

第 39 回有機地球化学シンポジウム

(2022 横須賀シンポジウム)

日時：2022 年 12 月 15 日 (木)

内容：一般講演・受賞講演（すべて口頭発表のみ）

開催方式：オンライン開催（Zoom）



主催：一般社団法人 日本有機地球化学会

セッションスケジュール

08:40-09:00 受付 & Zoom 接続テスト

開会のあいさつ

座長：古賀（JAMSTEC）・高橋（AIST/GSJ）

09:00-09:20

O-01

北海道然別産オパールの蛍光起源有機物

○荻原 成騎（東京大学）

Origin of fluorescence in opal from Shikaribetsu, Hokkaido

○Shigenori Ogihara (University of Tokyo)

09:20-09:40

O-02

日本産白亜紀コハクの抽出性有機物組成とその分類学的意義

○中村 英人¹・伊庭 靖弘¹・久保田彩²（1 北海道大学、2 中央大学）

Molecular composition of Japanese Cretaceous amber extracts: chemotaxonomic significance of terpenoid biomarkers

Hideto Nakamura¹, Yasuhiro Iba¹, Aya Kubota² (1 Hokkaido University, 2 Chuo University)

09:40-10:00

O-03

分子化石と有機質微化石を用いた過去の水圏生態系応答の理解に向けて

○安藤 卓人（秋田大学）

Aquatic ecosystem response in the past evaluated by molecular fossils and palynomorphs.

Takuto Ando (Akita University)

座長：伊左治（JAMSTEC）・宮嶋（AIST/GSJ）

10:00-10:20

O-04

北海道根室層群の白亜紀/古第三紀境界堆積岩のバイオマーカー分析による古環境復元

○林 和生¹・池田 雅志¹・沢田 健¹・林 圭一²・高嶋 礼詩³・西 弘嗣⁴

（1 北海道大学、2 北海道立総合研究機構、3 東北大学、4 福井県立大学）

Paleoenvironmental reconstruction by biomarker analyses of sedimentary rocks deposited across the Cretaceous/Paleogene boundary in the Nemuro Group, Hokkaido, Japan

Kazuo Hayashi¹, Masashi A. Ikeda¹, Ken Sawada¹, Keiichi Hayashi², Reishi Takashima³, Hiroshi Nishi⁴

(1 Hokkaido University, 2 Hokkaido Research Organization, 3 Tohoku University, 4 Fukui Prefectural University)

10:20-10:40

O-05

火山温度変化が放出ガスと気候変動を調節（三疊紀末大量絶滅）

○海保 邦夫¹・田中 大輔¹・シルベン リショ²・デイビッド ジョーンズ³・齊藤 諒介^{1,4}・
亀山 大智¹・池田 昌之^{5,6}・高橋 聡⁵・モハマド アフタブッチャマン¹・藤林 恵⁷

（1 東北大学、2 ルンド大学、3 アムハースト大学、4 山口大学、5 東京大学、6 静岡大学、
7 秋田県立大学）

Volcanic temperature changes modulated volatile release and climate fluctuations at the end-Triassic mass extinction

Kunio Kaiho¹, Daisuke Tanaka¹, Sylvain Richoz², David S. Jones³, Ryosuke Saito^{1,4}, Daichi Kameyama¹, Masayuki Ikeda^{5,6}, Satoshi Takahashi⁵, Md. Aftabuzzaman¹, Megumu Fujibayashi⁷

(1 Tohoku University, 2 Lund University, 3 Amherst College, 4 Yamaguchi University, 5 University of Tokyo, 6 Shizuoka University, 7 Akita Prefectural University)

10:40-11:00

O-06

堆積岩有機物の熱熟成と天然ガスに関する研究

○高橋 幸士（産業技術総合研究所）

Study on natural gas and thermal maturation of organic matter in sedimentary rocks

Koji U. Takahashi (AIST)

11:00-11:10 休憩

座長：河村（中部大学）・坂田（AIST/GSJ）

11:10-11:35

O-07

バイオマーカーによる気候変動の復元と解析：気候システムの理解に向けて

○関 宰（北海道大学）

Biomarker-based climate reconstruction and analysis: towards understanding the climate system

Osamu Seki (Hokkaido University)

11:35-12:00

O-08

地下圏微生物によるメタン生成ポテンシャル、メカニズム、および根源有機物に関する研究

○吉岡 秀佳（産業技術総合研究所）

Methane production potential of subsurface microbes, the mechanism, and the source organic matter

Hideyoshi Yoshioka (AIST)

12:00-13:00 昼休み



座長：浦井（JAMSTEC）・吉岡（AIST/GSJ）

13:00-13:20

O-09

メタン冷湧水の炭酸塩岩や堆積物を用いた有機地球化学的研究

○宮嶋 佑典（産業技術総合研究所）

Organic geochemistry of methane-seep carbonates and sediments

Yusuke Miyajima (AIST)

13:20-13:40

O-10

アーキア脂質コアの堆積物中での変化を模したカルボン酸誘導体の生成と構造

○山内 敬明（九州大学）

Formation and structure, mass fragmentation of fatty acid derivatives from the oxidation reaction of archaeal ether core lipid for a mimic of oxidation in sediment

Noriaki Yamauchi (Kyushu University)

13:40-14:00

O-11

諏訪湖堆積物のバイオマーカー分析による酸化還元環境変動の復元

○福地 亮介¹・沢田 健¹・朝日 啓泰¹・葉田野 希²

（1 北海道大学、2 長野県環境保全研究所）

Variations in redox condition reconstructed by biomarker analysis of sediments from Lake Suwa (Japan)

Ryosuke Fukuchi¹, Ken Sawada¹, Hiroyasu Asahi¹, Nozomi Hatano²

(1 Hokkaido University, 2 Nagano Environmental Conservation Research Institute)

14:00-14:20

O-12

中海・宍道湖の懸濁粒子および表層堆積物における藻類バイオマーカー組成の年間変動

○種市 晟子¹・安藤 卓人²・中村 英人¹・沢田 健¹・廣瀬 孝太郎³

(1 北海道大学、2 秋田大学、3 兵庫県立大学)

Annual variability of algae biomarker distributions in surface sediments and suspended particulate matter from Nakaumi Lagoon and Lake Shinji, Japan

Akiko Taneichi¹, Takuto Ando², Hideto Nakamura¹, Ken Sawada¹, Kotaro Hirose³

(1 Hokkaido University, 2 Akita University, 3 University of Hyogo)

14:20-14:30 休憩

座長：安藤（秋田大学）・関（北海道大学）

14:30-14:50

O-13

Shallow marine palaeoenvironmental reconstruction using biomarkers and fossils of the Miocene Miri and Belait Formations, North Borneo, Brunei Darussalam

Muhammad Adam Ismail¹, Amajida Roslim², Sawada Ken¹

(1 Hokkaido University, 2 Universiti Brunei Darussalam)

14:50-15:10

O-14

南大洋の表層水中有機物(POM)の組成と分布－2

○瀬戸 秀斗¹・山崎 嘉美¹・竹原 景子²・中國 正寿³・山本修一¹

(1 創価大学、2 高知大学、3 香川大学)

Organic compositions and the distributions of POM in the surface waters of the Antarctic Ocean-2

Shuto Seto¹, Yoshimi Yamasaki¹, Keiko Takehara², Masatoshi Nakakuni³, Shuichi Yamamoto¹

(1 Soka University, 2 Kochi University, 3 Kagawa University)

15:10-15:30

O-15

プリンおよびピリミジン核酸塩基分子レベル窒素同位体比の分析法開発と展望

○古賀 俊貴¹・高野 淑識¹・小川 奈々子¹・大場 康弘²・大河内 直彦¹

(1 海洋研究開発機構、2 北海道大学)

New analytical development of compound-specific nitrogen isotope compositions for underivatized purine and pyrimidine nucleobases

Toshiki Koga¹, Yoshinori Takano¹, Nanako O. Ogawa¹, Yasuhiro Oba², Naohiko Ohkouchi¹

(1 JAMSTEC, 2 Hokkaido University)

15:30-15:50

O-16

弥生時代の魚食－唐古・鍵遺跡出土土器の残存脂質分析－

○宮田佳樹・宮内信雄（東京大学総合研究博物館）・堀内晶子（国際基督教大学）

・白石哲也（山形大学）・久保田慎二（熊本大学）・小林正史（北陸学院）

・藤田三郎・柴田将幹（田原本町教育委員会）

Lipid residues analysis in Yayoi pottery excavated from Karako・Kagi site

Yoshiki Miyata, Nobuo Miyauchi (Univ. Tokyo), Akiko Horiuchi (ICU),

Tetsuya Shiroishi (Yamagata Univ.), Shinji Kubota (Kumamoto Univ.),

Masashi Kobayashi (Hokurikugakuen Univ.),

Saburo Fujita, Masaki Shibata (Tawaramoto Town Education Bureau)

15:50-16:00 事務連絡・閉会

一般社団法人 日本有機地球化学会

賛助会員



● 石油資源開発株式会社

JAPAN PETROLEUM EXPLORATION CO., Ltd.

