同定に用いた参考文献: Peakman(1986)。

### 3.6.17 $\Delta^{14}$ -ステレン類(第11図)

$\Delta^{14}$ -ステレン類(XXV)は、非極性Iフラクション中に見いだされた。女川層上部試料(no. 927-3)では、他の試料に比べて、 $\Delta^{14}$ -ステレン類の含有量が高い。同定に用いた参考文献: Peakman(1986), Peakman *et al.*(1989)。

### 3.6.18 スピロステレン類(第13図)

スピロステレン類は、女川層・船川層試料(nos. 921-3, 927-3, 1004-3)の非極性Iフラクション中に見いだされた。炭素数は  $C_{26}$  から  $C_{29}$  にわたり、 $C_{27}$  と  $C_{28}$  同族体が

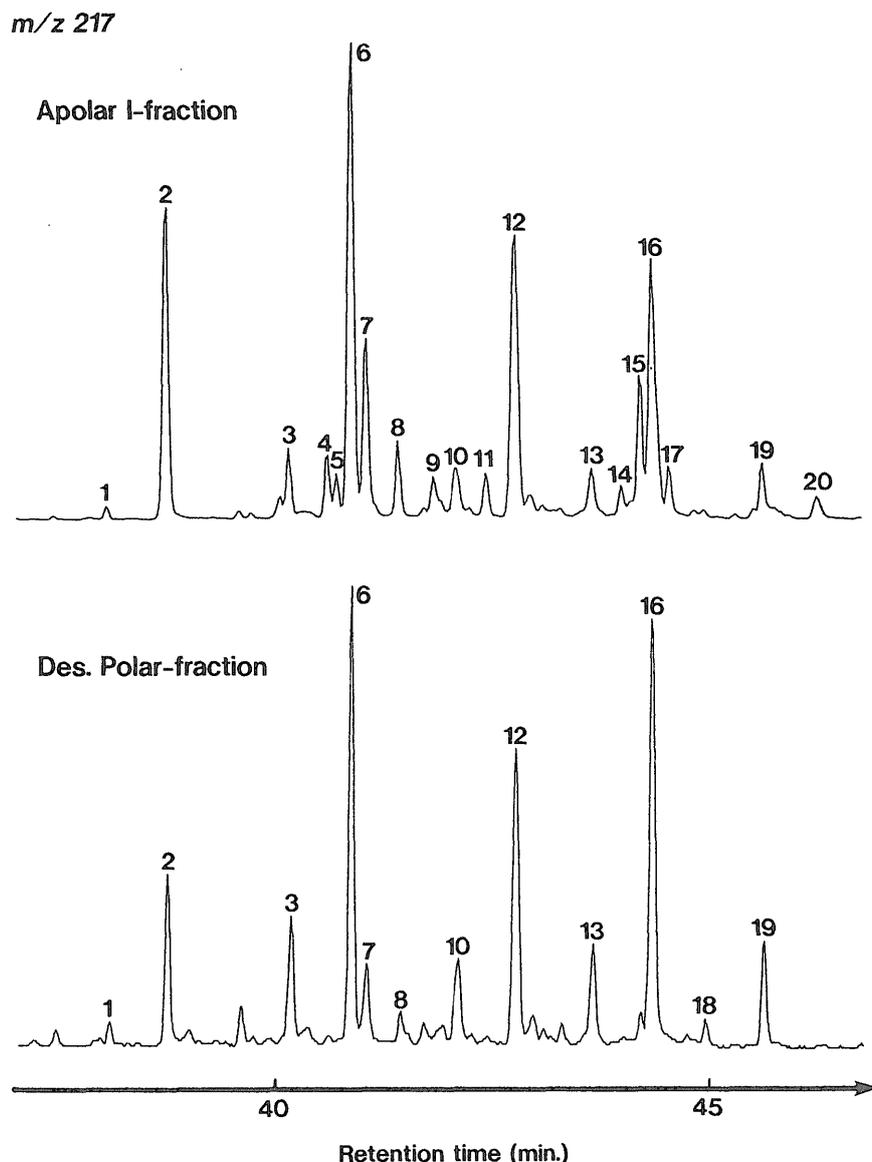
多い。これらは5 $\alpha$ -異性体(XXVI), 10 $\beta$ -異性体(XXVII), および4 $\alpha$ -メチル-10 $\beta$ -異性体(XXVIII)からなる。5 $\alpha$ -異性体は他の異性体に比べて多い。同定に用いた参考文献: Peakman *et al.*(1984)。

### 3.6.19 C環芳香族ステロイド炭化水素類(第14図)

C環芳香族ステロイド炭化水素類(XXIX)とC環芳香族ジアステロイド炭化水素類(XXX)は非極性Iフラクション中にのみ見いだされた。炭素数分布は  $C_{26}$  から  $C_{29}$  にわたり、 $C_{28}$  で最大となる。同定に用いた参考文献: Moldowan and Fago(1988), Peters and Moldowan(1993)。

### 3.6.20 ホパン類(第15図)

ホパン類(XXXI)は、非極性Iフラクションと女川層試料(nos. 921-3, 927-3)の脱硫化極性フラクションで見いだされた。非極性Iフラクションでは、それらの炭素数は  $C_{27}$  から  $C_{35}$  にわたる。女川層上部と船川層の試料(nos. 927-3, 1004-3)では  $C_{28}$  同族体の28,30-ビスノルホパン(XXXII)が卓越するが、女川層下部・天徳寺層試料(nos. 921-3, 814-3)では少ない。脱硫化極性フラクションでは、炭素数は  $C_{27}$  から  $C_{35}$  にわたるが、 $C_{28}$  同族体は検出されない。 $C_{35}$  同族体が卓越する。非極性Iフラク



第9図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性I(Apolar I), 脱硫黄化極性(Des. Polar)フラクションの  $m/z217$ マスフラグメントグラム(ステラン類)。ピークの同定は第4表を参照。

Fig. 9 Mass fragmentograms at  $m/z217$  (steranes) of Apolar I- and Des. Polar-fractions from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). See Table 4 for assignment of peaks.

シオンでは,  $17\beta, 21\beta$ -立体異性体が $17\beta, 21\alpha$ -立体異性体と $17\alpha, 21\beta$ -立体異性体に比べて多いが, 脱硫黄化極性フラクションでは,  $17\alpha, 21\beta$ -立体異性体が多い。同定に用いた参考文献: Philp(1985)。

### 3.6.21 ホペン類

微量の  $\Delta^{17(21)}-C_{30}$ ホペン(XXXIII)が非極性Iフラクション中に検出された。同定に用いた参考文献: Philp(1985)。

### 3.6.22 他のトリテルペノイド類(第15図)

微量のオレアナン(XXXIV), ガンマセラン(XXXV)が検出された。オレアナンは非極性Iフラクションと女川層

下部試料(no. 921-3)の脱硫黄化極性フラクションに検出された。ガンマセランは女川層試料(nos. 921-3, 927-3)の非極性Iフラクションで検出された。同定に用いた参考文献: Philp(1985)。

### 3.6.23 多環芳香族炭化水素類

少量のカダレン(1,6-ジメチル-4-イソプロピルナフタレン,  $C_{15}$ , XXXVI)とペリレン( $C_{20}$ , XXXVII)が, 非極性Iフラクションで見いだされた。これらの化合物は女川層上部試料(no. 927-3)の脱硫黄化極性フラクションでも極少量が検出された。これらは船川・天徳寺試料(nos. 1004-3, 814-3)で多く, 女川層試料(nos. 921-3, 927-3)で少ない。同定に用いた参考文献: Philp(1985)。

第4表 同定されたステラン類の一覧(ピーク番号は第9図に対応).

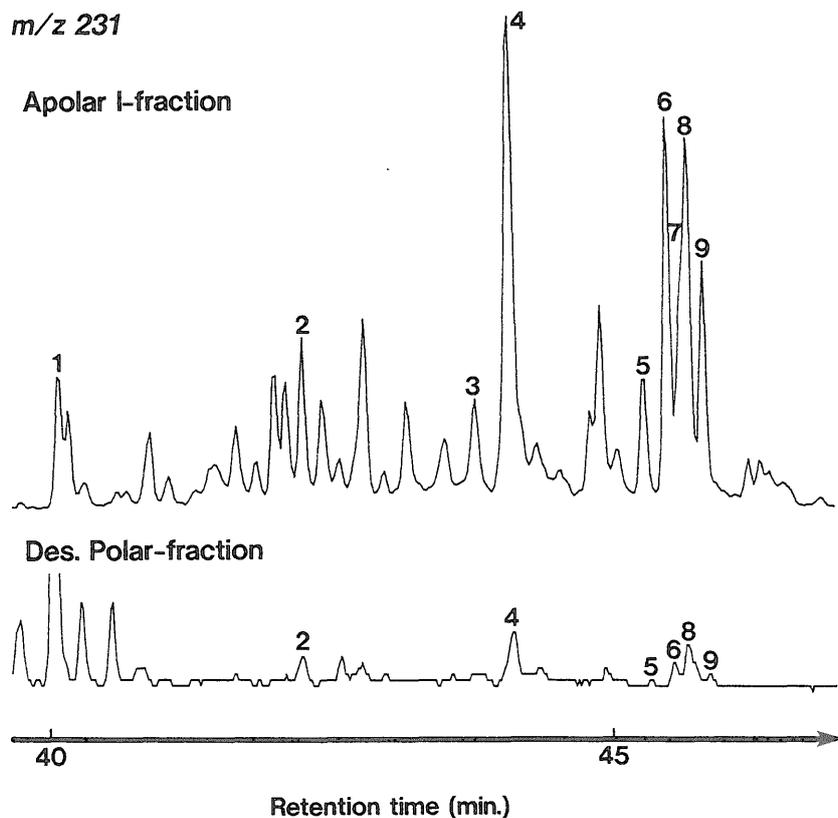
Table 4 List of identified steranes shown in Fig. 9.

ピーク番号	化合物名
1	20R-5β,14α,17α(H)-24-ノルコレスタン
2	20R-5α,14α,17α(H)-24-ノルコレスタン
3	20R-5β,14α,17α(H)-コレスタン
4	C <sub>27</sub> ステラン
5	C <sub>27</sub> ステラン
6	20R-5α,14α,17α(H)-コレスタン
7	24-メチル-27-ノルコレスタン
8	C <sub>28</sub> ステラン
9	C <sub>28</sub> ステラン
10	20R-5β,14α,17α(H)-24-メチルコレスタン
11	C <sub>28</sub> ステラン
12	20R-5α,14α,17α(H)-24-メチルコレスタン
13	20R-5β,14α,17α(H)-24-エチルコレスタン
14	C <sub>29</sub> ステラン
15	C <sub>29</sub> ステラン
16	20R-5α,14α,17α(H)-24-エチルコレスタン
17	C <sub>29</sub> ステラン
18	20R-5β,14α,17α(H)-24-プロピルコレスタン
19	20R-5α,14α,17α(H)-24-プロピルコレスタン
20	C <sub>30</sub> ステラン

第5表 同定された4-メチルステラン類(ピーク番号は第10図に対応).

