

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

山本正伸¹⁾

1. はじめに

海洋は地球表面のおよそ7割を占める。その表層は陸上に劣らぬ活発な生物活動の場である。我々が愛するマグロ、タイ、ブリなど、多くの海の幸もその生物活動のおこぼれである。地球化学においては、海洋の表層は、生物活動の場としてのみならず、炭素や窒素などの各種元素の取り込み・放出・保管の場として重要視されている。また多くの石油地質学者にとっても、海洋表層は興味ある対象である。全世界で生産されている原油の大部分が、地質時代の海洋表層で育った生物の遺骸が変質し、移動し、溜まったものに他ならないからである。

現在の海洋表層の生物活動に関しては多くのことがわかっている。これに対して、地質時代の海洋表層の生物活動に関しては多くのことが不明なままである。地質時代の海洋生物活動の復元はその重要性にも関わらず、現在のところ、地球科学における困難な課題のひとつである。

海洋表層において生物活動を主として規制しているのは、水温、日照、栄養塩濃度である。これらの要素に関して、近年、バイオマーカー(生物指標化合物)や分子化石などよばれる生物起源の有機化合物を用いて情報を得る試みがなされるようになってきた。このような方法は分子地球化学的手法と呼ばれる。この手法の歴史は新しい。そのため、研究者の間でも、この手法に対する認識に大きな違いがあるようである。また他の分野の研究者、特に地質学分野の研究者からは過大な期待が持たれることが多い。

小論は分子地球化学の簡単な紹介である。従来、このような紹介は有機化学をベースにして著述され

たものが多いように思う。小論では、生物学的要素をなるべく取り込んで著述することを試みた。分子地球化学の詳細は、Perters and Moldowan 著“バイオマーカーガイド—石油及び地質時代堆積物中の分子化石の記載”(Perters and Moldowan, 1993)とEngel and Macko 編“有機地球化学：原理と応用”(Engel and Macko, 1993)に示されている。

2. 新興の学問：分子地球化学

分子地球化学は新興の学問分野である。1970年代後半におけるガスクロマトグラフィー・質量分析法の普及が近代的な分子地球化学の爆発的な発展の引き金となった。

1970年代後半から1980年代前半にかけて、堆積岩や石油中の有機化合物の同定作業が進められ、それに先立つ時代に比較して、けた違いに多い種類の化合物の構造が決定された。現在、古環境の指標として用いられている有機化合物の多く、例えば、長鎖アルケノン、多くのステロイド化合物、テルペノイド化合物、硫黄化合物、はこの時期に同定された。英国ブリストル大グループや米国シェヴロングループらによって始められた分子熟成指標の研究もこの時期大いに進められた。

1990年代における顕著な動向としては、ガスクロマトグラフィー・同位体質量分析法の普及と並んで(本特集号 Part I, 坂田・金子の紹介を参照)、分子地球化学的手法を用いた古環境解析が広く行なわれるようになったことが注目される。従来、有機化合物を用いた古環境解析は主として有機地球化学者によって行なわれてきたが、最近、地質学者の手によってなされるようになってきている。近年、生物

1) 地質調査所 燃料資源部

キーワード：古海洋, 古環境解析, バイオマーカー, 分子化石, 有機地球化学



第1図 “共生説”に基づく生物の進化系統図(原図は Margulis and Schwartz, 1982より, 堀・大沢, 1984)。

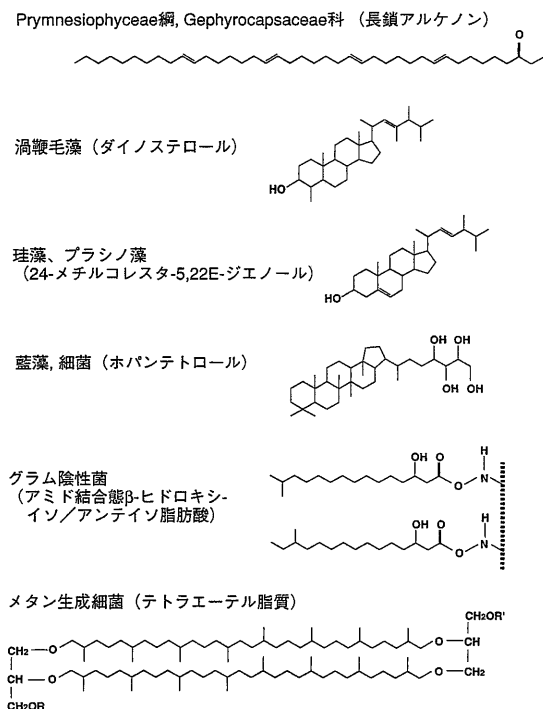
圈が研究対象として重要なものであることが認識されるようになってきているが、その生物圏を研究するための強力な手段のひとつとして、分子地球化学的手法が期待されるようになったことがこの傾向の主原因であろう。また分子地球化学が手法的に洗練されてきたこと、ガスクロマトグラフ・質量分析計をはじめとする分析機器が安価になったことなどがこの傾向を加速しているようにみえる。

