

堆積岩中のステロイド炭化水素 ( $5\alpha$ - $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$   
ステラン) ——とくに 古環境との関係について——

鈴木徳行・島田昱郎  
(島根大学理学部地質学教室)

Steroid Hydrocarbons ( $5\alpha$ - $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  steranes) in Sedimentary  
Rocks——Relation between their Compositions and  
Paleoenvironments——

Noriyuki SUZUKI and Ikuro SHIMADA

Department of Geology, Faculty of Science, Shimane University  
(Received September 4, 1982)

Abstract

Steranes in sedimentary rocks and petroleums are believed to be largely derived from the biologically abundant sterols, such as cholesterol and sitosterol. Sterols in recent sediments and biological sources have been well studied, and it has been known that sterol composition in sediment is relatable to ecological system of the sedimentary environment. If sterane composition in the sedimentary rock is a relic of former sterol composition, we can estimate the paleoenvironment of the sedimentary rock based on the sterane composition.

In this article, distribution patterns of selected steranes ( $5\alpha$ - $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  steranes) in 44 marine and non-marine mudstones (from Quaternary to Cretaceous) in Japan were investigated by GC-MS (gas chromatography and mass spectrometry) method for possible application in paleoenvironmental analysis of sedimentary rocks. Consequently, it becomes clear that there is a close relation between  $5\alpha$ -sterane composition and paleoenvironment, and that is generally consistent with the relation between sterol compositions in recent sediments and their present environments with some exceptions of non-marine mudstones. It is concluded that sedimentary  $5\alpha$ -steranes are the possible indicators to estimate the paleoenvironment of sedimentary rock.

1. ま え が き

種々の化学化石の中でも、生合成以外の方法によって極めて作りにくい炭素骨格(C-C共有結合)をもち、原油や地質時代堆積物中に存在する、化学的に安定な有機化合物を生物指標化合物(Biological Marker)と呼称している。ポルフィリン類、プリスタン、フィタン、ステロイド、テルペノイド、カロチノイド等が代表的な化合物である。地質時代堆積物中では、これらの多くは安定な炭化水素として存在している。すなわち、多くの生物指標化合物

は、初期続成作用の過程において、加水分解、還元、水素添加、脱炭酸等の反応を経て、炭化水素に変化し、生合成に由来する炭素骨格を保存することになる。このような生物指標化合物が地質時代堆積物や原油中に存在している事は比較的古くから知られており、WHITEHEAD (1973, 1974) は、これらに関する、初期の研究について総括している。

近年、分析機器の発達、とくに、GC-MS (Gas Chromatography and Mass Spectrometry) 分析装置の改良と普及によって、高分解能の MF(Mass Fragmentography) や MC(Mass Chromatography) がルーチン分析として行えるようになった。こうした進歩の結果、生物指標化合物中、とくに、ステランやトリテルパンの立体異性組成に関する知識は、この数年間で膨大な増加を見るに至った。現在では、原油、堆積物中の生物指標化合物は、石油の生物有機物起源説の有力な根拠の1つとして重要であるばかりではなく、原油—石油根源岩対比の指標として (WELTE, 1975; SEIFERT, 1977, 1978; SEIFERT and MOLDWAN, 1978; LEYTHAEUSER *et al.*, 1977; 田口, 1980; 重川・浅川, 1980), さらに、エピメリゼーションに基づいた、堆積岩の熱史の指標として (MACKENZIE *et al.*, 1980; SEIFERT, 1981), 地質学的、石油鉱床学的に極めて重要な化合物としての認識を得ている。しかしながら、これらの化合物組成と、古環境あるいは、古生態系との関連を系統的に検討した研究は、比較的乏しい。

昭和56年に特別設備費により、島根大学地質学教室に GC-MS 分析装置が設置され、当教室においても、堆積岩中の生物指標化合物に関する研究を進めて行くことが可能となった。本研究は、前述した点に注目し、わが国の種々の古環境を有する海成、非海成泥質堆積物中の生物指標化合物、とくにステランについてその組成と、古環境、古生態系との関係について検討を試みたものである。

古環境の指標としてのステラン、トリテルパンを考えると、これらが、原油—根源岩対比の指標として、炭素同位体比や、プリスタン—フィタン比、*n*-アルカン組成と比較して、最も有効なものであるとした WELTE (1975) の結論は重要な意味を持っている。すなわち、地化学指標 (Geochemical Fingerprints) とも呼ばれる、原油—根源岩対比の指標は、次の性格をできる限りそなえたものである必要がある。1) 続成作用、1次移動、微生物分解作用に際して、組成に著しい変化をもたらさないこと、2) 原油や根源岩のそれぞれを、十分性格づけられる程、多くの組成パターンを示すことができることである。こうした制約は、古環境指標としての地化学化石にもあてはまるものである。ステランは、こうした資質をそなえている。また、ステランの起源も明らかにされており、ステランの主たる先駆物質は、生体組織、とくに、油脂中に存在するステロールであると考えられている。これは、両者が共通の炭素骨格 (シクロペンタノヒドロフェナントレン環) を有していること、および続成作用に関する知識 (EGLINTON, 1972; DASTILLUNG and ALBRECHT, 1977; NISHIMURA, 1978, 1982; GAGOSIAN *et al.*, 1981) から判断して妥当である。すなわち、ステランは、古生物中のステロールの分子化石である。したがって、現世の諸堆積環境下におけるステロール組成と、地質時代堆積物中のステラン組成とを比較検討することが可能である。

現世堆積物中のステロールは、堆積環境に対応して、様々な組成を示すことが知られている。コレステロールに代表される C<sub>27</sub>-ステロール\* は、動植物プランクトンに豊富でありこれらの影響の大きい、海成沖合堆積物ではステロール中、C<sub>27</sub>-ステロールが最も高い相対存

在量を示す。一方、陸上の高等植物や、海草、淡水性藻には、C<sub>29</sub>-ステロール\*\* が著しく豊富であり、これらの影響が多い場合には、堆積物中のステロールは C<sub>29</sub>-ステロールに富むようになる (NISHIMURA and KOYAMA, 1976, 1977; NISHIMURA, 1978; HUANG and MEINSHEIN, 1976, 1979)。また、C<sub>28</sub>-ステロール\*\*\* は菌類、原生動物に富んでいることが知られている (WEETE, 1973; WILLIAMS *et al.*, 1966)。HUANG and MEINSHEIN (1979) はこれらを基礎にして、C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>-ステロールの相対組成による、三角ダイアグラムによって、堆積環境の生態系とステロール組成との関係を表現している。

後述するように、C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>-ステロールはそれぞれ、C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>-ステランの先駆物質であると考えられる。したがって、ステランの中でも、C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>-ステランは古環境の指標としてとくに注目すべきものである。このような観点から、本研究は、現世諸堆積環境下のステロール組成と、地質時代諸環境下の堆積物中のステラン組成とを、比較検討し、堆積岩の古環境、古生態系の指標としての C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> ステランの有効性を検討したものである。

## 2. 試料および分析方法

### (1) 試料および採取地域

試料の採取地域は Fig. 1 に示した。海成堆積岩の試料は、筆者の 1 人鈴木が、既に他の化学化石 (脂肪酸, プリスタン, フィタン) について古環境との関係を報告した山形県新庄油田地域, 新潟県西山油田地域 (鈴木・田口, 1980, 1982) から得た頁岩, 泥岩であり, 新庄地域のもは地表試料, 西山地域のもは、石油資源 (株) より提供を受けた抗井コア試料 (安田 R-7, 梅田 R-1), および中永峠付近で採取した地表試料である。非海成堆積岩の試料は、宮城県鬼首湖成層 (泥岩, 第四紀更新世), 栃木県塩原湖成層 (泥岩, 第四紀更新世), 島根県島根町宇井付近の古浦層 (頁岩, 第三紀中新世), および山口県黄波戸付近に分布する関門層群 (黒色頁岩, 白亜紀) の地表試料を用いた。古浦層からの頁岩試料は、島根半島の宇井〜七類間旧道沿いのルートに露出する, 宇井部層, 高尾山部層下部より採取したもので、淡水性の貝化石を産し、淡水性の古環境を示すものとされている (山内ら, 1980; 山内・吉谷, 1981)。また、関門層群の頁岩試料を採取した露頭からは、カイエビ類を産しており、淡水成の古環境を示している。