(略称 JAPEX)

〒140-0002 東京都千代田区丸の内一丁目7番12号

(サピアタワー)

TEL (03)6268-7000 (代表)

<http://www.japex.co.jp/>



● JX石油開発株式会社

JX Nippon Oil & Gas Exploration Corporation

〒100-8163 東京都千代田区大手町一丁目1番2号

TEL (03)6275-5247

<http://www.nex.jx-group.co.jp/>



● 国際石油開発帝石株式会社

INPEX CORPORATION

〒107-6332 東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー

TEL (03)5572-0200

<https://www.inpex.co.jp/>



● ゲステル株式会社

GERSTEL K.K.

〒152-0031 東京都目黒区中根1-3-1

三井住友銀行都立大学駅前ビル4F

TEL (03)5731-5321

<http://gerstel.jp/>



一般社団法人 日本有機地球化学会

賛助会員



● 昭光サイエンス株式会社

Shoko Science Co., Ltd.

〒225-0012 神奈川県横浜市青葉区あざみ野南1-3-3

TEL (045)913-6688

<https://www.shoko-sc.co.jp/>



● 株式会社 クリムゾン インタラクティブ ジャパン

Crimson Interactive Japan Co., Ltd.

〒101-0021 東京都千代田区外神田2-14-10 第2電波ビル4階

TEL (03)5050-5045

<https://www.crimsonjapan.co.jp/>

英文校正エナゴ

<https://www.enago.jp/>

論文翻訳ユレイタス

<https://www.ulatus.jp/>



● 出光興産株式会社

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

〒100-8321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号

<https://www.idemitsu.com/jp/>



北海道然別産オパールの蛍光起源有機物

荻原 成騎

東京大学理学系地球惑星科学専攻

Origin of fluorescence in opal from Shikaribetsu, Hokkaido

Shigenori OGIHARA

Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo

北海道然別産蛍光オパールについて、蛍光色によって三種に分類し、それぞれの蛍光の起源となる有機物をバイオマーカー分析によって明らかにした。

北海道然別湖西岸に注ぐ小沢には、然別火山群の火山噴出物が広く分布し、シリカシンター（オパールから成る温泉堆積物）が層状に露出する。層状シンター（オパール）は、ブラックライトにより、縞状に多様な蛍光を発しする。本研究では、単色の蛍光を示す部分を分取/粉末化し、バイオマーカー分析によって蛍光の起源の特定を試みた。

標本は、長波（365 nm）によって生じる蛍光色によって、単色の蛍光を示す部分、すなわち Yellow（黄色）、Orange（橙）、Violet（紫）を切り出した。切り出した標本から、薄片を作成し観察した。切り出した標本から粉末化した試料は、それぞれソックスレー法により抽出し、シリカゲルクロマトグラフィーによって、炭化水素画分（N-1）、多環芳香族画分（N-2）、ケトン/エステル画分（N-3）、アルコール/ステロール画分に分画した。それぞれの画分について、GC/MS 分析を行った。また、粉末試料およびそれぞれの画分は、蛍光分光計（FP-8600）によって、蛍光波長を特定し、蛍光の特徴付けを行った。

蛍光物質は、N-2 と N-3 に分画された。以下に N-2 画分の GC/MS 分析の結果を示す。

Yellow（黄色）－ benzochrysene、perylene、benzopyrene など

Orange（橙）－ acenaphthene、C2-naphthalene および種々の C1-、C2-PAH

Violet（紫）－ squalenene、benzochrysene など が検出された。

検出された化合物から推定される蛍光と、測定した蛍光の差異について、他の画分の化合物についても考慮して議論を行う。



図；然別シリカシンター（オパール）とブラックライト(365 nm)による蛍光

日本産白亜紀コハクの抽出性有機物組成とその分類学的意義

○中村 英人¹・伊庭 靖弘¹・久保田彩²¹ 北海道大学理学院・² 中央大学理工学部**Molecular composition of Japanese Cretaceous amber extracts:
chemotaxonomic significance of terpenoid biomarkers**Hideto Nakamura¹, Yasuhiro Iba¹, Aya Kubota²¹ Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University² Department of Biological Sciences, Faculty of Science and Engineering, Chuo University

コハク（化石樹脂）は植物の樹脂に由来する化石有機物塊であり、その大部分はテルペノイドを主体とする共重合体からなる。その高分子構造は、各種の分光学的手法による解析や、熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析法により解析され、タイプ分類や起源植物の推定に利用されてきた [1,2]。量的にはマイナーな可溶性成分も、起源植物の化学分類学的特徴を保存したバイオマーカーに富むことが明らかになってきた [3,5]。大型のコハク塊は非海生層や浅海層に含まれることが多いが、より小さな粒子は陸源有機物を含む海洋堆積物中に広く含まれ、堆積物中のテルペノイド分子の重要な貯蔵庫となっている。したがって、起源や続成過程の異なるコハクの分子組成を調べることは、堆積物中のテルペノイドの起源に関する基礎的な情報を与えるとともに、情報の蓄積により、過去の樹脂生産植物の多様性と分布を解明する手がかりとなる。白亜紀の陸域古環境復元研究の一環として、本研究では詳細な検討事例が少ない日本産白亜紀コハクの可溶性成分をガスクロマトグラフ質量分析計で測定し、そのテルペノイド組成から有機物の保存状態や起源植物の推定を行った。用いた試料は国内 3 地域の白亜系より産出した、中川コハク（北海道蝦夷層群：前期白亜系）、久慈コハク（岩手県久慈層群：後期白亜紀）、浜中コハク（北海道根室層群：後期白亜紀）である。全ての試料でジテルペノイドが卓越し、被子植物由来のトリテルペノイドを欠くことから、これらのコハクは裸子植物の樹脂であると考えられる。一方、その分子組成には熟成度と起源植物の違いが顕著に表れていた。最も年代の若い浜中コハクは成分のほとんどを炭素数 20 のジテルペン酸が占め、その内訳はアビエタン系カルボン酸が主で、ピマラン系カルボン酸も含むが、その他のジテルペン骨格やフェノール性アビエタン類は検出されなかった。水素化、異性化、開環反応を被った成分も見られ、還元的で柔和な続成変化を被ったマツ科針葉樹由来の樹脂と推定される。久慈コハクはノルラブダン系の炭化水素が卓越し、カルボン酸の割合は低く、アビエタン類をほぼ含まない。この組成は、ナンヨウスギ科由来とする従来の見解と矛盾しない。中川コハクはノルピマラン、ノルアビエタン、ノルラブダン類に富み、四環性のフィロクラダンやベイエラン形の化合物も含むことから、マキ科やスギ科との関連が考えられるがその他の絶滅裸子植物に由来する可能性もある。久慈コハクと中川コハクで卓越したノルジテルペノイド炭化水素は、続成過程において、遊離態の樹脂酸の脱炭酸や、コハク樹脂本体を構成するテルペノイド共重合体からの放出により生じたものと考えられる。

【参考文献】 [1] Anderson (1993) ACS Symposium Series 6127. 105-129; [2] Dutta et al. (2009) Int. J. Coal Geol. 80, 40-50; [3] Yamamoto et al. (2006) Rev. Palaeobot. Palynol. 140, 27-49; [5] Simoneit et al. (2020) Int. J. Coal. Geol. 221, 103430.

