

化学化石 “バイオマーカー” を測る

金子 信行 (燃料部)・坂田 将 (技術部)
Nobuyuki KANEKO Susumu SAKATA

1. バイオマーカーとは？

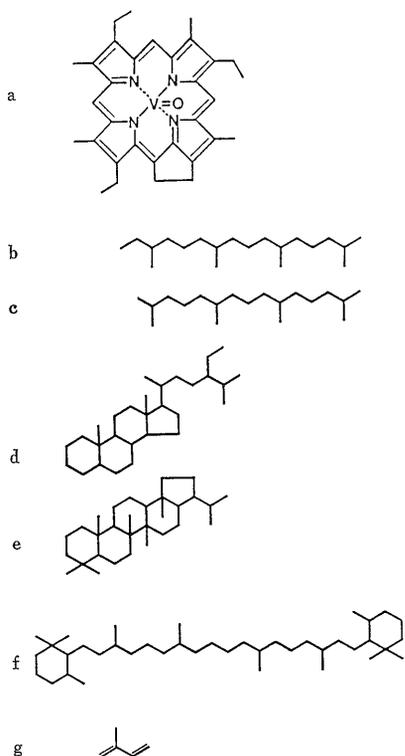
バイオマーカー (biomarker) とは 生物指標化合物と訳され 地質学的試料中に存在する有機化合物のうち 天然物質と明瞭な因果関係の認められる化合物のことである。即ち 人工的には容易に合成されず 生物によってのみ生成されたことを示す炭素骨格を有している化学化石 分子化石のこと。元々は biological marker と呼ばれていたものが短くなり バイオマーカーと呼ばれるようになった。

では バイオマーカーとは具体的にはどのような化合

物なのであろうか。 その代表的なものを第1図に示した。これらの化合物は gに示したイソプレン・ユニットが数個重合した基本骨格を持っており 鎖状イソプレノイド (b, c) 環状イソプレノイド (d; ステロイド e; テルペノイド) ポーフィリン (a) カロチノイド (f) などが含まれる。第2図には これらの起源と考えられている生体有機物の一例を示す。

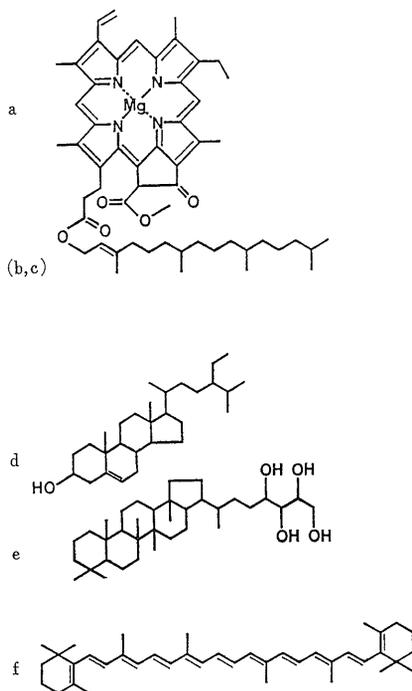
バイオマーカーは 堆積有機物中にはもちろん 多くの原油中に含まれることから 石油の有機成因論の直接的な証拠となっている。

第1図には 主に炭化水素の例を示したが これらの



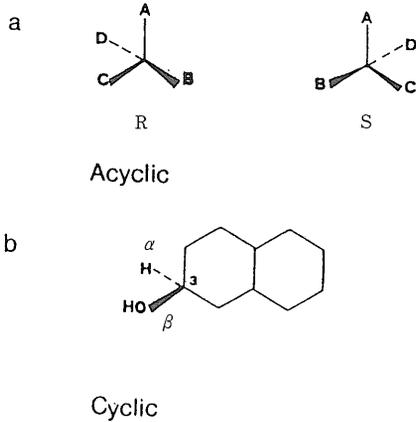
第1図 原油や堆積有機物中に認められるバイオマーカー

a; 金属ポーフィリン b, c; 鎖状イソプレノイド d; ステラン (環状イソプレノイド) e; トリテルパン (環状イソプレノイド) f; カロチノイド g; イソプレン・ユニット



第2図 バイオマーカーの起源と考えられる生体構成有機物

a~fは 第1図のa~fにそれぞれ対応する。a (b, c); クロロフィル d; ステロール e; ポリヒドロキソバクテリオホパン f; β -カロテン

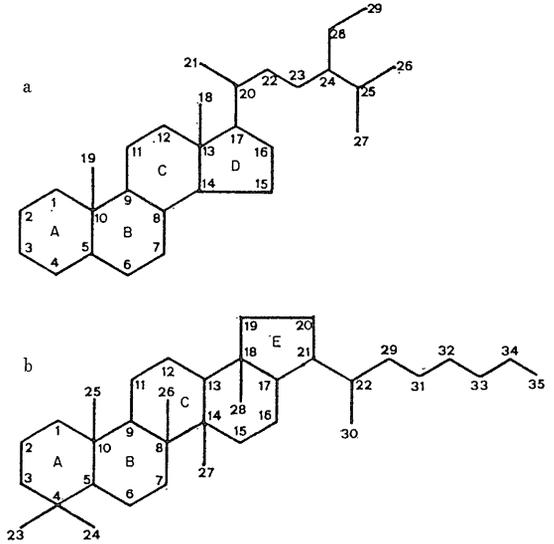


第3図 立体異性体の呼称
A, B, C, Dの順に分子量は減少する。詳しくは 本文参照。

構造の一部に 官能基や二重結合を持った化合物も存在する。即ち 第1図と第2図に示した化合物の中間体である。しかしながら これらの化合物は統成作用の比較的早期に官能基を失い 還元されたり芳香族化することにより より安定な炭化水素へと変化してしまう。また 炭化水素へと変化した後にも それぞれの化合物は 生物に由来する立体配置から熱力学的により安定な立体配置へと異性化していく。