3. 分子の化石：脂質と色素

生物の最小単位は細胞である。この細胞の形態、

集合形態、無機質の外殻などが生物の形態をつくっている。従来の古生物学は主にこの形態を基準にした学問である。しかし形態からは、生物の細胞そのものの情報を得ることができない。細胞の構成成分である有機分子に着目し、古生物の研究を行なう分野を分子古生物学(分子地球化学)と呼ぶ。

細胞の構成成分は細菌、藍藻、古細菌、菌類、藻類、陸上高等植物、動物といった生物区分に対応して多様性を示す。この細胞の構成成分の多様性に基づいて、細胞の進化に関する重要な仮説“細胞共生進化説(共生説)”が受け入れられるようになった。共生説とは、原始真核生物の細胞内に好気性細菌が



第2図 “分子化石” の例。

共生し、それがやがてミトコンドリアになり、藍藻やその類似のものが共生し、それがやがて葉緑体になったとする説である。第1図にこの共生説に基づいた Margulis and Schwartz(1982)による生物の系統樹を示す。この系統樹は生物の代謝機構の進化に基づいて組み立てられただけに、細胞の構成成分である分子レベルでの多様性と極めて良い対応を示している。

生化学の分野においては、分子レベルの多様性を見る場合、細胞膜の脂質組成、光合成色素の種類、rRNA, tRNA, DNA, 蛋白質の配列などに着目している。分子地球化学において、比較的安定な構造を持ち、長い地質時代を經過してもその分子構造を保持するような種類のものが分子化石として用いられる。そのような化合物の多くは脂質と光合成色素である。

脂質は水に不溶な有機生分子で、クロロフォルム、ベンゼン、エーテルなどの非極性溶媒によって生物の細胞や組織から抽出される。脂質は生物機能としては(1)膜の構成成分として、(2)代謝燃料の貯蔵形・輸送形として、(3)生物表面の保護層として、(4)細胞認識・種特異性・組織免疫に関与する

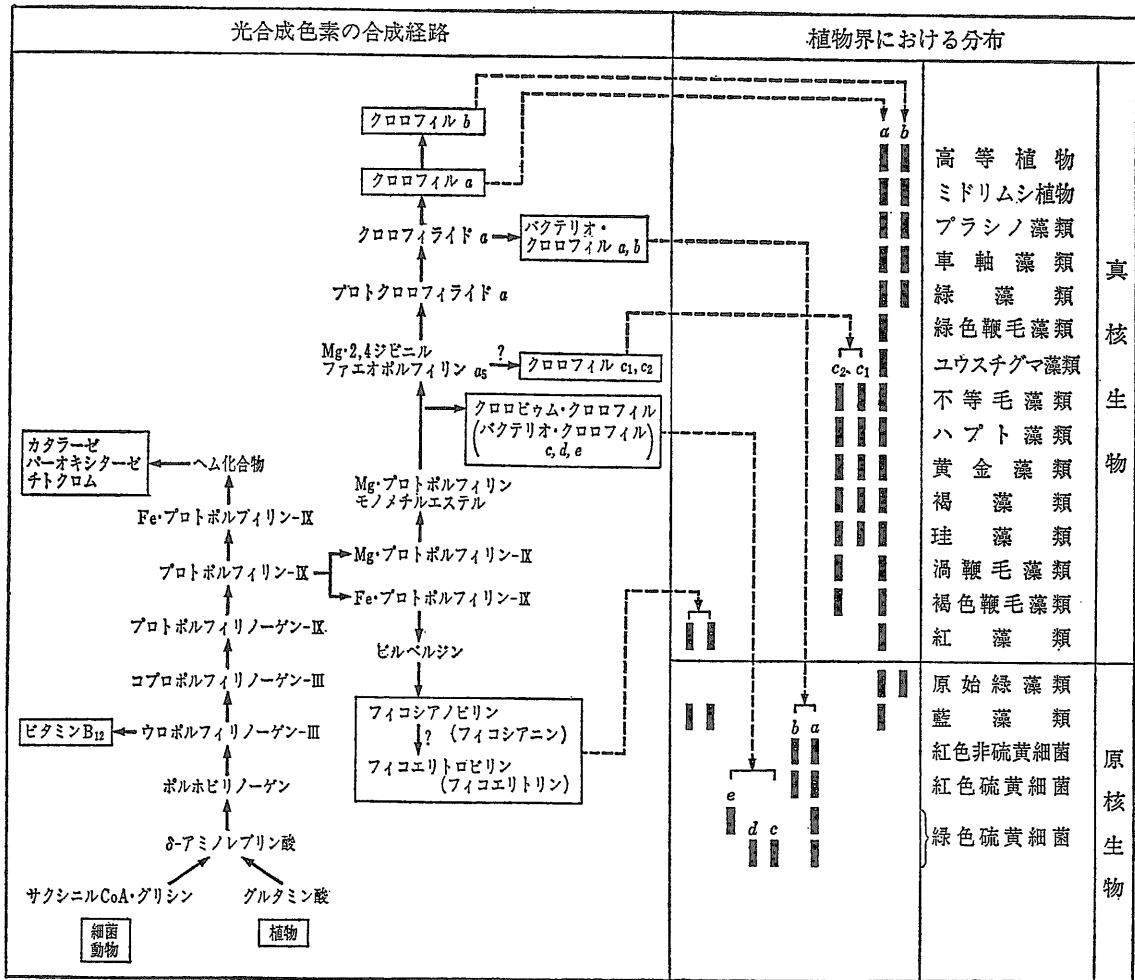
細胞表面成分として、役立っている(Lehninger, 1975)。有機地球化学分野では、生物中の脂質をバイオリピッドと呼び、堆積物中のものを区別してジオリピッドと呼ぶこともある。

