Res. Org. Geochem. **23/24,** 23−32 (2008)

総説

有機地球化学からみた白亜紀中期，海洋無酸素事変 1a および 1b における古生態・古環境変動*

岡野和貴**・沢田　健**

（2008 年 6 月 18 日受付，2008 年 10 月 11 日受理）

Abstract

Oceanic Anoxic Events (OAEs) occurred several times during the mid-Cretaceous. The black shales that have laminated structure and contain abundantly organic carbon were deposited during the OAEs. OAEs were related to drastic environmental changes and turnovers of marine biota, which were reconstructed by organic geochemical investigations such as the biomarker analyses. OAE1a (early Aptian) was characterized by high contribution of cyanobacteria as a marine producer to sedimentary organic matter revealed by analyses of 2-methylhopanoids. In OAE1a, the high productivity of eukaryote in surface ocean was also considered from high concentrations of steroid hydrocarbons, and other specific biomarkers such as alkenone and dinosterane were identified. On the other hand, OAE1b (late Aptian～early Albian) was characterized by high contribution of archaea such as methanogen as a marine producers to sedimentary organic matter up to 80% revealed by the high concentrations of archaea-derived isoprenoids. Moreover, high concentrations of terrestrial biomarkers such as dibenzofuran and retene were recognized during OAE1b. This fact indicates that a large amount of terrigenous matter was more efficiently transported to ocean during OAE1b.

1. はじめに

海洋中に溶存酸素が枯渇した環境が広がると，有機物の分解や生物活動（とくに底生生物）の減少が起こり，海底においてラミナ構造が発達し有機物に富む“黒色頁岩”と呼ばれる堆積物が形成される。白亜紀中期において，数回にわたって黒色頁岩が汎世界的かつ同時期に分布する時代が発見され（Fig. 1），海洋が広範囲にわたって同時に貧（無）酸素化したことが推測され，この事変が海洋無酸素事変（Oceanic Anoxic Event：以下 OAE）と名づけられた（Schlanger and Jenkyns, 1976）。平野・安藤（2006）によると，OAE とは「短期間に局地的あるいは汎地球的に同時に黒色頁岩が堆積し，かつ炭素同位体比（$\delta^{13}C$）の正へのシフトで特徴付けられる事変」とされている。ただし，黒色頁岩層中の有機炭素量（TOC）の増加と $\delta^{13}C$ のシフトのタイミングは必ずしも一致しないことも報告されている。（Kuroda and Ohkouchi, 2006）。

白亜紀中期には本稿で紹介する OAE1a，1b をはじめとし，黒色頁岩の堆積が繰り返し何度も起こっているが（Herrle et al. 2003; Heimhofer et al.,

---

* Paleoecological and paleoenvironmental variations reconstructed by organic geochemical investigations in the mid-Cretaceous oceanic anoxic event（OAE）1a and 1b.

**北海道大学大学院理学院自然史科学専攻　地球惑星システム科学講座　〒060-0810　札幌市北区北 10 条西 8 丁目

Kazuki Okano and Ken Sawada: Department of Natural History Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University N10W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