分子化石と有機質微化石を用いた過去の水圏生態系応答の理解に向けて

○安藤 卓人¹¹ 秋田大学・国際資源学研究科**Aquatic ecosystem response in the past evaluated by molecular fossils and palynomorphs.**Takuto Ando¹¹ Graduate School of International Resource Sciences, Akita University

海洋や湖沼などの水圏には数多くの分類群（タクサ）の生物が存在し、それらが形成する水圏生態系は環境変動に応答して刻一刻と変遷してきた。過去の水圏生態系の応答を理解するためには、地層中の化石、特に連続的に堆積している分子化石や微化石が広く用いられている。分子化石（バイオマーカー）のうちステロイドとホパノイドは、それぞれ主に真核生物と真正細菌（バクテリア）に由来し、堆積岩中によく保存されている。続成課程で官能基の脱離や異性化・芳香族化が進むものの、メチル基等を含む基本骨格は保持されるため、主にシアノバクテリアによってそれ生合成される 2-メチルホパノイドや大部分の渦鞭毛藻に由来するジノステロイドは、生物群集指標として有用である。一方、有機質微化石（パリノモルフ）は、生体高分子で構成された殻や膜組織であり、水生生物に由来する水生パリノモルフでは、渦鞭毛藻シストや緑藻遺骸などが生物群集や古環境の指標として用いられてきた。

これまで発表者は、白亜紀海洋無酸素事変（OAEs）時の堆積岩などを用いて過去の水圏生態系応答の研究を進めてきた。三芳香環ステロイドを用いた研究では、OAE1b 期の最盛期において、特に渦鞭毛藻の海洋基礎生産への寄与が高いことが明らかになった [1]。また、ステロイドやホパノイドの組成とパリノモルフ群集を比較することで、OAE1a 期ではシアノバクテリアなどの 2-メチルホパノイド生産者と特殊なアクリタークを形成したと推定されるプラシノ藻が生息するような貧栄養環境において無酸素化が起きた可能性を示した [2]。最近では、原生界堆積岩まで年代の幅を広げ、分子化石と有機質微化石の両方を用いた研究を進めている。

このように、様々な分類群を一緒に検討できる分子化石と有機質微化石を組み合わせた研究は、分離法の違いの観点から分類群を跨いだ研究がしにくい従来の微化石研究より古生態系復元に向いている。特に近年盛んに行われている完新統堆積物を用いた DNA 分析とは相性が良い。ところが、分子化石や有機質微化石を構成する高分子は、ともに熟成に比べて初期続成課程が極めて複雑であり、正確にバイオマス等も復元するには保存バイアスを考慮した検討を十分に行なうべきである。そのため、最近の発表者らの研究では、モダンアナログとして環境変化が大きい北西グリーンランドのフィヨルド堆積物、島根県中海および宍道湖の表層堆積物の分析を行なっている。また、有機質微化石の高分子については、初期続成課程の影響を強く受けているにもかかわらず、有機地球化学的に扱った研究は少ないため、各種分光分析法を駆使し、有機質微化石を含むケロジェンの高分子分析を積極的に進めている。本発表では、これまで行なってきた研究を紹介するとともに今後の展望について話したい。

【参考文献】 [1] Ando et al. (2017) *Organic Geochemistry* 106, 13-24.[2] Ando et al. (2022) *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 586, 110779.

北海道根室層群の白亜紀/古第三紀境界堆積岩のバイオマーカー分析による古環境復元

○林 和生¹・池田 雅志¹・沢田 健¹・林 圭一²・高嶋 礼詩³・西 弘嗣⁴¹北海道大学 理学院・²北海道立総合研究機構(道総研)³東北大学 総合博物館・⁴福井県立大学 恐竜学研究所・**Paleoenvironmental reconstruction by biomarker analyses of sedimentary rocks deposited across the Cretaceous/Paleogene boundary in the Nemuro Group, Hokkaido, Japan**Kazuo Hayashi¹, Masashi A. Ikeda¹, Ken Sawada¹, Keiichi Hayashi², Reishi Takashima³, Hiroshi Nishi⁴¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²Hokkaido Research Organization (HRO), ³The Tohoku University Museum, Tohoku University, ⁴Institute of Dinosaur Res., Fukui Prefectural University

【はじめに】白亜紀/古第三紀境界(K/Pg 境界)期は生物の大量絶滅がおきたことが広く知られている。これらはデカントラップや隕石衝突による気候変化や物理的な環境破壊によってもたらされており、とくに隕石衝突による Ir 濃集層やさまざまな指標によって K/Pg 境界は特徴づけられる。日本における K/Pg 境界は北海道白糠丘陵の茂川流布にて報告されているが[1]、近年同地域において K/Pg 境界を挟んだ断層のない連続層序が新たに発見された。本研究ではこの連続層序から得られた堆積岩に含まれるバイオマーカーを分析し、当時の古環境復元を試みた。

【試料・分析手法】北海道浦幌町川流布川の根室層群において 2015 年から 2016 年、2021 年に採集した白亜紀末-古第三系の泥岩試料を用いた。分析手法としては、粉末化した試料を有機溶媒で抽出し、シリカゲルにより分画し、それらを GC-MS で測定した。また本試料は *n*-アルカンの含有量が多く脂肪族画分の微量成分を同定しやすくするために尿素アダクト法により直鎖化合物を除去した。

【結果・考察】酸化還元指標のプリスタン/フィタン比(Pr/Ph)は 2.1~3.7 であり酸化的環境を示した。一方、還元的環境で生成する炭素数 35(C₃₅)ホパンがすべての試料から検出された。プリスタンは陸上植物の寄与の指標とも考えられており[2]、堆積場は還元的環境だったと推測される。植生指標である HPP^o(レテン/(レテン+カダレン+イソカダレン)は 0.50~0.91 であり後背地は針葉樹の植生が広がっていたと考えられる。また HPP^oは 1 度の減少スパイクと 2 度の増加スパイクの変動を示した。減少スパイクに対しほかの指標で大きく変動しているものはないが、Pr/Ph 比や C₂₇/C₂₉ ステラン比の変動と傾向が類似していると考えられる。HPP^oの急激な増加を示す層準からペリレンも多量に検出されたため、陸域からの陸源物質の顕著な流入が起きたイベントが 2 度起きた可能性がある。また三芳香環ステロイドや C₂₅ HBI アルカンも検出されており、当時の海洋基礎生産の変動についても議論する。

【参考文献】

[1] Saito et al., (1986) Nature 323, 253-255.

[2] Rontani et al., (2010) Geochim. Cosmochim. Acta, 74, 252-263.