脂質はその骨格構造に基づき分類されている。アルカリ加水分解によって脂肪酸塩を生ずるもの、すなわちケン化可能なものを複合脂質、非ケン化性のものを単純脂質と呼ぶ。複合脂質にはアシルグリセリド、フォスフォグリセリド、スフィンゴリピッド、ろうがある。単純脂質としてはテルペノイド、ステロイド、プロスタグランジン、ホパノイドがある。

細胞の膜を構成する脂質“膜脂質”の組成は基本的に原核生物と真核生物の間で大きく異なる。真核生物では、膜の主要成分のひとつとしてステロイドを生合成する。一方、原核生物ではステロイドの代わりに、ホパノイドを生合成する。古細菌は他の生物とは異なり、イソプレノイドエーテル脂質を膜脂質として持つ。各種海洋生物に特徴的に含まれ、分子化石として用いられている有機化合物の例を第2図に示す。これらの化合物の根源生物の同定は、基本的に、培養試料や野外試料を分析することにより行なわれる。

この作業における最大の問題点は、生物試料中の有機化合物の探索が多くの場合、不完全であることにある。例えば24-メチルコレスタ-5, 22-ジエノールははじめ珪藻から見い出され、珪藻に特徴的な化合物であるとされた。しかし最近になって、ブラシノ藻類からこの化合物が検出され、珪藻に特徴的であるという考えは否定された(Volkman et al., 1994)。また有機分子組成の共通性から従来の分類に訂正が加えられたり、疑問が提示されたこともある。例えば、円石藻などを含む Prymnesiophyceae 綱(ハプト藻類綱)の分類の一部は脂質組成に基づき訂正された(Marlowe et al., 1990)。このような混乱を無くすためには、DNA 塩基配列を用いた分類を脂質組成の分析とともに行ない、DNA 塩基配列に基づく分類と脂質組成の対応を明確にすること、脂質の生合成過程を検討することが必要であろう。

色素類もまた光合成生物の重要な分子化石である。色素類の種類は光合成細菌とそれ以外の光合成生物(藍藻と植物)の間で大きく異なる(第3図)。



第3図 光合成色素の分布と生合成経路(石田, 1982より).

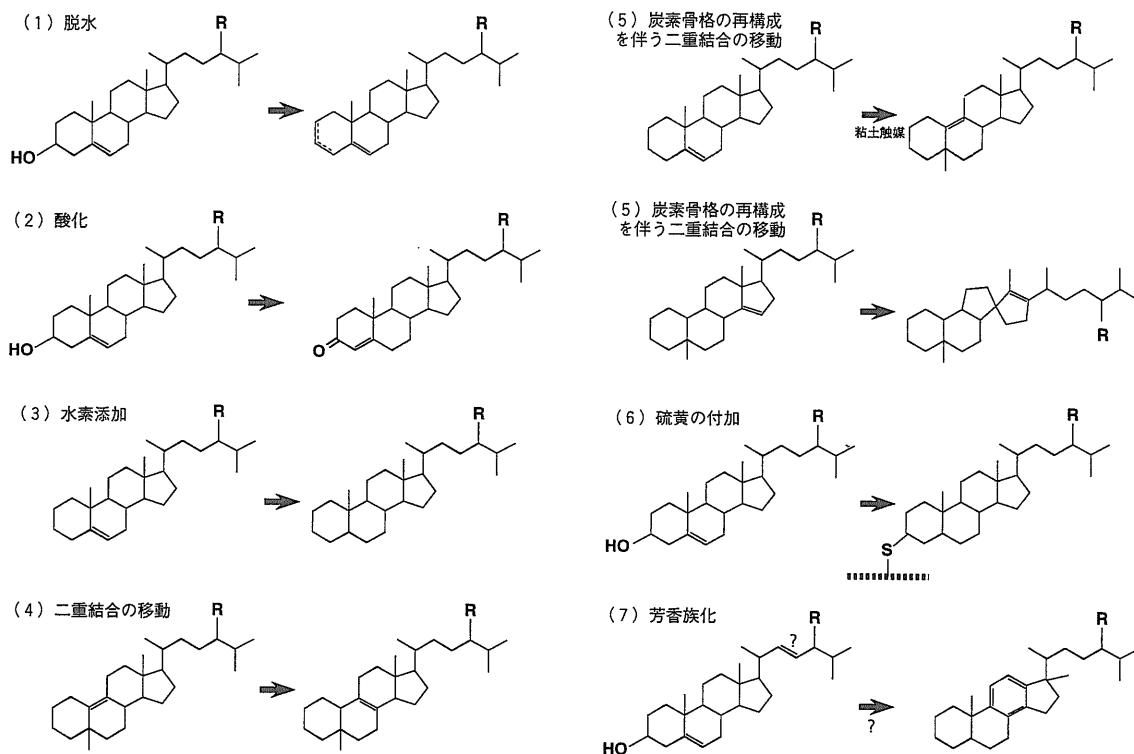
光合成細菌はバクテリオクロロフィルを持ち、補助色素としてジアロマティックカロテノイドを持つものがある。藍藻と植物ではクロロフィルを持つ。一般に色素は脂質に比べて不安定であり、堆積時と埋没後に分子構造が変化しやすい。

