Res. Org. Geochem. **23/24,** 53−71 (2008) 〔**2007 Award for Excellent Research in Organic Geochemistry**〕

総説

南極マクマードドライバレーの有機地球化学的研究*

井上源喜（松本源喜）**

(2008 年 5 月 19 日受付，2008 年 7 月 31 日受理)

Abstract

I review the organic geochemical studies of lake waters and sediments, soils, Beacon Supergroup of Gondowanaland sediments and cryptoendolithic microbial communities of the McMurdo Dry Valleys in southern Victoria Land, Antarctica. Total organic carbon contents in the anoxic lake waters of meromictic lakes are extremely high due to the accumulation of refractory organic matter from microbial degradation together with dissolved salts. Vertical distribution of physicochemical properties reveals the zonation of microbial communities in the lakes. The composition of organic components in the lakes and ponds varies largely, reflecting differences in microbial communities and their activities. Significant amount of long-chain ($>C_{19}$) *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids are detected in some lake and pond sediments, implying that microorganisms are important sources of their long-chain components in natural environments on the earth. Unusually, the predominant sterol in the McMurdo Dry Valleys is frequently 24-ethylcholest-5-en-3β-ol (C_{29} cholesterol) which is synthesized by green algae, cyanobacteria and/or diatoms. As expected a series of phenolcarboxylic acids related to the lignin of vascular plants are absent but *p*-hydroxybenzoic acid is predominant phenolcarboxylic acids in the lakes and soils.

The occurrence of matured isomers of steranes and triterpanes, the paucity of *n*-alkenoic acids and visual kerogen in soil samples from the McMurdo Dry Valleys suggest that organic components in the soil samples are derived from erosion of Beacon Supergroup sedimentary rocks and past biological debris containing vascular plant waxes as well as wind transported cyanobacterial mats rather than living organisms.

Long-chain *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids are found in Beacon Supergroup samples from the McMurdo Dry Valleys. Steranes, triterpanes and visual kerogen results of Beacon Supergroup samples from Allan Hills imply that organic materials in the sedimentary environments are contributed mainly by vascular plants with some influence of microorganisms, whereas those of Carapace Nunatak sample are largely due to fern spores. Variable thermal maturities of steranes probably reflect thermal effects of basaltic dikes on the Beacon Supergroup in these areas in Jurassic time. Thermal stresses of the formation of the Beacon Supergroup prior to basaltic intrusion have been estimated to be quite low.

Long-chain *anteiso*-alkanes and *anteiso*-alkanoic acids are often major components in cryptoendolithic microbial communities originating probably from microorganisms, such as bacteria and lichens in moderate pH conditions (pH 3-5). Normal alkenoic/alkanoic acid ratios are probably useful marker for the fossilization of cryptoendolithic microbial communities. Thermally matured triterpanes and steranes from fossilized associations on Mount Fleming strongly suggest the presence of Gondowanaland sediments formed during Devonian and Jurassic (400-180 million years ago).

---

*Organic geochemical studies in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica

**大妻女子大学社会情報学部環境情報学専攻 , 〒206-8540　東京都多摩市唐木田 2-7-1

Genki I. Matsumoto: Department of Environmental Studies, School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Karakida 2-7-1, Tama-shi, Tokyo 206-8540, Japan.