火山温度変化が放出ガスと気候変動を調節（三畳紀末大量絶滅）

○海保邦夫¹・田中大輔¹・シルベン リシヨ²・デイビッド ジョーンズ³・齊藤諒介^{1,4}・

亀山大智¹・池田昌之^{5,6}・高橋聡⁵・モハマド アフタブッチャマン¹・藤林恵⁷

¹東北大学・²ルンド大学・³アムハースト大学・⁴山口大学・⁵東京大学・⁶静岡大学・⁷秋田県立大学

Volcanic temperature changes modulated volatile release and climate fluctuations at the end-Triassic mass extinction

Kunio Kaiho^{1*}, Daisuke Tanaka¹, Sylvain Richoz², David S. Jones³, Ryosuke Saito^{1,4}, Daichi Kameyama¹, Masayuki Ikeda^{5,6}, Satoshi Takahashi⁵, Md. Aftabuzzaman¹, Megumu Fujibayashi⁷

¹ Department of Earth Science, Graduate School of Science, Tohoku University,

² Department of Geology, Lund University, ³ Department of Geology, Amherst College

⁴ Department of Geosphere Sciences, Yamaguchi University

⁵ Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

⁶ Department of Geosciences, Shizuoka University

⁷ Department of Biological Environment, Akita Prefectural University

Emplacement of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) is thought to have triggered global environmental changes and the end-Triassic mass extinction (ETE). However, the mechanisms linking volcanism and environmental change are unclear. Here we provide new insight into these linkages by measuring the abundance of both sedimentary five- to six-ring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and mercury from strata deposited in shallow marine environments across the ETE at the GSSP Kuhjoch section in Austria and St. Audrie's Bay section in the UK. To contextualize these data, we report results from laboratory experiments measuring the production of SO₂ and CO₂ during heating of limestone and mudstone. ETE sediments record parallel enrichments of mercury and five- to six-ring PAHs, which could have been produced by intrusive magma (mainly sills) and lava flows during the early stage of the CAMP emplacement; these data indicate a direct link between massive gas emission from sill contact metamorphism and the ETE. The fraction of coronene – a highly condensed six-ring PAH that requires greater energy to form compared to smaller PAHs – accumulated in the sediments during these initial volcanic events is low, and it coincides with the terrestrial plant turnover and initial marine extinction. Coronene increases to medium values coinciding with the final marine extinction level. Our heating experiments of typical carbonate and mudstone materials show that relatively low temperature heating (>350 °C) by sills releases massive amounts of SO₂ on a 100 y time scale, whereas higher temperature heating (500–600 °C) forms more CO₂ on the same time scale. The combination of our end-Triassic geochemical data and laboratory results implies that low heating by sills caused SO₂-dominated gas emission to the stratosphere and low CO₂ emission, inducing global cooling that could have precipitated the mass extinction. The subsequent increase in coronene content indicates higher volcanic temperature that would have volatilized CO₂ rich gas; the consequence was a switch to greater CO₂ release and long-term (>10⁵ years) global warming.

堆積岩有機物の熱熟成と天然ガスに関する研究

○高橋 幸士¹¹ 産業技術総合研究所 地質調査総合センター

Study on natural gas and thermal maturation of organic matter in sedimentary rocks

Koji U. Takahashi¹¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Geological Survey of Japan

石炭は、重量比の 50%以上を有機物が占める堆積岩である。新たな観点からの評価・研究によって、石炭の持つ可能性は、時代と共に広がりを見せ続けている。発表者の主な研究対象である新生代石炭は、後期白亜紀～新生代に生じた植物の進化と繁栄により、古・中生代石炭に比べて水素分や脂肪族構造に富み、高い炭化水素生成能力を有する。新生代石炭は、石油根源岩のみならず、コールベッドメタン (CBM) 鉱床としても注目されているが、主に化学組成の異なる古・中生代石炭の研究によって蓄積された知見を新生代石炭へどこまで応用可能であるのかは不明である。また、多様な石炭起源天然ガス鉱床の重要性が認識される中、石炭内における気体成分の挙動に関しても十分な理解が進んでいない。そこで発表者は、知見に乏しい新生代石炭に焦点を当て、有機物の熱熟成と炭化水素ガスの生成や挙動に関する研究を推進してきた。

炭化水素ガスの安定炭素・水素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$) は、天然ガスの起源有機物の化学構造や熟成度に関する数少ない指標であるが、新生代石炭の熟成過程で生成する炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値の変化、そして石炭基質からの排出に伴う同位体分別は検証されていなかった。そこで発表者は、石炭の熱分解過程で排出されるガスと内部に残留するメタン、エタン、プロパンの $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^2\text{H}$ 値を比較し、排出過程においてメタンのみが大きな同位体分別を起こすことを初めて明らかにした^[1]。さらに埋没続成作用に伴う堆積岩の開放性の変化を踏まえ、準開放系と閉鎖系の双方による熱分解実験に基づき、新生代石炭の熟成度 (ビトリナイト反射率: $\text{VR}_r\%$) と炭化水素ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係を明らかにした^[2]。本研究により、新生代石炭からの天然ガス排出タイミングを初めて具体的に推定することが出来るようになった。

上記のような地球化学的手法からの推定や採取試料の測定によって得られた VR_r 値は、速度論的に変化するため、堆積盆のおおよその熱史・埋没史に関する知見を合わせれば、地質体の最大古地温や埋没深度を検討出来る。一方、水素分に富む新生代石炭では、石油生成帯における VR_r 値の変化が遅くなる”抑圧現象”が生じるため、その影響評価が必要である。発表者は、釧路堆積盆に分布する始新統浦幌層群の夾炭層について、その石油生成能力と抑圧現象を考慮した広域的な熟成度分布を検討した。その結果、火山帯からの影響を最も強く受けた堆積盆最北部の地下では、根室層群の熟成度が石油生成帯に到達している可能性を見出した^[3]。

近年、金属資源の供給源として、石炭の新たな側面にも大きな注目が集まっている。本発表では、希土類元素に富む石炭の形成機構に関する研究や、石炭地質学を基盤とした周辺分野との共同研究についても紹介する。

【参考文献】 [1] Takahashi et al. (2014) Int. J. Coal Geol., 127, 14-23. [2] Takahashi and Suzuki (2017) Int. J. Coal Geol., 178, 100-109. [3] Takahashi et al. (2020) Int. J. Coal Geol., 217, 103322.

バイオマーカーによる気候変動の復元と解析：気候システムの理解に向けて

○関 幸¹¹ 北海道大学 低温科学研究所**Biomarker-based climate reconstruction and analysis:
towards understanding the climate system**Osamu Seki¹¹ Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

地球の気候変動のメカニズムをより深く理解することは気候変動の将来予測の精度向上の根幹をなす重要な研究課題である。気候システムはいくつかの要素（大気・海洋・地表・植生・雪氷など）で構成されており、これらの要素は複雑に相互作用している。気候システムへの外部強制力の入力に変化しない場合は要素間の相互作用は平衡状態を保っているが、このシステムへの気候強制力の入力に変化した時に、個々の要素自体と要素間の相互作用の仕方が変化し、気候が別の状態に変化すると考えられている。この気候システムのからくりを理解するには実際に起こった気候変動を調べる必要があるが、計測器による近過去の気候変動記録の解析では不十分である。気候システムの個々の要素の中には計測器による観測記録を遥かに超えた長期の応答時間を持つものもあるため、気候システムを根本的に理解するためには、長期スケールまで扱える古気候学のアプローチが不可欠となる。特に、将来予測という観点では、現在よりも温暖な気候状態における気候変動の研究が重要であり、過去の温暖期を調べることでその知見を得ることが期待される。

気候システムを調べる上では、個々の要素の相互作用の仕方を解明することが重要であるが、そのためには、世界各地の気候・環境変動を復元し、それらの復元データを総合的に解析する必要がある。このような統合的な解析に取り組む上で、バイオマーカーは最も優れたツールの1つと考えられる。バイオマーカーには起源特異性を持つものが数多く存在し、陸域・大気・海洋における様々な環境情報や、地球表層における物質循環など多種多様な環境上を解読することができる。そのため、この手法を身に着ければ、気候システムにおける全ての要素を網羅するまでとはいかないものの、かなりの部分を研究対象にすることが可能である。私は古気候学研究の世界に参入する際に、幸運にも有機地球化学的手法を主要な手段として選んだことで、研究対象をある特定の要素・領域に限定されることもなく、興味の赴くままに、大気・海洋・地表・植生・雪氷圏を渡り歩いてきた。このようにいささか発散した研究遍歴ではあるが、気候システム全体の理解に挑む上で重要な世界を俯瞰的に見る視点を養うという観点では最良の選択だったと思われる。本講演では、これまで講演者が取り組んできた研究成果などを例に、古気候・気候システム研究におけるバイオマーカーの有用性と、気候システム全体の理解に向けたこれからの研究の展望を述べる予定である。

