

**WĘGLOWODORY JAKO BIOMARKERY – ŹRÓDŁA ICH POCHODZENIA,
ZNACZENIE I WYKORZYSTANIE W GEOCHEMII ORGANICZNEJ**

UKD 550.4:552.57/.58]:553.98.061.31

Terminem biomarkery lub inaczej skamieniałości molekularne określa się związki organiczne występujące w geosferze, dla których można jednoznacznie wskazać ich prekursorów biologiczne. Do grupy biomarkerów zaliczane są te związki, które w minimalnym stopniu podlegają przemianom w procesach sedymentacji, a następnie diagenety materii organicznej w skałach osadowych. Dla wielu obecnie stosowanych biomarkerów udało się dokładnie określić ich biologiczne prekursorów, jak i zmiany jakim one ulegają przed osiągnięciem struktury stabilnej, w warunkach panujących w osadzie. Aczkolwiek jest dużo różnych grup związków organicznych uznanych za biomarkery, to zdecydowanie największe znaczenie mają węglowodory.

Wzrost zainteresowania biomarkerami datuje się na początek lat sześćdziesiątych. Początkowo prace badawcze dotyczyły zwłaszcza n-alkanów, ograniczając się głównie do rejestracji biomarkerów, często z osadów prekambryjskich (6, 9). Dopiero pod koniec lat sześćdziesiątych pojawiły się liczniejsze próby ustalenia zależności rodzaju stwierdzonych biomarkerów od źródła pochodzenia materii organicznej (15). Możliwe to było głównie dzięki serii prac dotyczących składu frakcji węglowodorów w bakteriach i glonach (14, 25).

Na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych następuje szybki rozwój badań biomarkerów, związany z rozwojem techniki chromatografii gazowej i spektrometrii mas (GC/MS), dzięki czemu znacznie polepszyły się możliwości identyfikacyjne. Następuje szybki wzrost zainteresowania pentacyklicznymi triterpanami (głównie hopenami) oraz stieranami (2,17).

Główny nacisk przesuwa się z dotychczasowej rejestracji biomarkerów na próby odtworzenia: warunków w ja-

kich następowała sedymentacja (8), przemian jakim podlegała materia organiczna po jej zdeponowaniu (16), wpływu procesów biodegradacji na strukturę biomarkerów (36), stopnia dojrzałości, generacji ropy naftowej i jej ewentualnej migracji (34, 35) oraz zastosowania analizy biomarkerów w eksploatacji ropy naftowej. W tym też czasie pojawia się wiele prac dotyczących biomarkerów w osadach współczesnych (m.in. 30, 33).

Tendencje, które ukształtowały się pod koniec lat siedemdziesiątych nadal wyznaczają główne kierunki rozwoju współczesnej geochemii organicznej. Realizowane są one z pomocą szybko rozwijającej się techniki GC/MS.

Również w Polsce, w latach siedemdziesiątych, rozpoczęły się badania biomarkerów; dotyczyły one n-alkanów występujących w osadach Niżu Polskiego od syluru po jurę (12).

W prezentowanym przeglądzie autorzy wykorzystali, obok bogatej literatury, także swoje kilkuletnie doświadczenia z badań węglowodorów występujących w osadach m.in.: w laminowanych osadach biogenicznych ze strefy brzegowej Zatoki Puckiej (22), w gipsach miocenowych, dolno- i środkowojurajskich osadach klastycznych oraz w cechsztyńskich dolomitach i anhydrytach (materiały nie publikowane).