DNA や蛋白質は生物の系統進化に関する最も詳細な情報を保持している。ごく最近、白亜紀の地層から産出した骨の断片から DNA や蛋白質の一部が見い出された(Woodward et al., 1994). DNA の場合、保存されている部位が一部であっても、生物の系統進化の解釈に決定的な判断を可能にする場合がある。またコハク中の昆虫試料に関しては蛋白質や DNA は安定であるとする報告もある(Bada et al., 1994). これらのことは時代を遡った試料においても、DNA や蛋白質が分子化石として有用である可

能性を強く示唆している。

4. 埋没後の構造変化

生物により生合成された有機化合物の一部は海洋表層から水柱、堆積物表層へと沈降していく。この過程で分解を免れた有機化合物は堆積物中に取り込まれ埋没する。そしてこの後、始めはバクテリアの変質を主体とした構造変化(初期続成作用)を、続いて無機過程による構造変化(ダイアジェネシス)を被る。その変化のうち続成作用の比較的早期に起こる反応を、ステロール類を例にとり示したのが第4図である。主要な反応としては、脱水、二重結合の移動、それに伴う炭素骨格の組み換え、二重結合への水素添加、不斉炭素中心での異性化、芳香



第4図 埋没に伴うステロール類の構造変化。

族化，硫黄の付加がある．この他に，細菌が関与したメチル基の付加や脱離も想像されているが，その反応の機構は明らかではない．これらの反応の進行に伴って，分子は生合成されたときの構造を失い，分子化石としての有効性を失っていく．

近年の大型計算機の発達により，分子構造の安定性をシミュレートすることが可能になった．de Leeuw et al. (1993)はこの方法を用いて，ステロイド化合物の安定性を計算し，分子内の二重結合の移動に関する規制条件を明確にした．この方法は有機分子の続成作用による構造変化を予測する方法として有効と考えられる．

5. 堆積岩中の結合態脂質の分布

堆積岩中の脂質は，有機溶媒により抽出される“遊離態脂質”と，化学分解法により不溶性有機物から遊離される“結合態脂質”に分けられる．この遊離態と結合態の脂質組成の間にはしばしば大きな違いが認められる (Ishiwatari and Kawamura, 1978; Cranwell, 1978; Goossens et al., 1986; Nishimura

and Baker, 1987; Kohnen et al., 1992)．第5図に，堆積岩中にみられる主要な結合態脂質の例を示す．これらのうち，エステル結合，アミド結合，グリセリド結合，エーテル結合は生物により生合成されたものである．一方，チオエーテル結合は，初期続成作用の過程で，生分子内の二重結合やある種の含酸素基に硫黄が付加して形成されたものである．これらの各結合態の脂質は，ある特定の化学結合を選択的に切断する化学分解法により単純脂質として遊離させることができる (第5図)．

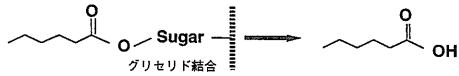
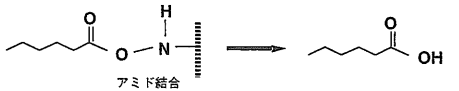
結合形態を考慮することにより，先駆物質に関するより詳細な情報を得る可能性が指摘されている．例えば，酸加水分解により遊離される β -ヒドロキシソ/アンテイソ脂肪酸はグラム陰性菌に特徴的なものと考えられている (Goossens et al., 1986)．

近年，貧酸素下で堆積した堆積岩，例えば，多くの石油根源岩ではかなりの部分の脂質がチオエーテル結合などの含硫黄結合を介して，高分子有機物に取り込まれていることが知られるようになった (例えば，Hofmann et al., 1992; Kohnen et al., 1992; Richnow et al., 1992)．この高分子に取り込まれて

(1) ケン化 (アルカリ加水分解)



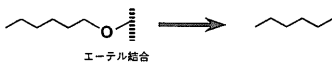
(2) 酸加水分解



(3) 脱硫黄化



(4) 三塩化ほう素分解



第5図 各種結合態脂質の分解方法。

いる分子と遊離態の分子の炭素同位体組成の比較から、同一の分子が結合形態により異なる根源生物を反映していることが示された(例えば, Kohnen et al., 1992). 硫黄結合形態に着目した有機分子の起源を追及する試みは、ガスクロマトグラフィー・同位体質量分析法の利用と併せて、今後のひとつの研究の方向を示しているようにみえる。

6. 古環境解析への適用の現状

古水温: 長鎖アルケノンの二重結合の数が海面温度に対応していることを利用した古水温指標がプリストル大グループにより提案された(Brassell et al., 1986). 現在最も人気のある古環境指標であろう。詳しくは本特集号の古宮・寺島の解説を参照されたい。

二酸化炭素濃度: 長鎖アルケノンの炭素同位体比を用いて、大気と表層水の二酸化炭素濃度を推定することが試みられた(Jasper and Hays, 1990). 本特集号 Part I の坂田・金子の解説を参照されたい。