地下圏微生物によるメタン生成ポテンシャル、メカニズム、
および根源有機物に関する研究

○吉岡 秀佳

産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門

**Methane production potential of subsurface microbes, the mechanism,
and the source organic matter**

Hideyoshi Yoshioka

Research Institute for Geo-Resources and Environment, Geological Survey of Japan,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

講演者はこれまで、地下微生物研究を利用した天然ガス資源の探鉱・開発に資する目的で、メタンハイドレート（MH）濃集帯が分布する海洋地下圏及び水溶性ガス田が分布する陸域地下圏において、微生物のメタン生成ポテンシャルとそのメカニズム、根源有機物に関する研究を行ってきた。本講演では、その概要を紹介する。

世界の天然ガス鉱床の 20%近くが微生物起源と考えられており、今世紀に入って微生物起源の巨大なガス田が相次いで発見され注目が集まっている。また、新しいエネルギー資源として注目されている MH についても、微生物起源のメタンをメインとするものが多いと推定されている。講演者らは、微生物起源の MH が分布するカスカディア縁辺域（IODP 航海 311）と東部南海トラフ（経済産業省の委託により実施しているメタンハイドレート研究開発事業の一部）において海底コア試料を採取し分析を行った。メタン生成活性は、 ^{14}C を用いたラジオトレーサー法によって生成経路別に評価するとともに、堆積物に含まれる遺伝子の配列を解析してメタン生成菌の分布を推定した。カスカディア縁辺域では、深部堆積物や MH を含む堆積物においてメタン生成菌が多く、 CO_2 還元によるメタン生成速度が高い傾向を見いだした。同海域の MH が無い地点においても同様にメタン生成菌や活性があり、MH の分布が原位置微生物のメタン生成ポテンシャル以外の要因に依存していることを明らかにした(Yoshioka et al. 2010)。東部南海トラフにおいても、深部や MH 濃集帯でメタン生成活性が高い傾向を示すとともに、従来見過ごされていたメタノールからのメタン生成活性が CO_2 還元経路に次いで高いことを明らかにした(Yoshioka et al. 2009, Katayama et al. 2022)。さらに、堆積物から分離したメタン生成菌（現場優占種）の生育温度特性から、現場より深部（高温域）で微生物のメタン生成活性が高いことを示し、地下圏における微生物メタン生成について温度が重要な要素であることを明らかにした。

また、微生物起源のメタンが濃集する水溶性ガス田のかん水を採取し、メタン生成微生物の培養実験や遺伝子解析、 ^{14}C -トレーサー法によるメタン生成活性の経路別評価を行った。その結果、多様なメタン生成菌の存在と、主に CO_2 還元経路によるメタン生成活性が高いこと、及びメタン生成速度の律速要因を明らかにした(Katayama et al. 2015)。さらに、ガス田のコア堆積物とかん水を混合し、原位置温度・嫌気条件で長期間培養すると、堆積物中の全有機炭素量の 5~18% に相当するメタンが生成されることを示し、ケロジェンをメタンに変換する地下微生物の高いポテンシャルを明らかにした(Yoshioka et al. 2015)。これは難分解性の高分子有機物であるケロジェンを原位置微生物が分解（資化）できることを初めて実証した研究である。

メタン冷湧水の炭酸塩岩や堆積物を用いた有機地球化学的研究

○宮嶋佑典¹¹産業技術総合研究所 地質調査総合センター

Organic geochemistry of methane-seep carbonates and sediments

Yusuke Miyajima¹¹Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

冷湧水は、海底から湧出する流体のうちマグマの関与しないものを指し、メタンを多く含んでいる。冷湧水に含まれるメタンや流体の起源を知ることで、アクセス困難な海底下地殻内環境の生命活動や物質循環、天然ガスをはじめとする燃料資源の成因を明らかにする手がかりが得られる。メタンは強力な温室効果ガスであることから、冷湧水のメタンフラックスや湧出の地質学的背景を明らかにすることは、気候変動の観点からも重要である。

冷湧水の湧出は地球史初期から普遍的であったと考えられているが、地質時代の冷湧水の起源や湧出の地質学的な背景はよくわかっていない。そこで演者は、冷湧水から生成する炭酸塩岩を調べることで、過去に湧出していたメタンや流体の起源を明らかにする研究に取り組んできた。冷湧水成の炭酸塩岩は、メタンが嫌気メタン酸化アーキアによって酸化された結果、アルカリ度が上昇し生成する。この炭酸塩岩には、メタン酸化アーキアの細胞膜脂質がよく保存されており、演者はこのアーキア脂質の分子レベル炭素安定同位体比を用いて、酸化されたメタンの同位体比と起源を推定した。この方法を日本の天然ガス胚胎地域の新第三系～第四系で採取した炭酸塩岩に適用し、当時湧出していたメタンが微生物起源を主とすることを明らかにした[1]。

演者はまた、炭酸塩岩の結晶中にメタンそのものが残留している可能性を検討するため、炭酸塩残留ガスの分子組成と炭素同位体比を分析し、起源を明らかにした。残留ガスは炭酸塩中有機物の熱熟成で生成した熱分解ガスを主とするものの、微生物起源メタンが一部残留している可能性を示した[2]。

メタン酸化微生物の脂質分子には、起源特異性が低い欠点がある。そこで演者は、現世冷湧水の堆積物を用いて、¹³C トレーサー試験によりメタン由来炭素の脂質への取り組みを検証した。その結果、好氣的メタン酸化バクテリア由来の脂質が、単独培養とは異なる組成を示すことが分かった。脂質の起源生物の特定とその分布、メタン酸化速度の解明を通して、メタンの消費プロセス、フラックスを定量化することも試みている。

以上の有機地球化学の手法に加えて、炭酸塩岩の年代測定や金属元素の同位体比分析といった無機地球化学的な手法を組み合わせることで、過去の冷湧水の起源や地質学的背景を総合的に解明できると考えている。

【参考文献】

- [1] Miyajima Y., Watanabe Y., Goto A.S., Jenkins R.G., Sakai S., Matsumoto R., Hasegawa T. (2020) J. Asian Earth Sci. 189, 104134.
- [2] Miyajima Y., Ijiri A., Miyake A., Hasegawa T. (2018) Chem. Geol. 498, 83-95.

アーキア脂質コアの堆積物中での変化を模したカルボン酸誘導体の生成と構造

○山内 敬明

九州大学大学院地球惑星科学部門

Formation and structure, mass fragmentation of fatty acid derivatives from the oxidation reaction of archaeal ether core lipid for a mimic of oxidation in sediment

Noriaki Yamauchi

Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Kyushu University

アーキアのコア脂質は、グリセロールの二つの水酸基に疎水基としてエーテルが結合したエーテル脂質かつ、そのアルキル鎖はイソプレノイドという特徴的なものであり、その構造からこの化合物の存在はアーキアの存在を示す指標になる。一方エーテル脂質であることは、エステル型脂質に比較して安定であることが強調されるものの、環境中の変化はあまり示されていない。高野らは深海中の好熱性アーキアのイソプレノイド鎖側は、何らかの形でリサイクルされていることを提唱した[1]。また近年 Thomas, Grossi らは死海の岩塩に挟まれた堆積物中で(好塩性)アーキアのエーテル脂質のアルキル基部分が分解され、アルコールとなり、一部はさらに酸化されこれらがエステル結合した様々な Wax ester として存在することを示した[2]。アーキアのコア脂質は酸化され、加水分解される、そしてエステル化され堆積物中に残る、そしてこの様々な段階で再利用されると言う系が存在することが示唆される。

一方私は近年好塩性アーキアの作るジエーテルコア脂質にも、多様性が存在することを示しており、 C_{25} - C_{20} ジエーテル異性体の存在の指摘と構造決定[3]、不飽和ジエーテルの構造予測を行っている。アーキオール (C_{20} - C_{20} ジエーテル) 含め、これらがまず酸化された時にどのような生成物を得るのか、またアーキオールの酸化体と C_{25} - C_{20} ジエーテル酸化体、 C_{25} - C_{20} ジエーテルの位置異性体の酸化成績体が区別できるのかは、化学的性質のみならず、上記問題の中間過程を示すと言う点でも興味深い。化学合成で関連化合物を比較的大量に得ているので、まずは一般的な弱いクロム酸酸化 (Jones 酸化) の条件に付し、どのような生成物ができるか追跡した。