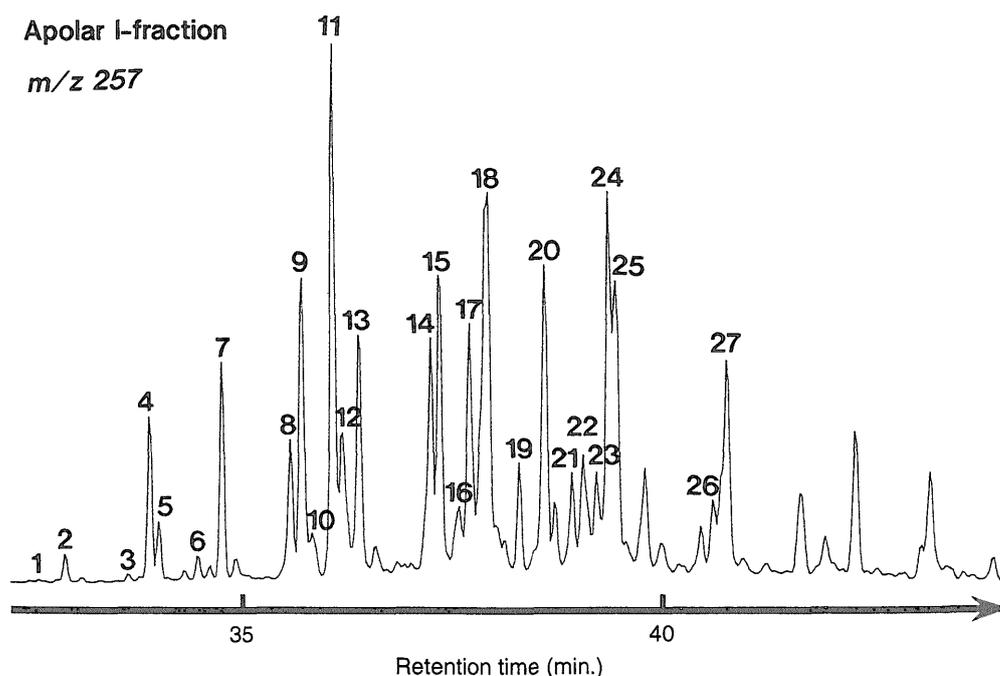
Table 5 List of identified 4-methylsteranes shown in Fig. 10.

ピーク番号	化合物名
1	4-メチルノルコレスタン
2	20R-4α-メチルコレスタン
3	C <sub>28</sub> 4-メチルコレスタン
4	20R-4,24-ジメチルコレスタン
5	20R-4α,23S,24S-トリメチルコレスタン (ジノステラン)
6	20R-4α,23S,24R-トリメチルコレスタン (ジノステラン)
7	20R-4α-メチル-24-エチルコレスタン
8	20R-4α,23R,24R-トリメチルコレスタン (ジノステラン)
9	20R-4α,23R,24S-トリメチルコレスタン (ジノステラン)



第10図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性 I(Apolar I), 脱硫黄化極性(Des. Polar)フラクションの  $m/z$ 231 マスフラグメントグラム(4-メチルステラン類)。ピークの同定は第5表を参照。

Fig. 10 Mass fragmentograms at  $m/z$ 231 of Apolar I- and Des. Polar-fractions from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). See Table 5 for assignment of peaks.



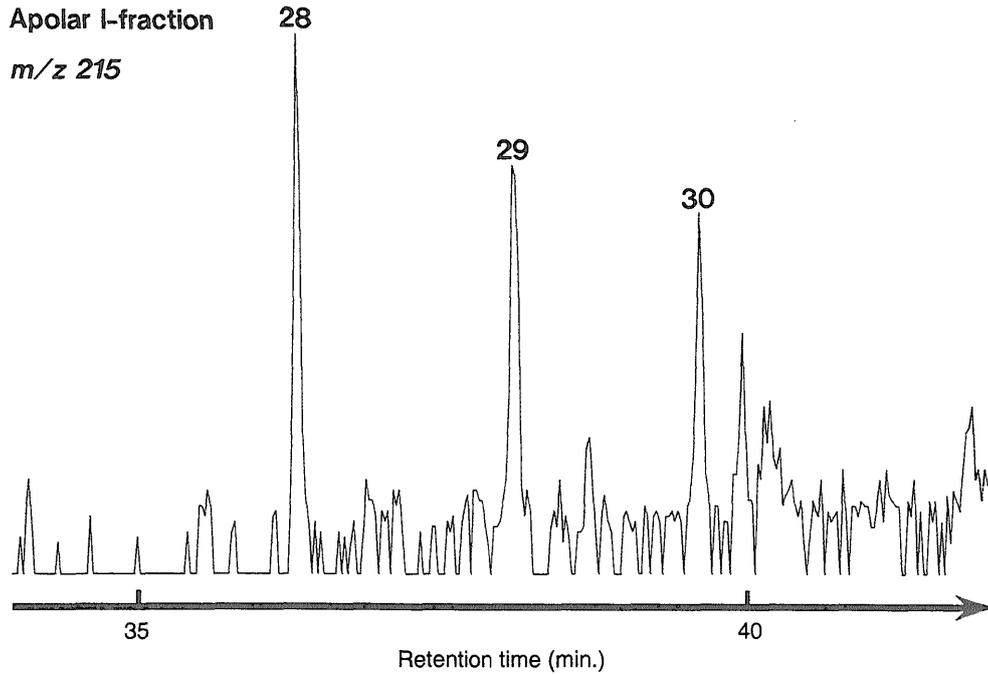
第11図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性I(Apolar I)フラクションの  $m/z$ 257マスフラグメントグラム(ステレン類)。ピークの同定は第6表を参照。

Fig. 11 Mass fragmentograms at  $m/z$ 257 (sterenes) of Apolar I-fraction from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-8). See Table 6 for assignment of peaks.

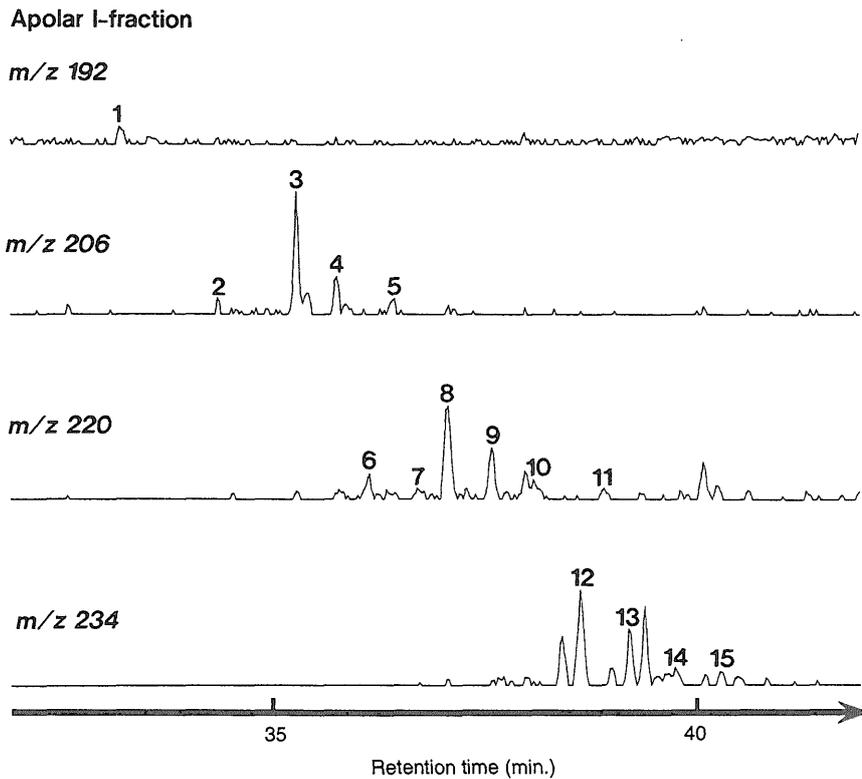
第6表 同定されたステレン類の一覧(ピーク番号は第11図, 第12図に対応).  
Table 6 List of identified sterenes shown in Figs. 11 and 12.

ピーク番号	化合物名	ピーク番号	化合物名
1	20S-10 $\beta$ (H)-ジアノルコレステン*	17	$\Delta^{14}$ -ステレン
2	20S-10 $\alpha$ (H)-ジアノルコレステン*	18	20R-10 $\alpha$ (H)-24-メチルジアコレステン + 20S-10 $\alpha$ (H)-24-エチルジアコレステン
3	20R-10 $\beta$ (H)-ジアノルコレステン*	19	$\Delta^{14}$ -ステレン
4	$\Delta^{14}$ -ステレン	20	$\Delta^{14}$ -ステレン
5	20R-10 $\alpha$ (H)-ジアノルコレステン*	21	20S-10 $\beta$ (H)-24-プロピルジアコレステン
6	20S-10 $\beta$ (H)-ジアコレステン	22	20S-10 $\alpha$ (H)-24-プロピルジアコレステン
7	20S-10 $\alpha$ (H)-ジアコレステン	23	20R-10 $\beta$ (H)-24-エチルジアコレステン
8	$\Delta^{14}$ -ステレン	24	$\Delta^{14}$ -ステレン
9	20R-10 $\beta$ (H)-ジアコレステン + $\Delta^{14}$ -ステレン	25	20R-10 $\alpha$ (H)-24-エチルジアコレステン
10	$\Delta^{14}$ -ステレン	26	20R-10 $\beta$ (H)-24-プロピルジアコレステン
11	20R-10 $\alpha$ (H)-ジアコレステン	27	20R-10 $\alpha$ (H)-24-プロピルジアコレステン
12	$\Delta^{14}$ -ステレン	28	$\Delta^5$ -コレステン
13	20S-10 $\alpha$ (H)-24-メチルジアコレステン	29	$\Delta^5$ -24-メチルコレステン
14	$\Delta^{14}$ -ステレン	30	$\Delta^5$ -24-エチルコレステン
15	$\Delta^{14}$ -ステレン		
16	20R-10 $\beta$ (H)-24-メチルジアコレステン + 20S-10 $\beta$ (H)-24-エチルジアコレステン		

\*本研究において推定された構造.



第12図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性I(Apolar I)フラクションの  $m/z215$ マスフラグメントグラム( $\Delta^5$ -ステレン類)。ピークの同定は第6表を参照。  
 Fig. 12 Mass fragmentograms at  $m/z215$  ( $\Delta^5$ -sterenes) of Apolar I-fraction from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). See Table 6 for assignment of peaks.



