

熊野海盆泥火山堆積物から検出した *gem*-アルカンの GC/MS 解析*

萩原成騎**

(2005年3月14日受付, 2005年7月4日受理)

1. 緒 言

gem-アルカンは、直鎖アルカンの同じ炭素原子に二つの置換が生じているアルカンである。*gem*-アルカンの地球化学研究は、これまでにいくつかのグループによって行われてきた。特に5,5-ジエチルアルカンについては、先カンブリア紀から現世までの堆積物や熱水中からの報告がなされている。Mycke *et al.* (1988) は先カンブリア紀のオーストラリア Mt. Isa 層中の堆積成硫化物鉱床から、Logan *et al.* (2001) は先カンブリア紀のオーストラリア McArthur 層中の堆積成層状 Pb-Zn-Ag 硫化物鉱床から、それぞれ5,5-ジエチルアルカンを記載し、生物起源である可能性が高いが起源は不明であると報告した。Ogihara and Ishiwatari (1998) は、熱水変質を被った燐酸塩ノジュールから5,5-ジエチルアルカンを検出し、非変質試料と比較することによって、5,5-ジエチルアルカンの起源は明らかでないが、熱水変質の生じた環境で生成したことを指摘した。ただし、これらの研究では5,5-ジエチルアルカンを3,7-ジメチルアルカンと同定し記載している。Simons *et al.* (2003) は、セノマニアン-チューロニアン境界の黒色頁岩から2,2-ジエチルアルカンを検出し、個別炭素同位体組成が共存する *n*-アルカンやホパンと同じことから、2,2-ジエチルアルカンはバクテリア起源であるとした。Kenig *et al.* (2003) は、後期白亜系の黒色頁岩から2,2-,3-ジメチルアルカン, 3,3-, および5,5-ジ

エチルアルカンを検出し、これらの化合物は硫化物による変質を被ったか、硫黄酸化細菌起源の可能性を示唆した。Greenwood *et al.* (2004) は後期原生代のバイオマット化石および浅海性炭酸塩岩から4種類の *gem*-アルカンを検出し、海水中での酸化還元状態の急勾配が存在するような特殊な古環境を示唆した。また、Simoneit *et al.* (2004) は熱水石油から6種類の *gem*-アルカンを記載し、硫黄酸化細菌起源の可能性を示した。本論では、熊野海盆泥火山堆積物から検出された7種類の *gem*-アルカンについて、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) の解析結果を報告する。

2. 試 料

分析に用いた試料は、石油公団が実施している「大水深域における石油資源等の探査技術等基礎調査」において、平成14年度(2002年度)第3次航海前半において熊野海盆泥火山において行ったピストンコアリングによって採取した試料の一部である。ピストンコアリング位置は、北緯33°45.9941′ 東経136°59.5070′ であり、水深1930 m であった。ピストンコアリングの結果、この地点から850 cm の堆積物が回収された。岩質はシルト質でタービダイトの挟在は求められなかった。これは熊野海盆泥火山が地形的には熊野トラフの小さな高まりとなっているため、混濁流の供給が少ないことに起因する。また、テフラ解析から堆積速度が周囲と比べて著しく遅く、半遠洋性泥の堆積が遅いことが示された。本研究には、表層か

*GC/MS analysis of *gem*-alkanes from the sediment of mud volcano at the sea of Kumano

** 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

東京大学理学部1号館 電話: 03-5841-4524 Fax: 03-5841-4555 E-mail: ogi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

Shigenori OGIHARA: Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

ら123 cm 深のシルト質泥を用いた。

3. 分析方法

凍結乾燥した試料は、メノウ乳鉢にて粉末化した。粉末試料 5 g を 50 ml テフロン製遠沈管に測り取り、40 ml のジクロロメタン／メタノール (93/7) を加えた。これを超音波洗浄機中にて 60 間分抽出した後、遠心分離を行った。抽出溶媒はナスフラスコに移した。抽出操作は、3 回繰り返した。ナスフラスコに集めた抽出溶媒は、ロータリーエバポレーターおよび窒素ガス気流下にて濃縮した。得られたビチューメンは、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、脂肪族炭化水素画分 (N-1)、多環芳香族炭化水素画分 (N-2)、極性画分に分画した。カラムにはパスツールピペット (内径 8 mm) を使い、3 wt% H₂O に調整したメルク社製シリカゲル (70-230 mesh) 2 ml を充填した。N-1 画分はヘキサン 4 ml、N-2 画分はヘキサン：ジクロロメタン (2:1) 4 ml、極性画分はジクロロメタン：メタノール (1:1) 7 ml を用いて分画した。