### (2) 分析方法

採取した泥質岩試料は常温にて乾燥後、汚染を除くため、試料表面をグラインダーによ

\* C<sub>27</sub>-sterol: cholesterol, (5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ -ol)

\*\* C<sub>29</sub>-sterol: 24-ethylcholest-5,22-diene-3 $\beta$ -ol, +24-ethyl cholesterol, (24-ethyl-5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ -ol)

\*\*\* C<sub>28</sub>-sterol; 24-methylcholest-5, 22-diene-3 $\beta$ -ol, +24-methyl cholesterol (24-methyl-5 $\alpha$ -cholestane-3 $\beta$ -ol) ( ) 内は stanol で生体中には乏しい。

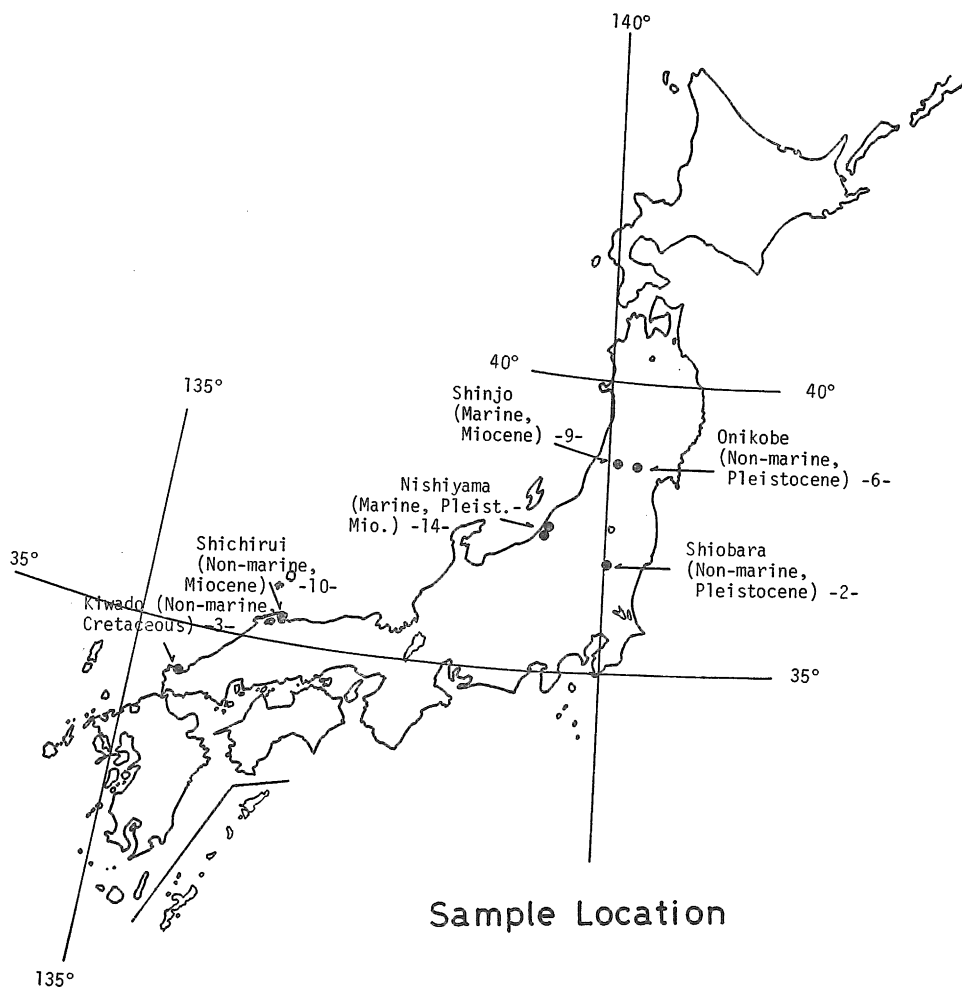


Fig. 1. Location map of 44 samples with geologic time.

て削り取り、その後、3~5 cm 大に砕き、恒温乾燥器 (30°C) 内でさらに乾燥させ、ジョークラッシャー、メノウミル、を用いて 200 メッシュ以下の粉末とした。粉末試料に有機溶媒 (ベンゼン/メタノール; 9/1) を加え、ホモジナイザーによる攪はん抽出をくり返し、抽出性有機物を得た。抽出性有機物より、シリカゲル (Kieselgel 40, MERCK 社) を充填したガラスカラムによるカラムクロマトグラフィーによって、飽和炭化水素の分画と、芳香族炭化水素の分画を得た。飽和炭化水素の分画は、濃縮した後、GC-MS 分析に供した。ステランの同定、およびマスフラグメントグラフィーは、日本電子社製 JMS-QH 100型、四重極ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて行った。分析の条件は次の通りである。

GC 条件; 2%, OV-1 on Uniport HP (100-120 mesh), 4 m×3 mm i. d. glass column.

180–280°C, 4°C·min<sup>-1</sup>Carrier gas (He, 30 ml·min<sup>-1</sup>)MS 条件; EI mode, イオン化電圧 70 eV, イオン化電流 300  $\mu$ A, イオン源温度 220°C

## (3) 同 定

ステランは、その質量スペクトルにおいて、m/z 217 (あるいは218) に基準ピークを有していることが知られており、m/z 217 におけるマスフラグメントグラフィーは、ステランの定量、相対組成を求める上で極めて有効である (SEIFERT *et al.*, 1972, 1977)。Fig. 2 は、m/z 217.0, m/z 191.0 におけるそれぞれステラン、トリテルパンの MID (multiple ion detection) 法による、マスフラグメントグラムである。それぞれのピークの同定は、各ピークの質量スペクトルから行った。Fig. 3 はいくつかのステランについてのマススペクトルを示したものである。m/z 149 のフラグメントイオンが m/z 151 のフラグメントイオンより強いものを 5- $\alpha$ -体、弱いものを 5- $\beta$ -体とした (SEIFERT *et al.*, 1972)。また、m/z 218 に基準ピークのあるものは、14- $\beta$ -体とした (MULHEIRN and RYBACK, 1974, 1977)。

本研究では、ステランの分離に充填カラムを用いた。充填カラムは、キャピラリーカラムと比較すると、一般に分離能力の点で劣るが、大量の試料が導入でき、操作が容易であるため、微量な試料のルーチン分析に適している。本研究で用いたガラス充填カラム (2%, OV-1, 100/120 mesh, Uniport HP, 4 m  $\times$  3 mm i. d.) によって (20R)-5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ , cholestane (5 $\alpha$ -cholestane), (20R)-24 methyl-5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  cholestane (5 $\alpha$ -ergostane), (20R)-24 ethyl-5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  cholestane (5 $\alpha$ -stigmastane) は十分な分離を示した (Fig. 2)。しかし、5- $\beta$ -体、17- $\beta$ -体、あるいは (20S) 体と完全な分離を示さない。一方、(20S)-24 ethyl-5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -choles-