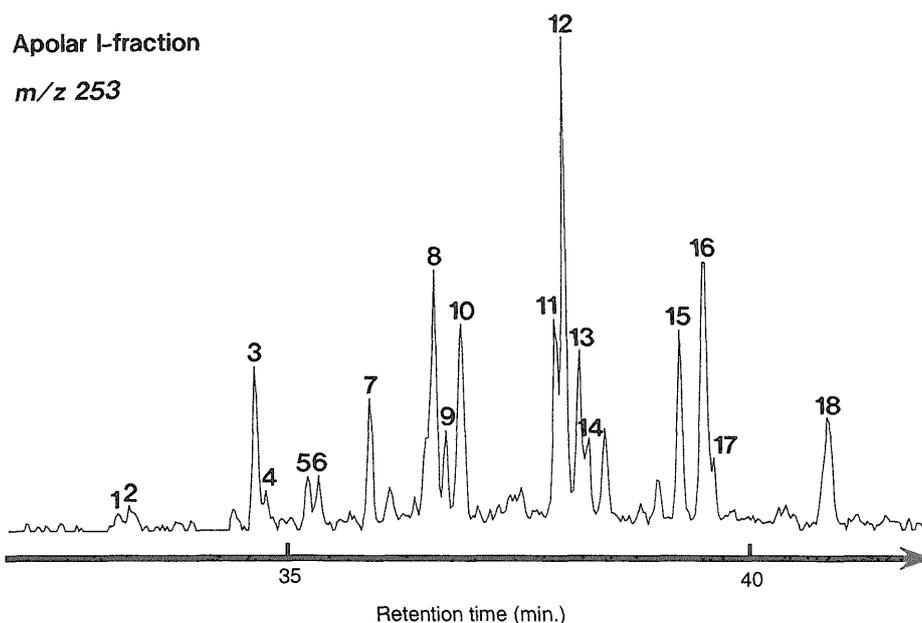
第13図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性I(Apolar I)フラクションの  $m/z192, 206, 220, 234$ マスフラグメントグラム(スピロステレン類)。ピークの同定は第7表を参照。  
 Fig. 13 Mass fragmentograms at  $m/z192, 206, 220$  and  $234$  ( $C_{26}$ - $C_{29}$  spirosterenes) of Apolar I-fraction from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). See Table 7 for assignment of peaks.

第7表 同定されたスピロステレン類(12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -ステレン類)の一覧(ピーク番号は第13図に対応)。

Table 7 List of identified spirosterenes shown in Fig. 13.

ピーク番号	化合物名
1	20R-5 $\alpha$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -ノルコレステレン*
2	20R-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -ジアコレステレン
3	20R-5 $\alpha$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -コレステレン + 20S-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -ジアコレステレン
4	20S-5 $\alpha$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -コレステレン
5	20R-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -4-メチル- 24-ノルジアコレステレン*
6	20R-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -24-メチルジアコレステレン
7	20S-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -24-メチルジアコレステレン
8	20R-5 $\alpha$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -24-メチルコレステレン
9	20S-5 $\alpha$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -24-メチルコレステレン
10	20R-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ - 4-メチルジアコレステレン
11	20S-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ - 4-メチルジアコレステレン
12	20R-5 $\alpha$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -24-エチルコレステレン
13	20S-5 $\alpha$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ -24-エチルコレステレン
14	20R-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ - 4,24-ジメチルジアコレステレン
15	20S-10 $\beta$ (H)-12,14 $\alpha$ -シクロ-12,13-セコ- $\Delta^{13(17)}$ - 4,24-ジメチルジアコレステレン

\*本研究において推定された構造。



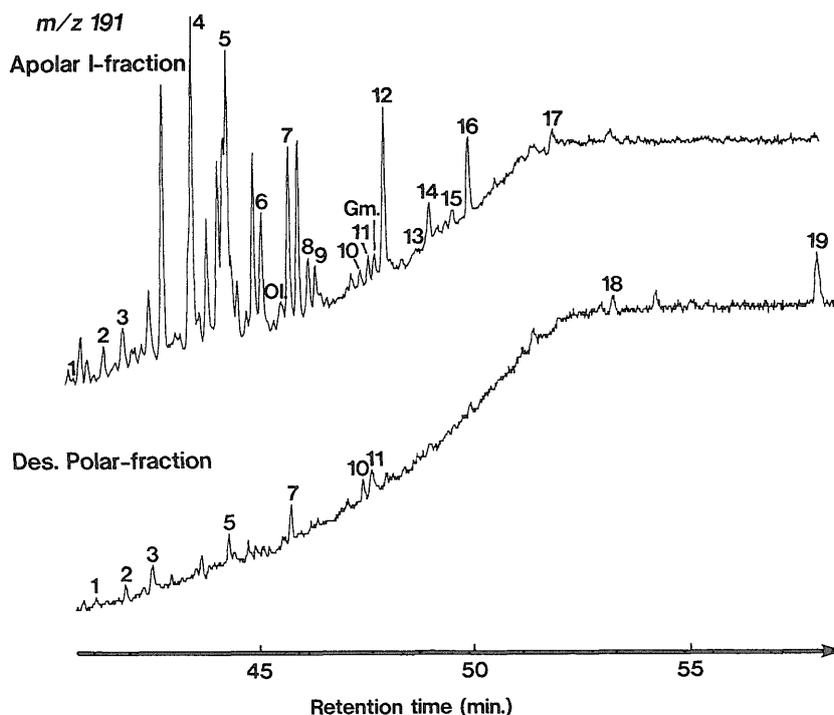
第14図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性 I(Apolar I)フラクションの  $m/z$ 253マスフラグメントグラム(C環芳香族ステロイド炭化水素類)。ピークの同定は第8表を参照。

Fig. 14 Mass fragmentograms at  $m/z$ 253 (C-ring monoaromatic steroids) of Apolar I-fraction from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). See Table 8 for assignment of peaks.

第8表 同定されたC環芳香族ステロイド炭化水素類の一覧(ピーク番号は第14図に対応).  
Table 8 List of identified steranes shown in Fig. 14.

ピーク番号	化合物名
1	20S-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>26</sub> C環モノアロマトイックステロイド*
2	20S-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>26</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド*
3	20R-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>26</sub> C環モノアロマトイックステロイド* + 20R-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>26</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド*
4	20S-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>26</sub> C環モノアロマトイックステロイド*
5	20S-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>27</sub> C環モノアロマトイックステロイド
6	20S-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>27</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド
7	20R-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>26</sub> C環モノアロマトイックステロイド*
8	20R-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>27</sub> C環モノアロマトイックステロイド + 20R-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>27</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド
9	20S-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>27</sub> C環モノアロマトイックステロイド
10	20S-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>28</sub> C環モノアロマトイックステロイド + 20S-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>28</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド
11	20R-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>27</sub> C環モノアロマトイックステロイド
12	20S-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>28</sub> C環モノアロマトイックステロイド
13	20R-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>28</sub> C環モノアロマトイックステロイド + 20R-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>28</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド
14	20S-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>29</sub> C環モノアロマトイックステロイド + 20S-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>29</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド
15	20S-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>29</sub> C環モノアロマトイックステロイド
16	20R-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>28</sub> C環モノアロマトイックステロイド
17	20R-5β(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>29</sub> C環モノアロマトイックステロイド + 20R-5β(CH <sub>3</sub> ),10β(H)-C <sub>29</sub> C環モノアロマトイックジアステロイド
18	20R-5α(H),10β(CH <sub>3</sub> )-C <sub>29</sub> C環モノアロマトイックステロイド

\*本研究において推定された構造.



第15図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性I(Apolar I), 脱硫黄化極性(Des. Polar)フラクションの  $m/z$ 191マスフラグメントグラム(トリテルパン類)。ピークの同定は第9表を参照。Ol.:オレアナン, Gm.:ガンマセラン。

Fig. 15 Mass fragmentograms at  $m/z$ 191 of Apolar I- and Des. polar-fractions from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). See Table 9 for assignment of peaks. Ol.=oleane, Gm= gammacerane.

第9表 同定されたホパン類の一覧(ピーク番号は第15図に対応)。

Table 9 List of identified hopanes shown in Fig. 15.

ピーク番号	化合物名
1	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-トリスノルネオホパン
2	17 $\alpha$ (H)-22,29,30-トリスノルホパン
3	17 $\beta$ (H)-22,29,30-トリスノルホパン
4	17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-28,30-ビスノルホパン
5	17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-30-ノルホパン
6	17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-30-ノルホパン
7	17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-ホパン
8	17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-30-ノルホパン
9	17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-モレタン (ホパン)
10	22S-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-ホモホパン
11	22R-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-ホモホパン
12	17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-ホパン
13	22S-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-ビスホモホパン
14	22R-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-ビスホモホパン
15	22R-17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-ビスホモホパン
16	22R-17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-ホモホパン
17	22R-17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-ビスホモホパン
18	22R-17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-ペンタキスホモホパン
19	22R-17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-ペンタキスホモホパン

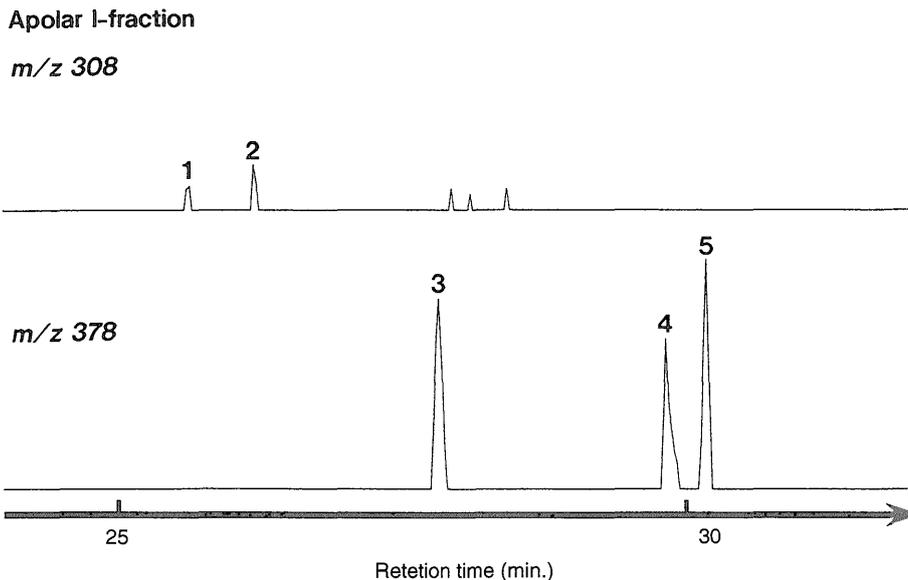
3.6.24 イソプレノイドチオフェン類(第16図)