WĘGLOWODORY ACYKLICZNE**n-Alkany**

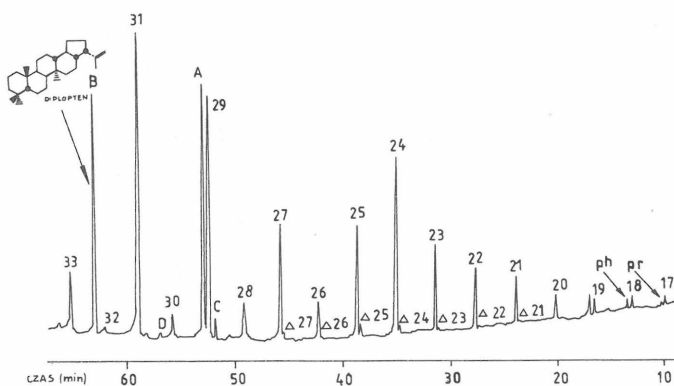
n-Alkany, ze względu na ich powszechne występowanie i łatwość identyfikacji (możliwość identyfikacji z użyciem jedynie chromatografii gazowej), były do niedawna powszechnie stosowanymi biomarkerami. Analiza rozkładu

n-alkanów dostarcza informacji odnośnie źródła pochodzenia materii organicznej i przekształceń jakim podlegała ona w osadzie.

Ze względu na źródło pochodzenia n-alkanów dzieli się je na dwie grupy:

– **n-alkany krótkołańcuchowe**, o liczbie atomów węgla od C_{12} do C_{23} , które są składnikami frakcji lipidowej m.in.: sinic, glonów i niektórych bakterii (14, 27, 4). Dominującym składnikiem jest tu $n-C_{17}$. Rozkład n-alkanów typowy dla wspomnianych mikroorganizmów jest monomodalny i charakteryzuje się znaczną przewagą n-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla nad parzystymi. Wyraża się to wysokimi wartościami wskaźnika CPI (Carbon Preference Index) – powyżej 5,0. Przewaga krótkołańcuchowych n-alkanów we frakcji węglowodorów świadczy o tym, iż osad został zdeponowany w środowisku morskim, a występująca materia organiczna jest składnikiem autochtonicznym (3, 4).

– **n-alkany długołańcuchowe**, o liczbie atomów węgla od C_{25} do C_{33} , które występują w składzie wosków roślin wyższych. Rozkład n-alkanów jest monomodalny i zaznacza się tu przewagą składników o nieparzystej liczbie atomów węgla $n-C_{27}$, $n-C_{29}$, $n-C_{31}$. Wskaźnik CPI osiąga wysokie wartości (9, 19, 4). Przewaga n-alkanów z tego zakresu świadczy o istotnym udziale detrytus roślin wyższych w składzie materii organicznej badanych osadów. Ten typ rozkładu jest charakterystyczny dla osadów lądowych i przybrzeżno-morskich (ryc. 1).



Ryc. 1. Dystrybucja n-alkanów, typowa dla osadów ze znaczną domieszką detrytus roślin wyższych. Laminowane osady biogeniczne, Zatoka Pucka

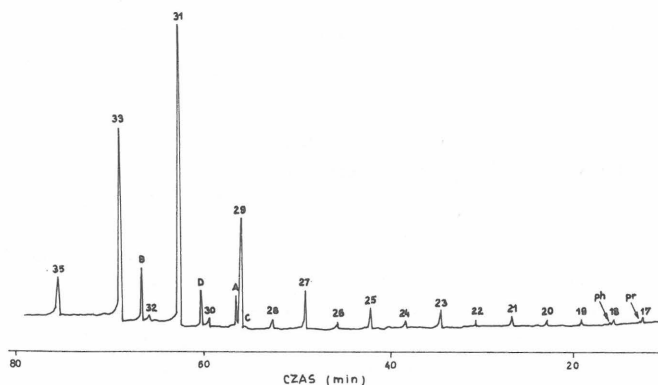
C_{29} – n-alkany, ΔC_{25} – n-alkeny, pr – pristan, ph – fitan, B – hopanoidy

Obok wspomnianych rozkładów n-alkanów, które występują zarówno w osadach współczesnych, jak i kopalnych niekiedy spotyka się ich różnorodne modyfikacje. Ich obecność wiąże się z:

1 – selektywną biodegradacją n-alkanów krótkołańcuchowych o liczbie atomów węgla poniżej 23 (16). Czynnikiem degradującym są najczęściej bakterie.