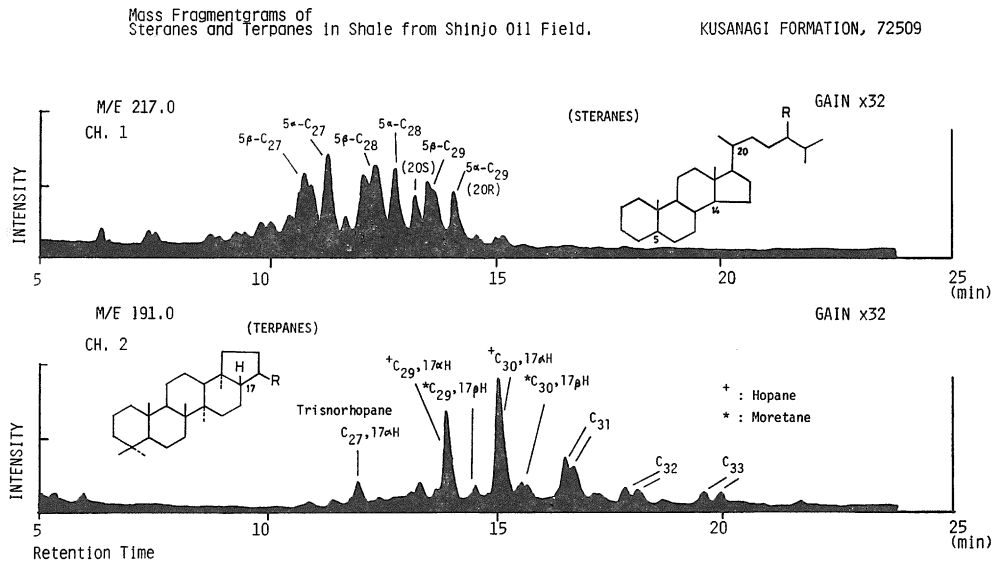


Fig. 2. Mass fragmentograms of steranes and triterpanes in Kusanagi hard shale (Miocene, marine). For conditions see text.

tane と (20R)-24 ethyl-5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -cholestane は比較的良好に分離されている。

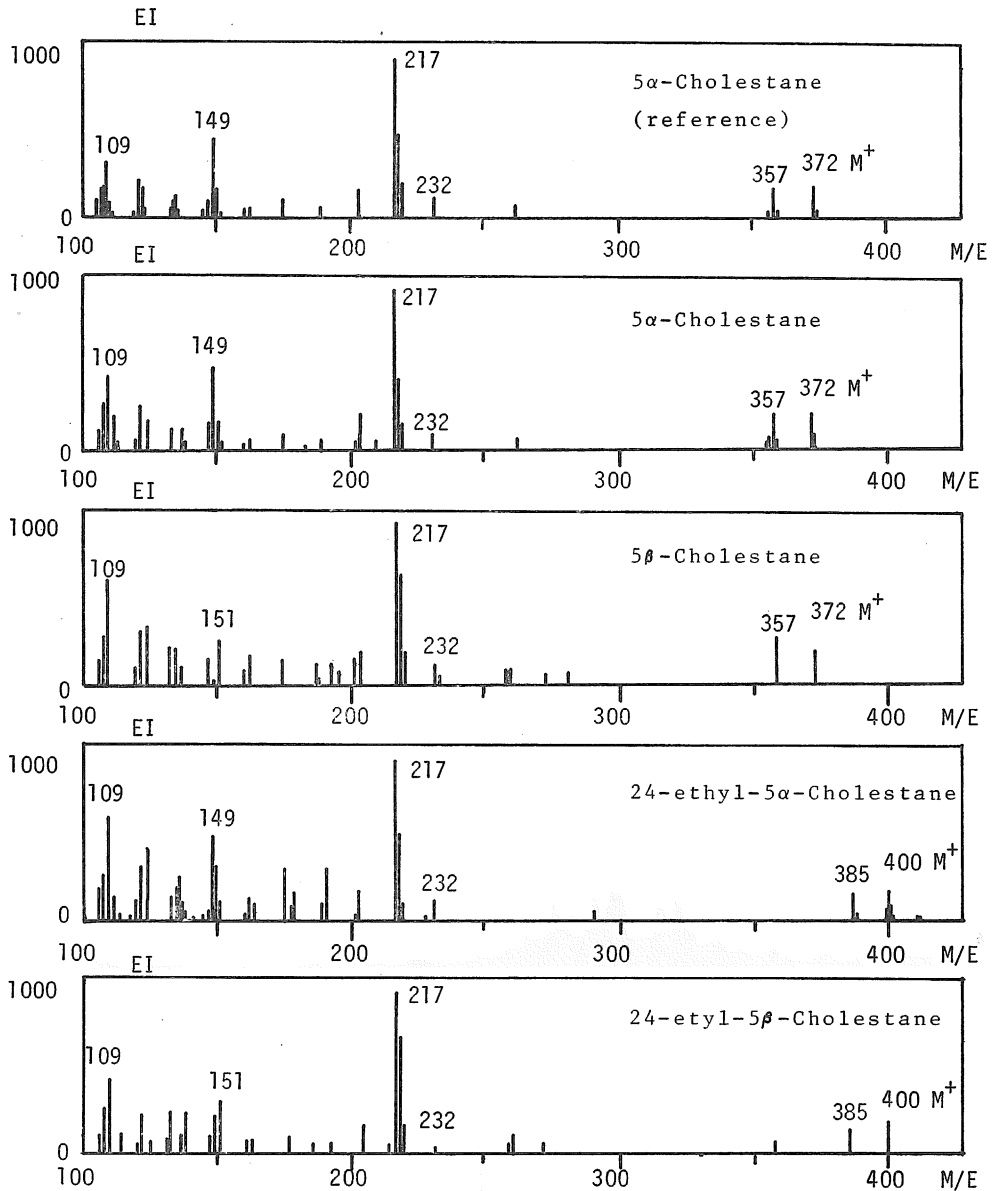


Fig. 3. Mass spectra of some steranes (EI mode, GLC inlet). For conditions see text.

## 3. 分析結果および検討

## (1) 現世堆積物中のステロール

ステロールは、主として、動植物油中に含まれ、脂肪酸とともに油脂の重要な構成要素となっている。一部は遊離態で存在するが、多くは脂肪酸とのエステルとして存在しており、油脂の不ケン化物の主成分である (Fig. 4)。生体組織中では、1分子中に炭素原子をそれぞれ

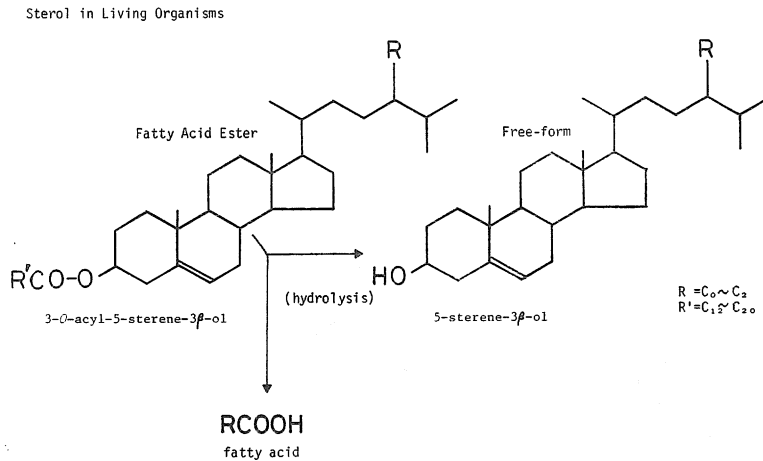


Fig. 4. Sterol in living organisms.