C<sub>20</sub> と C<sub>25</sub> のイソプレノイドチオフェン類が非極性 I フラクションで見いだされた。C<sub>20</sub> 同族体は、2,3-ジメチル-5-(2,6,10-トリメチルウンデシル)チオフェン(XXXVIII), 3-メチル-2-(3,7,11-トリメチルドデシル)チオフェン(XXXIX), および3-(4,8,12-トリメチルトリデシル)チオフェン(XL)からなる。C<sub>25</sub> 同族体は、2-(2-メチルブチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1,5-ジメチルヘキシル)チオフェン(XLI), 2-(2,6-ジメチルヘブチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1-メチルプロピル)チオフェン(XLII), および2,3-ジメチル-5-(7-(2',6',10',14'-テトラメチルペンタデシル))チオフェン(XLIII)からなる。同定に用いた参考文献: Brassell *et al.*(1986), Sinninghe Damsté *et al.*(1986b), Yamamoto and Watanabe(1995a)。

4. 議 論

4.1 矢島地域の新第三系堆積物の主要根源生物

かなりの量のジノステランが試料中に見いだされた。ジノステランは、ジノステロール(4,23,24-トリメチルコレスタ-22-エン-3 $\beta$ -オール)(Shimizu *et al.*, 1976; Boon *et al.*, 1979)の続成生成物であると考えられている。このステロールは多くの渦鞭毛藻中に高濃度で存在



第16図 女川層上部泥質ポーセラナイト試料(no. 927-3)の非極性 I(Apolar I)フラクションの m/z308, 378マスフラグメントグラム(C<sub>20</sub>, C<sub>25</sub> イソプレノイドチオフェン類)。1: 3-メチル-2-(3,7,11-トリメチルドデシル)チオフェン, 2: 3-(4,8,12-トリメチルトリデシル)チオフェン, 3: 2-(2-メチルブチル)-3-(1,5-ジメチルヘキシル)-5-(1,5-ジメチルヘキシル)チオフェン, 4と5: 2,3-ジメチル-5-(7-(2',6',10',14'-テトラメチルペンタデシル))チオフェン。

Fig. 16 Mass fragmentograms at m/z308 and 378 (C<sub>20</sub> and C<sub>25</sub> isoprenoid thiophenes) of Apolar I-fraction from muddy porcelanite of the Upper Onnagawa Formation (sample no. 927-3). 1: 3-methyl-2-(3,7,11-trimethyldodecyl) thiophene, 2: 3-(4,8,12-trimethyltridecyl) thiophene, 3: 2-(2-methylbutyl)-3-(1,5-dimethylhexyl)-5-(1,5-dimethylhexyl) thiophene, 4 and 5: 2,3-dimethyl-5-(7-(2',6',10',14'-tetramethylpentadecyl)) thiophene.

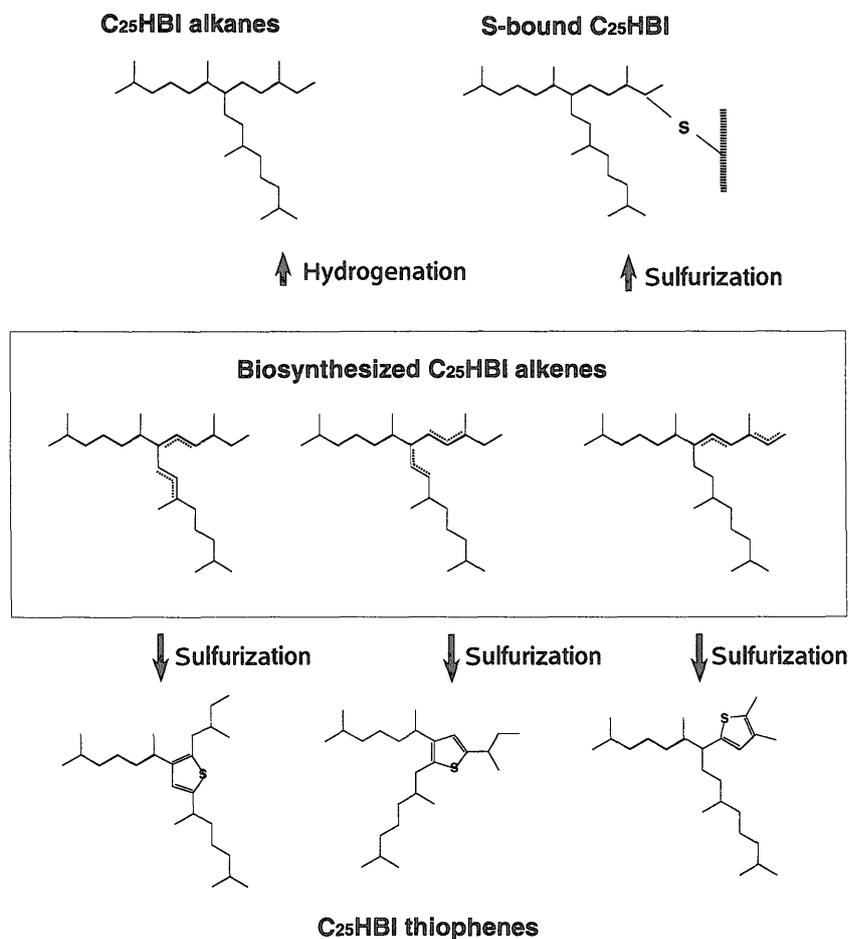
する他、淡水生植物 *Utricularia neglecta* と珪藻 *Navicula sp.* にも微量含まれる (Klink *et al.*, 1992)。現在のところ、堆積物中のジノステロールは主として渦鞭毛藻に由来すると考えられている。したがって試料中のジノステランの存在は渦鞭毛藻の寄与を指示する。他の4-メチルステラン類のジノステラン類に対する相対量が試料間で概ね一定であることは、これらもジノステランと同じ根源生物に由来したことを示唆する。

様々な形態の  $C_{25}$  高分岐イソプレノイド化合物、すなわち  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルカン、 $C_{25}$  高分岐イソプレノイドチオフェン、およびチオエーテル結合態  $C_{25}$  高分岐イソプレノイド炭素骨格が高濃度で女川層試料中に見いだされた(第17図)。 $C_{25}$  高分岐イソプレノイドチオフェンは  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルケン分子中への硫黄の選択的付加により形成されると考えられている (Sinninghe Damsté *et al.*, 1989a)。 $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルケンは、珪藻からなる南極海水中の微生物群集試料 (Nichols *et al.*, 1988) や珪藻の卓越する底棲微生物群集試料 (Summons *et al.*, 1993) から報告されている。ごく最近、海棲珪藻 *Hasslea ostrearia* の培養試料

から  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルケンが報告された (Volkman *et al.*, 1994)。これらの産状から、ある特定の種の珪藻が  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルケンとその続成生成物の根源生物であることが想像される。 $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルカンが女川層試料中の炭化水素の中でも量的に多いことは、女川層に含まれる珪藻のうち量的に重要な種がこの化合物の先駆物質であることを示唆する。したがって、女川層試料に見られる高濃度の  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルカンと  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドチオフェンは、量的に重要なある特定種の珪藻起源有機物の寄与を反映していると考えられる。

長鎖  $n$ -脂肪酸 ( $>C_{23}$ ) と長鎖  $n$ -アルカン ( $>C_{22}$ ) は、主として高等植物の表皮ワックスとして生成される (Kvenvolden, 1967など)。したがって、試料におけるこれらの化合物の存在は、高等植物起源有機物の流入を指示する。

堆積物中の  $\alpha$ -ヒドロキシ  $n$ -脂肪酸と  $\omega$ -ヒドロキシ  $n$ -脂肪酸の起源として、生物によってそのままの形で生成される経路と、バクテリアや菌類などの好気性生物によって脂肪酸が酸化される経路が考えられている



第17図  $C_{25}$  高分岐イソプレノイドアルケンの続成構造変化。  
Fig. 17 Diagenetic pathways of  $C_{25}$  highly branched isoprenoid alkene.

(Boon *et al.*, 1977; Cranwell, 1981など). 船川層・天徳寺層試料(nos. 1004-3, 814-3)中の $\alpha$ -ヒドロキシ n-脂肪酸の分布は, 同一試料の高分子 n-脂肪酸の分布に類似している。これは,  $\alpha$ -ヒドロキシ n-脂肪酸が, 主として高分子 n-脂肪酸の $\alpha$ -水酸化によって生成されたことを示唆する。これに対して,  $\omega$ -ヒドロキシ n-脂肪酸は $C_{22}$ が卓越する特異的な分布を示し(第4図), n-脂肪酸とは大きく異なる炭素数分布を示す。それ故, 試料の $\omega$ -ヒドロキシ n-脂肪酸は, バクテリアや菌類などの好気性生物による n-脂肪酸の変質生成物であるよりは, 生物によってそのままの形で生成されたものと考えられる。 $\omega$ -ヒドロキシ n-脂肪酸は維管束植物に含まれる高分子ポリエステル(Holloway, 1984)の主要構成成分である。試料の $\omega$ -ヒドロキシ n-脂肪酸はこの高分子ポリエステルに由来した可能性が高い。

高等植物起源有機物としては, 他にオレオナンとカダレンが見いだされた。オレオナンは被子植物に由来すると考えられている(Whitehead, 1973; 1974)。またカダレンも被子植物の dammar resins のカジネンバイオポリマーの続成生成物であると考えられている(van Aarsen *et al.*, 1990)。したがって, これらの化合物の存在は被子植物の寄与を指示している。

イソ脂肪酸とアンテイソ脂肪酸は, バクテリアといくつかの Entomophthoraceae 菌, そしてある種の原生動物中に認められている(Kaneda, 1977)。したがって, イソ脂肪酸とアンテイソ脂肪酸の存在はバクテリア脂質の寄与を反映していると考えられる。

ホパン酸とホパンは試料中に広く見いだされた。これらはバクテリアやシアノバクテリアに由来すると考えられている(Ourisson *et al.*, 1979)。de Leeuw(1994)は, 堆積物中の高濃度のホパノイド類( $>C_{30}$ )は従属栄養バクテリアよりもシアノバクテリアに由来するものとしている。Yamamoto *et al.*(準備中)は女川層上部試料(927-3)と船川層試料(1004-3)の $C_{30}$ - $C_{33}$ のホパン酸の炭素同位体組成を分析し, ホパン酸が一次生産者(すなわちシアノバクテリア)か一次生産者の炭素を利用する従属栄養バクテリアに由来したことを示唆した。