GC/MS 測定には ThermoQuest 社製 Voyager を使用した。試料はオンカラム注入法、使用カラムは HP-5ms (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm) であった。GC 昇温条件は 40°C で 1 分保持し、4°C/分で 300°C まで昇温した後、30 分保持した。質量分析計は全イオンスキャンモード (m/z 50-520)、イオン化電圧は 70 eV に設定した。

GC/MS 分析には、内部標準として n -C₂₄D₅₀ (CDN アイソトープ社製) を添加した。また、分析試料中には C₁₁ から C₃₅ までの n -アルカンが含まれていたため、これらの保持時間を用いて gem -アルカンの GC 保持指数(Retention Index)を計算した。本研究では GC 保持指数は、Kissin *et al.* (1986) に従い、以下のように計算した。 $KF(X) = (n-1) + (RTX - RTC_{n-1}) / (RTC_n - RTC_{n-1}) \times 100$ ここで、 $KF(X)$ は化合物 X の GC 保持指数、 RTX は化合物 X の保持時間 (min), RTC_n は化合物 X の直後にあらわれる n -アルカンの保持時間 (min), RTC_{n-1} は化合物 X の直前にあらわれる n -アルカンの保持時間 (min) である。本研究では化合物 X は gem -アルカンである。

4. 分析結果

Fig. 1 に N-1 画分のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示す。Fig. 1 中では番号を付けたピークが gem -アルカンである。後述するように 7 種類 (I 群から VII まで) の炭素数の異なる gem -アルカンが検出された。同定した gem -アルカンの分子名、ピーク番号、保持指標、保持指標の文献値、マスペクトルの特徴とその同定レベルを Table 1 に示す。保持指標の文献値は、Simoneit *et al.* (2004) から引用した。Simoneit *et al.* (2004) が求めた保持指標は、本研究の保持指標と同じ計算方法で導かれており、分析時の GC 昇温条件についても同一 (4°C/分) である。

3-エチル-3-メチルアルカン (I 群), 6,6-ジエチルアルカン (IV 群), 5-プチル-5-エチルアルカン (VII 群), についての同定は、Simoneit *et al.* (2004) で示された保持指標およびマスペクトルと対比して行った。3,3-ジエチルアルカン (II 群), 5,5-ジエチルアルカン (III 群), 2,2-ジメチルアルカン (V 群) の同定は、Kenig *et al.* (2003) で報告された合成試料のマスペクトルおよび Simons *et al.* (2003) で報告された保持指標およびマスペクトルと対比して行った。5-エチル-5-メチルアルカン (VI 群) については、Simoneit *et al.* (2004) では保持指標が示されていないことにより、マスペクトルと対比のみで同定した。Fig. 2 に各 gem -アルカンのマスペクトルと構造式を示した。 gem -アルカンのマスペクトルに共通する特徴は、分子イオンが検出されないことである。

[I 群] 3-エチル-3-メチルアルカン (3-E-3-MA) : C₁₄ から C₂₆ までの偶数炭素数 3-E-3-MA を同定した。Fig. 1 のクロマトグラムではピーク番号 2, 8, 15, 22, 29 および 40 がそれぞれ C₁₄ から C₂₆ の 3-E-3-MA である。Fig. 2 に 3-エチル-3-メチルヘプタデカン (ピーク番号 22) のマスペクトルと構造式を示した。I 群の分子では C3-C4 間の開裂により C₆H₁₃⁺ (m/z 85; ベースピーク) が生ずる。さらに、水素の転位により m/z 84 が生ずる。また、C2-C3 間の開裂により [M-29]⁺ ([M-C₂H₅)⁺ が卓越する。3-E-3-MA 分子の保持指標は同じ炭素数の n -アルカンの保持