Procesy biodegradacyjne mogą sprawić, iż w osadach, w których glony i sinice stanowią podstawowy składnik materii organicznej, n-alkany typowe dla tych mikroorganizmów występują w znikomych ilościach (22) (ryc. 2);

2 – przewagą n-alkanów o parzystej liczbie atomów węgla nad nieparzystymi, w zakresie od $n-C_{12}$ do $n-C_{22}$, co wyraża się niskimi wartościami wskaźnika CPI (poniżej 1,0). Ten typ rozkładu n-alkanów świadczy o tym, że frakcja lipidowa analizowanych osadów jest w przeważającej mierze pochodzenia bakteryjnego (24, 13, 22)

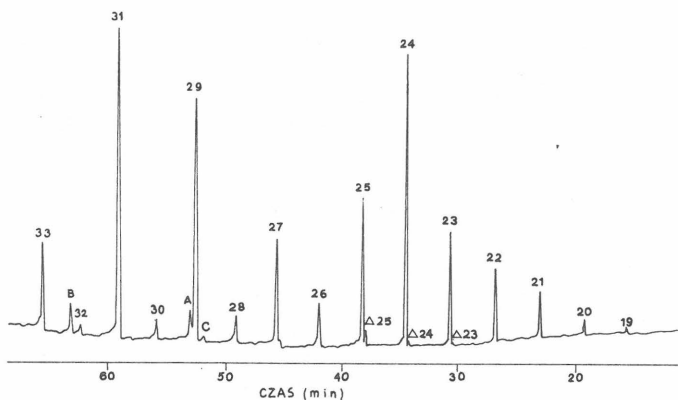


Ryc. 2. Rozkład n-alkanów z widoczną degradacją homologów krótkołańcuchowych C_{17} do C_{23} . Laminowane osady biogeniczne, Zatoka Pucka

Objaśnienia jak dla ryc. 1

(ryc. 3). Znacznie rzadziej spotyka się w osadach przewagę n-alkanów parzystych w zakresie $n-C_{20}$ do $n-C_{30}$. Uważa się, iż taka dystrybucja n-alkanów powstaje w wyniku biodegradacji szczątków sinic (7, 5);

3 – występowaniem n-alkanów pochodzących z zanieczyszczeń; charakterystyczne dla tego rodzaju rozkładu są: niskie wartości wskaźnika CPI, mono- lub bimodalność oraz częsta dominacja n-alkanów w zakresie C_{12} – C_{20} . Typowa jest również obecność na chromatogramach gazowych „garbu” zwanego UCM (Unresolved Complex Mixture) w zakresie od $n-C_{10}$ do $n-C_{35}$ (4). Obecność wspomniana-



Ryc. 3. Rozkład n-alkanów ze znaczącym udziałem homologów o parzystej liczbie atomów węgla $n-C_{22}$ i $n-C_{24}$. Laminowane osady biogeniczne, Zatoka Pucka

Objaśnienia jak dla ryc. 1

nego „garbu” w zapisie chromatograficznym świadczy o tym, że obok węglowodorów autochtonicznych występują również węglowodory pochodzące z migracji kopalnych paliw bądź z zanieczyszczeń – w osadach współczesnych.

Węglowodory rozgałęzione

Węglowodory te ogólnie występują w znacznie mniejszych ilościach niż n-alkany. Większość spośród nich należy do grupy izoprenoidów. Występują zarówno w osadach współczesnych, jak i kopalnych, a ich znaczenie jako biomarkerów jest zróżnicowane. Niektóre, jak np. 7- i 8-metyloheptadekan występują tylko w sinicach (11,

14) i w osadach współczesnych (E. Maliński, A. Witkowski, materiały niepublikowane), dlatego mają duże znaczenie w ustalaniu źródeł materii organicznej zdeponowanej w osadach.

Spośród węglowodorów izoprenoidowych najpowszechniej w osadach występują: pristan (2, 6, 10, 14-tetrametylopentadekan) i fitan (2, 6, 10, 14-tetrametyloheksadekan). Ze względu na łatwość identyfikacji, z użyciem jedynie chromatografii gazowej, charakterystyczne występowanie w zapisie chromatograficznym – pristanu tuż za $n-C_{17}$ i fitanu tuż za $n-C_{18}$ – należą one obok n -alkanów do tych węglowodorów, którym poświęca się najwięcej uwagi.