通常のホパン酸の他に, 28位のメチル基が脱離した炭素骨格を持つ $C_{29}$ - $C_{31}$ の28-ノルホパン酸が検出された。これらは, 通常のホパン酸に比べて幅広い炭素同位体組成を持つ。このような炭素同位体組成は化学合成独立バクテリアに特徴的であり(Freeman, 1991; Schoell *et al.*, 1992), 28-ノルホパン酸が化学合成独立栄養バクテリアに由来したことが示唆される(Yamamoto *et al.*, 準備中)。

女川層試料(nos. 921-3, 927-3)中にガンマセランが認められた。ガンマセランは生体中のテトラヒマノールに由来する(ten Haven *et al.*, 1989)。そのテトラヒマノールは嫌気性光合成バクテリアやバクテリア食嫌気性繊毛

虫類に特徴的である(Caspi *et al.*, 1968; Kleeman *et al.*, 1990; Harvey and McManus, 1991; Sinnighe Damsté *et al.*, 1995)。このガンマセランの存在は原核生物一次生産者と還元的水塊が存在したことを示唆する。

#### 4.2 遊離態, 結合態I, 結合態IIフラクションのバイオマーカーの分布の違い

遊離態フラクションと結合態I, 結合態II両フラクションの間には, n-脂肪酸分布に顕著な違いが認められた。先述のように遊離態フラクションの n-脂肪酸は $C_{16}$ と $C_{24}$ にピークを持つバイモーダル分布を示すが,  $C_{24}$ がより卓越する。結合態Iと結合態II両フラクションでは, 同様に $C_{16}$ と $C_{24}$ にピークを持つバイモーダル分布を示すが,  $C_{16}$ が多い(第6図)。

この現象はしばしば遊離態低分子脂肪酸の選択的分解により説明される(Ishiwatari and Kawamura, 1978; Nishimura and Baker, 1987)。しかし, 以下の様な考えも可能であるかもしれない。生体中では, 脂肪酸の大部分は結合態であり, 遊離態は極少量(10%以下)である(Kollatukudy *et al.*, 1976)から, 遊離態脂肪酸の大部分は結合態脂肪酸の加水分解により生成したと考えられる。もし, 陸起源有機物が海起源有機物に比べて加水分解をより強く被ったとすると, 遊離態フラクションに高等植物起源の高分子脂肪酸が多いことの説明が可能である。前述のように,  $\omega$ -ヒドロキシ $C_{22}$  n-脂肪酸は主として遊離態フラクションに含まれる。この $\omega$ -ヒドロキシ $C_{22}$  n-脂肪酸は維管束植物に含まれる高分子ポリエステルに由来する(Holloway, 1984)と考えられるから, その高分子ポリエステルが堆積前にほぼ完全に天然の加水分解作用を被り, 単分子の $\omega$ -ヒドロキシ $C_{22}$  n-脂肪酸に遊離させられたことを示唆する。このことは, 他の陸起源脂肪酸についても同様に堆積前に強度の加水分解作用を被った可能性を示唆する。このように考えると, 遊離態フラクションは天然の加水分解を被った高等植物起源有機物を主体とする有機物の寄与を, 結合態I, 結合態II両フラクションは加水分解を被っていない海生生物起源有機物を主体とする有機物の寄与を反映しているように見える。すなわち, 遊離態フラクションと結合態I, 結合態II両フラクションの間に見られる脂質組成の違いは, 陸上有機物と海成有機物の堆積前に被った化学分解の歴史の違いに帰することも可能である。

#### 4.3 非極性Iフラクションと脱硫酸化極性フラクションのバイオマーカーの分布の違い

様々な堆積物において, 遊離態と硫酸結合態の間で炭化水素類の組成が異なることが報告されている(Schmid, 1986; Kohnen *et al.*, 1992など)。本研究でも, 非極性Iフラクション(遊離態炭化水素)と脱硫酸化極性フラクション(遊離態フラクションの高分子成分中の硫

黄結合態炭化水素骨格)の間で炭化水素類の組成の顕著な違いが観察された。

n-アルカン類について、女川層上部試料の非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションを比較すると、非極性Iフラクションではn-アルカンは弱い奇数炭素数優位性を示すのに対して、脱硫黄化極性フラクションでは弱い偶数炭素数優位性を示す(第5図)。硫黄結合態n-アルカンは弱い偶数炭素数優位性を示すことは既にRichnow *et al.*(1992)などに報告されている。この硫黄結合態n-アルカンはn-アルコールやn-アルキルエステルなどの偶数炭素優位性を示す生体脂質の組成を反映しているものと考えられている(de Leeuw and Sinninghe Damsté, 1990)。

女川層下部試料(no. 921-3)の脱硫黄化極性フラクションについては、n-アルカン類の炭素数分布はC<sub>41</sub>に達し、C<sub>18</sub>とC<sub>31</sub>にピークを持つバイモーダルな分布を示す(第8図)。このように高分子に重心のある分布は極めて奇妙である。これと同じ分布パターンはSerpiano頁岩のケロジェンの脱硫黄化生成物のn-アルカン類について報告されているが(Hoffman *et al.*, 1992)、この起源は不明である。このようなn-アルカン分布はワックス原油のn-アルカンの分布と類似しており、原油の起源を考える上で興味深く、この起源の解明は今後の重要な課題である。

ホパン類に関しても、非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションの間で顕著な違いが観察された(第18図)。

脱硫黄化極性フラクション中のホパンの相対的含有量は女川層下部試料(no. 921-3)で最も高く、女川層上部試料(no. 927-3)がそれに次ぎ、船川層と天徳寺層の試料(nos. 1004-3, 814-3)では検出限界以下であった。試料堆積時の底層水の酸化還元環境は下位試料から上位試料に向かい時代に酸化的になっていったことが生物擾乱の発達度から明らかになっている(Yamamoto and Watanabe, 1994)。したがって、硫黄結合態ホパンの含有量はこの酸化還元度の変化に対応しているといえる。将来的に事例を蓄積することにより、硫黄結合態と遊離態の量比を酸化還元度の指標として用いる可能性が指摘される。

28,30-ビスノルホパン(C<sub>28</sub>ホパン)は非極性Iフラクションでは主要な同族体であるが、脱硫黄化極性フラクションでは検出されない。硫黄結合態の28,30-ビスノルホパンが見いだされないことは、この化合物が二重結合や含酸素基を持つ生体化合物から続成作用に伴う構造変化により形成されたものではなく、そのままの形で生合成されたことを示唆する(Schoell *et al.*, 1992; Schouten *et al.*, 1997)。また28,30-ビスノルホパンが硫黄結合を形成しないということは、還元的環境で堆積した試料において、他のホパン類が硫黄結合により高分子

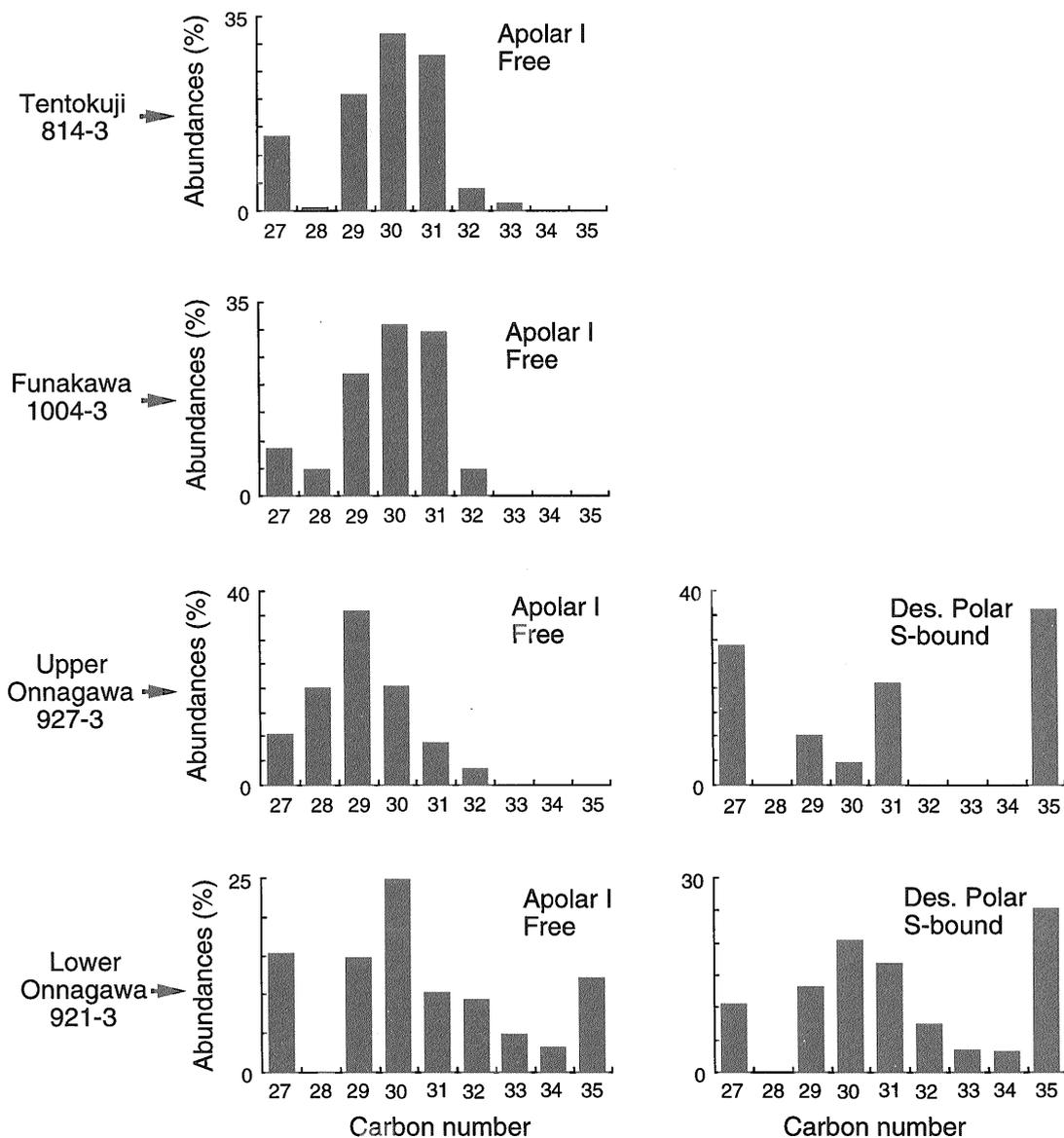
有機物に取り込まれ得る割合が高いほど、残った炭化水素フラクションのホパン類の中に占める28,30-ビスノルホパンの割合が高まり、28,30-ビスノルホパンの含有量を他のホパンに比べて過大評価する可能性が指摘される。