e-mail: genki@otsuma.ac.jp

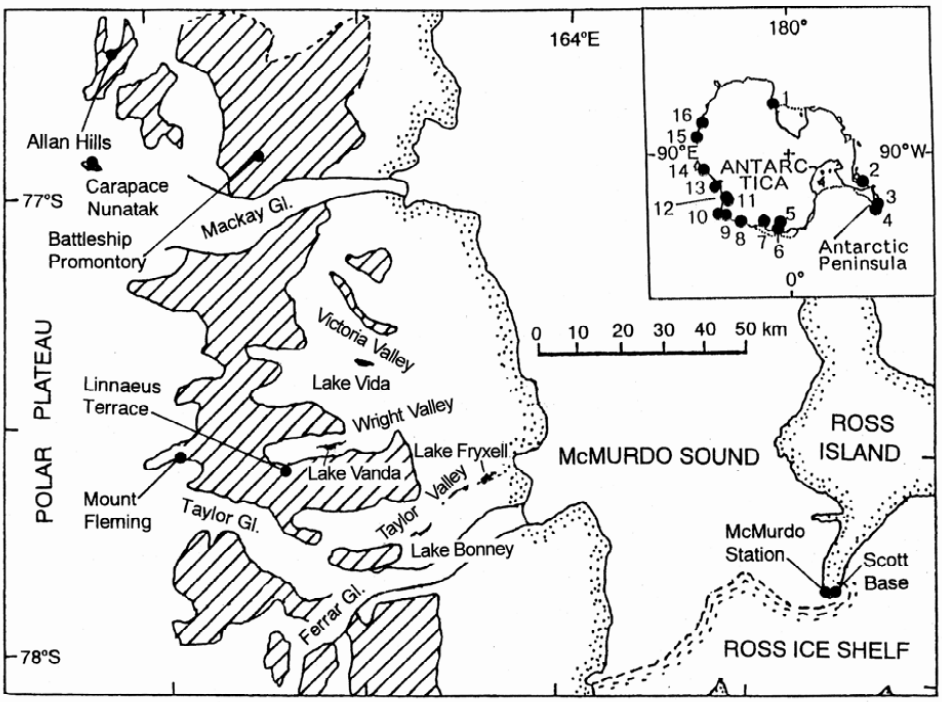


Fig. 1. Antarctic ice-free areas and the McMurdo Dry Valleys (Ross Desert) of southern Victoria Land, Antarctica. Ice-free areas (after Simonov, 1971): 1, McMurdo; 2, Alexander; 3, Bellingshausen; 4, Snow Hill; 5, Zimmermann; 6, Shirmacher; 7, Insel; 8, Syowa; 9, Molodezhnaya; 10, Thule; 11, Øygarden; 12, Stefansson; 13, Amery; 14, Vestfold Hills; 15, Bunger; 16, Greason. McMurdo Dry Valleys (1) are the largest ice-free area extending 4,000 km^2 (e.g., Torii and Yamagata, 1981). Slashed areas are the Beacon Supergroup outcrop (Barrett and Kyle, 1975).

1. はじめに

南極大陸はその大部分が平均約 2,450 m の厚い氷床に覆われているが，大陸周辺部にはオアシスと呼ばれる露岩地帯が多数分布する（Simonov, 1971, Fig. 1）。南極大陸は過酷な環境のため生物活動は著しく制限され，南極半島の北部を除き維管束植物が存在しない地球上では特異な地域である（例えば，Green et al., 1967; Matsumoto, 1998）。オアシスには蘚苔類，藻類，シアノバクテリア，細菌類などの陰花植物のみが分布する。したがって，南極大陸の有機成分は維管束植物の分布する中緯度・低緯度と比較して著しく異なると予測される。このことは逆に，南極オアシスが藻類や微生物のバイオマーカーを研究するには最適な場所といえよう。一方，南極大陸は人類活動が盛んな北半球の中緯度地域からは大きく離れているため，人為汚染の最も小さい場所で人類活動のバックグラウンドを解明するためにも重要である。このような地域における有機成分の特徴には大変興味が持たれる。

南極の南ビクトリアランド（southern Victoria Land）のマクマードドライバレー（McMurdo Dry Valleys，別名 Ross Desert）は，南極最大の露岩地帯で 4,000 km^2 の面積を有する（例えば，Torii and Yamagata, 1981）。ここにはビクトリア谷（Victoria Valley），ライト谷（Wright Valley）およびテイラー谷（Taylor Valley）の 3 本の氷食谷が東西に走り，谷底にはバンダ湖（Lake Vanda），ボニー湖（Lake Bonney）およびフリクセル湖（Lake Fryxell）などの多数の湖沼が点在する（Fig. 1）。また後背地には南極横断山脈（Transantarctic Mountains）が位置し，ゴンドワナ大陸時代の石炭や珪化木を含むビーコン累層群（Beacon Supergroup）が広く分布する。さらに，新生代（Miocene–Pliocene:＜1100 万年）には，マクマードドライバレーに維管束植

物が分布していたという報告もある（Wilson et al., 2002）。

マクマードドライバレーの陸水学および地球化学的研究は1960年代から多数の研究者により実施され，多くの興味深い知見が得られている（例えば，Armitage and House, 1962; Wilson and Wellman, 1962; Torii et al., 1975）。Burton（1981）はマクマードドライバレーを含む南極湖沼の化学，物理学的研究についてレビューをしている。また，Torii and Yamagata（1981）はマクマードドライバレー湖沼の特徴，塩の起源，塩湖生成のメカニズムなどについて詳細な検討を行っている。しかしながら，有機成分に関する研究はほとんどなされていなかった。

地球環境中の有機成分は現在および過去の生物活動や人間活動により供給され，それらの環境条件の特徴を反映していると考えられる。有機成分の存在量と特徴を明らかにすることは，有機地球化学的観点から非常に重要である。特に炭化水素，脂肪酸，ステロールおよび/またはヒドロキシ酸は，バクテリアから高等動植物まで生物圏に普遍的に存在し生物種に特異的な化合物である。これらの有機化合物（一部を除く）はプレカンブリアから現世に至るまで広く分布し，地球上における有機物の起源や続成作用，堆積環境，環境変動や石油資源を解明するためのバイオマーカーとして多数の研究者により利用されている（例えば，Peters et al., 2005; Bachter et al., 2007; Medeiros and Simoneit, 2008）。