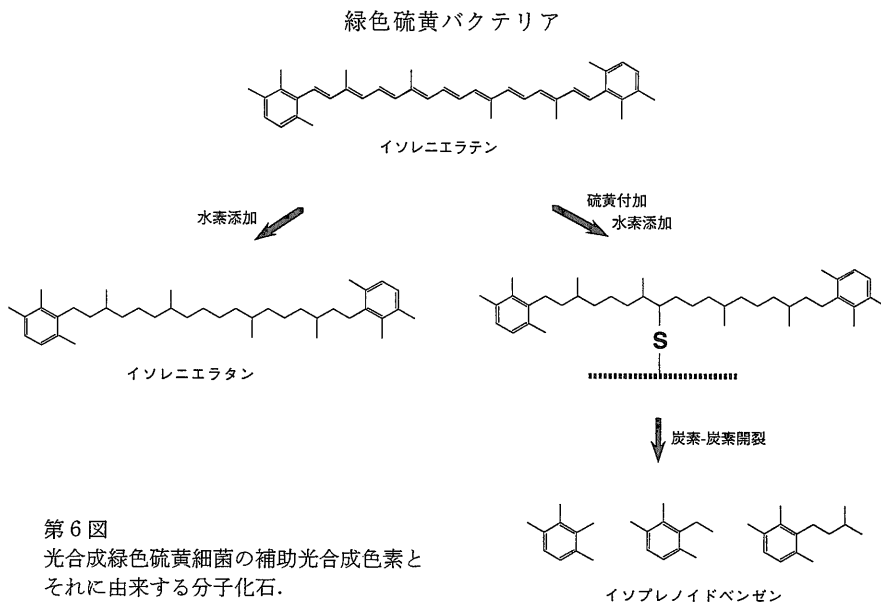
有光層の溶存酸素濃度: 光合成緑色硫黄細菌は成層化した水柱の酸化的/還元的境界の直下で微量光を利用し繁茂する(Pfenning, 1989). この緑色硫黄細菌は光合成色素としてイソレニエラテンを特徴的に

含む(Liaaen-Jensen, 1978). Repeta et al. (1989)や Sinninghe Damste et al. (1993)は黒海堆積物中からこの化合物の続成変化生成物を検出し水柱の成層化と無酸素水の形成の時期を議論した。Requejo et al. (1992)は古生代の石油根源岩中からイソレニエラテンの続成変化生成物を抽出同定し、その地層の堆積環境を議論した。イソレニエラテンは分子内に二重結合を多く含むため、堆積直後に硫黄が二重結合に付加し、硫黄原子によって架橋された高分子化合物を形成する。続成作用の進行に伴いその分子の一部が放出される(Sinninghe Damste et al., 1993). この反応に関しては Hartgers et al. (1994), Hartgers (1994)により詳しく解析された(第6図)。

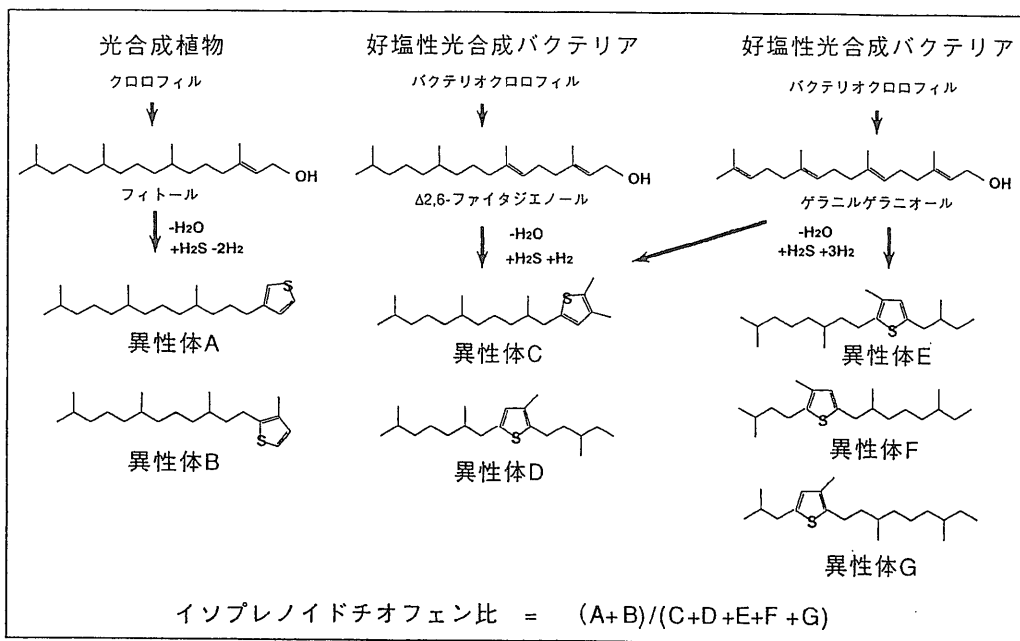
塩分濃度: Sinninghe Damste et al. (1986)は、原油や地質時代堆積物中のファイタン骨格を持つC₂₀ イソプレノイドチオフェンの分布パターンが堆積した環境の塩分濃度に対応して大きな多様性を示すことを報告した。通常の塩分濃度の環境の堆積物では異性体 A, B(第7図)が卓越する。一方、高塩分濃度環境では異性体 C, D, E, F, G が卓越する。彼等は後者の先駆物質として好塩性光合成細菌に含まれるバクテリオクロフィルの側鎖を考えている。de Leeuw and Sinninghe Damste (1990)はこの観察に基づいて、イソプレノイドチオフェン比(A+B)/(C+D+E+F+G)を塩分濃度を示す指標として提案した。しかし酸性湖(Fukushima et al., 1992)や通常の塩分濃度を持つ海成堆積物からも異性体 C が検出されており、異性体 C に関しては第7図のスキームによらない経路により形成された可能性が指摘されている。