そこで直鎖エーテル脂質の C_{18} - C_{16} ジエーテルの二種の位置異性体、アーキオール、 C_{25} - C_{20} ジエーテルの二種の位置異性体について Jones 酸化 (アセトン溶液中でのクロム酸酸化) を行い、メチルエステル化、TMS エステル化ののち生成物を解析した。その結果、エーテル脂質はこの条件で部分的には加水分解し、特にグリセロールの真ん中である 2 位のアルキル基がやや早く加水分解される形で二種のエーテルが加水分解を受け、さらに酸化されカルボン酸となる一方で、ジエーテル構造を残したまま、グリセロール末端のみが酸化される化合物が存在することがわかった。さらにフラグメント解析で、位置異性体も区別されることがわかった。

【参考文献】

- [1] Takano, Chikaraishi, Ogawa, Nomaki, Morono, Inagaki, Kitazato, Hinrichs, Ohkouchi (2010) Nature Geosci. 3, 858-861.
- [2] Thomas, Grossi, Anthewaume, Ariztegui (2019) Geology 47, 479- 482.
- [3] Yamauchi (2019) Res. Org. Geochem. 35, 1-10.

諏訪湖堆積物のバイオマーカー分析による酸化還元環境変動の復元

○福地 亮介¹・沢田 健¹・朝日 啓泰¹・葉田野 希²¹北海道大学理学院・²長野県環境保全研究所**Variations in redox condition reconstructed by biomarker analysis of sediments from Lake Suwa (Japan)**Ryosuke Fukuchi¹, Ken Sawada¹, Hiroyasu Asahi¹, Nozomi Hatano²¹ Faculty of Science, Hokkaido University, ² Natural Environment Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute

[はじめに] 近年、湖沼において古環境・古気候復元が広く行われているが、年縞堆積物などの層相が比較的均質の泥・シルト層がおもに研究されている。一方で湖沼は湖水面積の拡大縮小に応じて河川域や湿原などの環境に遷移しやすく、その堆積相・堆積環境が大きく変化する。そのような多様で非定常的な堆積物は古環境・古気候研究において重要な情報源になり得る。特に内陸域は気候変動に対して鋭敏に応答した環境変化が起こる可能性がある。しかし、日本の内陸域、特に山岳地域における長期的な古環境・古気候変動の復元を行った例は少ない。山岳地域に位置する長野県諏訪湖は湖面積が大きく変動しており、湖岸の陸上コアには多様な堆積相が含まれている。また、地表面が露出し土壌化作用を受けて形成された古土壌層が多数確認されている。湖沼堆積物中でも一時的な離水による古土壌層が確認されており、その時期は過去の寒冷乾燥化イベントと一致すると推定されている[1]。土壌化作用は有機物組成にも影響を与えたと考えられ、これらの劇的な環境変化は酸化還元指標や他の指標によって復元可能である。本研究では長野県諏訪湖で採取された堆積物を用いてバイオマーカー分析を行い、酸化還元環境の変動を復元し、それから解釈される気候変動について推察する。

[試料と方法] 本研究では 2020 年に諏訪湖湖岸域で採取された堆積物コア ST2020 を用いた。コアの年代は ¹⁴C 年代測定により決定し、コア最下部が約 2.7 万年前である。堆積学的解析によって下層から氾濫原層、沼沢層、湖成層、デルタ層と堆積環境が大きく変化したことが推定されている。コア試料は 1~2cm 層厚で採取し、凍結乾燥後に外側を取り除いて粉末にした。粉末試料から抽出した溶媒をカラムで分けた画分ごとに GC-MS を用いてバイオマーカー分析を行った。

[結果と考察] 堆積物試料からは炭素数 27~29 のステロイドが検出された。ステロールは貧酸素的な環境下では微生物分解によって二重結合が還元され、スタノールへと変化する。これを用いて過去の酸化還元環境を復元することができる。スタノール/ステロール比(Sta/Ste)は 0.03~1.4 まで大きく変動した。沼沢層、湖成層においては炭素数によらず高い相関($R^2 > 0.57$)を示しており、湖沼環境の酸化還元状態を示していると考えられる。古土壌層においては酸化値を示しており、地表面が露出していたことと合致する。一方、氾濫原層、デルタ層においては相関を示さなかった($R^2 < 0.32$)。これは堆積環境が変化して、複数の供給源から有機物が流入したためである。珪藻由来であるブラシカステロールが検出されており、その Sta/Ste はデルタ環境になると還元的な値に移行した。おそらくデルタ環境になり流入する異地性有機物の寄与が大きくなり、現地の酸化還元状態とは異なる情報を反映しているものだと推察する。

【参考文献】 [1] 葉田野ほか(2022)JpGU2022.[2] Volkman, J.K.(1986) Org. Geochem. 9, 83–99.

中海・宍道湖の懸濁粒子および表層堆積物における藻類バイオマーカー組成の年間変動

○種市晟子¹・安藤卓人²・中村英人¹・沢田健¹・廣瀬孝太郎³

(¹北海道大学・理, ²秋田大学, ³兵庫県立大学)

Annual variability of algae biomarker distributions in surface sediments and suspended particulate matter from Nakaumi Lagoon and Lake Shinji, Japan

Akiko Taneichi¹, Takuto Ando², Hideto Nakamura¹, Ken Sawada¹, Kotaro Hirose³

(¹Fci.Sci., Hokkaido Univ., ²Akita Univ., ³Univ. Hyogo)

[はじめに] 藻類は汽水や湖沼環境において多様であり、環境変化に応じて敏感に群集組成や生産する化合物を変化させる。この性質を利用して藻類の生産したバイオマーカーは水圏の古環境復元に用いられている。しかし、汽水域の藻類バイオマーカーは合成時期や生息水深のような起源種の生態学的な情報が乏しいため、復元された古環境の理解に課題が残る。そこで本研究では藻類バイオマーカーの一種であるアルケノンとアルキルジオールの生態学的情報を調査するため、極表層堆積物や懸濁粒子 (SPM) の分析を行った。これらの年間変動を報告する。

[試料・方法] 試料は、2020～2021 年に中海の中心部の M03 地点と宍道湖の中心部の S01 地点で採取した水をろ過して得た SPM と極表層堆積物 (表層 1～2mm) を用いた。中海と宍道湖は、日本海とつながっており海水の影響を受けていることが知られている。試料を溶媒抽出し、けん化後、分画したケトン・エステル画分と極性画分を GC-MS、GC-FID で分析した。

[結果・考察] 中海の極表層堆積物のアルケノン分析の結果、内陸塩湖や沿岸に分布する起源種 Group II に特徴的な C_{37:4}Me を含むことが確認された。また、アルケノン不飽和比によって見積もった水温は、中海の湖底で観測された年平均水温と近い値をとった。SPM 中のアルケノンは冬季に濃度が高くなり、C₃₇Me アルケノン全体に対して C_{37:4}Me を少量しか持たない。これは低温時の外洋や沿岸に分布する起源種 Group III の特徴である。同時期に極表層堆積物中では、Group III 種の寄与を示す C₃₈Me/C₃₈Et の値も増加している。すなわち、冬季に湖水表層で Group III 種のブルームが起き、生産されたアルケノンが極表層堆積物上に沈積していると考えられる。宍道湖でも同様に、SPM 中のアルケノンは冬季に濃度が高くなり、C₃₇Me アルケノンの組成が Group III の特徴を示す。また、極表層堆積物中の C₃₇Me アルケノンの組成比は Group II の特徴を示す。したがって、中海・宍道湖を通して、湖の表層では Group III が、底層では Group II がアルケノンを生産しているが、堆積物への寄与は Group II が卓越していると考えられる。