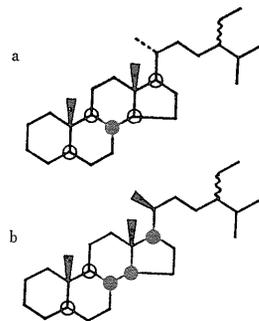
ここで 立体異性体とその呼び方について触れておく。有機化合物が無機化合物に比べ その数が非常に多いのは 炭素原子やその他のヘテロ原子 (N, S, Oなど) が文字どおり有機的に結合するのに加え 多くの異性体を持つためである。御存知のように 立体異性体は1つの炭素原子に4つの異なる基が結合することにより生じる。このとき この炭素原子は不斉炭素と呼ばれもしこの炭素原子が環状構造の一部でなければ 第3図aのような2つの場合が考えられる。ここで置換基の順位*が大きい方から小さい方へ A, B, C, D とすれば 四面体の底面 ABCを見た時に 順位が小さくなる方向が時計回りの時 この立体配置をRと言い 反時計回りの時をSと言う。また 不斉炭素が環状構造の一部であれば(第3図b) 環状構造に対して紙面の向こう側にあるものを α 手前側にあるものを β とし α (H) β (CH₃) または単に α (H) と呼ぶ。

実際には これらの不斉炭素が1つの分子の中に複数存在することが多い。その例をスティグマスタン (C₂₉ステラン) を用いて説明する。ステランの基本炭素骨格は 第4図aに示したシクロンパタノパーヒドロフェ



第4図 ステラン, トリテルパンの炭素原子の番号

ナンズレン環である。これらの炭素には図に示したような番号がつけられている。ここで 5 8 9 10 13 14 17 20 24が不斉炭素である。第5図には 2つの異性体の例を示した。白丸は α 位の C-H 結合 黒丸は β 位の C-H 結合を表わし 破線は紙面に対して向こう側の C-C 結合 黒三角は手前側の C-C 結合である。波線は $\alpha\beta$ RS のどちらも取りうることを示す。aは 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) 20R-スティグマスタン (簡略化として aaa20R と書く) bは 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) 20S-スティグマスタン ($\alpha\beta$ β 20S) と表わす。同様にトリテルパンの炭素骨格には 第4図bのような番号がつけられている。



第5図 立体異性体の表わし方
a; 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) 20R-スティグマスタン b; 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H) 20S-スティグマスタン

* 有機化合物の命名法による。炭化水素では C₆H₆>CR₃>CHR₂>CH₂R>CH₃>H.

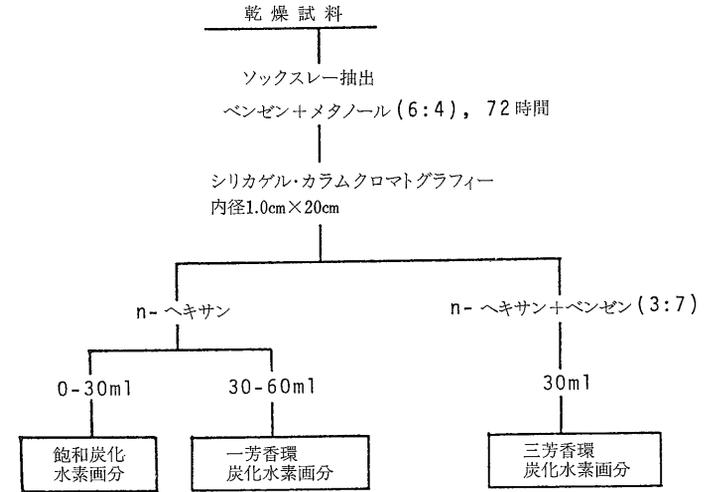
2. 測定方法

上述したようなバイオマーカーは地質学的試料 特に泥岩の中に比較的多く存在する。また 原油中にも多量に存在する。それでは いったいどのようにしてそれらを測定するのかを ここでは炭化水素について以下に簡単に説明する。

泥岩に含まれる有機物は 有機溶媒に可溶な成分と不溶な成分に分けられる。まず ソックスレー（脂肪抽出器）や超音波抽出器を用いて可溶成分（ピチューメン）を取り出す。ピチューメンや原油は通常 飽和・不飽和・芳香族炭化水素 NSO 化合物などの混合物である。目的とする炭化水素成分を得るため

に シリカゲル・カラムクロマトグラフィーにおいて n-ヘキサン及びベンゼンで展開した 留分を飽和炭化水素画分・一芳香環炭化水素画分・三芳香環炭化水素画分とそれぞれ呼ぶことにする（第6図）。

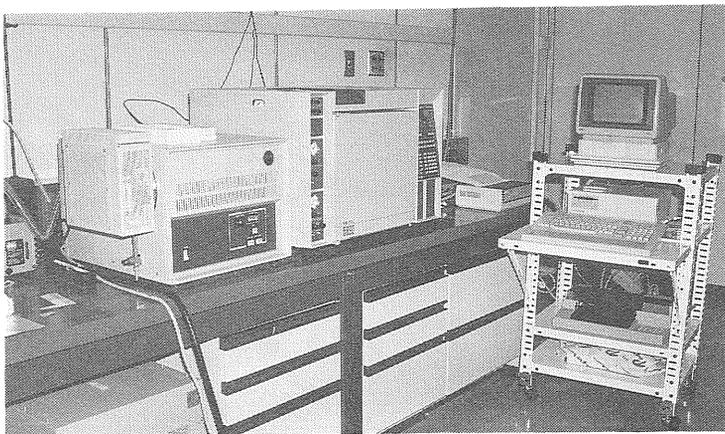
さて ここでまた話をわかりやすくするために 最もよく研究されている飽和炭化水素にのみ言及することにする。ここで得られた飽和炭化水素画分は まだ多くの化合物の混合物である。直鎖状のものや枝状のものまたは環状のものなどが存在している。これらの成分を分離するために ガスクロマトグラフ（GC）を用いる。近年 径の細いキャピラリーカラム（内径0.25-0.32mm）の発達により これらの成分は非常によく分