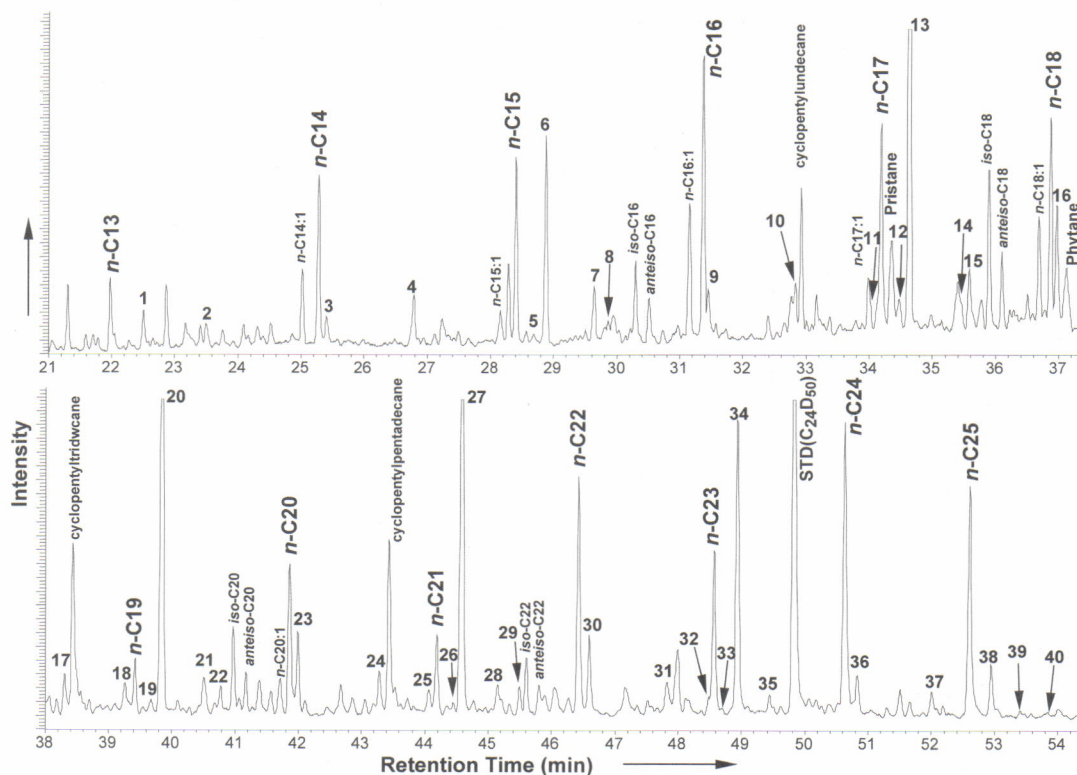


Fig. 1. Total ion chromatogram of the aliphatic hydrocarbon fraction isolated from the sediment of mud volcano at the Sea of Kumano. Peak numbers given in Table 1.

指標よりも低く、3-エチル-3-メチルヘプタデカン ($C_{20}H_{42}$) では1956である (Table 1)。また、分子イオンは認められない。保持指標とマススペクトルの特徴は、Simoneit *et al.* (2004) の推定とも一致する。

【II群】 3,3-ジエチルアルカン (3,3-DEA) : C_{15} から C_{25} までの奇数炭素数の 3,3-DEA を同定した。Fig. 1 のクロマトグラムではピーク番号 4, 10, 17, 24, 31 および 37 がそれぞれ C_{15} から C_{25} の 3,3-DEA である。Fig. 2 に 3,3-ジエチルペンタデカン (ピーク番号17) のマススペクトルと構造式を示した。3,3-DEA では、 m/z 57 ($C_4H_9^+$) のフラグメントイオンがベースイオンとなる。また、C3-C4 間の開裂により $C_7H_{15}^+$ (m/z 99) の特徴的フラグメントイオンが生じる。さらに水素の転位による比較的強い m/z 98 が検出される。C2-C3 間の開裂およびエチル基の脱離により $[M-29]^+ ([M-C_2H_5]^+)$ が生じる。分子イオンは認められない。3,3-DEA 分子の保持指標は同じ炭

素数の *n*-アルカンの保持指標よりも低く、3,3-ジエチルペンタデカン ($C_{19}H_{40}$) では、1857である (Table 1)。保持指標とマススペクトルの特徴は、Simoneit *et al.* (2004) の推定とも一致する。また、Kenig *et al.* (2003) が示した合成 3,3-ジエチルペンタデカンのマススペクトルの特徴とも一致する。

【III群】 5,5-ジエチルアルカン (5,5-DEA) : C_{15} から C_{27} までの奇数炭素数の 5,5-DEA が同定された。Fig. 1 のクロマトグラムではピーク番号 3, 9, 16, 23, 30 および 36 がそれぞれ C_{15} から C_{25} の 5,5-DEA である。Fig. 2 に 5,5-ジエチルペンタデカンと同定されたピーク番号16のマススペクトルと構造式を示した。C5-C6 間の開裂により特徴的ピークの $C_6H_{19}^+$ (m/z 127) が生じている。エチル基の脱離により $[M-29]^+ ([M-C_2H_5]^+)$ が生じ、C4-C5 間の開裂により $[M-57]^+ ([M-C_4H_9]^+)$ が生じる。 $[M-57]^+$ の強度は $[M-29]^+$ と比較して小さい。5,5-DEA 分子の保持指標は同じ炭素

Table 1. Identification of *gem*-alkanes.