mail: kokano@ep.sci.hokudai.ac.jp, Tel: 011-706-3683, Fax : 011-706-3683

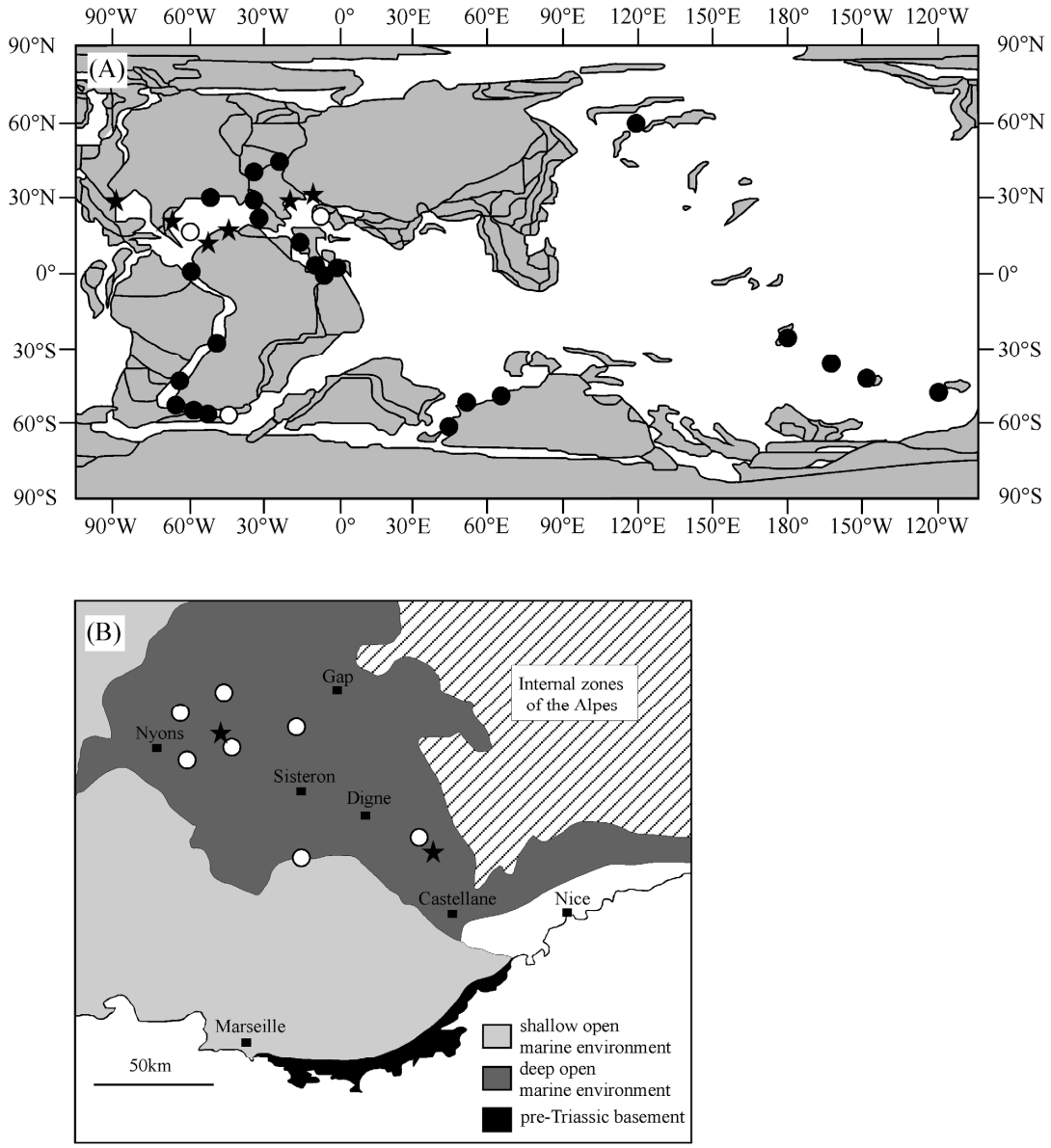


Fig. 1. (A) The plate reconstruction for the Aptian-Albian and the position of recognized black shale depositions modified from Ando et al. (2002), Nishi et al. (2005), Dumitrescu and Brassell (2005), and Okano et al. (2008). (B) The positions of recognized black shale depositions in Vocontian basin, SE France modified from Tribovillard and Gorin (1991), Erbacher et al. (1998, 1999), Herrle et al. (2004), Heimhofer et al. (2006), and Okano et al. (2008). (●) OAE1a, (○) OAE1b, (★) both OAE1a and 1b.

2006; Fig. 2)，その背景には当時の超温暖環境が挙げられる。白亜紀は海洋地殻の生産が増大した時代であり，その生産量は現在の 1.5～1.75 倍であったと見積もられており（Larson, 1991），大規模な火成活動域（Large Igneous Provinces; LIPs）も多く形成された。さらに，このような活発な火山活動は地球内部から大気中に温室効果ガス（とくに二酸化炭素）を大量に放出し，白亜紀における大気二酸化炭素濃度は現在の 3～12 倍であったと推測されている（Berner, 1992）。また，白亜紀におけるおもな黒色頁岩の堆積時期が，LIPs の形成時期と一致することも報告されている（Takashima et