筆者は1976年以来，マクマードドライバレーの調査に5回参加し，南極の有機地球化学的研究を実施してきた。本稿では南極・南ビクトリアランドのマクマードドライバレーの湖沼水・堆積物，土壌，ゴンドワナ大陸の堆積岩であるビーコン累層群および岩石内微生物群の有機地球化学的研究をレビューし，有機成分の特徴を明らかにし，それらの起源を藻類や微生物の分布およびゴンドワナ大陸の化学化石の影響などについて総括した。

2. 湖沼

2.1. 湖沼の特徴および有機成分の鉛直分布と生物活動

マクマードドライバレーには，塩分濃度が極めて低い淡水湖沼から海水の13倍に達するドンファン池（Don Juan Pond）が分布する。ドンファン池は世界で最も塩分濃度の高い湖沼で，主成分が塩化カルシウムからなり冬季の-50℃でも凍結しないと報告されている（例えば，Torii and Yamagata, 1981）。マクマードドライバレーの湖沼は，表面が厚さ3–5 mの永年氷で覆われているが，夏季には湖岸付近に開水面がみられる。水深の浅い湖沼では湖底まで凍結している場合が多い。ライトバレーのバンダ湖は部分循環湖で，湖氷直下は0℃であるが水深68 mの湖底水温は太陽エネルギーの蓄積により約25℃にも達する（Fig. 2A, Fig. 4参照，Yusa, 1975）。バンダ湖の水柱（5–50 m）の平均クロロフィル-a濃度（0.074 mg/m^3）は極めて低く（Vincent et al., 1987），この値を用いCarlson（1977）およびAizaki et al.（1981）の式より透明度を求めると，それぞれ45および65 mとなり，バンダ湖は世界で最も透明度の高い湖の一つとなる（Matsumoto, 1998）。湖底付近は腐植物質が蓄積しているためか黒褐色を呈しており，太陽光は透明度の極めて高い水柱を透過し湖底に達し蓄積されているといえよう。また，テイラーバレーのボニー湖は塩分濃度が高く，湖底では海水の約7倍に達する（Fig. 2C, 例えば，Torii et al., 1975）。マクマードドライバレーの60湖沼を塩分濃度で分類すると，42％が淡水湖（塩分濃度＜500 mg/L）で58％が塩湖（塩分濃度＞500 mg/L）となり，この中で海水より塩分濃度が高い湖沼は16％である（Matsumoto, 1993）。

湖沼水中の全有機炭素（TOC）濃度は湖沼や水深で大きく変動し，バンダ湖の湖底付近では著しく高く64 mg/Lにも達している。TOC濃度と塩化物イオン濃度間には，かなり高い相関関係がみられ，長年月の間に塩分と同時に難分解性の有機物が湖底付近に濃縮されていると考えられる（Fig. 3，Matsumoto, 1993）。バンダ湖の水温，密度および有機成分の鉛直分布をFig. 4に示す（Matsumoto et al., 1984a; Matsumoto, 1989）。水温は段階的に上昇し湖底では25℃に達するが，密度成層しているために安定である。TOC濃度および有機溶媒抽出有機炭素（EOC）は水深と共に増加するが，脂肪酸濃度および直鎖脂肪酸の不飽和/飽和比は55.4

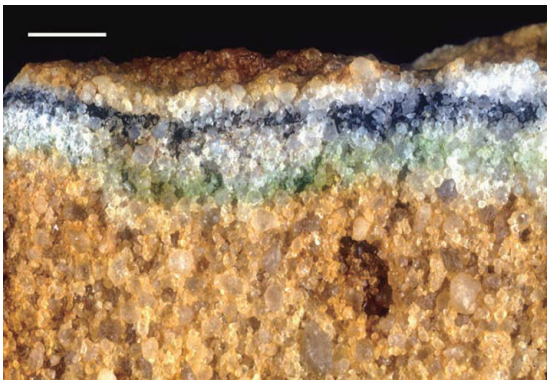
A. Lake Vanda in Wright Valley of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. The lake surface is covered with perennial ice of 3-4 m thick. The water temperature of the bottom of the lake attains at about 25℃ due to the accumulation of solar energy.

D. Drill a hole by a Sipre ice auger at Lake Fryxell in Taylor Valley of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. Lake ice thickens of the lake is 4.6 m.

B. The floor in Wright Valley of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. The surface of the valleys is covered with various sizes of rocks and sands. Soil-like materials are distributed beneath the rocks.

E. Beacon Supergroup outcrop, Battleship Promontory (76°55'S, 160°55'E). Note the disticctive weathering pattern on the surface of the rocks. Cryptoendolithic microbial communities are colonized in the near surface of the rocks (Photo by E. I. Friedmann).