脱硫黄化極性フラクション中のペンタキスホモホパン(C<sub>35</sub>ホパン)は非極性Iフラクション中のものに比べて含有割合が高い。このような分布パターンはSinninghe Damsté *et al.*(1990)により指摘され、ヒドロキシ基など官能基を複数持つ生体C<sub>35</sub>ホパノイドが硫黄結合を介して高分子有機物に取り込まれたことによると解釈されている(de Leeuw and Sinninghe Damsté, 1990)。女川層下部試料(no. 921-3)では、非極性Iフラクションにおいてもペンタキスホモホパンの割合が高い。これは還元的環境下で生体C<sub>35</sub>ホパノイドの官能基が還元され、C<sub>35</sub>炭化水素へと転換されたことによると推測される(de Leeuw and Sinninghe Damsté, 1990)。Moldowan *et al.*(1992)は還元的環境に堆積した石油根源岩ではホパン全体に占めるペンタキスホモホパンの割合が高いことを指摘し、その比を酸化還元度の指標として提案している。しかし、本研究で用いたような未熟成試料においては、硫黄結合態のC<sub>35</sub>ホパンの量が無視できないため、硫黄結合態C<sub>35</sub>ホパンの定量が重要である。

ステラン類の分布に関しても、非極性Iフラクションと脱硫黄化極性フラクションの間で幾つかの違いが認められた。様々な形態のステロイド化合物の炭素数分布を比較したところ、遊離態、硫黄結合態、ステレン、スピロステレン、芳香族ステロイドの間で分布に大きな違いが認められた(第19図)。例えば、低分子同族体(C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>)の高分子同族体(C<sub>29</sub>, C<sub>30</sub>)に対する割合は、非極性Iフラクションで脱硫黄化極性フラクションに比べてかなり高い。特にC<sub>26</sub>同族体(24-ノルコレスタン)の含有割合が遊離態で顕著に高い。

各形態別のステロイドの炭素数分布は根源種のステロール組成(Volkman *et al.*, 1986)を反映し多様であると考えられる。この炭素数分布から根源種を特定することは、一次生産者の数が限定された特殊な環境の堆積物であれば可能かもしれないが、通常海成堆積物では困難であるように見える。

ステロールの続成変化における分子内での二重結合の移動に関する規則(de Leeuw *et al.*, 1989)に従えば、 $\Delta^5$ の二重結合はメチル基の転移を伴い、 $\Delta^9$ ,  $\Delta^8$ ,  $\Delta^{8(14)}$ ,  $\Delta^{13(17)}$ と分子内を移動し、ジアステレン、ジアスピロステレン、C環モノアロマティックジアステロイドに至る。一方、 $\Delta^7$ の二重結合は $\Delta^{3(14)}$ ,  $\Delta^{14}$ と分子内を移動し、メチル基の転移を伴わず、結果として $\Delta^{14}$ ステレン、スピロステレン、C環モノアロマティックステロイドに至る。これが正しいとすると、第20図に示した化合物のうち、 $\Delta^5$ に二重結合を持つステロールに由来する $\Delta^5$ -ステレンとジアス

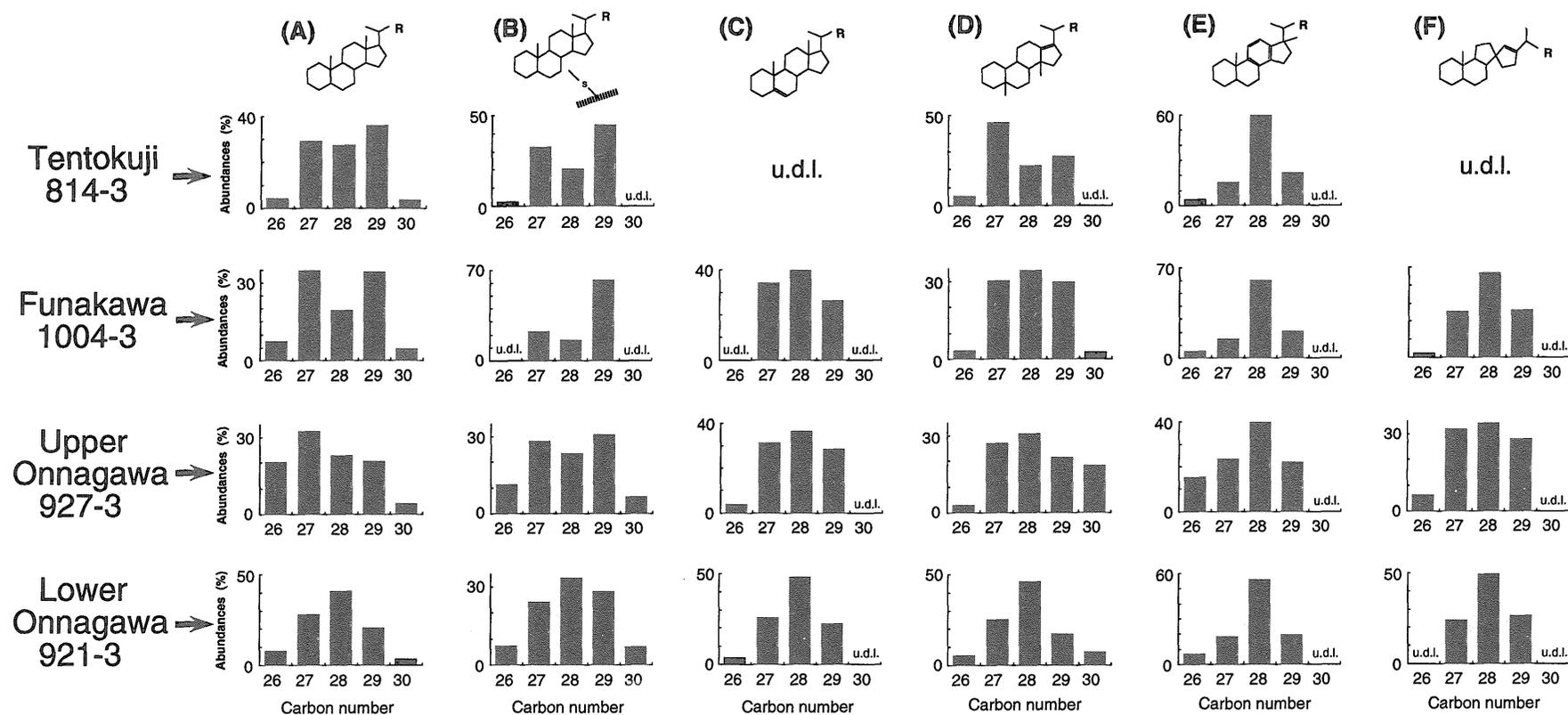


第18図 各試料の非極性Iフラクション中(遊離態)のホパン類(Apolar-I)と脱硫酸化極性フラクション中(硫黄結合態)のホパン類(Des. Polar)のC<sub>27</sub>-C<sub>35</sub>同族体の相対量。  
 Fig. 18 Relative abundances in C<sub>27</sub>-C<sub>35</sub> homologues of hopanes in Apolar I-and Des Polar-fractions from Neogene sediments, Yashima.

テレンが同じ炭素数分布を、 $\Delta^7$ に二重結合を持つステロールに由来する5 $\alpha$ (H)-スピロステレンと5 $\alpha$ (H)-C環モノアロマティックステロイドが同じ炭素数分布を示すはずである。 $\Delta^5$ -ステレンとジASTEレンについては、C<sub>30</sub>同族体の含有割合を除けば、炭素数分布はほぼ一致する。これに対して、5 $\alpha$ (H)-スピロステレンと5 $\alpha$ (H)-C環モノアロマティックステロイドについては、5 $\alpha$ (H)-C環モノアロマティックステロイドのほうがC<sub>28</sub>同族体に富むという違いが認められた。このことは両者の先駆物質が同一ではないことを意味する。C環モノアロマティックステロイドの起源については、Peakman(1986)は $\Delta^{7,22}$ -ステロールのふたつの二重結合がC環に移動し

芳香環を形成したと考えた。その後、de Leeuw *et al.* (1989)により $\Delta^{22}$ 位の二重結合はC環には移動しにくいことが示された。本研究の結果は、5 $\alpha$ (H)-C環モノアロマティックステロイドの起源として、5 $\alpha$ (H)-スピロステレンとは異なるものの寄与が重要であることを示唆している。その候補として、 $\Delta^{7,22}$ -ステロール、 $\Delta^{7,24(28)}$ -ステロール、 $\Delta^{5,7,22}$ -ステロールなどを考慮する必要があるであろう。

起源指標や熟成指標として用いられている幾つかの化合物の量比を非極性Iフラクションと脱硫酸化極性フラクション中のものについて第20図に示す。プリスタン/フィタン比(起源指標, Didyk *et al.*, 1978), プリスタン/n



第19図 各試料の非極性Iフラクション中(遊離態)の $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類(A), 脱硫酸化極性フラクション中(硫黄結合態)の $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類(B), 遊離態 $\Delta^5$ -ステレン類(C), 遊離態ジアステレン類(D), 遊離態 $5\alpha$ (H),  $10\beta$ ( $\text{CH}_3$ )-C環モノアロマティックステロイド類(E), 遊離態 $5\alpha$ -スピロステレン類(F)の $\text{C}_{26}$ - $\text{C}_{30}$ 同族体の相対量。