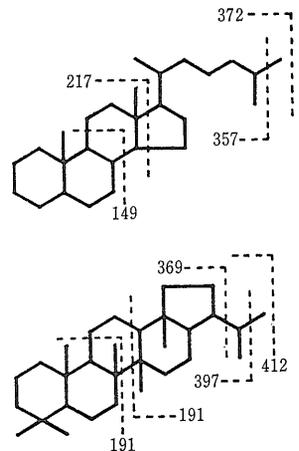
第6図 試料の前処理法

離できるようになった。さらに ガスクロマトグラフの検出器に質量分析計（MS）を用いて これをコンピューターにより制御・解析する（computerized GC/MS）ことにより 特定ピークのマス・スペクトルや特定質量数のマス・クロマトグラムを得ることができる。

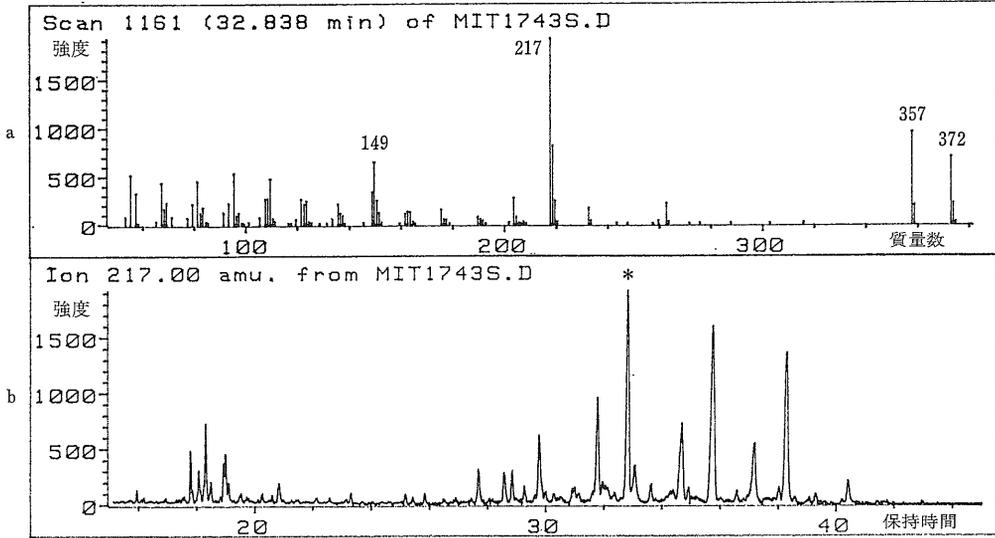
この点をごく簡単に説明する。まず キャピラリー・ガスクロマトグラフィーによりある有機化合物が他の化合物と完全に分離できたとする。そして この化合物に電子が当てられる。個々の分子については 電子の当たる位置によって様々に結合が切れるが 化合物全体としては統計的に一定の切れ方をする。コレスタン



第7図 四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）
右からコンピューター，GC（HP5890A），MS（HP5970B）



第8図 コレスタン，ホパンの電子衝突による開裂位置及びフラグメントの質量数



第9図 コレスタンのマス・スペクトル (a) とピチューメンの m/z 217 のマス・クロマトグラム (b) * のピークがコレスタン (質量数 372)

(C_{27} ステラン) とホパン (C_{30} トリテルパン) についての主要な開裂位置とその結果生じるフラグメントの質量数を第8図に示した。多くのステラン、トリテルパンは同様な炭素骨格を持つため それぞれ m/z 217, 191 の質量数のフラグメントを持っている。そして この一群のフラグメントに対して 検出する質量数を高速でスキャンさせると 第9図aのようなマス・スペクトルを得ることができる。この図の横軸は質量数 縦軸は強度である。

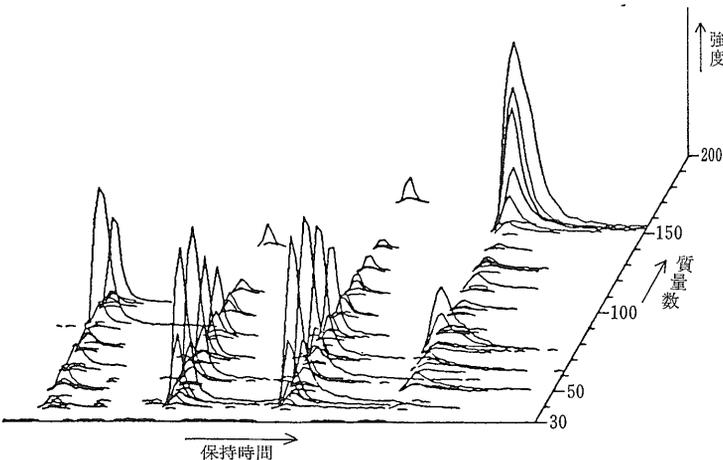
また ある質量数に注目して ガスクロマトグラフィーの保持時間に対して 特定質量数のフラグメントの強度を示せば 第9図bの様なマス・クロマトグラムを得