Peak no.*	Compound	Composition	M.W.	Retention Index			Diagnostic fragment ions(<i>m/z</i>)					Level of Identification		
				This study	Reference**	Base						This study	Reference	Reference paper
				(HP-5ms)	(SE-30)	Peak(<i>m/z</i>)						***	***	
[I] 3-Ethyl-3-methylalkanes														
2	3-Ethyl-3-methylundecane	C ₁₄ H ₃₀	198	1346	no data	85	85	169				1		
8	3-Ethyl-3-methyltridecane	C ₁₆ H ₃₄	226	1549	1548	85	85	197				2		
15	3-Ethyl-3-methylpentadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	1752	1752	85	85	225				2		
22	3-Ethyl-3-methylheptadecane	C ₂₀ H ₄₂	282	1956	1954	85	85	253				4	1	Simoneit <i>et al.</i> (2004)
29	3-Ethyl-3-methylnonadecane	C ₂₂ H ₄₆	310	2158	2156	85	85	281				2		
40	3-Ethyl-3-methyltricosane	C ₂₆ H ₅₄	366	2564	2558	85	85	337				2		
[II] 3,3-Diethylalkanes														
4	3,3-Diethylundecane	C ₁₅ H ₃₂	212	1448	1448	57	99	98	57	183		2		
10	3,3-Diethyltridecane	C ₁₇ H ₃₆	240	1652	1652	57	99	98	57	211		2		
17	3,3-Diethylpentadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	1857	1855	57	99	98	57	239		3	5	Kenig <i>et al.</i> (2003)
												4	1	Simoneit <i>et al.</i> (2004)
24	3,3-Diethylheptadecane	C ₂₁ H ₄₄	296	2061	2059	57	99	98	57	267		2		
31	3,3-Diethylnonadecane	C ₂₃ H ₄₈	324	2266	2262	57	99	98	57	295		2		
37	3,3-Diethylheneicosane	C ₂₅ H ₅₂	352	2470	2466	57	99	98	57	323		2		
[III] 5,5-Diethylalkanes														
3	5,5-Diethylundecane	C ₁₅ H ₃₂	212	1404	1375	57	127	126	183	155		2		
9	5,5-Diethyltridecane	C ₁₇ H ₃₆	240	1603	1598	57	127	126	211	183		2		
16	5,5-Diethylpentadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	1804	1799	57	127	126	239	211		3	5	Kenig <i>et al.</i> (2003)
												4	1	Simoneit <i>et al.</i> (2004)
23	5,5-Diethylheptadecane	C ₂₁ H ₄₄	296	2005	2000	57	127	126	267	239		2		
30	5,5-Diethylnonadecane	C ₂₃ H ₄₈	324	2207	2202	57	127	126	295	267		2		
36	5,5-Diethylheneicosane	C ₂₅ H ₅₂	352	2411	2403	57	127	126	323	295		2		
	5,5-Diethyltricosane	C ₂₇ H ₅₆	380	2612	2604	57	127	126	351	323		2		
[IV] 6,6-Diethylalkanes														
11	6,6-Diethyltetradecane	C ₁₈ H ₃₈	254	1694	1689	57	141	225	183			2		
18	6,6-Diethylhexadecane	C ₂₀ H ₄₂	282	1894	1890	57	141	253	211			2	1	Simoneit <i>et al.</i> (2004)
25	6,6-Diethyloctadecane	C ₂₂ H ₄₆	310	2094	2088	57	141	281	239			4		
32	6,6-Diethyleicosane	C ₂₄ H ₅₀	338	2296	2290	57	141	309	267			2		
[V] 2,2,-Dimethylalkanes														
1	2,2,-Dimethyldodecane	C ₁₄ H ₃₀	198	1316	no data	57	57	140	141	183		1		
6	2,2,-Dimethyltetradecane	C ₁₆ H ₃₄	226	1516	no data	57	57	168	169	211		1		
13	2,2,-Dimethylhexadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	1717	no data	57	57	196	197	239		1		
20	2,2,-Dimethyloctadecane	C ₂₀ H ₄₂	282	1918	no data	57	57	224	225	267		3	5	Kenig <i>et al.</i> (2003)
												3	1	Simoneit <i>et al.</i> (2004)
27	2,2,-Dimethyleicosane	C ₂₂ H ₄₆	310	2118	no data	57	57	252	253	295		1		
34	2,2,-Dimethyldocosane	C ₂₄ H ₅₀	338	2318	no data	57	57	280	281	323		1		
38	2,2,-Dimethyltricosane	C ₂₆ H ₅₄	366	2517	no data	57	57	308	309	351		1		
[VI] 5-Ethyl-5-methylalkanes														
5	5-Ethyl-5-methyltridecane	C ₁₆ H ₃₄	226	1509	no data	57	113	57	197	169		1		
12	5-Ethyl-5-methylpentadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	1711	no data	57	113	57	225	197		1		
19	5-Ethyl-5-methylheptadecane	C ₂₀ H ₄₂	282	1911	no data	57	113	57	253	225		1		
26	5-Ethyl-5-methylnonadecane	C ₂₂ H ₄₆	310	2112	no data	57	113	57	281	253		3	1	Simoneit <i>et al.</i> (2004)
33	5-Ethyl-5-methylheneicosane	C ₂₄ H ₅₀	338	2314	no data	57	113	57	309	281		1		
[VII] 5-Buthyl-5-ethylalkanes														
7	5-Buthyl-5-ethylundecane	C ₁₇ H ₃₆	240	1541	1543	57	155	183	211			2		
14	5-Buthyl-5-ethyltridecane	C ₁₉ H ₄₀	268	1745	1738	57	155	211	239			4	1	Simoneit <i>et al.</i> (2004)
21	5-Buthyl-5-ethylpentadecane	C ₂₁ H ₄₄	296	1945	1936	57	155	239	267			2		
28	5-Buthyl-5-ethylnonadecane	C ₂₃ H ₄₈	324	2143	2132	57	155	267	295			2		
35	5-Buthyl-5-ethylheneicosane	C ₂₅ H ₅₂	352	2342	2331	57	155	295	323			2		
39	5-Buthyl-5-ethyltricosane	C ₂₇ H ₅₆	380	2542	2527	57	155	323	351			2		