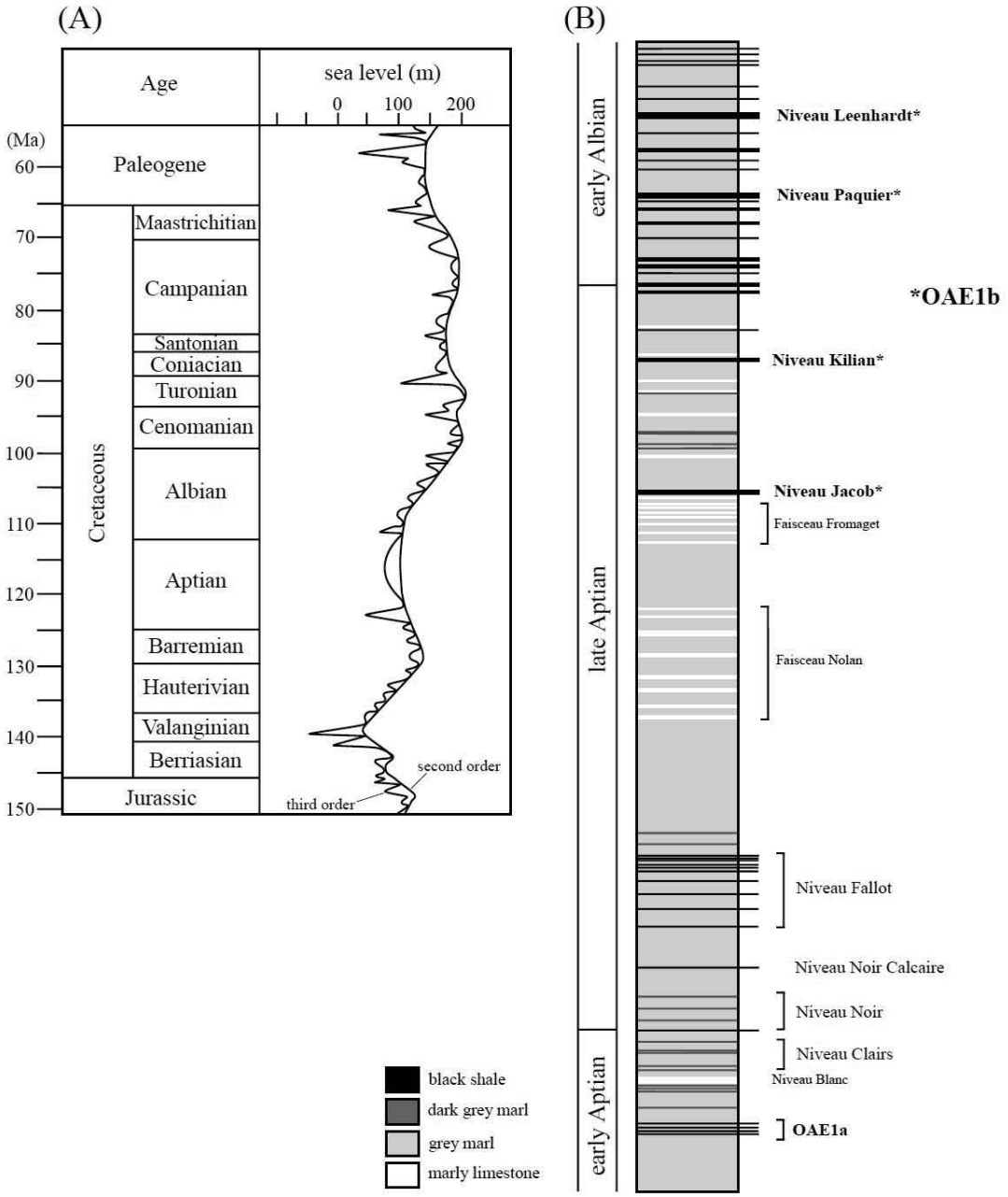


Fig. 2. (A) The sea level change throughout the Cretaceous modified from Takashima et al. (2006), (B) Lithological column of the early Aptian to lower Albian in the Vocontian basin modified from Herrle et al. (2003) and Heimhofer et al. (2006).

al., 2006)。このような温暖環境下では，高緯度域においては表層水が冷却されず，表層水の沈み込みが起こらなくなり海洋循環が停止してしまい，そのために海洋中層～底層への酸素供給がなされなくなり海洋の無酸素化が起こると考えられる。これを海洋循環モデルという。一方，低緯度域においては表層水の温度が上昇し，蒸発量が多くなることで表層の高塩分化（高密度化）が起こる。これにより熱塩成層が崩れ，表層水の沈み込みに伴い鉛直混合が活発になり，表層での生物生産

Table 1. The characteristics of OAE1a and OAE1b.

Name	***OAE1a***	***OAE1b***
	Selli (Italy) Goguel (France) Fischschiefer (Germany)	Leenhardt (upper) Paquier Kilian Jacob (lower)
Age	119.5-120.5Ma	114.5-108.21Ma
Duration	0.5-1myr	0.2-0.6myr
Related LIPs	Onton Java Plateau Manihiki Plateau	Kerguelen Plateau
Sea level	transgressive	regressive (Jacob, Kilian) transgressive (Paquier, Leenhardt)
Type of OAE	P-OAE	D-OAE (Jacob, Kilian, Paquier) P-OAE (Paquier, Leenhardt)
Type of OM	TypeⅠ, TypeⅡ	TypeⅢ (Jacob, Kilian) TypeⅡ (Paquier, Leenhardt)
Main primary producer	cyanobacteria	(mathanogenic) archaea

LIPs: Large Igneous Provinces, P-OAE: Productivity-OAE, D-OAE: Detritic-OAE

が高まることで海洋中の酸素極小層が拡大する。これを生産性モデルという（平野・安藤，2006）。OAE の生成要因としては上記の海洋停滞モデルや生産性モデルが一般的であり，その他の要因として海水温の上昇に伴う酸素溶存率の低下なども要因として挙げられる。一方，OAE の結果，地球環境の寒冷化が促進すると考えられている。これは OAE 時に海底に黒色頁岩が堆積することで，大量の炭素を海底に固定し，大気中の炭素（CO_2）量を減少させるからである。Kuypers et al.（1999）では，OAE2 層準の黒色頁岩中の植物由来の長鎖アルカンや植物プランクトンのバイオマーカーの炭素同位体比から，OAE 終期において大気 CO_2 がおよそ 20％減少したと推定している。

このように，OAE とは地球環境が激変したイベントの一つであり，それにより海洋の生物相（とくに底生生物）の変化なども起こっていることが知られている（Mutterlose and Böckel, 1998）。本稿では白亜紀中期に起こった OAE のうち，OAE1a と OAE1b について，有機地球化学における環境復元の研究に関するレビューを行う。