ることができる。後で述べる応用編においては 特定質量数におけるピークの高さ又は面積の比を利用する。しかし 化合物間の開裂パターンの違いから この比は重量比やモル比を直接表わすものではない。

なお 分析のイメージとしては 第10図に示した三次元プロットを参考にいただきたい。x軸が時間 Y軸が質量数 そしてZ軸が強度である。

GC/MS は 多くの化合物を同時に高分離能で測定できる点で優れており バイオマーカーの測定においては最も普及している分析機器である。

以上のような方法以外にも 前処理段階においては各実験室で独自の方法 (例えば 枝状・環状炭化水素を濃縮



第10図 GC/MS 分析結果の三次元プロット (重川・浅川, 1980)

するために尿素アダクト法により n-アルカンを取り除くことや カラム・クロマトグラフィーの代わりに 薄層クロマトグラフィーを行なうこと等) がとられている。また 成分分離を良くするために 通常より長いキャピラリーカラム (例えば 100m 通常は 25-50m) を用いたり 目的とする化合物により 検出器に核磁気共鳴装置 (NMR) などが用いられている。

3. 地質学にどう応用するか？

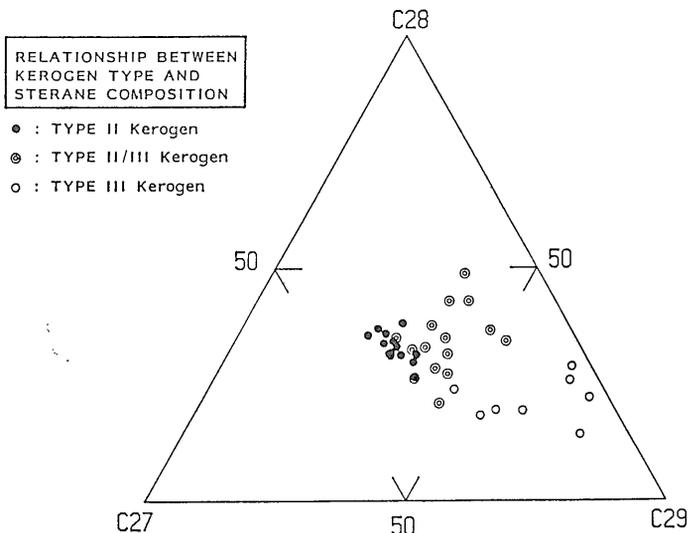
3-1. 起源・環境指標としてのバイオマーカー

バイオマーカーの組成が 堆積物が堆積する場と密接な関係を持つことを利用して 堆積環境を推定する方法が考えられている。

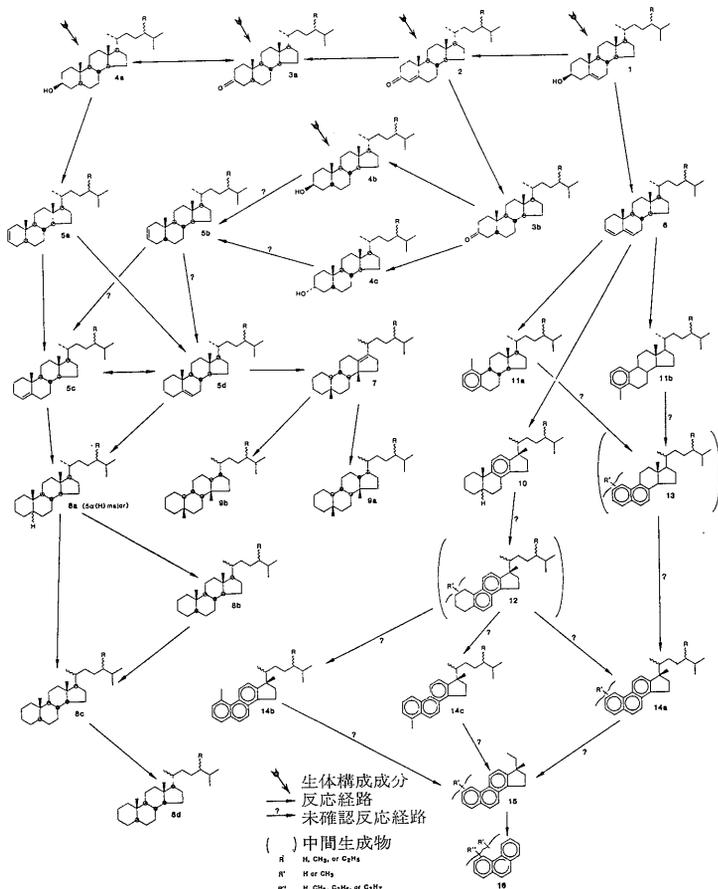
Huang & Meinschein (1979) や鈴木・島田 (1982) は 堆積の場が陸に近ければ より陸上植物由来の有機化合物に富むとの考えから ステロイドの C₂₇-C₂₅-C₂₉ 三成分の比もしくは C₂₇/C₂₉ 比に基づき 相対的な陸源有機物の影響を示した。これはプランクトンは C₂₇ ステロールに富み一方陸上高等植物は C₂₉ ステロールに富むことによるもので ケロジエン・タイプとも整合的な関係を示している (Suzuki, 1985) (第11図)。

また Moldowan et al. (1985) は C₃₀ ステランが非海成原油からは見出されず分析したデボン紀以降のすべての原油から検出されたことより C₃₀ ステランを海成層に特徴的なバイオマーカーとした。これに対し トリテルパンに属するオレアナンは 高等植物に特徴的なものと考えられ これらの成分と他の成分との比を取り 相対的な陸源有機物寄与を推定する方法に用いられている (Ekweozor et al., 1979; 町原, 1986)。