Powszechnie przyjmuje się, że najistotniejszym źródłem pristanu i fitanu jest łańcuch fitolowy chlorofilu (8). Analiza udziału pristanu i fitanu we frakcji węglowodorów pozwala uzyskać pewne informacje o warunkach panujących w środowisku, w którym tworzyły się badane osady. Pristan powstaje w środowisku o przewadze warunków utleniających, natomiast fitan w warunkach redukujących. W związku z tym wartości stosunku zawartości pristanu do fitanu są traktowane – razem z pewnymi dodatkowymi informacjami (np. zawartość siarki elementarnej) – jako ważny wskaźnik warunków, w których zachodziła depozycja osadów. Wartości poniżej 1,0 charakteryzują osady ze środowisk redukcyjnych. Ponadto stosunek pristanu do $n-C_{17}$ pozwala stwierdzić źródło pochodzenia materii organicznej; wartość wskaźnika $pr/n-C_{17}$ poniżej 0,5 jest typowa dla materii organicznej pochodzenia morskiego, powyżej zaś 1,0 dla detrytusów roślin wyższych (8).

Pristan występuje również w składzie ropy naftowej, jednakże możliwe jest odróżnienie czy analizowany związek pochodzi z zanieczyszczeń, czy z organizmów żywych. Pristan pochodzenia biologicznego ma wyłącznie izomer 6(R), 10(S). Natomiast w ropie naftowej występuje mieszanina trzech możliwych stereoizomerów (na chromatogramie gazowym wykonanym z użyciem wysokosprawnej kolumny kapilarnej widoczne są sygnały: nierozdzielonej mieszaniny enancjomerów 6(R), 10(R) i 6(S), 10(S) i biogenicznego stereoizomeru 6(R), 10(S) – forma mezo) (28).

WĘGLOWODORY CYKLICZNE

Jest to bardzo zróżnicowana grupa związków organicznych, należą do niej zarówno nasycone cykloheksyloalkany, jak i węglowodory diterpenowe (diterpany i diterpeny), triterpany oraz sterany. Szczególne znaczenie w badaniach osadów i ropy naftowej mają triterpany pentacykliczne (głównie hopany) oraz sterany.

Węglowodory diterpenowe (diterpany i diterpeny)

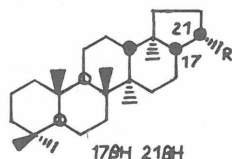
Należą do nich związki tricykliczne o liczbie atomów węgla 19 lub 20. Najważniejszą cechą węglowodorów diterpenowych jest to, iż mogą one pochodzić tylko z roślin wyższych – występują w składzie żywic, dlatego większość spośród dotychczas wykrytych węglowodorów diterpenowych pochodzi z węgla kamiennego lub brunatnego (29). Występują one również w niektórych rodzajach torfów (31). Węglowodory te stwierdzono także w osadach oceanicznych, ich występowanie świadczy o lądowym pochodzeniu materii organicznej zdeponowanej w tych osadach (33).

Triterpany i triterpeny pentacykliczne – hopany i hopeny

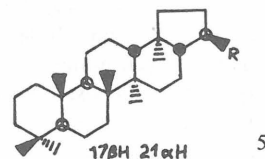
Hopany są jednymi z najpowszechniej występujących skamieniałości molekularnych; pomimo iż w porównaniu

np. do n -alkanów występują w znacznie mniejszych ilościach, ich znaczenie jest niewspółmiernie większe. Hopany są produktami degradacji bakteriohopanotetrolu, składnika ściany komórkowej sinic i niektórych bakterii (26). Nie występują one w organizmach żywych. Natomiast hopeny zostały stwierdzone jako składniki organizmów prokariotycznych (sinic i bakterii) (32), ponadto niektórych roślin wyższych m.in. paproci, widłaków i traw (23).