2. OAE1a

2-1. OAE1a の概要

OAE1a は約 1 億 2000 万年前の前期 Aptian に起こった OAE であり，西太平洋において Onton Java Plateau（125Ma）や Manihiki Plateau（120.5Ma）が形成された時期とおおよそ一致する（Heimhofer et al., 2004）。OAE1a 層準は地域ごとに Goguel（フランス），Selli（イタリア），Fischschiefer（ドイツ）などと呼ばれている（Table 1）。OAE の期間はおよそ 50〜100 万年と見積もられており，黒色頁岩層での炭素同位体比の正へのシフトの直前に，負へのシフトが認められる（Takashima et al., 2004）。この負シフトは，海水準変動に伴いメタンハイドレートの分解が起こったことで，短期間に軽い $\delta^{13}C$ を持つメタンが大量に大気中へ放出されたことに起因すると考えられている（Jahren et al., 2001）。また，OAE1a の直前には “nannoconid crisis” と呼ばれるナノプランクトンの絶滅イベントが起こっていることも特徴的である（Erba, 1994）。日本においては特徴的な黒色頁岩層は見つかってはいないが，$\delta^{13}C$ の変動パターンから OAE1a に相当すると考えられる層が北海道の蝦夷層群で見つかっている（Ando et al., 2002）。

OAE1a 堆積物の有機物（ケロジェン）はタイプⅠ，あるいはタイプⅡであり，おもに藻類やバクテリアの寄与が大きい（Erbacher and Thurow, 1997; Dumitrescu and Brassell, 2005）。また，ケロジェンの顕微鏡観察においても植物片など陸源物質の寄

Table 2. The main biomarkers detected from black shales deposited during OAE1a and OAE1b.

sample location	cyanobacteria	archaea	other specific markers	reference
OAE1a				
Serre Chaitieu section, France	−	−	short chain n-alkane, steroids	[1]
Shatsky Rise, Pacific	2-methylhopane	−	alkenone,steroid and hopanoid ketone	[2], [3]
	2-methylhopanone	−	4-methylsteroid	
Pacific		GDGT		[4]
Les Sauzeries, France	2-methylhopane	−		[5]
OAE1b				
Ravel section, France	−	TMI, PMI, ETMI	−	[6]
offshore of Florida	−	TMI,PMI.GDGT,biphytane, phytane diphytanylglycerol diether shrot chain isoprenoid	long chain n-alkane, hopanoid n-alkane, hopanoid, acyclic isoprenoid	[4], [7], [8]
St.Andre-Les Alpes, France	−	TMI, PMI	dibenzofuran, retene	[9], [10]

GDGT: glycerol dialkyl grycerol tetraether, TMI: 2,6,15,19-tetramethylicosane, PMI: 2,6,10,15,19-pentamethylicosane, ETMI: 10-ethyl-2,6,15,19-tetramethylicosane.
reference: [1] Heimhofer et al. (2004), [2] Brassell et al. (2004), [3] Dumitrescu and Brassell (2005), [4] Schouten et al. (2003), [5] Okano (unpubl. data), [6] Vink et al. (1998), [7] Kuypers et al. (2001), [8] Kuypers et al. (2002), [9] Okano et al. (2007), [10] Okano et al. (2008)

与は小さく，海生プランクトンなどを起源とする不定形ケロジェンが卓越することが報告されている（Heimhofer et al., 2004）。

2-2. シアノバクテリア優勢の海洋生態系

OAE1a で最も特徴的に検出されるバイオマーカーは，2-メチルホパン（2-methylhopane）である（Table 2）。2-メチルホパンはシアノバクテリアの膜脂質を構成する 2-メチルホパノイド由来のバイオマーカーであり，シアノバクテリアの膜脂質を構成するホパノイド中における 2-メチルホパノイドの割合（2-methylhopan index; 2-MHP index）は平均 2 割程度である（Summons et al., 1999）。ただし，2-メチルホパノイドは分析された全シアノバクテリアの半数以下の試料からしか検出されていない（Summons et al., 1999）。イタリアの Cismon や太平洋の Shatsky Rise における OAE1a 層準から 2-メチルホパンや 2 メチルホパノンが検出され，堆積物中の 2-MHP index は，黒色頁岩中で急激に大きくなっており（Kuypers et al., 2004; Dumitrescu and Brassell., 2005），黒色頁岩中の有機物に対するシアノバクテリアの大きな寄与が推測される。また，シアノバクテリアの寄与は窒素同位体比（δ^{15}N）からも示唆され，黒色頁岩層で δ^{15}N が数‰軽くなっている（δ^{15}N＝−2 〜 1‰）。Kashiyama et al.（2008）では堆積物中のポルフィリン（deoxophylloerythroetioporphyrin など）の窒素同位体比の測定から同様の結果を得ている。これは大気中の窒素（δ^{15}N＝0‰）を取り込んで窒素固定を行う際の同位体分別によるものと考えられる（Rau et al., 1987）。シアノバクテリアは窒素固定ができるため，海洋中が貧栄養環境になり，とくに硝酸が枯渇した環境において繁栄しやすいことが知られている。また，OAE のような酸素極小層が強まった（拡大した）海域では従属栄養細菌の活動による脱窒が起こったり，黒海などでは嫌気的アンモニア酸化が活発に起こっていることが知られている。これらのことから，海洋の無酸素化は海洋中の硝酸を減少させる方向へ向かい，シアノバクテリアが繁栄する環境を作りやすいと考えられる（Kuypers et al., 2004）。筆者らは，フランスの Vocontian 堆積盆の露頭堆積物から 2-メチルホパンを検出し，OAE 層準における 2-MHP index の時系列変化を復元している（Okano and Sawada, unpubl. data）。一方で Kashiyama et al.（2008）によると，イタリアの Marche での試料中からは 2-メチルホパンは検出されなかった。しかし，同じイタリアの Cismon では高い 2-MHP index を示している（Kuypers et al., 2004）。この理由についてはよくわからないが，水深の違いなどによって生息していたシアノバクテリアの種が異なっており，Marche では 2-メチルホパンを持たないシアノバクテリア