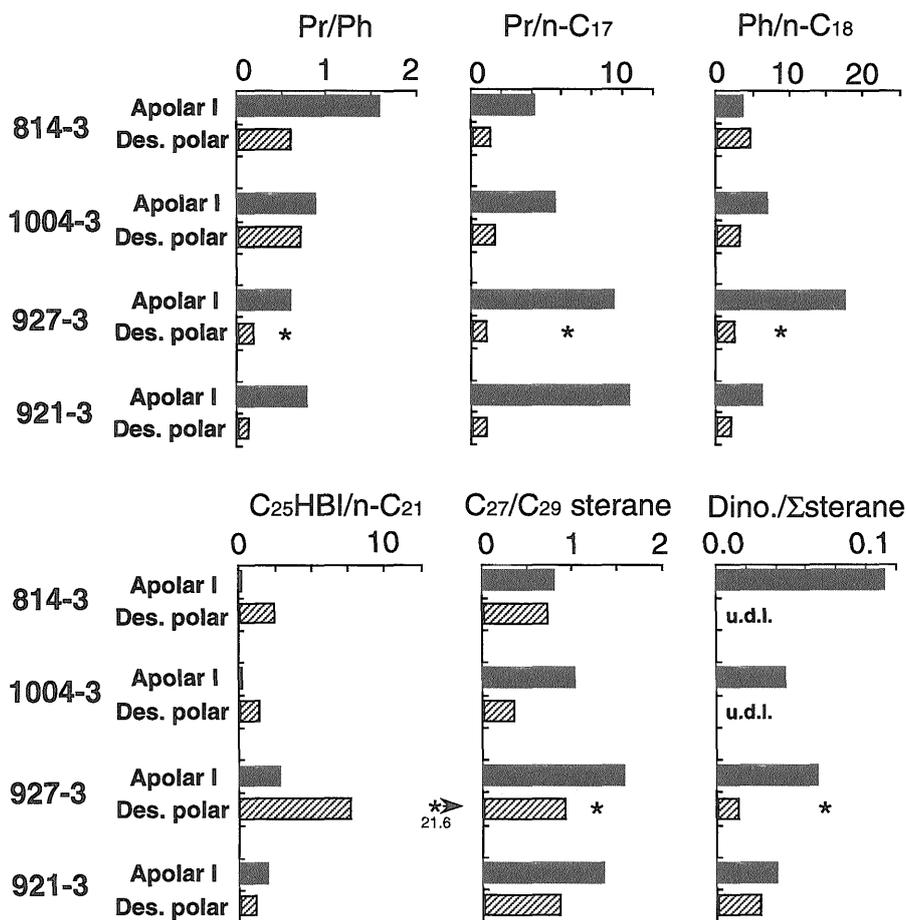
Fig. 19 Relative abundances in  $\text{C}_{26}$ - $\text{C}_{30}$  homologues of  $\alpha\alpha\alpha$ R-steranes in Apolar I-fraction (A; free steranes) and Des Polar-fraction (B; sulfur-bound steranes), free  $\Delta^5$ -sterenes (C), free diasterenes (D), free  $5\alpha$ (H),  $10\beta$ ( $\text{CH}_3$ )-C-ring monoaromatic steroids (E) and free  $5\alpha$ -spirosterenes (F) from Neogene sediments, Yashima.

-ヘプタデカン比(起源指標, Lijnbach, 1975; 熟成指標, Tissot *et al.*, 1971), フィタン/n-オクタデカン比(熟成指標, Tissot *et al.*, 1971), コレスタン/スティグマスタン比(起源指標, Huang and Meinschein, 1979; 鈴木・島田, 1982), およびジノステラン/ステラン比(起源指標, Yamamoto and Watanabe, 1995b)については, 非極性Iフラクションが脱硫酸化極性フラクションに比べて顕著に高い値を示す。これとは逆に, C<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドアルカン/n-ヘニコサン比(起源指標, Yamamoto and Watanabe, 1995b)は, 脱硫酸化極性フラクションのほうが, 非極性Iフラクションよりも高い。

本研究では抽出物全体のバイオマーカー分子骨格の量比を調べるために, 女川層上部試料(no. 927-3)の溶媒抽出物である遊離態フラクションに対して, 脱硫酸化を

行った。この脱硫酸化抽出物のバイオマーカー組成が初期熟成作用での硫黄の付加の影響を受けないオリジナルなバイオマーカー組成を概ね表わしていると思なすことができる。

ジノステラン/ステラン比については, 脱硫酸化抽出物フラクションと非極性Iフラクションの値がほぼ一致し, 非極性Iフラクションの値が遊離態と硫黄結合態のバイオマーカー全体の値を反映していると思なせる。これに対して, プリスタン/フィタン比, プリスタン/n-ヘプタデカン比, フィタン/n-オクタデカン比, C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> ステラン比については, 脱硫酸化抽出物は非極性Iフラクションと脱硫酸化極性フラクションの中間的な値を示す。脱硫酸化フラクションの値は, 各バイオマーカーの遊離態と硫黄結合態中での存在量のマスバランスに応じ



第20図 非極性Iフラクションと脱硫酸化極性フラクションにおけるプリスタン/フィタン比(Pr/Ph), プリスタン/n-ヘプタデカン比(Pr/n-C<sub>17</sub>), フィタン/n-オクタデカン比(Ph/n-C<sub>18</sub>), C<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドアルカン/n-ヘニコサン比(C<sub>25</sub> HBI/n-C<sub>21</sub>),  $\alpha\alpha\alpha$ R-コレスタン/ $\alpha\alpha\alpha$ R-スティグマスタン比(C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> sterane), 4 $\alpha$ ,23R,24R-トリメチルコレスタン20R(ジノステラン)/全  $\alpha\alpha\alpha$ R-ステラン類比(Dino./Σsterane)。\*印は脱硫酸化抽出物フラクションにおける値を示す。

Fig. 20 Ratios of compounds determined for Apolar I- and Des Polar fractions from Neogene sediments, Yashima. Abbr. Pr/Ph=Pristane/phytane, Pr/n-C<sub>17</sub>=pristane/n-heptadecane, Ph/n-C<sub>18</sub>=phytane/n-octadecane, C<sub>25</sub> HBI/n-C<sub>21</sub>=C<sub>25</sub> highly branched isoprenoid alkane/n-henicosane, C<sub>27</sub>/C<sub>29</sub> sterane= $\alpha\alpha\alpha$ R-cholestane/ $\alpha\alpha\alpha$ R-stigmastane, Dino./Σsterane=4 $\alpha$ ,23R,24R-trimethylcholestane 20R (dinosterane)/total  $\alpha\alpha\alpha$ R-steranes. \*= values for desulfurized extract fraction.

た値をとっているものと解釈される。C<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドアルカン/n-ヘニコサン比については、脱硫黄化抽出物フラクションは非極性フラクションと脱硫黄化極性フラクションよりもはるかに高い値を示す。第5図に示されるように、C<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドアルカンは非極性Iフラクション中でC<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドチオフェンとして見いだされた。このC<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドチオフェンが脱硫黄化によりアルカンへと転換され、高いC<sub>25</sub> 高分岐イソプレノイドアルカン/n-ヘニコサン比の原因となると考えられる。

このように、多くの起源・熟成指標を検討した結果、いくつかの指標について炭化水素フラクションの値は硫黄の付加によりオリジナルな組成を反映していない可能性が指摘される。この効果は、還元的環境で堆積した試料で特に顕著であると推測される。

硫黄結合態の炭素骨格は熱熟成の進行に伴い炭化水素として放出される。プリスタン/フィタン比の熱熟成に伴う減少については、硫黄結合態フィタンの高分子有機物からの放出により説明されている(de Leeuw and Sinninghe Damsté, 1990)。本研究の結果もこれを支持する。また、プリスタン/n-ヘプタデカン比とフィタン/n-オクタデカン比も熱熟成に伴い減少することが知られている(Leythaeuser and Schwarzkopf, 1986)。これについても、本研究の結果から、硫黄結合態n-ヘプタデカンとn-オクタデカンの高分子有機物からの放出によることが示唆される。

## 5. ま と め

矢島地域の新第三系試料の有機物の分子組成から、珪藻、渦鞭毛藻、高等植物、従属栄養バクテリアもしくはシアノバクテリア、化学合成独立栄養バクテリア、バクテリア食嫌気性繊毛虫類の寄与が示された。

遊離態フラクションと結合態フラクションの間では、n-脂肪酸と $\omega$ -ヒドロキシn-脂肪酸の分布に顕著な違いが認められた。この違いは陸上植物起源有機物と海成生物起源有機物の堆積前に被った化学分解作用の歴史の違いにより説明可能である。

硫黄結合態脂質の含有量は還元的環境下で堆積した試料で高い傾向が認められた。硫黄結合態と遊離態の量比を酸化還元度の指標として用いる可能性が指摘される。

非極性Iフラクション(遊離炭化水素)と脱硫黄化極性フラクション(硫黄結合態炭化水素骨格)の間に、n-アルカン、鎖式イソプレノイド、ホパノイド、ステロイドの分布に顕著な違いが認められた。先駆化合物の多様性が形態別分布の違いに反映されていると考えられる。

いくつかの起源・熟成指標について、非極性Iフラクション(遊離態炭化水素)、脱硫黄化極性フラクション(硫黄結合態)、脱硫黄化抽出物(硫黄結合態)を比較したとこ

ろ、指標によっては大きな違いが認められた。還元的環境下で堆積した試料においては、硫黄結合態の分析が重要であることが示唆された。またこれまで報告されてきた熟成による指標値の変化の幾つかは、硫黄結合態脂質の高分子有機物からの放出により説明が可能である。

謝辞 本研究は、工業技術院特別研究「島弧型炭化水素ポテンシャルの形成機構と予測手法に関する研究」の一環として実施された。東京都立大学石渡良志教授、九州大学村江達士教授、地質調査所渡部芳夫博士には草稿を読んでいただき有益なコメントをいただいた。オランダ国海洋研究所ヤン・W・デレーウ教授、ヤープ・S・シニング・ダムステ博士、ステファン・シャオテン博士にはNiB脱硫黄化法をご教示いただいた。地質調査所寺島美南子博士、坂田 将博士、金子信行博士には、分析の際にご助力をいただいた。査読者の地質調査所古宮正利博士には建設的な意見をいただいた。以上の方々にここに記して感謝する。

## 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.(1998) Bound lipids in kerogens from the Monterey Formation, Naples Beach, U.S. A. In Rullkötter, J. and Isaacs, C. M., eds., *The Monterey Formation - From Rocks to Molecules*. Columbia University Press, New York.
- 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., Schuyf, 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 Campos, R. and Goni, J., eds., *Proceedings of the 7th*

- Symposium on Organic Geochemistry*, Enadimsa, Madrid, 255-273.
- 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.
- Brassell, S. C., Lewis, C. A., de Leeuw, J. W., de Lange, F. and Sinninghe Damsté, J. S. (1986) 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.
- 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 sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 547-552.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G. (1978) Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**, 216-222.
- Eglinton, G. and Calvin, M. (1967) Chemical fossils. *Sci. Am.*, **216**, 32-43.
- Freeman K. H. (1991) *The Carbon Isotopic Compositions of Individual Compounds from Ancient and Modern Depositional Environments*. Ph.D thesis, Indiana University.
- Goodwin, N. S., Mann, A. L. and Patience, R. L. (1988) Structure and significance of C<sub>30</sub> 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 Leythausen, D. and Rullkötter, J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon, Oxford, *Org. Geochem.*, **14**, 683-698.
- Harvey, H. R. and McManus, G. R. (1991) Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3 $\beta$ -ol in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3387-3390.
- ten Haven, H. L., Rhomer, M., Rullkötter, J. and Bissleret, P. (1989) Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 3037-3079.
- Hofmann, I. C., Hutchison, J., Robson, J. N., Chicarelli, M. I. and Maxwell, J. R. (1992) Evidence for sulphide links in a crude oil asphaltene and kerogens from reductive cleavage by lithium in ethylamine. In Eckardt, C. B. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1991*, Pergamon, Oxford, *Org. Geochem.* **19**, 371-387.
- Holloway, P. J. (1984) Cutins and suberins, the polymeric plant lipids. In Mangold, H. K., eds., *CRC Handbook of Chromatography, Lipids, Vol. 1*, 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.
- 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.
- Kaneda, T. (1977) Fatty acids of the genus *Bacillus*: an example of branched-chain preference. *Bacteriol. Rev.*, **41**, 391-418.
- Kleeman, G., Poralla, K., Englert, G., Kj $\phi$ sen, H., Liaaen-Jansen, N., Neunlist, S. and Rohmer, M. (1990) Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: First report of a gammacerane triterpene from a prokaryote. *J. Gen. Microbiol.*, **136**, 2551-2553.
- 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.
- Kollatukudy, P. E., Croteau, R. and Buckner, J. S. (1976) *Chemistry and biochemistry of natu-*