Biologiczne prekursorzy hopanów mają strukturę typu $17_{\beta}(H)$, $21_{\beta}(H)$ (ryc. 4), która jest mniej termodynamicznie trwała niż struktura $17_{\alpha}(H)$, $21_{\beta}(H)$ (26, 35) (ryc. 5). Na

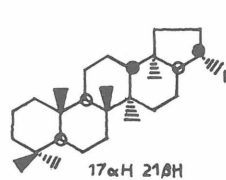


Ryc. 4. Struktura hopanu o konfiguracji $17_{\beta}(H)$, $21_{\beta}(H)$

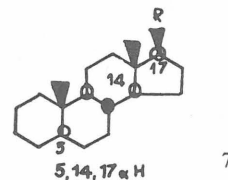


Ryc. 5. Struktura hopanu o konfiguracji $17_{\alpha}(H)$, $21_{\beta}(H)$

przebieg izomeryzacji zachodzącej przy atomach C-17 i C-21, a prowadzącej do powstania bardziej trwałego izomeru, decydujący wpływ wywierają procesy diagenetyzacji m.in. temperatura, dlatego na głębokościach poniżej 1000 m przeważają hopany o strukturze $17_{\alpha}(H)$, $21_{\beta}(H)$ (35, 20). Jednocześnie ze wspomnianą przemianą strukturalną powstają inne izomery przestrzenne hopanów – moretany o konfiguracji $17_{\beta}(H)$, $21_{\alpha}(H)$ (ryc. 6). Tworzą się one wy-



Ryc. 6. Struktura moretanu o konfiguracji $17_{\beta}(H)$, $21_{\alpha}(H)$

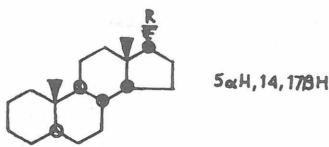


Ryc. 7. Struktura steranu o konfiguracji $5_{\alpha}(H)$, $14_{\alpha}(H)$, $17_{\alpha}(H)$

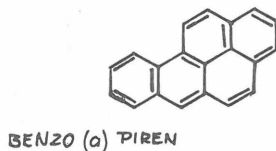
łącznie w wyniku przemian diagenetycznych z odpowiadających im izomerów $17_{\beta}(H)$, $21_{\beta}(H)$, które pochodzą ze źródeł biogenicznych (29, 35). Stosunek zawartości hopanów o konfiguracji $17_{\beta}(H)$, $21_{\beta}(H)$ do sumy zawartości hopanów i moretanów jest wskaźnikiem dojrzałości osadów źródłowych i pozwala ustalić czy nastąpił już proces generacji ropy naftowej (20, 35). W osadach, w których materia organiczna nie przeszła procesu znaczących przemian diagenetycznych dominują $17_{\beta}(H)$, $21_{\beta}(H)$ hopany przy niewielkim udziale $17_{\alpha}(H)$, $21_{\beta}(H)$ hopanów i moretanów. Ze wzrostem stopnia dojrzałości skał źródłowych rośnie zawartość hopanów o konfiguracji $17_{\alpha}(H)$, $21_{\beta}(H)$ (20, 35, 29).

Ponadto hopany o liczbie atomów węgla powyżej 30, tworzą diastereoizomery przy C-22 – $22(R)$ i $22(S)$. Hopany pochodzące bezpośrednio z organizmów mają konfigurację $22(R)$, natomiast w procesie diagenetyzacji pojawia się izomer $22(S)$ i ze wzrostem dojrzałości materii organicznej ustala się stan równowagi, w przybliżeniu $22(R)/22(S)$ – 60:40 (29).