が卓越していた可能性が考えられる。これは今後の課題であると思われる。

2-3. その他の海洋一次生産者

太平洋の Shatsky Rise の ODP コア試料（ODP 198）からは主なバイオマーカーとして，真核生物を起源とするステランやスタノンのほか，アルケノン（ハプト藻）やジノステラン（渦鞭毛藻）なども検出された（Table 2）。このことから，海洋表層において真核生物類の生物生産が盛んであったと考えられている。なお，アルケノンについては同層準が太平洋における最古の検出例となる（Brassell et al., 2004; Dumitrescu and Brassell, 2005）。また，筆者らの研究において，Goguel のケロジェンの顕微鏡観察から渦鞭毛藻のシスト化石を見出している（Okano and Sawada, unpubl. data）。これは OAE1a における渦鞭毛藻生産を証拠づけるものである。

2-4. バイオマーカーの古環境・古気候記録

Schouten et al.（2003）では南太平洋における DSDP コア（DSDP 463）からアーキオール（glycerol dialkyl glycerol tetraether; GDGT）を検出し（Table 2），アーキオールの組成比を利用した古水温指標である TEX_{86} による表層水温の推定を行っている。それによると，OAE1a 当時の表層水温は 30-32℃と見積もられているが，OAE 層準の最上位において約 27℃まで減少している。このような OAE 終期における温度低下は Heimhofer et al.（2004）でも報告されており，南東フランスの Vocontian 堆積盆の試料における有機物の炭素同位体比や植物化石の気孔密度などから，大気 CO_2 が最大で 10–15％減少したと考えられている。

3. OAE1b

3-1. OAE1b の概要

OAE1b は 114.5～108.21Ma に起こったイベントであり，Kerguelen Plateau が形成された時期と一致する（Takashima et al., 2004; 2006）。OAE1b は 4 つのサブイベントから構成されており，下位から Jacob，Kilian，Paquier，Leenhardt と呼ばれており，各層準の堆積期間は数十万年と考えられている（Erbacher et al., 2001; Herrle et al., 2003;Table 1; Fig. 2）。また，OAE1b のうち Kilian は旧テチス海西部においてのみ特徴的に堆積が認められる地域的な層準である（Herrle et al., 2003）。日本においては OAE1b に相当すると考えられる層準は今のところ見つかっていない。

OAE1b のうち，Jacob 層準と Kilian 層準の有機物（ケロジェン）はタイプⅢであり，陸源有機物が卓越する（Herrle et al., 2003; Erbacher et al., 1998）。この時代は貧栄養環境な低海水準期であり，陸源物質の供給が黒色頁岩の堆積に大きく関係しており，砕屑性 OAE（Detritic-OAE; D-OAE）と呼ばれている（Erbacher et al., 1998）。一方，Paquier 層準と Leenhardt 層準の有機物はタイプⅡである。当時は富栄養環境な海進期にあたり，海洋表層での高生物生産が黒色頁岩の堆積に大きく関係している。このような OAE は生産性 OAE（Productivity-OAE; P-OAE）と呼ばれている（Erbacher et al., 1998）。

3-2. アーキア優勢の海洋生態系

OAE1b で特徴的に検出されるバイオマーカーはアーキア（古細菌または始原細菌）に由来する化合物である（Table 2）。アーキアの中でも，とくにメタン菌のマーカーとして一般的に知られているのは 2, 6, 10, 15, 19-ペンタメチルイコサン（2, 6, 10, 15, 19-pentamethylicosane; PMI）であり，OAE1b の Paquier や Kilian 黒色頁岩中から高濃度で検出されている（Kuypers et al.,2002; Okano et al., 2008）。また，Vink et al.（1998）では 2, 6, 15, 19-テエトラメチルイコサン（2, 6, 15, 19-tetramethylicosan; TMI）や 10-エチル -2, 6, 15, 19-テトラメチルイコサン（10-ethyl-2, 6, 15, 19-tetramethylicosan; ETMI）を検出している。これらの起源は明らかではないが，TMI や ETMI の構造が PMI と類似していることや，炭素同位体比が同じような値をとることから，これらの化合物が同起源であると推測しており，PMI と同様に OAE1b の黒色頁岩層で高濃度に検出される（Kuypers et al.,2002; Okano et al., 2008）。これらのバイオマーカーの $\delta^{13}C$ は－20‰前後であり，Kuypers et al.（2001）では起源として，CO_2 を利用する独立栄養アーキアを考えているが，今のところ明確ではない。Kuypers et al.（2002）では，アー