栄養塩濃度: 渦鞭毛藻は表層水のシリカ栄養塩濃度に比較的乏しい海域、例えば現在の大西洋、において主要な第一次生産者の役割を担っている。この渦鞭毛藻に特徴的に見出される化合物としてはダイノステロールが挙げられる(Shimizu et al., 1976; Boon et al., 1979; 第8図)。このダイノステロールは続成変化によってダイノステランへと変わる。堆積岩中のダイノステラン含有量は渦鞭毛藻の卓越する環境では生物生産性を示すパラメーターとして用いられることが多い。

これに対して、中期中新世以降の北太平洋縁辺の基本的に珪藻類の卓越する海域では、渦鞭毛藻の果たす役割はシリカ栄養塩濃度に乏しい海域とは異なる



第6図
光合成緑色硫黄細菌の補助光合成色素と
それに由来する分子化石。

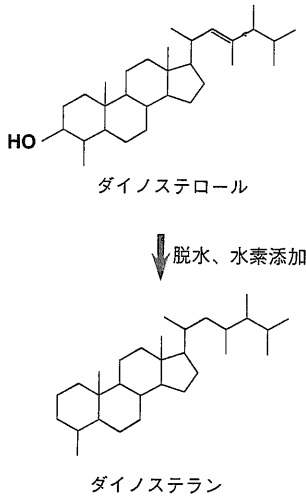


第7図 古塩分濃度指標“イソプレノイドチオフエン比”

っていたことが予想される。現在の北太平洋では、表層水のシリカ栄養塩濃度が高い海域では珪藻が繁茂し、低い海域では渦鞭毛藻が繁茂している(角皆・乗木, 1983)。山本らは、このアナロジーから、東北日本の新第三系におけるダイノステラン量の時代変化が、表層水のシリカ栄養塩濃度の変化を表わしていると解釈した(山本・他, 1994; Yamamoto

and Watanabe, 1995)。

Kuwata et al. (1993)は珪藻 *Chaetoceros pseudocurvisetus* の生活環における3つの形態と栄養塩の条件との関係を、培養実験により明確にした(第9図)。彼等はさらにその3つの形態についてそれぞれ有機分子の組成を分析し、形態毎に脂質の組成が大きな相違を示すことを見出した。将来このよ

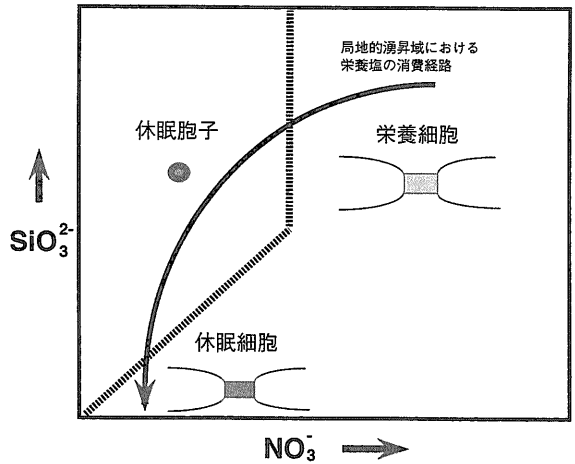


第8図 渦鞭毛藻に由来するダイノステロールとダイノステラン。

うな珪藻の形態に対応した脂質の組成の違いを用いるならば、過去の海洋表層の栄養塩環境を復元することができる可能性のあることが、このことから示唆される。

捕食：海洋では、一次生産の大半(50-90%)が一次消費者と生食連鎖の他の消費者にとりこまれる(Campbell, 1983)。この一次生産された有機物のうち何割のものが消費者により捕食されたかを復元することは、生物生産性を推定する上での手がかりになる。また分子化石の保存率を考える上でも重要である。しかしながら、このような点に関して行なわれた研究は少ない。Volkman et al. (1980)は円石藻 *Emiliania huxleyi* をケンミジンコ *Calanus helgolandicus* に食べさせ、化合物毎の消化分解率を調査した。その結果は、脂肪酸やステロールの消化率が70%以上であるのに対して、長鎖アルケノンはほぼ0%であった。長鎖アルケノンの特異的な分子構造(二重結合がE配位をとること、二重結合が7原子間隔で位置すること、長い炭素鎖)を分解する酵素をケンミジンコが持っていないため、長鎖アルケノンが消化されずに選択的に残るものと考えられる。

細菌分解：一次生産された有機物のうち堆積物中に保存されるものはごく一部であるとされている。その多くは動物による生食連鎖の過程と細菌と菌類による分解の過程で無機化される。水柱の沈降過程や堆積物表層での有機物の無機化は主として細菌によ