れ27個 (C<sub>27</sub>-ステロール), 28個 (C<sub>28</sub>-ステロール), 29個 (C<sub>29</sub>-ステロール) 有するステノールが主成分であるが、これらの組成は、生物の種類によって顕著な差異を示す。現世の種々の堆積環境下における堆積物中のステロール組成を HUANG and MEINSCHEN (1979) に従って、C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> 三角ダイアグラム上にあらわすと Fig. 5 のようになる。Fig. 5 は彼らが表わしたものとほとんど同一であるが、さらに、OGURA and HANYA (1973), ISHIWATARI, OGURA and HORIE (1980) による、琵琶湖、榛名湖における分析結果も加えて表わした。図から、明らかなように、現世堆積物中のステロールは、堆積環境に対応して、それぞれ特徴的な組成を示す。高等植物等の陸源物質の影響に乏しい海成沖合環境下における堆積物では、相対的に原地性の動植物プランクトンに由来すると思われる C<sub>27</sub>-ステロールに富んでいる。一方、沿岸域や河口における堆積物では、高等植物や海藻等に由来する C<sub>29</sub>-ステロールに富んでいる。また、土壌や湖成堆積物では、菌類、原生動物に豊富な、C<sub>28</sub>-ステロールに比較的富んでいる事が特徴である。上述した事は、NISHIMURA and KOYAMA (1976, 1977), HUANG and MEINSCHEN (1976, 1978, 1979) によってさらに詳細に検討されている。

上述のように、現世堆積物中の C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>-ステロールの相対組成は堆積環境と密接な関連を有しており、堆積環境の指標として注目される。しかし、ステロールそれ自体は、安

## STEROL COMPOSITIONS OF BIOLOGICAL SOURCES AND RECENT SEDIMENTS

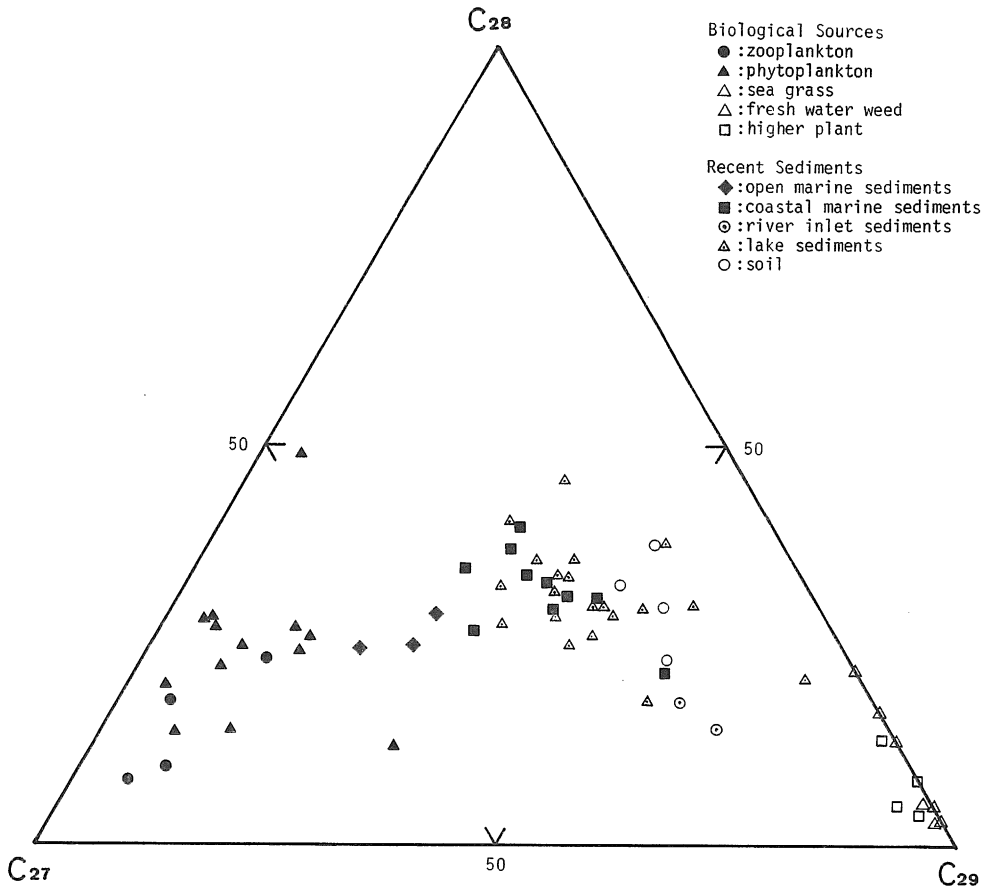


Fig. 5. Triangular plots of the abundance of  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  and  $C_{29}$  sterols proposed by HUANG and MEINSHEIN (1979). Data from ATTAWAY *et al.* (1971), PRICE (1971), OGURA and HANYA (1973), NISHIMURA and KOYAMA (1976), NISHIMURA (1977), HUANG and MEINSHEIN (1979) and ISHIWATARI *et al.* (1980).

定な化合物ではなく、初期続成作用下における種々の反応過程を経て、より安定な化合物へと変化してゆく。Fig. 6 はステロールの初期続成作用下における変化の概略を表わしたものである。生体組織中において、主として脂肪酸とのエステルとして存在しているステロール (Fig. 4) は、生体遺骸の沈積、埋積の過程において、加水分解、還元、脱水等の反応を経て不飽和炭化水素であるステレン (Sterene) へ変化してゆくものと考えられている (NISHIMURA, 1978, 1982; GAGOSIAN, 1981)。さらにステレンは水素添加によって環式飽和炭化水素であるステラン (Sterane) へ変化してゆくものとされている (DASTILLUNG and ALBRECHT, 1977)。 $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  それぞれのステロールが、平等にこのような変化過程にたどって、それぞれ、



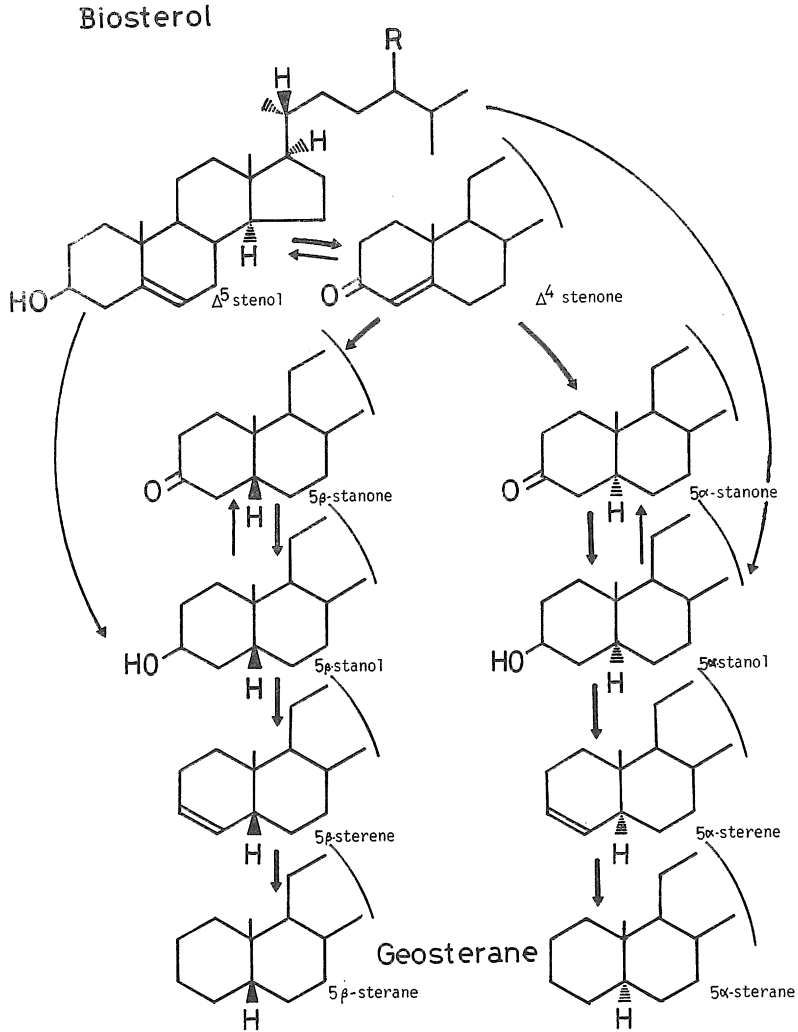


Fig. 6. Schematic pathway for the conversion of biosterols into geosteranes. Compiled after the GAGOSIAN *et al.* (1981) and NISHIMURA (1982).