キア由来のバイマーカーと泥灰岩中のバルク有機物の $\delta^{13}C$ をそれぞれ端成分とし，黒色頁岩中のバルク有機物の $\delta^{13}C$ の変動から，黒色頁岩中の有機物に対するアーキアの寄与を求めている。その寄与率は50％程度であり，最大では80％に達すると考えている。また，フロリダ沖における ODP コア試料中（ODP 1049C）からは GDGT も検出されており，TEX_{86} から表層水温が 33～35℃と見積もられている（Schouten et al., 2003）。GDGT は OAE1a, 1b ともに検出されていることから，その起源生物と考えられている crenarchaeota はどちらの時代にも生息していたことが示唆されるが，TMI や PMI に関しては OAE1b でのみ検出されている。このことから，GDGT，TMI および PMI は起源が異なり，後者はより底層で生息しているメタン菌などに由来し，これらのアーキアが OAE1b 時に特徴的に繁栄していた可能性も考えられる（Okano et al., 2008）。または，OAE1b 層準で陸源バイオマーカーの濃度が高くなることから，TMI や PMI が陸上土壌に生息するアーキアに由来する可能性も考えられる。どちらの解釈においても，そのようなアーキアが繁栄し易い環境条件と OAE 時の環境の解明が今後の課題であると言える。

3-3. 陸源有機物の輸送

Okano et al.（2007）は南東フランスの Vocontian 堆積盆の試料中から陸源有機物としてジベンゾフラン（dibenzofuran）とレテン（retene）を検出した（Table 2）。ジベンゾフランは陸上植物の液材に接種している真菌などの地衣類に由来するバイオマーカーであり（Kokubun et al., 1995），レテンは針葉樹などの裸子植物に由来するバイオマーカーである（Simoneit, 1985）。OAE1a と OAE1b でジベンゾフランとレテンの含有量の比較を行ったところ，OAE1a と比較して OAE1b には多くの陸源バイオマーカーが含まれていた（Okano et al., 2007）。それは D-OAE と考えられている Kilian 層準だけでなく，P-OAE と考えられている Paquier でも同様であり，Paquier 層準においても陸源物質の流入が多かったことが考えられる。これらのことから，陸からの栄養塩の供給による海洋表層での一次生産の増大や，あるいは河川水などの淡水の大量流入による海洋の成層化などが OAE1b を引き起こした可能性が考えられる。また，フロリダ沖の ODP コア試料（ODP 1049C）から得られた陸上植物ワックス由来の長鎖 *n*-アルカンの炭素同位体比の結果から（Table 2），後背地である北米大陸の植生が C3 植物が支配的であったと推察している（Kuypers et al., 2002）。

3. まとめ

OAE1a と OAE1b における古生態・古環境の特徴がバイオマーカー分析から推定されている。その中で最も顕著な特徴は，OAE1a 時の海洋ではシアノバクテリアが卓越し，OAE1b 時にはアーキアが卓越することである。また，OAE1b 時には陸源物質の輸送が活発であったことも示唆されている。ただし，OAE 時にシアノバクテリアやアーキアが卓越した海洋生態系が形成される要因については今後さらに検討し，明らかにすべきである。

謝　辞

北海道大学の西弘嗣准教授，高嶋礼詩博士には白亜紀 OAE について，また，鈴木徳行教授にはバイオマーカー研究についてのさまざまなご助言をいただいた。東京大学の荻原成騎博士および海洋研究開発機構の力石嘉人博士には本稿の査読を通して貴重なご助言をいただいた。これらの方々に感謝致します。

引用文献

Ando A., Kakegawa T., Takashima R. and Saito T. (2002) New perspective on Aptian carbon isotope stratigraphy: Data from $\delta^{13}C$ records of terrestrial organic matter. *Geol. Soc.Ame.* **30**, 227-230.

Berner R.A. (1992) Palaeo-CO_2 and climate. *Nature* **358**, 114.

Brassell S.C., Dumitrescu M. and the ODP Leg 198 Shipboard Scientific Party (2004) Recognition of alkenones in a lower Aptian porcellanite from the west-central Pacific. *Org. geochem.* **35**, 181-188.

Dumitrescu M. and Brassell S.C. (2005) Biogeochemical assessment of sources of organic matter and paleoproductivity during the early Aptian Oceanic Anoxic Event at Shatsky Rise, ODP Leg 198. *Org. Geochem.* **36**, 1002-1022.

Erba E. (1994) Nannofossils and superplimes: The early Aptian “nannoconid crisis.” *Paleoceanography* **9**, 483-501.