* Peak numbers refer to chromatogram in Fig. 1.

** Simoneit *et al.* (2004)

*** 1: Interpretation of mass spectral data.

2: Interpretation of mass spectral data, and GC retention indices were identical to those reported in reference.

3: The mass spectrum is identical to that was reported in reference

4: The mass spectrum and GC retention indices were identical to those reported in reference.

5: Coincidence in mass spectrum with that of authigenic standard.

数の *n*-アルカンの保持指標よりも約炭素 1 個分低く、5,5-ジエチルペンタデカン ($C_{19}H_{40}$) では 1804 である (Table 1)。保持指標とマススペクト

ルの特徴は, Simoneit *et al.* (2004) の推定と一致する。また, Kenig *et al.* (2003) が示した合成 5,5-ジエチルペンタデカンのマススペクトルの

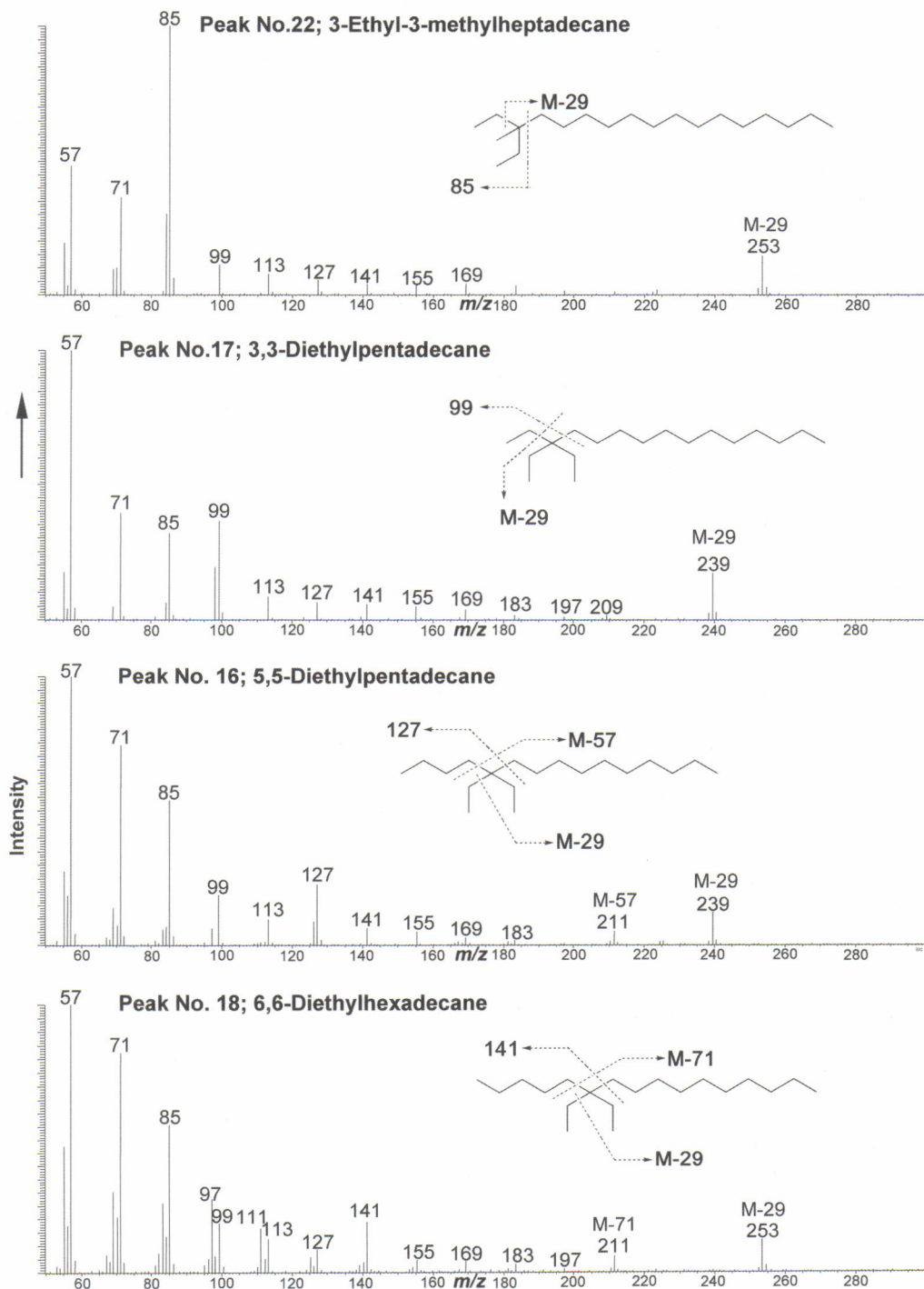


Fig. 2-1. Mass spectra of *gem*-alkanes. Peak numbers given in Table 1.