アルキルジオール分析の結果によると、中海の SPM 中では夏季と冬季にジオール量のピークがみとめられた。このうちジオール組成は、夏季は海水生真正眼点藻由来の C₃₀ 1, 15-ジオールが優勢で、冬季は淡水生真正眼点藻由来の C₃₂ 1, 15-ジオールが優勢であった。宍道湖では年間を通して C₃₂ 1, 15-ジオールが優勢で、冬季にのみジオール量のピークが見られた。中海の冬期のジオール組成は宍道湖の結果に近く、冬季には夏季に比べて宍道湖から中海への湖水流入が相対的に高いことが示唆される。アルケノン生産種は冬期に海生種の寄与が大きいものに対してジオール生産種は淡水種の寄与が多くなるという違いが見られたが、これは起源種の生態の違いに起因していると考えられる。

Shallow marine palaeoenvironmental reconstruction using biomarkers and fossils of the Miocene Miri and Belait Formations, North Borneo, Brunei Darussalam

Muhammad Adam Ismail¹, Amajida Roslim², Sawada Ken¹

¹ Faculty of Science, Hokkaido University

² Department of Geoscience, Faculty of Science, Universiti Brunei Darussalam

The Miocene Miri and Belait Formations of North Borneo exposed in Brunei Darussalam, are characterised by muddy, fossil-rich offshore marine environments, and sandy tidal-shoreface shallow marine environments respectively, both deposited under progradational deltaic/shoreface sedimentary systems. Both formations form excellent cap and reservoir rocks for hydrocarbon exploration and production yet detailed studies on palaeoenvironments and palaeoecology of ancient North Borneo remains largely understudied. Hence, the objective of this study is to utilise biomarkers, sedimentology and fossil assemblages to reconstruct the palaeoenvironment and palaeoecology of shallow marine waters of North Borneo.

A total of 29 mudstone samples were collected and their biomarker compositions were analysed using GC-MS, while fossil-rich mudstone samples were also analysed for microfossil assemblages by microscopic observation.

Biomarker data of the offshore zones, marked by deep-water forams such as *Reophax sp.* and *Globigerinoides ruber*, contain lower amounts of terrestrial organic matter marked by low Pr/Ph, leaf wax long-chain *n*-alkanes and perylene values than that of shoreface environments, but contain higher concentrations of diatom-derived C₂₅ higher branched isoprenoids (HBI) alkene that matches C₂₇ sterane ratios, suggesting that diatoms were the most dominant primary producer in the offshore waters. Shoreface environments have lower diatomaceous biomarker contents of which, along with dinoflagellate biomarker dinosterane ratios, do not match that of C₂₇ sterane ratios, suggesting that diatoms and dinoflagellates were not the only primary producers. Preliminary data also shows that perylene is highest in lower shoreface environments and did not have a similar trend with leaf-wax long-chain *n*-alkanes, suggesting that perylene may have other sources apart from terrestrial origins. Relative changes in dinosterane and diatom dominance within the shoreface environment did not appear to be linked to changes in facies, but may be related to changes in seasonal monsoons (Ning et al., 2005). In conclusion, offshore waters of the Miri Formation contain lower concentrations of terrigenous organic matter but higher concentrations of HBI and marine fossils than that of shoreface environments, while shoreface environments had varying dominance of diatoms and dinoflagellates.

南大洋の表層水中有機物(POM)の組成と分布－ 2

○瀬戸 秀斗¹・山崎 嘉美¹・竹原 景子²・中國 正寿³・山本修一¹

¹創価大学大学院・理工学研究科 ²高知大学大学院・総合人間自然科学研究科

³香川大学・農学部

Organic compositions and the distributions of POM in the surface waters of the Antarctic Ocean - 2

Shuto Seto¹, Yoshimi Yamasaki¹, Keiko Takehara², Masatoshi Nakakuni³, Shuichi Yamamoto¹

¹ Grad. Schl. Engineering Sci., Soka Univ., ² Grad. Schl. Integrated Human Natural Sci., Kochi Univ., ³

Agricultural Sci., Kagawa Univ.

南大洋の表層海水は、緯度方向に複数の前線で区切られ、南極側から南極前線（APF）、亜南極前線（SAF）、亜熱帯前線（STF）と並んでいる。これらの前線は、主に水温と塩分勾配によって特徴づけられ、それぞれの水塊に生息する動物・植物プランクトン群衆が異なることが報告されている^[1-4]。近年、地球温暖化に伴い、南極周極流が、暖水化・低塩化していることが確認されている。それにより、赤道側からの偏西風が弱まり、赤道側から暖流が流入しやすくなることで前線と南極周極流が南極側にシフトしていることが示唆されている^[5,6]。このような前線や南極周極流の変動は、今後、海流変動を起点とした地球レベルの気候変動をもたらすことが懸念されている。しかしながら、それぞれの前線で区切られた水塊の変動を明らかにするためには、それぞれの水塊を特徴付ける指標が必要である。そこで本研究では、それぞれの水塊中の懸濁態有機物（POM）の有機物組成の特徴を明らかにし、水塊ごとの特徴づけを行うことを目的とする。

用いた POM 試料は、東京大学大気海洋研究所の白鳳丸による KH-20-1 航海(2020 年 1 月 - 2 月)において採取された海水試料から分離された。KH-20-1 航海では Fig.1 に示した 61 地点で海水試料が採取された。有機物分析は、水酸化テトラメチルアンモニウム試薬を用いた TMAH-GC-MS 法で行った。また、炭素・窒素元素分析および安定同位体分析は、EA-IR-MS 法にて行った。昨年の本シンポジウムにおいて KH-19-1 航海(2019 年 1 月-2 月)において採取された試料の分析結果を発表したので、ここでは KH-20-1 試料の結果を中心に有機物組成とその分布の特徴について述べる。

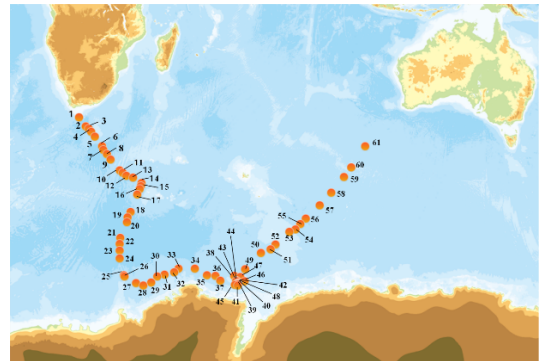


Fig.1 KH-20-1 試料採取地点

【参考文献】

- [1] Orsi et al. (1995). Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 42(5), 641-673.
- [2] Pollard et al. (2002). Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 49(16), 3289-3305.
- [3] Whitworth & Nowlin (1987). J. Geophysical Research: Oceans, 92(C6), 6462-6476.
- [4] Cheah et al. (2017). Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 138, 74-85.
- [5] Gille (2008) J. Climate, 21(18), 4749-4765.
- [6] Aoki et al. (2003) J. Geophysical Research: Oceans, 108(C4), 8081.