C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> のステランへ変化するものであれば、初期的なステロール組成は、変化後に形成されるステラン組成を強く支配しているはずである。すなわち、地質時代堆積物中のステラン組成もまた、ステロール同様に、古環境に強く支配されている可能性がある。

## (2) 地質時代堆積物中のステラン

地質時代堆積物中のステラン組成が、現世堆積物中のステロール組成をひきついでいる可能性を指摘したが、埋没後、C-C 共有結合を切断するような後期続成作用下において、ス

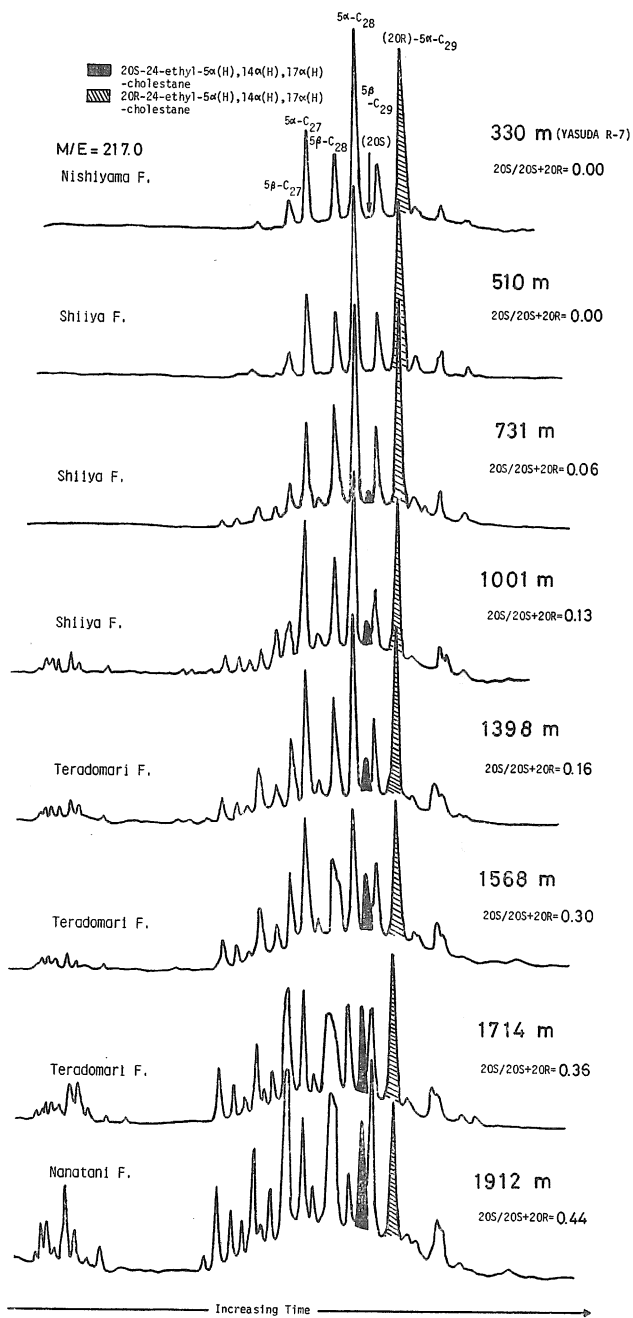


Fig. 7. Mass fragmentograms of the steranes from mudstone samples (YASUDA R-7, Nishiyama oil field, Tertiary, Japan). Samples are arranged in sequence of increasing burial depth (present depth).

テラン組成が著しく変化する場合には、初期組成の復元が困難となる。したがって、後期続成作用下におけるステラン組成の変化を明らかにしておくことは重要である。Fig. 7 は抗井コア試料 (新潟県, 安田 R-7) 中のステランの  $m/z$  217 における, マスフラグメントグラフィの結果を示したものである。本抗井については, すでに浅川 (1975) が, 石油化度,  $n$ -アルカン組成について報告しており, 寺泊層下部以深では, 石油形成帯が認められている。Fig. 7 より明らかなように, 上位層から下位層へかけて, ステランの組成パターンが複雑化している事が認められる。上位の西山層, 椎谷層 (330~1001 m) では, (20R)-5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  体, および, (20R)-5 $\beta$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  体のステランより成る単純な組成であるが, 下位の寺泊層, 七谷層 (1398~1912 m) の試料では, 14 $\beta$ , 17 $\beta$  体, および, 20S の絶対配置を有する立体異性体が顕著に認められる。生物体中のステロールはほとんどが 20R の絶対配置を有しており, 比較的未熟成な領域ではそれをひきつぎ, ステランはほとんどが 20R である。しかし, 深度 1001 m 以深では 20S 絶対配置の立体異性体が相対的に増加の傾向を示している。比較的分離のよい, 24-ethyl-5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -cholestane の 20S エピマーの割合 (20S/20S+20R) に注目すると, 埋没深度の増加にともなって系統的に増加している。これらの kinetic な関係は Fig. 8 に示した。埋没深度の増加にともなったステランの異性化は, MACKENZIE *et al.* (1980), SEIFERT (1981) によって既に指摘されており, 堆積岩の熱史, 埋没史の復元に際して

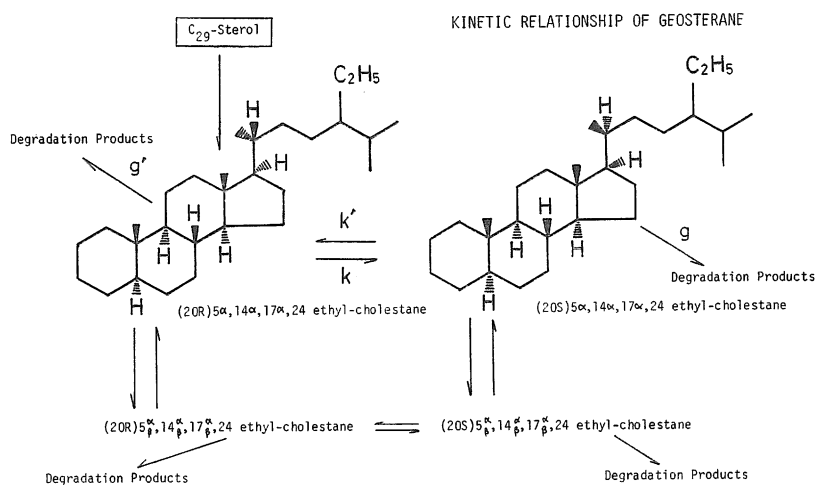


Fig. 8. Kinetic relationship of steranes.

極めて有効な指標である。特に, Stigmastane の epimerization は, 石油形成帯以前の比較的未熟成な領域においても顕著な変化を示し, vitrinite 反射率によって検討の難しい初期続成段階における埋没史を解析する上で極めて有効な指標となり得る可能性がある。

上述したように, ステランの埋没深度にともなった異性化は顕著に認めることができたが, (20R)-5 $\alpha$  体の 5 $\alpha$ -cholestane, 5 $\alpha$ -ergostane, 5 $\alpha$ -stigmastane の相対組成に注目すると, 埋没深度の増加にともなった系統的な変化傾向を認めることができない。すなわち, これらの組