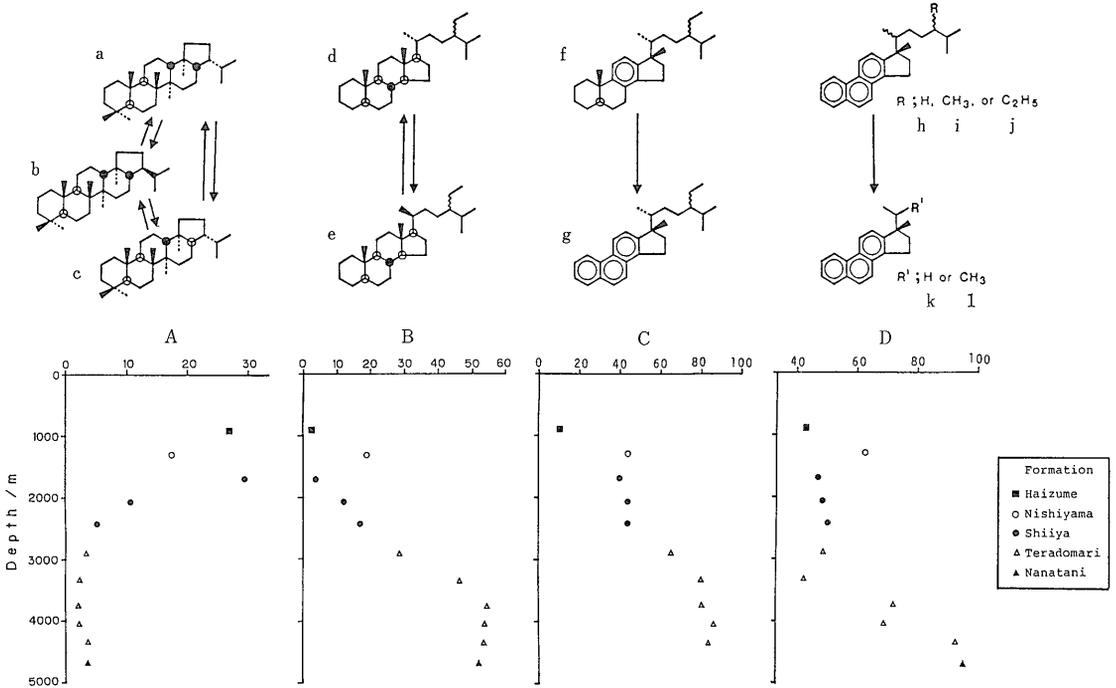
以上は 堆積物中に混入する有機物の種類による古環境の推定であるがもとは1つの化合物から異なる生成



第11図 ステラン組成とケロジエン・タイプの関係 (Suzuki, 1985)



第12図 ダイアジェネシス, カタジェネシスにおけるステロールの組成変化経路 (Mackenzie et al., 1982)



第13図 バイオマーカー組成変化による熟成度評価

A; $a/(a+b+c)$ B; $e/(d+e)$ C; $g/(f+g)$ D; $(k+1/h+i+j+k+1)$

A, Bは異性化反応 Cは芳香族化反応 Dはクラッキング反応を利用した。(坂田ほか, 1987)

物を生じることにより 環境を推定する方法がある。次に その例を示す。

Brooks et al. (1969) は 堆積環境が酸化的であるか 還元的であるかを知るために クロロフィル (第2図a) に由来するフィトール (第2図aの側鎖) から プリスタン (Pr) (第1図c) ができるか ファイタン (Ph) (第1図b) ができるかにより Pr/Ph 比を指標として用いた。即ち 酸化的環境ではカルボン酸を経て 脱炭酸作用によりプリスタン (C₁₉) を生成しやすいのに対し 還元環境ではアルコールを経て ファイタン (C₂₀) を生成しやすい。よって Pr/Ph比の大小により 堆積環境を推定しようとした。このような 堆積場の酸化還元環境に関する指標は少なく 新たな研究が待たれている。

以上のような バイオマーカーによる堆積環境の推定は 堆積岩中の有機物相と密接に結びつき 石油根源岩の石油及びガス生成ポテンシャルの推定に役立つと考えられている。

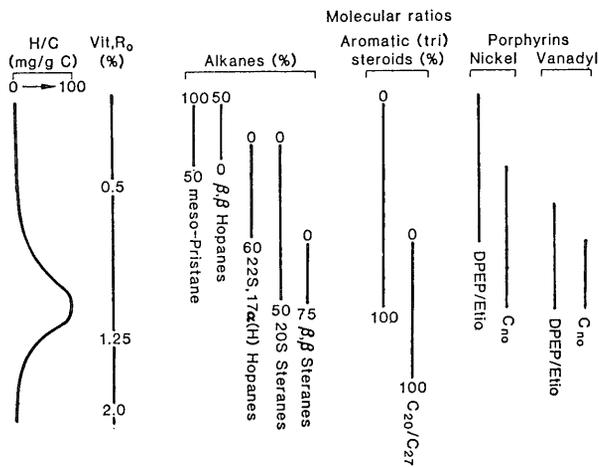
3-2. 熟成度指標としてのバイオマーカー

生物に由来する有機化合物は 堆積物中に混入し 地質時代を通じて地熱の影響を受け より安定な化合物へ

と変化してゆく。ステランの例を第12図に示した。生体由来のステロール・スタノール・ステノン・スタノンらは 官能基や二重結合を失い飽和及び芳香族炭化水素へと変化する。これらの炭化水素は また生体由来する立体配置から熱力学的により安定な立体配置へと異性化していく。さらに熱を受ければ クラッキングなどの反応も起こる。よって 特定の反応に注目して 反応物と生成物の比を求めることにより 石油根源岩の熟成度指標として用いることができる。