Erbacher J. and Thurow J. (1997) Influence of oceanic anoxic events on the evolution of mid-Cretaceous radiolarian in the North Atlantic and western Tethys. *Maine Micropaleontol.* **30**, 139-158.

Erbacher J., Gerth W., Schmiedl G. and Hemleben Ch. (1998) Benthic foraminiferal assemblages of late Aptian-eraly Albian black shale interval in the Vocontian Basin, SE France. *Cret. Res.* **19**, 805-826.

Erbacher J., Hemleben C., Huber B.T. and Markey M. (1999) Correlating environmental changes during early Albian oceanic anoxic event 1B using benthic foraminiferal paleoecology. *Mar. Micropaleontol.* **38**, 7-28.

Erbacher J., Huber B.T., Norris R.D. and Markey M. (2001) Increased thermohaline stratification as a possible cause for an anoxic oceanic event in the Cretaceous period. *Nature* **409**, 325-327.

Heimhofer U., Hochuli P.A., Herrle J.O. Andersen N. and Weissert H. (2004) Absence of major vegetation and palaeoatmospheric pCO_2 changes associated with oceanic anoxic event 1a (Early Aptian, SE France). *Earth Planet. Sci. Lett.* **223**, 303-318.

Heimhofer U., Hochuli P.A., Herrle J.O. and Weissert H. (2006) Contrasting origins of Early Cretaceous black shales in the Vocontian basin: Evidence from palynological and calcareous nonnofossil records. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **235**, 93-109.

Herrle J.O., Pross J., Friedrich O., Kößler P. and Hemleben C. (2003) Forcing mechanisms for mid-Cretaceous black shale formation: evidence from the Upper Aptian and Lower Albian of the Vocontian Basin (SE France). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **190**, 399-426.

Herrle J.O., Kößler P., Friedrich O., Erlenkeuser H. and Hemleben C. (2004) High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): a srtatigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 149-161.

平野弘道・安藤寿男（2006）白亜紀海洋無酸素事変．石油技術協会誌　**71**, 305-315.

Jahren A.H., Arens N.C., Sarmiento G., Geurrero J. and Amundson R. (2001) Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. *Geol. Soc. Am.* **29**, 159-162.

Kashiyama Y., Ogawa N.O., Kuroda J., Shiro M., Nomoto S., Tada R., Kitazato H. and Ohkouchi N. (2008) Diazotrophic cyanobacteria as the major photoautotrophs during mid-Cretaceous oceanic anoxic events: Nitrogen and carbon isotope evidence from sedientary porphyrin. *Org. Geochem.* **39**, 532-549.

Kokubun T., Harborne J.B., Eagles J. and Waterman P.G. (1995) Dibenzofuran phytoalexins from the sapwood of *cotoneaster acutifolius* and five relates species. *Phytochemistry* **38**, 57-60.

Kuroda J. and Ohkouchi N. (2006) Implication of spatiotemporal distribution of black shales deposited during the Cretaceous Oceanic Anoxic Event-2. *Paleontol. Res.* **10**, 345-358.

Kuypers M.M.M., Pancost R.D. and Sinninghe Damsté J.S. (1999) A large and abrupt fall in atmospheric CO_2 concentration during Cretaceous times. *Nature* **399**, 342-345.

Kuypers M.M.M., Blokker P., Erbacher J., Kinkel H., Pancost R.D., Schouten S. and Sinninghe Damsté J.S. (2001) Massive expansion of marine archaea during a mid-Cretaceous oceanic anoxic event. *Science* **293**, 92-94.

Kuypers M.M.M., Blokker P., Hopmans E.C., Kinkel H., Pancost R.D., Schouten S. and Sinninghe Damsté J.S. (2002) Archaeal remains dominate marine organic matter from the early Albian oceanic anoxic event 1b. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **185**, 211-234

Kuypers M.M.M., van Breugel Y., Schouten S., Erba E. and Sinninghe Damsté J.S. (2004) N_2-fixing cyanobacteria supplied nutrient N for Cretaceous oceanic anoxic events. *Geol. Soc. Am.* **32**, 853-856.

Larson R.L. (1991) Latest pulse of Earth: Evidence for a mid-Cretaceous superplume. Geology 19, 547-

559.

Mutterlose J. and Böckel B. (1998) The Barremian-Aptian interval in NW Germany: a review. *Cret. Res.* **19**, 539-568.

西弘嗣・北里洋・松岡數充（2005）現在と過去の無（貧）酸素環境の比較研究の必要性，月刊海洋 **37**, 775-783.

Okano K., Sawada K., Takashima R., Nishi H. and Okada H. (2007) Depositional environments revealed from biomarkers in sediments deposited during the mid-Cretaceous oceanic anoxic events (OAEs) in the Vocontian Basin (SE France). Okada, H., Mawatari, S.F., Suzuki, N. and Gautam, P. (eds.), *Origin and Evolution of Natural Diversity*, Proceedings of International Symposium "The Origin and Evolution of Natural Diversity", 1–5 October 2007, Sapporo, pp. 233-238.