成は、堆積時のステロール組成に強く支配されている可能性のあることを示している。

一方、有機溶媒抽出後の残渣堆積物粉末試料を加熱することによってステランが生じることが報告されている (SEIFERT, 1978)。これらが多量存在し、かつ、抽出性有機物中のステラン組成と著しく異なっている場合には、後期続成作用の過程において、抽出性有機物中のステラン組成を変化させる要因となる。しかし、SEIFERT (1978) は、加熱生成物中のステラン量は、テルパンと比較すると乏しいこと、また、bitumen と生成物中のステランの立体異性体組成がほとんど同一であることを指摘している。さらに SEIFERT (1981) は、Green River 層 (始新世、湖成層) より得た頁岩を  $260^{\circ}\text{C}$  で最大348日間加熱し、その結果、20S エピマーが増加してゆくことを示したが、 $5\alpha$ -cholestane,  $5\alpha$ -ergostane,  $5\alpha$ -stigmastane 間の相対組成には顕著な変化が認められていない。また SIMONEIT *et al.* (1981) は DSDP のコア試料を用いて、貫入岩による有機物組成の変化を検討しているが、彼らの結果でも、粗粒玄武岩がもたらした熱によって  $5\alpha$ -ステランの相対組成は顕著な変化を示していない。これらのことから、地質時代堆積物中の  $5\alpha$ -cholestane,  $5\alpha$ -ergostane,  $5\alpha$ -stigmastane の相対組成は堆積時のステロール組成、さらには、古環境に強く支配されているものと判断することができよう。

#### a) 海成堆積岩中のステラン

Fig. 9 は、分析した海成および非海成の44試料中のステラン組成を海成環境と非海成環境に分けて、三角ダイアグラム上にプロットしたものである。また、Fig. 10, Fig. 11 は、それぞれ、海成層、非海成層より得たいくつかの試料のステランのマスフラグメントグラムであ

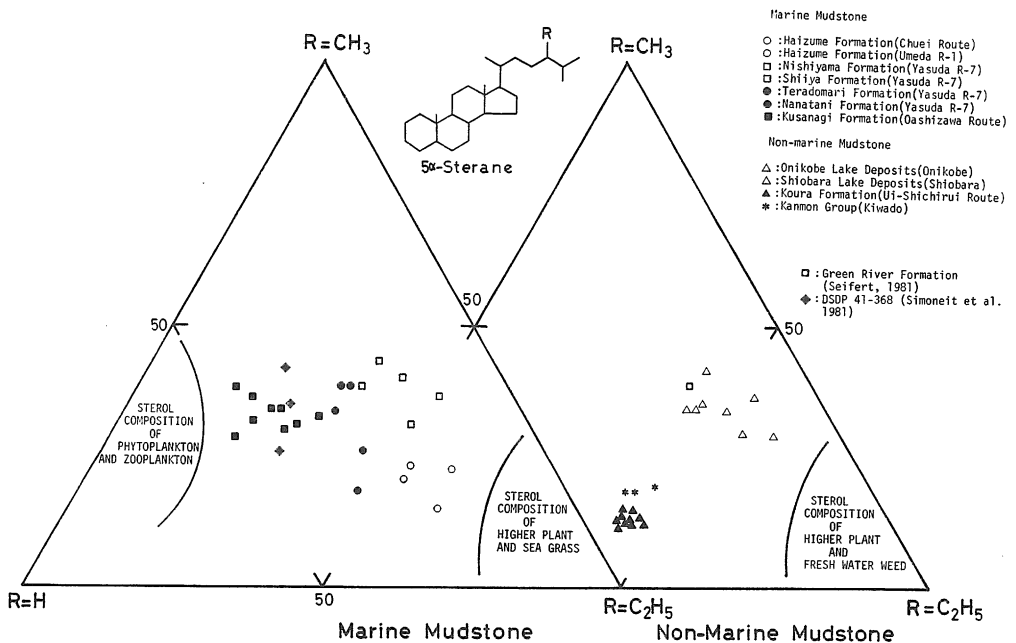


Fig. 9. Triangular diagram of  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  and  $C_{29}$  steranes in marine and non-marine mudstones.

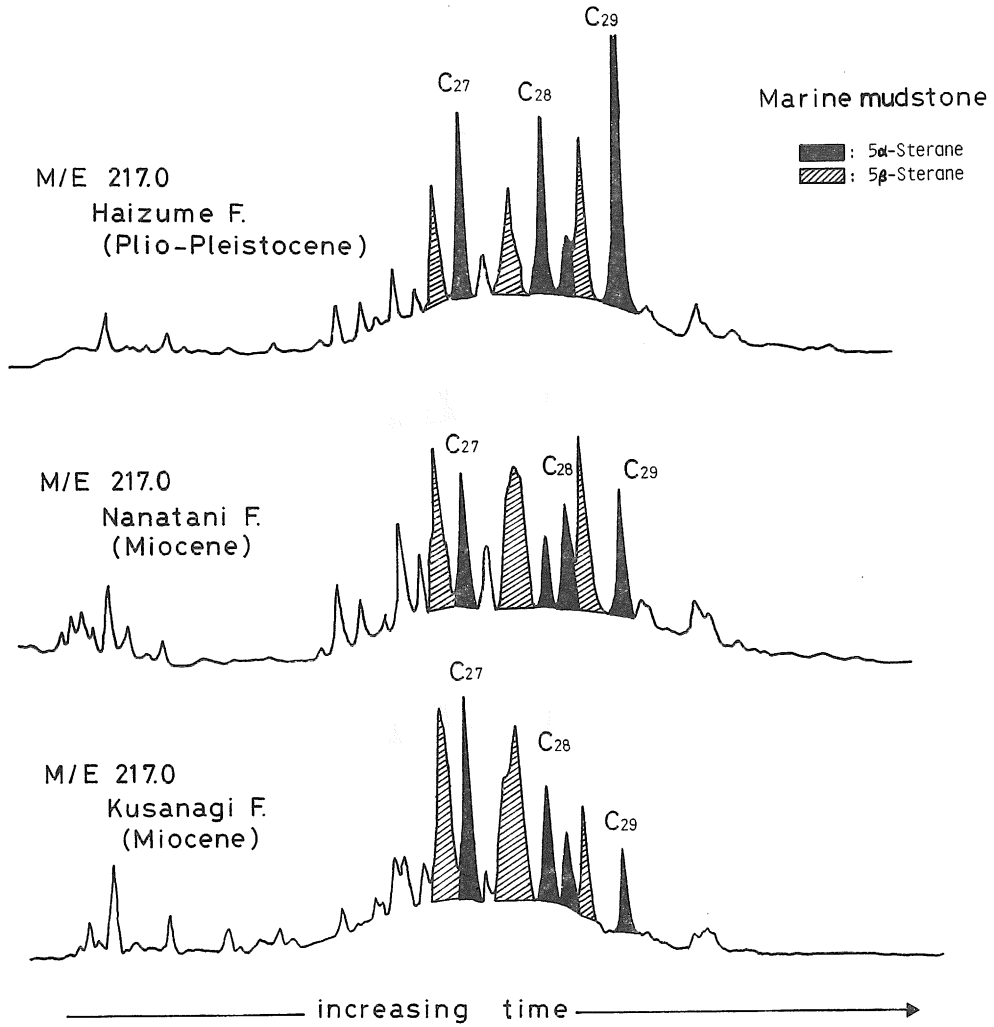


Fig. 11. Mass fragmentograms of steranes in some non-marine mudstones.