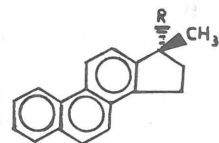
Triterpany o strukturze hopanu występują w osadach współczesnych, osadach kopalnych oraz w ropie naftowej. W osadach współczesnych zawartość hopanów jest niewielka, znacznie większa jest zawartość hopenów (węglowodory o szkielecie hopanu posiadające jedno podwójne



8



9



10

Ryc. 8. Struktura steranu o konfiguracji 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)

Ryc. 9. Struktura benzo(a)pirenu

Ryc. 10. Struktura cyklopentafenantrenu utworzonego w wyniku aromatyzacji steranu

wiązanie) m.in. hop-22(29)-en (ryc. 1), hop-13(18)-en, hop-17(21)-en (22, 30, 33). Natomiast w osadach kopalnych i ropie naftowej dominują hopany o konfiguracji 17 α (H), 21 β (H) (17, 40, 29, 35, 20).

Podobnie jak i inne węglowodory hopany mogą pochodzić z zanieczyszczeń ze źródeł antropogenicznych, występują wtedy głównie izomery 17 α (H) i niewielkie ilości moretanów (20).

Sterany

Źródłem steranów występujących w osadach i ropie naftowej są sterole powszechnie występujące w roślinach wyższych i glonach. Tak jak i w przypadku hopanów znaczenie steranów w badaniach materii organicznej i ropy naftowej wiąże się ze stereochemicznymi zmianami struktury, zachodzącymi pod wpływem diagenety (21, 29).

Występujące w przyrodzie sterole mają od 27 do 29 atomów węgla w cząsteczce. Mają one podwójne wiązanie w pozycji 5, 6 oraz tworzą konfigurację przestrzenną 14 α (H), 17 α (H), 20(R). Z rozpoczęciem procesu diagenety, podwójne wiązanie jest uwodorniane, tworzy się w ten sposób mieszanina stereoisomerów 5 α (H) i 5 β (H) z przewagą 5 α (H) (ryc. 7). Ze wzrostem poziomu dojrzałości materii organicznej tworzą się sterany o konfiguracji 14 β (H), 17 β (H) (ryc. 8), które przeważają w ropie naftowej, są one mieszaniną diastereoizomerów 20(R) i 20(S) (37, 29, 35, 38). Powyższe przemiany strukturalne użyteczne są w badaniach pochodzenia, stopnia dojrzałości materii organicznej oraz wpływu biodegradacji na ropę naftową.

Stereny

Stereny występują głównie w osadach współczesnych, przy czym ich zawartość w porównaniu do innych węglowodorów, np. n-alkanów jest niewielka (1, E. Maliński, A. Witkowski materiały nie publikowane). Uważa się, że stereny powstają ze steroli w wyniku działalności bakterii. Proces ten polegałby na uwodornieniu steroli do stanoli, a następnie na dehydratacji (10).

POLICYKLICZNE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

Policykliczne węglowodory aromatyczne występujące w osadach współczesnych mogą pochodzić ze źródeł naturalnych lub z zanieczyszczeń. Węglowodory aromatyczne pochodzenia antropogenicznego tworzą się w wyniku niekompletnego spalania ropy naftowej, węgla, torfu lub drewna, a także z pożarów lasów (14). Drugą grupę stanowią policykliczne węglowodory aromatyczne powstające w procesach diagenetycznych w wyniku aktywności bakterii (39).

Wzrost zużycia kopalnych paliw – głównie węgla, spowodował pojawienie się w osadach powierzchniowych, policyklicznych węglowodorów aromatycznych. Należą do nich m.in. posiadające 4 lub 5 skondensowanych pierścieni

aromatycznych. Związki te ze względu na właściwości rakotwórcze, np. benzo(a)piren (ryc. 9), są szczególnie groźne dla środowiska naturalnego. Ich występowanie w osadzie daje możliwość wyznaczenia zasięgu wpływów antropogenicznych, cecha ta może okazać się przydatna w badaniach stratygraficznych osadów współczesnych.

Druga grupa policyklicznych węglowodorów aromatycznych tworzy się w wyniku aromatyzacji naturalnych związków tlenowych, należących do tricyklicznych diterpenoidów lub pentacyklicznych triterpenoidów (ryc. 10). Według S.G. Wakehama et al. (39), węglowodory te powstają w wyniku działalności bakterii.