プリンおよびピリミジン核酸塩基分子レベル窒素同位体比の分析法開発と展望

○古賀 俊貴¹・高野 淑識¹・小川 奈々子¹・大場 康弘²・大河内 直彦¹¹海洋研究開発機構・²北海道大学 低温科学研究所**New analytical development of compound-specific nitrogen isotope compositions for underivatized purine and pyrimidine nucleobases**Toshiki Koga^{1*}, Yoshinori Takano¹, Nanako O. Ogawa¹, Yasuhiro Oba², Naohiko Ohkouchi¹¹ Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC),² Institute of Low Temperature Science (ILTS), Hokkaido University

核酸塩基は、ヌクレオシド・ヌクレオチド・核酸の重要な構成要素として遺伝情報の保存、エネルギーの伝達、生体反応の触媒として機能するため、地球上の全ての生命にとって必要不可欠な含窒素複素環化合物である。核酸塩基の複素環中の窒素（例：-C-N=C-）は、アミノ基のような窒素を含む官能基よりも不活性であるため、複素環形成時から初生的な窒素同位体比（ $\delta^{15}\text{N}$ ）を保持すると考えられる。仮に、分子レベル窒素同位体比分析において主に使用されるガスクロマトグラフィー／同位体質量分析法（GC/IRMS）によって核酸塩基を分析する場合、トリメチルシリル化剤やギ酸イソブチル化剤のような反応性の高い誘導体化反応が必要となる [1, 2]。これらの反応中に生じる窒素の同位体分別の潜在性やマトリックス効果の克服など、いくつかの課題が残されていた。そのような分析化学上の現状があり、核酸塩基の高精度かつ高感度な $\delta^{15}\text{N}$ 分析法は、これまで開発されていなかった。

我々のグループでは、GC/IRMS 法による分子レベル窒素同位体比分析 [3]に加え、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を組み合わせた LC×GC/IRMS 法 [4]、（極）微量分析用にカスタマイズされた元素分析／同位体質量分析法（nanoEA/IRMS）で $\delta^{15}\text{N}$ 値を評価する包括的な分子レベル分析法 [5, 6]を確立してきた。さらに、HPLC による核酸塩基分子の分離法として、イオンペアクロマトグラフィーが非常に効果的であることを複雑な有機物試料（例：隕石抽出物）において実証してきた [7]。本研究では、多次元イオンペアクロマトグラフィーによるターゲット分子の単離と nanoEA/IRMS を組み合わせ、核酸塩基分子レベル窒素同位体比測定法を開発した。

本研究では、まず、7 種の核酸塩基（Cytosine, Uracil, Thymine, Guanine, Adenine, Xanthine, Hypoxanthine）の標準試料を用いて、核酸塩基分子レベルの同位体質量分析法の検証と最適化を行った。次に、本分析法を地球物質中に含まれる核酸塩基に適用したので、その窒素動態の予察結果を報告する。本講演では、新たに開発した核酸塩基分子レベル分析法を有機地球化学・宇宙化学分野の研究でどのように応用することができるのか、将来の展望について併せて議論する。

【参考文献】 [1] Martins et al. (2008) *Earth Planet. Sci. Lett.* **270**, 130-136. [2] Brohi et al. (2016) *J. Anal. Sci. Technol.* **7**, 10. [3] Chikaraishi et al. (2009) *Limnol. Oceanogr. Methods*, **7**, 740-750. [4] Takano et al. (2015) *Inter. J. Mass Spectrom.* **379**, 16-25. [5] Ogawa et al. (2010) *Kyoto Univ. Press*, 339-353. [6] Ishikawa et al. (2022) *Limnol. Oceanogr. Methods*, **20**, 531-542. [7] Oba et al. (2022) *Nature Commun.* **13**, Article number: 2008.

弥生時代の魚食－唐古・鍵遺跡出土土器の残存脂質分析－

○ 宮田佳樹・宮内信雄（東京大学総合研究博物館）・堀内晶子（国際基督教大学）
 ・白石哲也（山形大学）・久保田慎二（熊本大学）・小林正史（北陸学院）
 ・藤田三郎・柴田将幹（田原本町教育委員会）

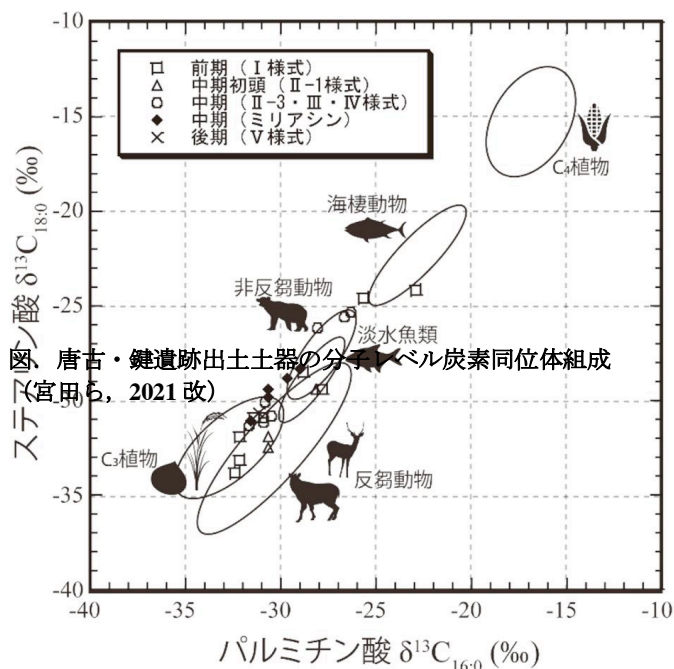
Lipid residues analysis in Yayoi pottery excavated from Karako・Kagi site

Yoshiki Miyata, Nobuo Miyauchi (The Univ. of Tokyo), Akiko Horiuchi (ICU), Tetsuya Shiroishi (Yamagata Univ.), Shinji Kubota (Kumamoto Univ.), Masashi Kobayashi (Hokurikugakuen Univ.),
 Saburo Fujita, Masaki Shibata (Tawaramoto Town Education Bureau)

弥生時代になり、北部九州に日本列島にイネ、キビ、アワなどの大陸系栽培穀物が導入され、灌漑水田稲作とともに、日本列島を、中国、四国、畿内、中部、北陸、東北、関東地方へと東へ広がっていった様相が最近の研究で明らかになってきた（国立歴史民俗博物館、2009など）。本研究では、弥生時代前期から後期まで、数百年にわたって、断続的に集落が営まれており、弥生時代の最も大きな遺跡の1つである唐古・鍵遺跡（奈良県田原本町）から出土した土器を脂質分析した。

図のように、C3植物から海棲動物までの様々な食材を煮炊きしていることがわかった。特に、弥生前期から中期前葉（Ⅰ・Ⅱ様式段階）では、（イネを含む）C3植物を主体とする煮炊きが多くみられていたが、中期中葉（Ⅲ様式段階）から後期（Ⅴ様式段階）にかけて、分析したほとんどの土器からC3植物に加えて、（陸獣類にも含まれるが、）水棲動物のバイオマーカーであるTMTDを含むイソプレノイド類と（12点検出/13個体）、ミリアシン（5点検出/13個体）が検出された（宮田ら、2021）。（イネを含む）C3植物に加えて、（キビを含む）C4植物と（淡水、海産を含む）魚類を煮炊きするように、弥生時代中期中葉（Ⅲ様式段階）の食材選択に明瞭な画期が認められた。また、当遺跡では、キビ・アワなどの雑穀はほとんど炭化種実としては出土しておらず、さらに、現時点では、レプリカ法による分析からもその存在は報告されていない。

この時期の観察される利用食材における大きな変化は、1）C3植物であるイネに加えて、C4植物であるキビが加わった点である。また、2）灌漑水田稲作の受容に伴い、水田に供給するためのため池・沼など灌漑設備が整備され、淡水魚やカメなどの水棲動物の利用が促進された（内水面漁撈）。あるいは、3）（干したり、塩蔵なども含む）海産魚類を、内陸部まで運搬できるような経路が発達したため、水産資源利用が加わった点であろう（文化・交流の拠点）。



図、唐古・鍵遺跡出土土器の分析による炭素同位体組成
 （宮田ら、2021改）

第 39 回有機地球化学シンポジウム (2022 横須賀シンポジウム)

【表紙について】

日本有機地球化学会は、その前身である有機地球化学談話会の発足（1972 年）から、50 周年を迎えました。海洋研究開発機構（JAMSTEC）設立（1971 年）の翌年です。



【シンポジウム事務局】

高野 淑識・伊左治 雄太・浦井 暖史・古賀 俊貴（海洋研究開発機構）

【連絡先】

E-mail: ogeochem2022_AT_googlegroups.com

(_AT_を@に替えてください)



2022 横須賀シンポジウム http://ogeochem.jp/info_2022_02.html



一般社団法人 日本有機地球化学会 <http://ogeochem.jp/index.html>

Copyright (C) The Japanese Association of Organic Geochemists (JAOG).

All Rights Reserved.