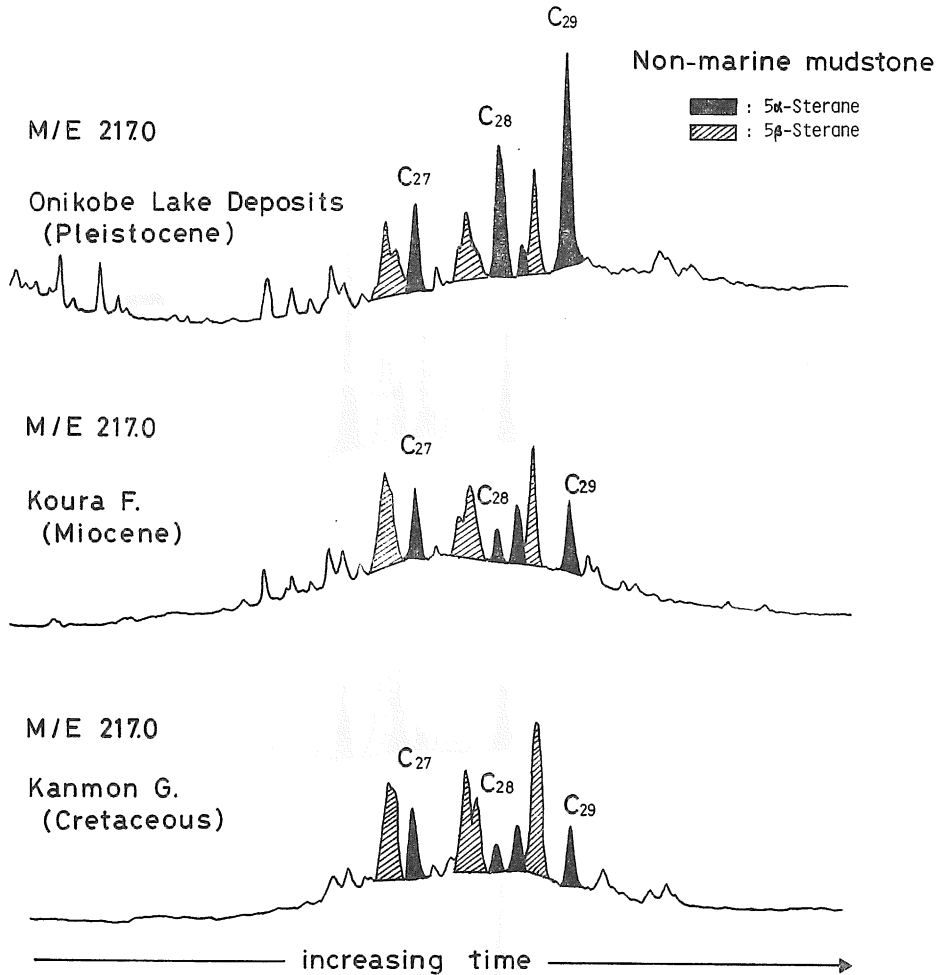


Fig. 10. Mass fragmentograms of steranes in some marine mudstones.

る。

わが国の油田新第三系より得た海成堆積岩中のステラン組成は、推測されるそれらの古環境と密接に対応している。すなわち、沿岸域での堆積作用によって形成された灰爪層の試料は、高等植物や海草のステロールに由来すると思われる 5 $\alpha$ -stigmastane に最も富んでいる。一方、半深海底で堆積したと考えられている新庄地域の草難層 (TAGUCHI, 1962; 井上, 1962; 猪俣, 1962) の頁岩では、陸源性の 5 $\alpha$ -stigmastane に最も乏しく、動植物プランクトンのステロールに由来すると思われる、5 $\alpha$ -cholestane に最も富んでいる。この事実は、既報の脂肪酸組成、プリスタン/フィタン比に関する研究結果 (鈴木・田口, 1982) と一致する。鈴木 (1979), 米谷 (1980) に従えば、安田 R-7 号井が掘削された地域の七谷層、寺泊層、椎谷層、西山層は、半深海底～浅海底の古環境を有していたものと考えられているが、ステ

ラン組成は、灰爪層と草難層の中間的な位置を占めており、調和的である。また、西山層、椎谷層のステラン組成は、下位の寺泊層、七谷層のステラン組成と比較すると、陸源性の 5 $\alpha$ -stigmastane, および原生動物等に由来する, 5 $\alpha$ -ergostane に富む傾向が認められる。これは、西山層、椎谷層が下位層と比較して、より陸源物質の寄与を受けやすく、底棲有孔虫等が棲息しやすい環境下で形成されたことを示唆し、本地域付近の一般的な古環境の変遷と一致する。また、上記の事実は、新潟地域の石油根源岩である七谷層、寺泊層が草難層のものと比較して、陸源物質に富んでいることを示しており、これは、新潟地域にガス田が多いこととも調和している。

#### b) 非海成堆積岩中のステラン

非海成堆積岩中のステラン組成は、Fig. 9 に認められるように、鬼首湖成層と塩原湖成層のグループと古浦層、関門層群のグループとに分けられ、両者間には明瞭な相違が認められた。前者は、5 $\alpha$ -stigmastane, 5 $\alpha$ -ergostane に富んでおり、後者は、海成、非海成堆積岩を通して、最も、5 $\alpha$ -ergostane の相対量に乏しい。鬼首湖成層、塩原湖成層のステラン組成は、Fig. 5 に示された、現世の湖成堆積物のステロール組成 (NISHIMURA and KOYAMA, 1976; OGURA and HANYA, 1973; ISHIWATARI, OGURA and HORIE, 1980) に類似しており、環境の対比が可能である。しかし、古浦層、関門層群の試料に認められたステラン組成と類似のステロール組成を有する例は、現世堆積物においては、まだ、報告がない。古浦層、関門層群を形成した湖は、上述した鬼首、塩原等の湖と比較すると、古地理的にかかなりの広がりをもった湖であったものと考えられている (市川ら, 1970)。したがって、このような湖では、山間域で形成された比較的少規模の湖と、堆積作用や生態系が異なっていることが推測される。また、このような広大な湖では、試料採取を行った地域が陸域に近い場合と、湖盆の中心域である場合においても、ステラン組成は異なるであろう。ステラン組成から判断する限りでは、これらは、陸域の土壌や、高等植物等の寄与に乏しく、原生動物が棲息しにくい古環境であったことが推測される。しかし、このような湖における生態系については、将来に渡って、さらに多くの試料について種々の角度から検討される必要がある。今回は、確固とした結論を述べるには至らないが、Fig. 9 に示された、古浦層、関門層群泥質岩中のステラン組成は、将来、これらの古環境を有機地化学相の立場から特徴づけるものになってゆく可能性のある事を指摘しておきたい。

ところで、Fig. 11 のマスフラグメントグラムにおいて、鬼首湖成層の試料では、更新世の堆積物であるにもかかわらず、5 $\alpha$ -stigmastane の 20S エピマーが認められた。この事実は、試料採取地域付近の地温勾配が、油田地域と比較して非常に高いことを示唆しているが、このことは、この地域がいわゆる地熱地帯であることと調和している。一方、古浦層、関門層群の試料では、20S エピマーと 20R エピマーがほぼ等量存在しており、エピメリゼーションは飽和に達しているものと考えられる。

## 4. あとがき

種々の地質時代および古環境を有する泥質岩試料 (44ヶ) 中のステランについて、その組

成と古環境との関係を検討した結果、これらの組成は、堆積岩の古環境と密接な関係を有している事が明らかとなった。

海成層においては、種々の堆積環境において、それぞれ明瞭なステラン組成の相違を示し、ステラン組成は、古環境解析の指標として極めて有効であるものと判断できる。すなわち、半深海～深海域の古環境を有するものは、動植物プランクトンに由来する  $5\alpha$ -cholestane に最も富んでいる。また、海浜域の古環境を有するものは、高等植物や海草等に由来する  $5\alpha$ -stigmastane に最も富んでいる。浅海域の古環境を有するものは、 $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$ -ステラン三角ダイアグラム上で、上述した両者の中間的な組成を示す。これらは、ステランの先駆物質であるステロールの現世堆積物における組成と堆積環境との関係と極めて調和的である。

一方、非海成堆積物においては、鬼首、塩原湖成層の試料では、菌類に主として由来すると考えられる  $5\alpha$ -ergostane に富んでおり、現世の諏訪湖、榛名湖、琵琶湖等の堆積物中のステロール組成とおおよそ対比できる。しかし、関門層群、古浦層の試料では、 $5\alpha$ -ergostane に極めて乏しく、現世のいくつかの湖成堆積物中のステロール組成と対比することが難しい。この解釈は現状では難しいが、このようなステラン組成は、将来、有機地化学相の立場から、これらの堆積岩を特徴づけるものになってゆく可能性のあることを指摘した。このことは、さらに多くの試料について、種々の角度から検討することによって、明らかにされてゆくものと考えられる。