第13図上段には 代表的な反応を示した。これらの反応について 片貝ガス田のカッチングスの分析例 (坂田ほか, 1986) を 下段に示した。これらの反応の反応速度は 温度と時間により決まるため 図より異なる深度でそれぞれの反応が進んでいることがわかる。このことから 異なる反応を組み合わせることで より広い範囲で熟成度を評価できる。第14図は Mackenzie & Maxwell (1981) による熟成度指標の有効範囲をビトリナイト反射率 (Ro) に対して示した図である。バイオマーカーによる熟成度評価法は ビトリナイト反射率の精度の劣る未熟成帯において より優れている。

前にも述べたが 上記の反応は時間と温度の関数とし



第14図 バイオマーカー熟成度とビトリナイト反射率 (Ro), 炭水素生成曲線との関係 (Mackenzie & Maxwell, 1981)

扱われる。このことから Suzuki (1984) は 2つの反応速度の異なる異性化反応を組み合わせることにより時間の項を消去し 埋没史における最大古地温を推定する計算式を与えた。

また 鈴木ほか (1987) は 従来の熟成度が石油根元物質に対して測られていたのに対し 原油やコンデンセート油の熟成度をバイオマーカーにより測定し 石油の1次移動の時期を推定しようとした。

バイオマーカーの種類は非常に多く 反応経路や反応に与える他の因子も複雑であり 現在もよりよい熟成度指標を探す研究が進められている。

3-3. 対比指標としてのバイオマーカー

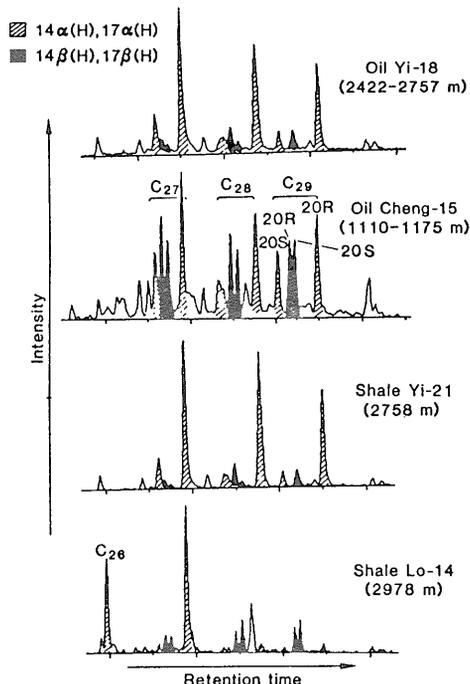
環境及び熟成度の項で述べたように 起源有機物及び熟成度の違いにより バイオマーカーは様々な組成を持つ。このことを利用して バイオマーカーは原油—原油 原油—根源岩の対比に用いられている。

ステランによる原油—根源岩対比の例を第15図に示す。この図において 原油 Yi-18は 頁岩 Yi-21に対比される。しかしながら 原油 Cheng-15は熟成が進んでいることから 頁岩 Yi-21には対比されない。

ステランに比べるとトリテルパンは 早期に異性化が終了するため 対比に用いられることは少ないが オレアナンやガンマセランなどの特徴的な化合物を含めば 有効な対比指標となりうる。

実際に対比を行なうに当っては 様々な注意が必要である。1つには 油の移動後の根源岩の熟成や貯留層にたまってからの油の熟成をも 考慮しなければならない

m/z 218



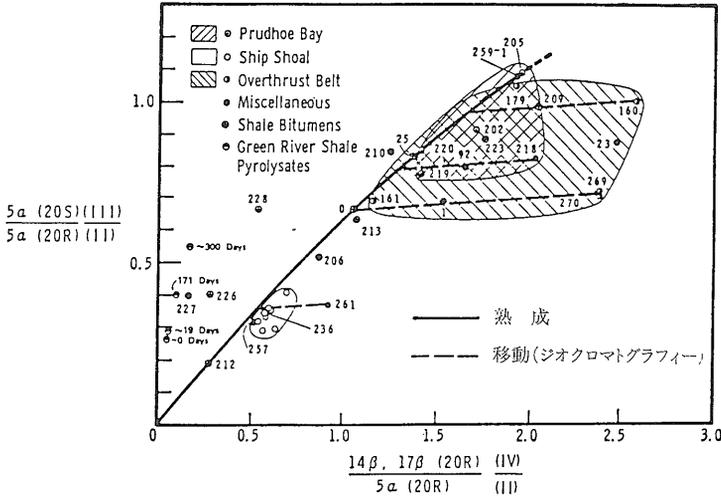
第15図 ステランによる原油—根源岩対比 (Si Ji-Yang et al., 1982)

い場合もあるということである。よって 熟成度に影響されない対比指標 (環境のみに支配される) は この点において有効である。また 移動に伴って生じる粘土鉱物による吸着作用 即ちジオクロマトグラフィーの効果や 原油の微生物分解作用も考慮に入れなければならないという報告もある。この点について 以下に触れることにする。

3-4. 移動によるバイオマーカーの組成変化

根源岩中の有機物から石油が生成し 貯留層まで堆積物中を移動する過程で 堆積物を構成する鉱物による吸着作用により 有機化合物間で分別作用が生じうるといことである (Seifert & Moldowan, 1981)。このようなことが実際に起きているだろうということは 原油がピチューメンに比べて 極性の小さいn-アルカンに富んでいるという事実からも推察される。

Seifert & Moldowan (1981) は 原油やピチューメンの分析結果をもとに 移動に伴うステランの異性体組成の変化を検討した。スティグマスタン (C₂₉ ステラン) の $\alpha\alpha\alpha$ 体の 20S/R 比に対する $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha$ (20R) 比