WNIOSKI

Zaprezentowany przegląd najważniejszych grup skamieniałości molekularnych, zwanych powszechniej biomarkarami, obejmuje tylko najważniejsze spośród nich i ogranicza się wyłącznie do węglowodorów. Wymieniono związki organiczne, które występują najczęściej i w największych koncentracjach, a jednocześnie mają decydujące znaczenie dla zrozumienia przemian, którym podlegała materia organiczna od chwili jej zdeponowania. Analiza n-alkanów, węglowodorów izoprenoidowych, hopanów i steranów umożliwia ustalenie z dużym prawdopodobieństwem jakie organizmy przyczyniły się do nagromadzenia materii organicznej, jaki jest poziom jej dojrzałości, czy przeszła już ona etap generacji ropy naftowej, można również ustalić czy węglowodory znajdujące się w danej skale występują *in situ* czy też migrowały ze skał otaczających.

Analiza składu frakcji węglowodorów uwidacznia jak dużą rolę w procesie fosylizacji szczątków organicznych i jej post-sedymentacyjnych przemian odgrywają bakterie.

Rozwój technik badawczych, kapilarnej chromatografii gazowej (GC), wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), spektrometrii mas (MS) i pirolizy (Py) powoduje wzrost zainteresowania analizą biomarkerów w badaniach podstawowych i stały postępowanie w ich zastosowaniu do wydobycia ropy naftowej. Wydaje się, że aspekt praktyczny analizy biomarkerów będzie odgrywał coraz większą rolę w rozwoju geochemii organicznej.

LITERATURA

- Albaiges J., Grimalt J., et al. – Dissolved, particulate and sedimentary hydrocarbons in a deltaic environment. *Org. Geochem.* 1984 vol. 6.
- Bird C.W., Lynch J.M., et al. – The identification of hop-22(29)-ene in prokaryotic organisms. *Tetrahedron* 1971 vol. 34.
- Brassell S.C., Eglinton G. – Environmental chemistry – an interdisciplinary subject. Natural and pollutant organic compounds in contemporary aquatic environments. (In:) J. Albaiges (ed.) *Analytical Techniques in Environmental Chemistry. Proc. Inter. Congr. Barcelona, Spain, Nov. 1978.* Pergamon Press Oxford 1980.