特徴とも一致する。Kenig *et al.* (2003) は、合成5,5-ジエチルペンタデカン（マススペクトルを根拠として、これまでの研究で3,7-ジメチルアルカンと同定された分子は5,5-DEAであり、3,7-ジメチルアルカンであれば合成5,5-ジエチルペンタデカン（マススペクトルと比較してC6-C7の開裂による $[M-99]^+$ ($[M-C_7H_{15}]^+$) が強く生じるはずであるとしている。Greenwood *et al.* (2004) は、Kenig *et al.* (2003) を支持し、これまでの研究で同定されたほとんどの3,7-ジメチルアルカンは、5,5-DEA と同定することが正しいとしている。

[IV群] 6,6-ジエチルアルカン (6,6-DEA) :

C_{18} から C_{24} までの偶数炭素数の6,6-DEAが同定された。Fig. 1のクロマトグラムではピーク番号11, 18, 25および32がそれぞれ C_{18} から C_{24} の6,6-DEAである。Fig. 2に6,6-ジエチルヘキサデカン（ピーク番号18）のマススペクトルと構造式を示した。6,6-DEAでは、C6-C7間の開裂により特徴的フラグメントイオン、 m/z 141 ($C_{10}H_{21}^+$) が生じている。エチル基の脱離により $[M-29]^+$ ($[M-C_2H_5]^+$) が生じ、C5-C6間の開裂により $[M-71]^+$ ($[M-C_5H_{11}]^+$) が生じる。M-71の強度はM-29と比較して弱い。分子イオンは認められない。6,6-DEA分子の保持指標は同じ炭素数の n -アルカンの保持指標よりも低く、6,6-ジエチルヘ