第16図 ビチューメン及び原油中のステリグマスタン (C₂₀ ステラン) の立体異性体による熟成・移動の評価 (Seifert & Moldowan, 1981)

をプロット (第16図) することにより 熟成経路からはずれる $\alpha\beta/\alpha\alpha\alpha$ 比の高い原油は 移動の効果が大いいためであるとし この解釈は地質学的データとも一致している。

移動による化合物間の分別作用は 原油の熟成度指標や原油-原油 原油-根源岩対比に直接関わる問題である。しかしながら 地質学諸条件の複雑さから この問題を定量的に把握することは 現段階では難しい。

3-5. 微生物分解作用による原油・ビチューメン組成の変化

地表近くに胚胎する鉱床が天水と接触すると 原油は微生物による分解作用を受け その性状を変化させる。天水とともに侵入した好気性細菌は 天水中の溶

存酸素を用いて また嫌気性細菌はおそらく硫酸イオンの酸素を用いて 炭化水素を消費する。この時に 細菌の好き嫌いにより 消費される炭化水素に選択性を生じ おおよそ次の順で失われていく; n-アルカン (<C₁₆), 鎖状イソプレノイドアルカン, 低分子量シクロアルカン, 芳香族。さらに分解を受ければステランも消費される。これらのより詳しい段階の例を 第1表に示した。

もちろん 微生物分解の程度により原油の性状も変化した 芳香族や NSO 成分に富むようになり 比重も増大する。そしてやがては タール状となり経済的価値は減少していく。

また ステランの微生物分解においては 生体由来する20R体が20S体よりも選択的に消費され さらに生

第1表 微生物分解作用によるパラフィン型原油の組成変化 (Alexander et al., 1983)

原油の変質度	原油の組成変化	微生物分解作用の程度
1	n-アルカンに富む (パラフィン型原油)	未分解
2	低分子量 n-アルカンが消失	弱
3	90%以上の n-アルカンが消失	
4	アルキルシクロヘキサンが消失し鎖状イソプレノイド炭化水素 (プリスタン ファイタンなど) が減少	中
5	鎖状イソプレノイド炭化水素が消失	
6	C ₁₄ -C ₁₆ 二環飽和炭化水素が消失	
7	50%以上の20R-5α (H), 14α (H), 17α (H)-ステラン類が消失	
8	ステラン類が組成変化を示し 脱メチルホパン類が豊富になる	強
9	脱メチルホパン類が優勢になり ステラン類が消失 ジアステラン類は組成変化を示す	激
10	20S-13β (H), 17α (H)ジアステラン類が20R体のものより急減する	

第2表 バイオマーカー組成に基づく代表的な指標

C_{27}/C_{29} - $\alpha\alpha\alpha$ ステラン	起源
ステラン/ホパン	起源
$\beta\beta / (\alpha\beta + \beta\beta + \beta\alpha)$ -ホパン	熟成
$22S / (22R + 22S)$ - $\alpha\beta C_{32}$ ホパン	熟成
$20S / (20R + 20S)$ - $\alpha\alpha\alpha C_{29}$ ステラン	熟成
$\alpha\beta\beta / (\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$ - C_{29} ステラン	熟成
$C_{27}TA / (C_{27}TA + C_{28}MA)$ - ステロイド	熟成
$C_{20} / (C_{20} + C_{27})$ - TAステロイド	熟成
$(\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\beta) / \alpha\alpha\alpha$ - $20RC_{29}$ ステラン	移動
$13\beta 17\alpha 20S / \alpha\alpha\alpha 20R - C_{27-29}$ ステラン	移動
$20S / 20R - C_{27}$ ジアステラン	微生物分解
ステラン/ジアステラン	微生物分解

ステランは5, 14, 17位 ホパンは17, 21位の炭素に結合する水素の立体配置を示す。(MA; 一芳香環 TA; 三芳香環)

体由来のレギュラーステランは ジアステランよりも消費されやすい。

しかしながら 一般にステランやトリテルパンなどのバイオマーカーは 微生物分解を比較的受けにくく このことは熟成度や対比の指標として バイオマーカーが有効であることを強く支持する。

4. バイオマーカー分析の地質学への応用に関するいくつかの問題

今まで バイオマーカーという化学化石が 地質学や石油探鉱の上で いかにも有用であるかを述べてきた。

本稿を締めくくるにあたり ここで問題点として指摘されているいくつかのことを 述べさせていただく。

まず最初に 熟成度についてであるが 異性化反応が異なる媒体中で同様に起こるかという問題がある。即ち バイオマーカーは泥岩中では主として粘土鉱物(モンモリロナイトやイライトなど)と 炭酸塩岩中では方解石やドロマイトと接しており 異性化反応に際して これらの鉱物による触媒作用により 反応速度がことなることが考えられ このことは実験的に証明されている(Tannenbaum et al., 1986)。

次に 反応経路の問題がある。熟成度指標として我々はある反応の反応物と生成物の相対量の変化を用いたが これは見かけの上の変化であって 実際の変化ではない。多くの反応が複雑に同時進行しているためにその反応物は他の反応の生成物であり また別の反応の反応物でありうる。生成物についても同様である。