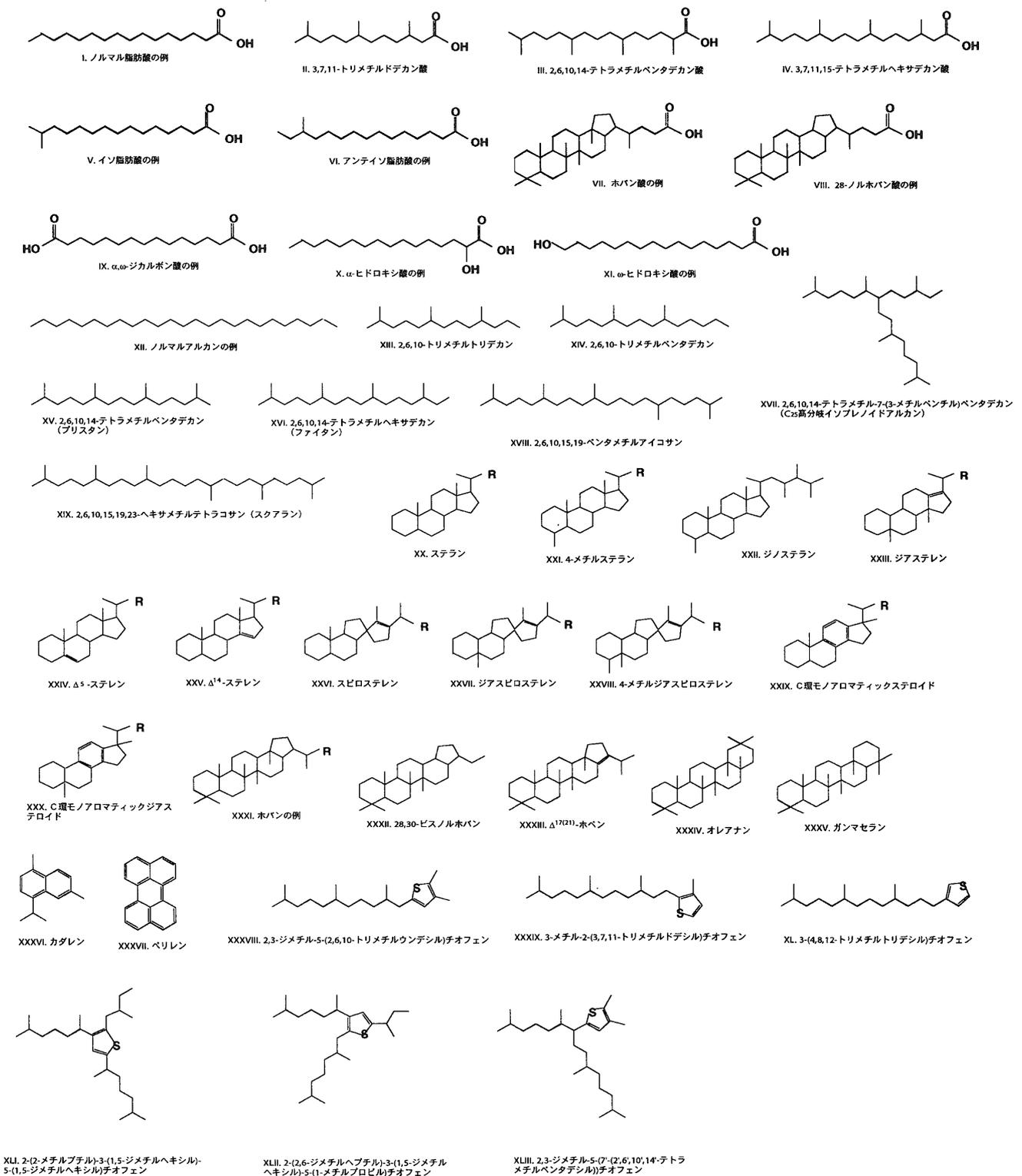
- ral waxes*, Elsevier.
- Kohnen, M. E. L., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J. S., de Leeuw, J. W., Merritt, D. and Hayes, J. M.(1992) The combined application of organic sulfur and isotope geochemistry to assess multiple sources of paleobiochemicals with identical carbon skeletons. In Eckardt, C. B. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1991*, Pergamon, Oxford, *Org. Geochem.* **19**, 403-419.
- Kvenvolden, K. A.(1967) Normal fatty acids in sediments. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **44**, 628-636.
- de Leeuw, J. W., Cox, H. C., van Graas, G., van de Meer, F. W., Peakman, T. M., Baas, J. M. A. and van de Graaf, B.(1989) Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 903-909.
- de Leeuw, J. W. and Sinninghe Damsté, J. S.(1990) Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of paleosalinity. In Orr, W. L. and White, C. M., eds., *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, ACS symposium series 429, The American Chemical Society, Washington, D. C., 417-443.
- de Leeuw, J. W.(1994) Molecular palaeontology. In Schuiling, R. D. et al., eds., *Introduction to Geochemistry, Chapter 16*, Univ. Utrecht, Utrecht, 275-302.
- Leythaeuser, D. and Schawarzkopf, TH.(1986) The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. In Leythaeuser, D. and Rullkötter, J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon, Oxford, *Org. Geochem.*, **14**, 191-197.
- Lijnbach, G. W. M.(1975) On the origin of petroleum. In *Proc. 9th World Petroleum Congr., Vol. 2*, Applied Science Publishers, London, 357-369.
- 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 C<sub>30</sub> steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 529-532.
- 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 C<sub>26</sub>-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 Moldowan et al., eds., *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, 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 C<sub>25</sub> 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.
- 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., 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. and Maxwell, J. R.(1988) Early diagenetic pathways of steroid alkenes. In Mattavelli, L. and Novelli, L., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1987*, *Org. Geochem.* **13**, 583-592.
- 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  $\Delta^{14}5\alpha(H)$ -sterenes and the origin of  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$ -steranes in an immature sedi-

- ment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2001-2009.
- 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.
- Philp, R. P.(1985) *Fossil Fuel Biomarkers, Applications and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics 23*. Elsevier, Amsterdam.
- 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 Eckardt, C. B. *et al.*, eds., *Advances in Organic Geochemistry 1991*, Pergamon, Oxford, *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.
- 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 Damsté, 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 Damsté, J. S., Schoell, M. and de Leeuw, J. W.(1994) A novel sterane, 27-nor-24-methyl-5 $\alpha$ -cholestane, in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3741-3745.
- Schouten S., Schoell M., Rijpstra W. I. C., Sinninghe Damsté J. S. and de Leeuw J. W.(1997) A molecular stable carbon isotope study of organic matter in immature Miocene Monterey sediments, Pismo Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2065-2082.
- 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.
- Sinninghe Damsté, J. S., ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W. and Schenck, P. A.(1986) Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy). II. Isoprenoid and n-alkyl thiophenes and thiolanes. In Leythaeuser, D. and Rullkötter, J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon, Oxford, *Org. Geochem.* **10**, 791-805.
- Sinninghe Damsté, J. S., van Koert, E. R., Kockvan 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 Damsté, J. S., Rijpstra, W. I. R., Kockvan 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.
- Sinninghe Damsté, J. S., Eglinton, T. I., Rijpstra, W. I. C. and de Leeuw, J. W.(1990) Characterization of organically bound sulfur in high-molecular-weight, sedimentary organic matter using flash pyrolysis and Raney Ni desulfurization. In Orr, W. L. and White, C. M., eds., *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, ACS symposium series 429, The American Chemical Society, Washington, D. C., 486-528.
- Sinninghe Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köster, J., Schouten, S., Hays, J. M. and de Leeuw, J. W.(1995) Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1895-1900.
- Summons, R. E., Barrow, R. A., Capon, R. J., Hope, J. M. and Stranger, C.(1993) The structure of a new C<sub>25</sub> isoprenoid alkene biomarker from diatomaceous microbial communities. *Aust. J. Chem.* **46**, 907-915.
- 鈴木徳行・島田豊郎(1982) 堆積岩中のステロイド炭化水素(5 $\alpha$ -C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>-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.
- Suzuki, N. and Taguchi, K.(1983) Diagenesis of extractable and bound fatty acids in possible source rocks in Japan. *Org. Geochem.*, **6**, 125-133.
- Tissot, B., Califet-Debyser, Y., Deroo, F. and Oudin, J. L.(1971) Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, **55**, 2177-2193.
- 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.
- 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) C<sub>25</sub> and C<sub>30</sub> highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms. *Org. Geochem.*, **21**, 407-413.
- Whithead, E. V.(1973) Molecular evidence for the biogenesis of petroleum and natural gas. In Ingerson, E., eds., *Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry Vol. II*, The Clarke Co., 158-211.
- Whitehead, E. V.(1974) The structure of petroleum pentacyclanes. In Tissot, B. and Bienner, F., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Editions Technip, Paris, 225-243.
- Yamamoto, M. and Watanabe, Y.(1994) Biomarker geochemistry and paleoceanography of Miocene Onnagawa diatomaceous sediments, northern Honshu, Japan. In Iijima, A., Abed, A. M. and Garrison, R. E., eds., *Proc. 29th Int'l. Geol. Congr. Part C : Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic*, VSP, Utrecht, 53-74.
- Yamamoto, M. and Watanabe, M.(1995a) C<sub>25</sub> highly branched isoprenoid alkane and thiophenes in Neogene diatomaceous sediments. In Grimalt, J. O. and Dorronsoro, C., eds., *Organic Geochemistry : Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History. Selected papers from 17th International Meeting on Organic Geochemistry*, 1039-1040, A.I.G. O.A. Donostia-San Sebastian.
- Yamamoto, M. and Watanabe, Y.(1995b) Molecular geochemical approach to the paleoceanographic assessment of Neogene sediments of Yashima area, Akita Basin, Japan. *J. Jap. Assoc. Petrol. Technol.*, **60**, 27-38.

(受付: 1998年 7月17日; 受理: 1999年 2月18日)

結合態バイオマーカーの分布 (山本)



付図  
Appendix