第9図 珪藻 *Chaetoceros pseudocurvisetus* の生活環における3つの形態と栄養塩条件との関係(Kuwata et al., 1993の結果に基づき作図)。

ると考えられている。

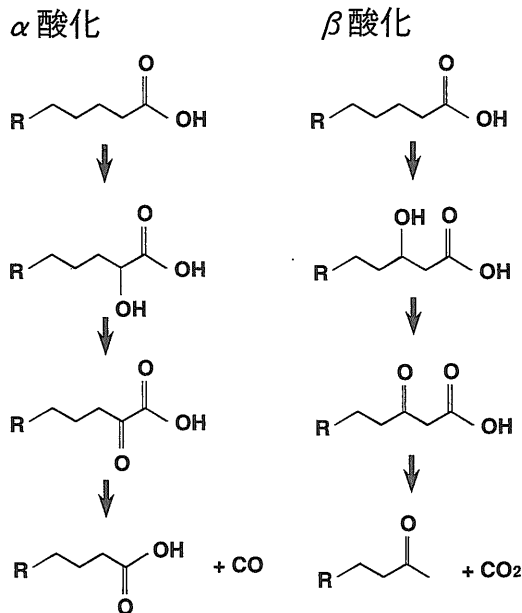
細菌による分解に関しては多くの研究がなされている(代表的総説; Deming and Baross, 1993)。例えば、高分岐イソプレノイドアルケン類はノルマルアルケン類に比べて、細菌に対する抵抗性が大きいことが実験的に確かめられている(Robson and Rowland, 1988)。第10図に、細菌や菌類による有機物の酸化分解の例を示す。酸化的環境下で堆積した堆積物試料中に、このような分解過程によって生じた脂肪酸やヒドロキノン酸の特徴的な分布がみられることがある。

初期続成作用期(埋没直後)における細菌の活動度は、細菌に特徴的な有機化合物、例えば、ホバノイドやアミド結合態イソ/アンテイソ脂肪酸、の量から見積もることが試みられている。

この5年ほど、生物起源有機化合物(生分子)の細菌に対する抵抗性に関して関心が高まりつつある。これは、細菌などの分解に対して抵抗性のある生分子(特に生物巨大分子)の選択的保存されたものがある種のケロジェンの先駆物質と考えられるようになったからである。この方面の研究に関しては、de Leeuw and Largeau (1993)によりまとめられている。

7. おわりに

分子地球化学の今後の課題は多い。それらの中で



第10図 バクテリア及び菌類による有機化合物の分解反応の例。

もこれからますます重要になると予想されるものを列挙するならば、(1)生分子の進化の解明、(2)生分子の多様性と生物分類との対応づけ、(3)生物の環境適応と生分子組成との対応の把握、(4)結合態脂質と巨大生分子の同定と化学分類学的な位置づけ、(5)生分子の細菌に対する抵抗性の把握、などであらうか。

謝辞：編集者の徳橋秀一博士には終始激励をいただいた。古宮正利博士には原稿作成時に有益なコメントをいただいた。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- Bada, J. L., Wang, X. C., Poinar, H. N., Paabo, S. and Poinar, G. O. (1994): Amino acid racemization in amber-entombed insects: Implications for DNA preservation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3131-3135.
- 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., Eglinton, G., Marlowe, I. T., Pflaumann, U. and Sarnthein, M. (1986): Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment. *Nature*, **320**, 129-133.
- Campbell, R. (1983): *Microbial Ecology*, 2nd ed., Basic Microbiology Vol. 5, Blackwell, Oxford, 191pp.
- Cranwell, P. A. (1978): Extractable and bound lipid components in a freshwater sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**,

1523-1532.

- Deming, J. W. and Baross, J. A. (1993): The early diagenesis of organic matter: bacterial activity. In: "Organic Geochemistry. Principles and Applications" Engel, M. H. and Macko, S. A. eds. Plenum Press, New York, 119-144.
- Engel, M. H. and Macko, S. A. (1993): *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. Plenum Press, New York, 861pp.
- Fukushima, K., Yasukawa, M., Muto, N., Uemura, H. and Ishiwatari, R. (1992): Formation of C₂₀ isoprenoid thiophenes in modern sediments. *Org. Geochem.* **18**, 83-91.
- 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" Leythausser, D. and Rullkotter, J. eds., *Org. Geochem.* **14**, Pergamon, Oxford, 683-696.
- Hartgers, W. A., Sinnighe Damste, J. S., Requejo, A. G., Allan, J., Hays, J. M., Ling, Y., Xie, T.-M., Primack, J. and de Leeuw, J. W. (1994): A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. In: "Advances in Organic Geochemistry 1993", in press.
- Hartgers, W. A. (1994): Aromatic Moieties in Geomacromolecules: Structure, Origin and Significance. Ph. D thesis, Delft University of Technology, 218pp.
- 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" Eckardt, C. B. et al. eds., *Org. Geochem.*, **19**, 371-387.
- 堀 寛・大沢省三(1984): リボソームから見た生物の系統進化。(木村資生編)分子進化学入門, 127-163, 培風館, 東京。
- 石田政弘(1982): 光合成器官の進化。(中村 運編)生態機構の進化2.2. p. 31-47, 講談社, 東京。
- 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.
- Jasper, J. P. and Hays, J. M. (1990): A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary. *Nature*, **347**, 462-464.
- Kohnen, M. E. L., Schouten, S., Sinnighe Damste, J. S., de Leeuw, J. W., Merritt, D. and Hays, J. M. (1992): The combined application of organic sulphur and isotope geochemistry to assess multiple sources of paleochemicals with identical carbon skeletons. In: "Advances in Organic Geochemistry 1991" Eckardt, C. B. et al. eds., *Org. Geochem.*, **19**, 403-419.
- Kuwata, A., Hama, T. and Takahashi, M. (1993): Ecophysiological characterization of two life forms, resting spores and resting cells, of a marine planktonic diatom, *Chaetoceros pseudocurvisetus*, formed under nutrient depletion. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **102**, 245-255.
- de Leeuw, J. W. and Sinnighe Damste, J. S. (1990): Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of paleosalinity. In: "Geochemistry of sulfur in fossil fuels, ACS symposium series 429" Orr, W. L. and White, C. M. eds., The Ameri-