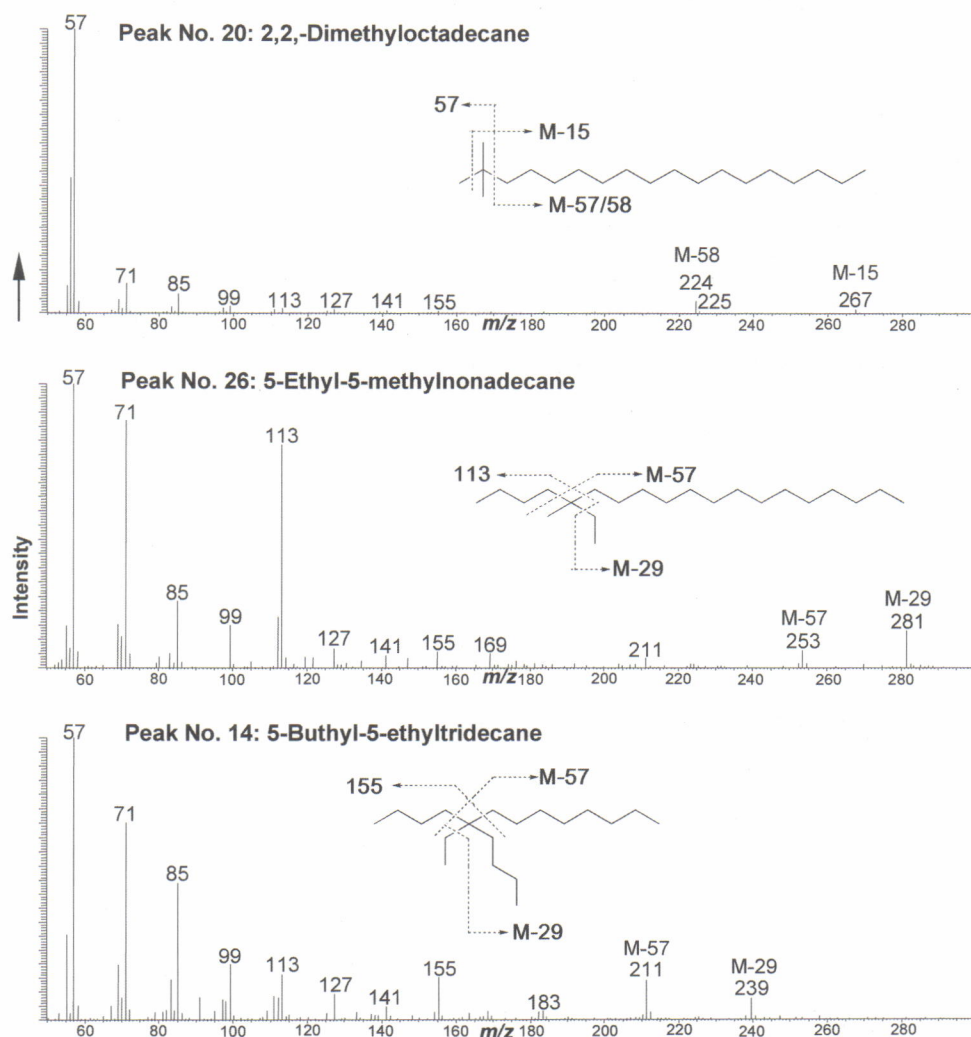


Fig. 2-2. Mass spectra of gem-alkanes. Peak numbers given in Table 1.

キサデカン ($C_{20}H_{42}$) では、1894である (Table 1)。保持指標とマススペクトルの特徴は、Simoneit *et al.* (2004) の推定とも一致する。

[V群] 2,2-ジメチルアルカン (2,2-DEA) : C_{14} から C_{26} までの偶数炭素数の 2,2-DEA が同定された。Fig. 1 のクロマトグラムではピーク番号 1, 6, 13, 20, 27, 34 および 38 がそれぞれ C_{14} から C_{26} の 2,2-DEA である。Fig. 2 に 2,2-ジメチルオクタデカン (ピーク番号 20) のマススペクトルと構造式を示した。2,2-DEA では、C2-C3 間の開裂によりベースピーク m/z 57 ($C_4H_9^+$) が生じており、水素の転位により比較的強い m/z 56 が生じている。また、メチル基の脱離により $[M-15]^+ ([M-CH_3]^+)$ が検出される。分子イオンは認められない。2,2-DEA 分子の保持指標は同じ炭素数の *n*-アルカンの保持指標よりも低く、2,2-ジメチルオクタデカン ($C_{20}H_{42}$) では、1918である (Table 1)。保持指標とマススペクトルの特徴は、Simoneit *et al.* (2004) の推定とも一致する。また、Kenig *et al.* (2003) が示した合成 2,2-ジメチルオクタデカンのマススペクトルの特徴とも一致する。