現棲生物、およびその代謝産物中には、ステランはほとんどなく、これらによる試料への直接的な汚染の心配がない。さらに、このような高分子の炭化水素は極めて非水溶性であり、試料の処理、分析の過程における汚染も極めて少ないという利点がある。こうした利点を有するステランは、多くの化学化石の中でも希少なものである。さらに多くの試料に関する分析結果を集積して、古環境指標としてのステランの意義を一層明確なものにしてゆきたい。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、石油資源開発株式会社から貴重な抗井試料を提供していただいた。格別の御配慮をいただいた吉田義孝氏、渡辺其久男氏には厚く謝意を表す。また、関門層群の試料採取に際しては、現地において、島根大学地質学教室の徳岡隆夫助教授、高安克己博士に、種々の御教示を受けた。あわせて厚く謝意を表す。

## 文 献

- 浅川 忠 (1975) 日本の油田地帯におけるノルマルアルカンと石油熟成の関係. 石技誌, 40, 115-126.
- DASTILLUNG M. and ALBRECHT P. (1977)  $\Delta$ -2-Sterenes as diagenetic intermediates in sediments. *Nature*, 269, 678-679.
- EGLINTON, G. (1972) Laboratory simulation in geochemical processes. In H. R. von GAERTNER and H. WEHNER eds., *Advances in Organic Geochemistry 1975*, 29-48, Pergamon Press, Oxford.
- GAGOSIAN, R. B., SMITH, S. O., LEE, C. and FARRINGTON, J. W. (1981) Steroid transformations in Recent marine sediments. In A. G. DOUGLAS and J. R. MAXWELL eds., *Advances in Organic Geochemistry 1979*, 407-419, Pergamon Press, Oxford.
- HUANG, W. Y. and MEINSCHEN W. G. (1976) Sterols as source indicators of organic materials in



- sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 323-330.
- HUANG, W. Y. and MEINSCHEN, W. G. (1978) Sterols in sediments from Baffin Bay, Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1391-1396.
- HUANG, W. Y. and MEINSCHEN, W. G. (1979) Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 739-745.
- 市川浩一郎, 藤田至則, 島津光夫 (1970) 「日本列島」地質構造発達史, 築地書館.
- 猪俣虎彦 (1972) 山形県北西部中新統上部の Biofacies の研究. 石技誌, **27**, 255-292.
- 井上寛生 (1962) 新第三紀における出羽丘陵周辺地域の古地理学的研究. 石技誌, **27**, 233-254.
- ISHIWATARI, R., OGURA, K. and HORIE, S. (1980) Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan). *Chem. Geol.*, **29**, 261-280.
- LEYTHAEUSER, D., HOLLERBACH, A. and HAGEMANN, H. (1977) Source rock/crude oil correlation based on distribution of C<sub>27</sub>-cyclic hydrocarbons. In: R. CAMPOS and J. GONI eds., *Advances in Organic Geochemistry 1975*, 3-20, ENADIMSA, Madrid.
- MACKENZIE, A. S., PATIENCE, R. L., MAXWELL, J. R., VANDENBROUCKE, M. and DURAND, B. (1980) Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France, I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1709-1721.
- 米谷盛壽郎, 井上洋子, 尾形英雄 (1980) 古環境と有機物その1 新第三紀新潟堆積盆地における古環境と古地理の変遷, 石技誌, **45**, 323-336.
- MULHEIRN, L. J. and RYBACK, G. (1974) Identification of isomers of cholestane, C<sub>27</sub>H<sub>48</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 886-887.
- MULHEIRN, L. J. and RYBACK, G. (1977) Isolation and structure analysis of steranes from geological sources. In R. CAMPOS and J. GONI eds., *Advances in Organic Geochemistry 1975*, 173-191. ENADIMSA, Madrid.
- NISHIMURA, M. (1978) Geochemical characteristics of the high reduction zone of sterols in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of sterols into stanols. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 349-357.
- NISHIMURA, M. (1982) 5 $\beta$ -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 423-432.
- NISHIMURA, M. and KOYAMA, T. (1976) Sterols and stanols in lake sediments and diatoms. *Chem. Geol.*, **17**, 229-239.
- NISHIMURA, M. and KOYAMA, T. (1977) The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 379-385.
- OGURA, K. and HANYA, T. (1973) The cholestanol-cholesterol ratio in a 200 m core sample of Lake Biwa. *Proc. Jap. Acad.*, **49**, 201-204.
- 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, 技術資料第 23 号. 1-20.
- SEIFERT, W. K. (1977) Source rock/oil correlations by C<sub>27</sub>-C<sub>30</sub> biological marker hydrocarbons. In R. CAMPOS and J. GONI eds., *Advances in Organic Geochemistry, 1975*, 21-44, ENADIMSA, Madrid.
- SEIFERT, W. K. (1978) Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rock. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 473-484.
- SEIFERT, W. K. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 783-794.
- SEIFERT, W. K., GALLEGOS, E. J. and TEETER, R. M. (1972) Proof of structure of steroid carboxylic acids in a California petroleum by deuterium labeling, synthesis, and mass spectrometry. *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 5880-5887.
- SEIFERT, W. K. and MOLDWAN, J. M. (1978) Applications of steranes, terpanes and monoaromatics

- to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 77-95.
- SIMONEIT, B. R. T., BRENNER, S., PETERS, K. E. and KAPLAN, I. R. (1981) Thermal alteration of Cretaceous black shale by diabase intrusions in the Eastern Atlantic-II. Effects on bitumen and kerogen. *Geochim. Acta*, **45**, 1581-1602.
- 鈴木徳行, 田口一雄 (1980) 化学化石による堆積環境解析—油田新第三系を例として—. 日本地質学会第87年学術大会講演要旨集, 97.
- 鈴木徳行, 田口一雄 (1982) 地質時代堆積物中脂肪酸の堆積環境支配と続成変化—新庄油田新第三系を例として—. 地質雑, **88**, 185-198.
- 鈴木宇耕 (1979) 東北裏日本海域の石油地質. 石技誌, **44**, 291-307.
- TAGUCHI, K. (1962) Basin architecture and its relation to the petroleum source rocks development in the region bordering Akita and Yamagata Prefectures and the adjoining areas, with the special reference to the depositional environment of petroleum source rocks in Japan. *Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III*, **7**, 293-342.
- 田口一雄 (1980) 石油の地化学探査. 岩鉱特別号, **2**号, 179-188.
- WEETE, J. D. (1973) Sterols of the fungi. *Phytochem.*, **12**, 1843-1864.
- WELTE, D. H., HAGEMANN, H. W., HOLLERBACH, A., LEYTHAEUSER, D. and STAHL, W. (1975) Correlation between petroleum and source rock. In *Proceedings of 9th World Petroleum Congress*, vol. **2**, 179-191, Applied Science publishers Ltd., London.
- WHITEHEAD, E. V. (1973) Molecular evidence for the biogenesis of petroleum and natural gas. In *Proc. Symposium on Hydrogeochemistry and Biochemistry*, 1970. Vol. II, E. INGERSON ed. "Biogeochemistry", 158-211. The Clarke Co., Washington, D. C.
- WHITEHEAD, E. V. (1974) The structure of petroleum pentacyclanes. In B. TISSOT and F. BIENNER eds., *Advances in Organic Geochemistry*, **1973**, 225-243, Technip, Paris.
- WILLIAMS, B. L., GOODWIN, T. W. and RYLEY, J. F. (1966) The sterol content of some protozoa. *J. Protozool.*, **13**, 327.
- 山内靖喜, 三梨 昂, 山本洋一郎 (1180) 島根半島の中新統. 日本地質学会第87年学術大会見学旅行案内書, 第2班, 39p.
- 山内靖喜, 吉谷昭彦 (1981) グリーンタフ堆積盆地発展期の構造運動—島根県東部を例にして—. 地質雑, **87**, 711-724.