- can Chemical Society, Washington, D. C., 417-443.
- de Leeuw, J. W., Cox, H. C., Baas, M., Peakman, T. M., van de Graaf, B. and Baas, J. M. A. (1993): Relative stabilities of sedimentary rearranged sterenes as calculated by molecular mechanics: a key to unravel further steroid diagenesis. *Org. Geochem.*, **20**, 1297-1302.
- de Leeuw, J. W. and Largeau, C. (1993): A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation. In: "Organic Geochemistry. Principles and Applications" Engel, M. H. and Macko, S. A. eds., Plenum Press, New York, 23-72.
- Lehninger, A. L. (1975): *Biochemistry*, 2nd ed., Worth Publishers, Inc., New York.
- Liaaen-Jensen, S. (1978): Marine carotenoids. In: "Marine Natural Products" Faulkner, D. J. and Fenicall, W. H. eds., Academic Press, London, 1-73.
- Margulis, L. and Schwartz, K. V. (1982): *Five Kingdoms. All Illustrated Guide to the Phyla of Life on Earth*, Freeman.
- Marlowe, I. T., Brassell, S. C., Eglinton, G. and Green, J. C. (1990): Long-chain alkenones and alkyl alkenoates and the fossil coccolith record of marine sediments. *Chem. Geol.*, **88**, 349-375.
- 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.
- Pfennig, N. (1989): Ecology of phototrophic purple and green sulphur bacteria. In: "Biology of Autotrophic Bacteria" Schlegel, H. and Bowien, B. eds., Science Tech. Publisher, 97.
- Peters, K. E. and Moldowan, J. M. (1993): *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs., 363pp.
- Repeta, D. J., Simpson, D. J., Jorgensen, B. B. and Jannasch, H. W. (1989): Evidence for anoxygenic photosynthesis from the distribution of bacteriochlorophylls in the Black Sea. *Nature*, **346**, 69-72.
- Requejo, A. G., Allan, J., Creany, S., Gray, N. R. and Cole, K. S. (1992): Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Wiliston Basins. In: "Advances in Organic Geochemistry 1991" Eckardt et al. eds., *Org. Geochem.*, **19**, 245-264.
- 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" Eckardt, C. B. et al. eds., *Org. Geochem.*, **19**, 351-370.
- Robson, J. N. and Rowland, S. J. (1988): Biodegradation of highly branched isoprenoid hydrocarbons: possible explanation of sedimentary abundance. In: "Advances in Organic Geochemistry 1987", *Org. Geochem.*, **13**, 691-695.
- 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 Damste, 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 thiolananes. In: "Advances in Organic Geochemistry 1985" Leythauther, D. and Rullkotter, J. eds., *Org. Geochem.*, **10**, 791-805.
- Sinninghe Damste, J. S., Wakeham, S. J., Kohnen, M. E. L., Hays, J. M. and de Leeuw, J. W. (1993): A 6000-year sedimentary molecular record of chemocline excursions in the Black Sea. *Nature*, **362**, 827-829.
- 角皆静男・乗木新一郎(1983): *海洋化学*. 西村雅吉編, 産業図書, 286pp.
- Volkman, J. K., Eglinton, G., Corner, E. D. S. and Sargent, J. R. (1980): Novel unsaturated straight-chain C₃₇-C₃₉ methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana huxleyi*. In: "Advances in Organic Geochemistry 1979" Douglas, A. G. and Maxwell, J. R. eds., Pergamon Press, Oxford., 219-227.
- Volkman, J. K., Barrett, S. M., Dunstan, G. A. and Jeffrey, S. W. (1994): Sterol biomarkers for microalgae from the green algal class Prasinophyceae. *Org. Geochem.*, **21**, 1211-1218.
- Woodward, S. R., Weyand, N. J. and Bunnell, M. (1994): DNA sequences from Cretaceous period bone fragments. *Science*, **266**, 1229-1232.
- 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ダイノステランと表層水栄養塩環境. *地調月報*, **45**, 8/9, 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.

YAMAMOTO Masanobu (1995): Molecular geochemical approach to paleoceanographic reconstruction: its state and future.

〈受付: 1994年12月2日〉