[VI群] 5-メチル-5エチルアルカン (5-E-5-MA) : C_{16} から C_{24} までの偶数炭素数 5-E-5-MA を同定した。Fig. 1 のクロマトグラムではピーク番号 5, 12, 19, 26 および 33 がそれぞれ C_{16} から C_{24} の 5-E-5-MA である。Fig. 2 に 5-エチル-5-メチルノナデカン (ピーク番号 26) のマススペクトルと構造式を示した。5-E-5-MA では C5-C6 間の開裂により特徴的ピークの m/z 113 ($C_8H_{17}^+$) が生じている。エチル基の脱離により $[M-29]^+ ([M-C_2H_5]^+)$ が生じ、C4-C5 間の開裂により $[M-57]^+ ([M-C_4H_9]^+)$ が生じている。 $[M-57]^+$ の強度は $[M-29]^+$ と比較して小さい。5-E-5-MA 分子の保持指標は同じ炭素数の *n*-アルカンの保持指標よりも低く、5-エチル-5-メチルノナデカン ($C_{22}H_{46}$) では、2112である (Table 1)。また、分子イオンは認められない。マススペクトルの特徴は、Simoneit *et al.* (2004) の推定とも一致する。

[VII群] 5-ブチル-5-エチルアルカン (5B-, 5EA) : C_{17} から C_{27} までの奇数炭素数の 5B-5-EA が検出された。Fig. 1 のクロマトグラムではピー

ク番号 7, 14, 21, 28, 35 および 39 が C_{17} から C_{27} の 5B-5-EA である。Fig. 2 に 5-ブチル-5-エチルトリデカン (ピーク番号 14) のマススペクトルと構造式を示した。C5-C6 間の開裂により特徴的ピークの $C_{11}H_{23}^+ (m/z$ 155) が生じている。エチル基の脱離により $[M-29]^+ ([M-C_2H_5]^+)$ が生じ、C4-C5 間の開裂により $[M-57]^+ ([M-C_4H_9]^+)$ が生じる。 $[M-57]^+$ の強度は $[M-29]^+$ と比較して強い。5B-5-EA 分子の保持指標は同じ炭素数の *n*-アルカンの保持指標よりも低く、5-ブチル-5-エチルトリデカン ($C_{19}H_{40}$) では、1748である (Table 1)。また、分子イオンは認められない。保持指標とマススペクトルの特徴は、Simoneit *et al.* (2004) の推定とも一致する。

以上のように、*gem*-アルカンのマススペクトルは、分枝点で生じる 2 種類または 3 種類の開裂とそれによって生成するイオン強度の高いフラグメントで特徴付けられる。

謝 辞

本研究に用いた試料は、東京大学松本良教授からご提供頂いた。また、本論を査読頂いた創価大学山本修一教授および匿名の査読者からは貴重なご助言を頂いた。記して感謝します。

文 献

- Greenwood, P. F., Aroui, K. R., Logan, G. A. and Summons, R. E. (2004) Abundance and geochemical significance of C_{2n} dialkylalkanes and highly branched C_{3n} alkanes in diverse Meso- and Neoproterozoic sediments. *Org. Geochem.*, **35**, 321-346.
- Kenig, F., Simons, D. -J. H., Crich, D., Cowen, J. P., Ventura, G. T., Brown, T. C. and Rehbein, T. (2003) Branched aliphatic alkanes with quaternary substituted carbon atoms in modern and ancient geologic samples. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **100**, 12554-12558.
- Kissin, Y. V., Feulmer, G. P. and Payne., W. B. (1986) Gas chromatographic analysis of polymethyl-substituted alkanes. *J. Chromatographic Sci.*, **24**, 164-169.
- Logan, G. R., Hinman, M. C., Walter, M. R.

- and Summons, R. E. (2001) Biogeochemistry of the 1640 Ma McArthur River (HYC) lead-zinc ore and host sediments, Northern Territory, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 2317-2336.
- Mycke, B., Michaelis, W. and Degens, E. T. (1988) Biomarkers in sedimentary sulfides of Precambrian age. *Org. Geochem.*, **13**, 619-625.
- Ogihara, S., and Ishiwatari, R. (1998) Unusual distribution of hydrocarbon compounds from hydrothermally-altered phosphorite nodule from Kusu Basin, northern Kyushu, Japan. *Org. Geochem.*, **29**, 155-161.
- Simoneit, R. T., Lein, A. Y., Peresypkin, V. I. and Osipov, G. A. (2004) Composition and origin of hydrothermal petroleum and associated lipids in the sulfide deposits of the Rainbow Field (Mid-Atlantic Ridge at 36°N). *Geochimica. Cosmochim. Acta*, **68**, 2275-2294.
- Simons, D. -J. H., Kenig, F., Schroder-Adams, C. J. (2003) An organic geochemical study of Cenomanian-Turonian sediments from the Western Interior Seaway, Canada. *Org. Geochem.*, **34**, 1177-1198.