4. Brassell S.C., Eglinton G., et al. – Natural background of alkanes in the aquatic environment. (In:) O. Hutzinger (ed.) Aquatic Pollutants: Transformation and Biological Effects. Ibidem 1978.
5. Bubela B., Philp R.P., Gilbert T. – Effects of microbial activity on buried cyanobacterial organic matter. Geomicrobiology J. 1983 vol. 3.
6. Burlingame A.L., Haug P., et al. – Occurrence of biogenic steranes and pentacyclic triterpanes in an Eocene shale and in an early Precambrian shale (2.7·10⁹ years); A preliminary report. Proc. Natnl. Acad. Sci. 1965 vol. 54.
7. Dembicki H.Jr., Meinschein W.G., Hattin D.E. – Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C₂₀–C₃₀ n-alkanes. Geochim. Cosmochim. Acta 1976 vol. 40.
8. Didyk B.M., Simoneit B.R.T., et al. – Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. Nature 1978 vol. 272.
9. Eglinton G., Hamilton R.J. – The distribution of alkanes. (In:) T. Swain (ed.) Chemical Plant Taxonomy. Pergamon Press London 1963.
10. Gagosian R.B., Farrington J.W. – Sterenes in surface sediments from the southwest African shelf and slope. Geochim. Cosmochim. Acta 1978 vol. 42.
11. Gelpi E., Schneider H., et al. – Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. Phytochemistry 1970 vol. 9.
12. Gondek B. – Geochemia n-alkanów występujących w skałach osadowych Niżu Polskiego. Pr. Inst. Geol. 1980 t. 97.
13. Grimalt J., Albaiges J. – Sources and occurrence of C₁₂–C₂₂ n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. Geochim. Cosmochim. Acta 1987 vol. 51.
14. Han J., Calvin M. – Hydrocarbon distribution of algae and bacteria and microbiological activity in sediments. Proc. Natnl. Acad. Sci. 1969 vol. 64.
15. Johns R.B., Belsky T., et al. – The organic geochemistry of ancient sediments – part II. Geochim. Cosmochim. Acta 1966 vol. 30.
16. Johnson R.W., Calder J.A. – Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment. Ibidem. 1973 vol. 37.
17. Kimble B.J., Maxwell J.R., et al. – Tri- and tetraterpenoid hydrocarbons in the Messel oil shale. Ibidem 1974 vol. 38.
18. Laflamme R.E., Hites R.A. – The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. Ibidem 1978 vol. 42.
19. Lytle T.F., Sever J.R. – Hydrocarbons and fatty acids of *Lycopodium*. Phytochemistry 1973 vol. 12.
20. Mackenzie A.S., Patience R.L., Maxwell J.R. – Molecular changes and the maturation of sedimentary organic matter. (In:) G. Atkinson, J.J. Zuckerman (ed.) Origin and Chemistry of Petroleum. Pergamon Press Oxford 1981.
21. Mackenzie A.S., Brassell S.C., et al. – Chemical fossils. The geological fate of steroids. Science 1982 vol. 217.
22. Maliński E., Witkowski A., et al. – Hydrocarbon geochemistry of siliciclastic, microbial laminated deposits from Puck Bay, Poland. Org. Geochem. In press.
23. Marsili A., Morelli I. – Triterpenes from *Thuidium temariscifolium*. Phytochemistry 1970 vol. 9.
24. Nishimura M., Baker E.W. – Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 1986 vol. 50.
25. Oro J., Tornabene T.G., et al. – Aliphatic hydrocarbons and fatty acids of some marine and freshwater microorganisms. J. Bacteriol. 1967 vol. 93.
26. Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. – The hopanoids; Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure Appl. Chem. 1979 vol. 51.
27. Paoletti C., Pushparaj B., et al. – Unsaponifiable matter of green and blue-green algal lipids as factors of biochemical differentiation of their biomasses: I. Total unsaponifiable and hydrocarbon fraction. Lipids 1976 vol. 11.
28. Patience R.L., Rowland S.J., Maxwell J.R. – The effect of maturation on the configuration of pristane in sediments and petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta 1978 vol. 42.
29. Philp R.P. – Biological markers in fossil fuel production. Mass Spectrometry Rev. 1985 vol. 4.
30. Philp R.P., Brown S., et al. – Hydrocarbons and fatty acids distributions in recently deposited algal mats at Laguna Guerrero; Baja California. (In:) W.E. Krumbain (ed.) Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology. Ann. Arbor. Sci. 1978.
31. Pihlaja K., Ketola M., et al. – Saturate hydrocarbons in peat samples from a finnish Sphagnum bog. Finn. Chem. Letters. In press.
32. Rohmer M., Bouvier-Nave P., Ourisson G. – Distribution of hopanoid triterpenes in Prokaryotes. J. Gen. Microbiol. 1984 vol. 130.
33. Simoneit B.R.T. – Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. Geochim. Cosmochim. Acta 1977 vol. 41.
34. Seifert W.K. – Source rock/oil correlations by C₂₇–C₃₀ biological marker hydrocarbons. (In:) R. Campos, J. Goni (eds.) Advances in Organic Geochemistry ENADIMSA 1977.
35. Seifert W.K., Moldowan J.M. – Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta 1978 vol. 42.
36. Seifert W.K., Moldowan J.M. – The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. Ibidem 1979 vol. 43.
37. Seifert W.K., Moldowan J.M. – Paleoreconstruction by biological markers. Ibidem 1981 vol. 45.
38. Volkman J.K. – A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Org. Geochem. 1986 vol. 9.
39. Wakeham S.G., Schaffner Ch., Giger W. – Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta 1980 vol. 44.
40. Wardroper A.M.K., Brooks P.W., et al. – Analysis of steranes and triterpanes in geolipid extracts by automatic classification of mass spectra. Ibidem 1977 vol. 41.