このため 熟成度指標としては なるべく他の反応と関係のない化合物を用いることがよいと考えられる。

また 特殊な環境下(例えば 高塩分濃度)では 一般に知られているものと異なる有機物組成を持つために 続成作用初期において反応生成物が多量に生じてしまう

こともある。このことは 熟成度指標として用いられていたものが 実は環境にも支配されることがありうるということに 注意を要する点である。

次に 起源に関する問題に触れる。我々が分析するバイオマーカーは どういう生物に由来しているのか? もちろん1つの化合物について その起源生物が1種ということは稀で 複数の生物に由来することが考えられる。我々が 陸上植物に固有の化合物と考えていたものが 海棲生物中にも発見され そのために起源指標としての有効性を失うこともありうる。現在の我々の知識は 例えば海成層中 非海成層中の有機物を分析することにより両者の違いを見出す 経験的・間接的手法によっている。よって 上記のような直接的な証拠により 起源指標としての意味をなさなくなることがある。

また 生物進化の過程で 化学組成も変化し 古生物種と現世種とは異なる有機化学組成を持つことも考えられる。起源生物に関する我々の知識は 非常に乏しいと言える。

最後に これは分析技術の問題であるが GCによる分離について触れておく。有機化合物は無機化合物と異なり 化合物間の物理的性質がよく似ており 特に異性体の間にはほとんど差のないものがある。ここで問題になるのは ガスクロマトグラフィーにおいて キャピラリーカラム中での気液分配反応において その差を示さず 結果として単独のピークとして分離できないことがあるということである。この場合 それが単独の化合物のピークでないということを認識していれば 問題はない。しかし 過去において1つの化合物のピークとして認識されていたものが 後の研究により2つないし3つの化合物の重なったピークであることがわかったケースがある。その結果 経験的には一定の傾向を示しても 必ずしも科学的根拠のない指標も存在する。データの解釈にあたっては ピークの形状やマス・スペ

クトルに対して 常に細心の注意を払わなければならない。

5. おわりに

本稿は 石油鉱業に関わりながら 有機地球化学には直接従事していない方々 また地球科学の他の分野を専門にしている 有機地球化学に興味をお持ちの方々を対象に なるべく平易に書いたつもりである。本稿を読んで もっとよく知りたい方や内容が物足りないと感じられた方は 参考文献を当らきたい。重川・浅川(1980) 島田・鈴木(1982) 鈴木・島田(1982) 鈴木(1986)などは 本稿で簡潔に済ませた点がより詳しく書かれており 参考になると思う。

参 考 文 献

- Alexander, R., Kagi, R. I., Woodhouse, G. W. and Volkman, J. K. (1983) The geochemistry of some biodegraded Australian oils. *APEA J.*, 23, 53-63.
- Brooks, J. D., Gould, K. and Smith, J. W. (1969) Isoprenoid hydrocarbons in coals and petroleum. *Nature*, 222, 257-259.
- Ekweozor, C. M., Okogun, J. I., Ekong, D. E. U. and Maxwell, J. R. (1979) Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger delta (Nigeria) I. Analyses of crude oils for triterpanes. *Chem. Geol.*, 27, 11-28.
- Huang, W. Y. and Meinschein, W. G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 323-330.
- Jones, R. W. (1987) Organic facies; In "Advances in petroleum geochemistry Vol. 2" Eds. J. Brooks and D. Welte, Academic press, pp. 1-90.
- 町原 勉(1986) 基礎誌「金沢沖」堆積物中のステランおよびトリテルパン—起源物質と堆積環境—. 田口雄教授退官記念論文集 pp. 255-268.
- Mackenzie, A. S. (1984) Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In "Advances in petroleum geochemistry Vol. 1" Eds. J. Brooks and D. Welte, Academic Press, pp. 115-214.
- Mackenzie, A. S. and Maxwell, J. R. (1981) Assessment of thermal maturation of sedimentary rocks by molecular measurements. In "Organic maturation studies and fossil fuel exprolation" Ed. J. Brooks, Academic Press, pp. 239-253.
- Mackenzie, A. S., Brassel, S. C., Eglinton, G. and Maxwell, J. R. (1982) Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science*, 217, 491-504.
- 重川 守・浅川 忠(1980) Biological Marker による原油—根源岩の対比法. 石油公団石油開発技術センター技術資料, 23, 1-21.
- 重川 守・町原 勉(1984) バイオマーカーによる原油と根源岩の対比—その2—(新潟平野 油・ガス田のケーススタディ). 石油公団石油開発技術センター技術資料, 38, 1-27.
- 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, 221-230.
- Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 783-794.
- Shi Ji-Yang, Mackenzie, A. S., Alexander, R., Eglinton, G., Gowar, A. P., Wolff, G. A. and Maxwell, J. R. (1982) A biological marker investigation of petroleum and shales from the Shengli oilfield, The Republic of China. *Chem. Geol.*, 35, 1-31.
- 島田晃郎・鈴木徳行(1982) ガスクロマトグラフ—質量分析計(GC—MS)の堆積地質学への応用—島根半島中新世泥質岩中の炭化水素の例—. 島根大学地質学研究報告, 1, 53-60.
- Suzuki, N. (1984) Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters; epimerization of sterane and hopane. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2273-2282.
- Suzuki, N. (1985) Geochemical studies on some lipid derived compounds in sedimentary rocks from Japanese Oil Fields. Ph. D. Thesis, Tohoku University.
- 鈴木徳行(1986) バイオマーカー—炭化水素の立体異性化—堆積岩地質温度計—. 月刊地球, 8, 45-53.
- 鈴木徳行・島田晃郎(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・坂田 将・金子信行(1987) バイオマーカー組成からみた新潟堆積盆地新第三系原油, コンデンセート油の熟成度と一次移動の時期. 石技誌, 52, 499-510.
- Tannenbaum, E., Ruth, E. and Kaplan, I. R. (1986) Steranes and triterpanes generated from kerogen pyrolysis in the absence and presence of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 805-812.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984) Petroleum formation and occurrence (2nd edition). Springer Verlag, Berlin.