Okano K., Sawada K., Takashima R., Nishi H. and Okada H. (2008) Further examples of archaeal-derived hydrocarbons in mid-Cretaceous oceanic anoxic event (OAE) 1b sediments. *Org.Geochem.* **39,** 1088-1091.

Rau G.H., Arthur M.A. and Dean W.E. (1987) $^{15}N/^{14}N$ variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences: implication for past changes in marine nitrogen biogeochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**, 269-279.

Schlanger S.O. and Jenkyns H.C. (1976) Cretaceous oceanic anoxic events : causes and consequences. *Geol. Mijnb.* **55**, 179-184.

Schouten S., Hopmans E.C., Forster A., van Breugel Y., Kuypers M.M.M. and Sinninghe Damsté J.S. (2003) Extremely high sea-surface temperatures at low latitudes during the middle Cretaceous as revealed by archaeal membrane lipids. *Geol. Soc. Am.* **31**, 1069-1072.

Simoneit B.R.T. (1985) Cyclic terpenoids in the geosphere. In *Methods in Geochemistry and Geophysics 25* (ed. R.B. Johns), pp.43-99. Elsevier.

Summons R.E., Jahnke L.L., Hope M.J. and Logan G.A. (1999) 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* **400**, 554-557.

Takashima R., Kawabe F., Nishi H., Moriya K., Wani R. and Ando H. (2004) Geology and stratigraphy of forearec basin sediments in Hokkaido, Japan: Cretaceous environmental events on the Northwest Pacific margin. *Cret. Res.* **25**, 365-390.

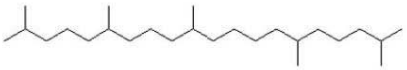
Takashima R., Nishi H., Huber B.T. and Reckie M. (2006) Greenhouse world and the Mesozoic ocean. *Oceanography* **19**, 64-74.

Tribovillard N. and Gorin G.E. (1991) Organic facies of the Early Albian Neveau Paquier, a key black shales horizon of the Marnes Bleues Formationin the Vocontian Trough (subalpine Ranges, SE France) *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **85**, 227-237.

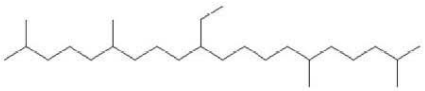
Vink A., Schouten S., Sephton S. and Sinninghe Damsté J.S. (1998) A newly discovered norisoprenoid, 2,6,15,19-tetramethylicosane, in Cretaceous black shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 965-970.

Appendix

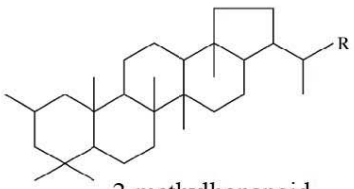
2,6,15,19-tetramethylicosane (TMI)



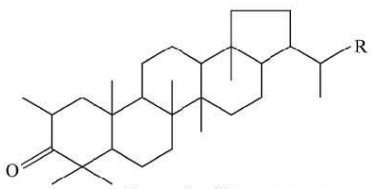
2,6,10,15,19-pentamethylicosane (PMI)



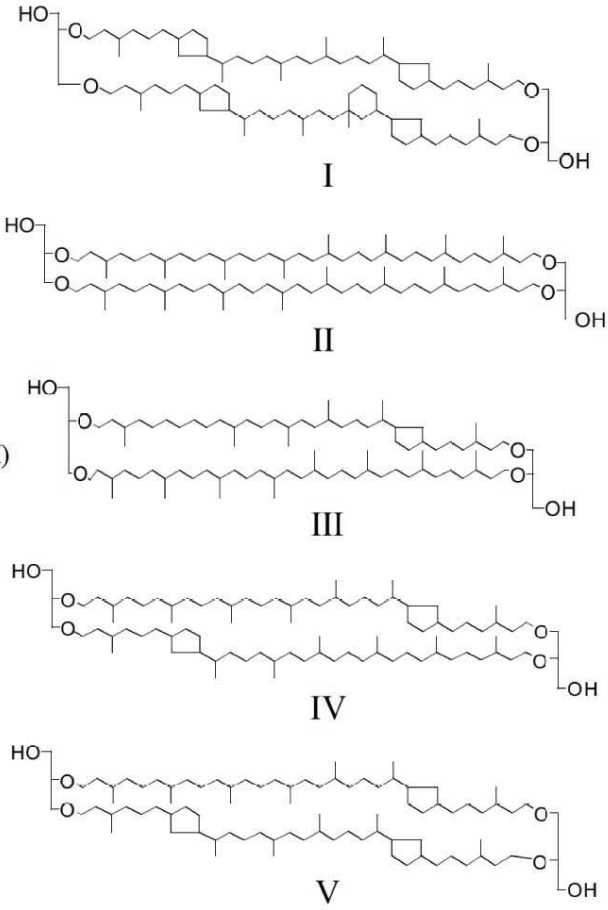
10-ethyl-2,6,15,19-tetramethylicosane (ETMI)



2-methylhopanoid



2-methylhopanone



glycerol dialkyl glycerol tetraether (GDGT: Ⅰ－Ⅴ)