C. Lake Bonney in Taylor Valley of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. The salt contents of the bottom of the lake attain at about 7 times higher than seawater.



F. Typical lichen-dominated cryptoendolithic microbial communities in Beacon Supergroup sandstone from the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. (Microscopic photo by E. I. Friedmann). Scale 5 mm..

Fig. 2. Photos showing typical features of the McMurdo Dry Valleys of southern Victoria Land, Antarctica.

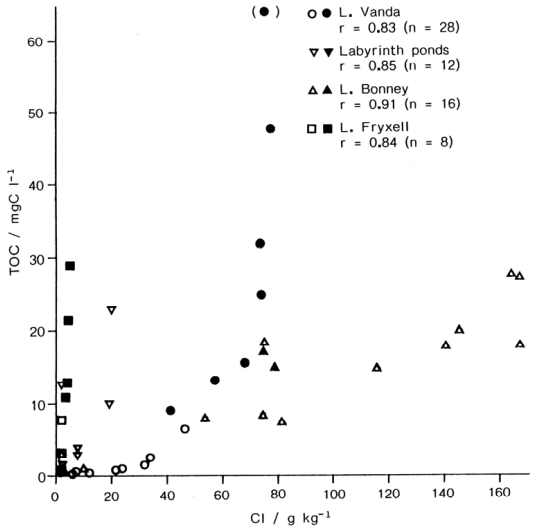


Fig. 3. Correlation between total organic carbon (TOC), and chloride ion contents in lake and pond waters of the McMurdo Dry Valleys (Matsumoto, 1993). Open and solid symbols denote oxic and anoxic layers, respectively. r = Correlation coefficient.

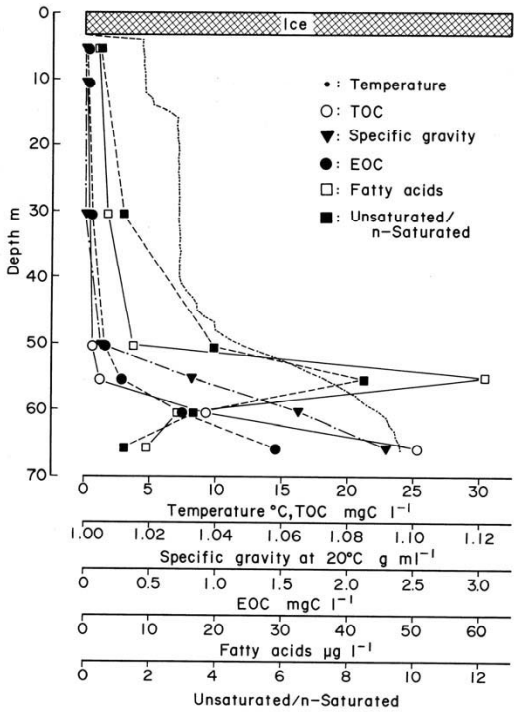


Fig. 4. Vertical distribution of temperature, specific gravity, total organic carbon (TOC), extractable organic carbon (EOC) and fatty acids in Lake Vanda of the McMurdo Dry Valleys (Matsumoto, 1989).

m に最大値が得られている。脂肪酸の鉛直分布は植物プランクトンの分布を反映しているものと思われる。このことは光合成および DNA 合成の最大値が，55 m 付近にあることが報告されていることとも一致する（Vincent et al., 1981）。また，分岐脂肪酸（イソ，アンチイソ）はバクテリアに固有に存在し（例えば，O'Leary, 1982；Reddy et al., 2000, 2003a, 2003b），その割合は表層および低層で中層より高く（Matsumoto et al., 1987a），バクテリアの鉛直分布のパターンと調和的である（Takii et al., 1986; 近田ら , 1987）。水深 55 m 付近は水温がかなり高く，湖底の還元層の直上で栄養塩濃度が高いことより，一次生産が活発に行われていると判断できる。このことはフリクセル湖でも同様の現象が明らかにされている（Fig. 2D, Matsumoto et al., 1989）。

2.2. 有機成分の特徴と起源

湖沼堆積物中には一連の *n*-アルカン（n-C_{12} − n-C_{37}）がイソプレノイド－アルカン，アルケンおよび分岐炭化水素などとともに存在する（Matsumoto and Hanya, 1977; Matsumoto et al., 1979, 1988; Matsumoto, 1993）。炭化水素組成は湖沼堆積物間で大きく異なり，起源生物が異なるためと考えられる。南極湖沼は部分循環湖が多く，また溶存塩分濃度や組成が湖沼間で大きく違うことによるのであろう。たとえばフリクセル湖の湖底堆積物中でもっとも卓越する炭化水素は n-$C_{29:2}$ アルケンで全体の 90％以上を占めている（Matsumoto et al., 1989）。それに対しバンダ湖の湖底堆積物では 2,6-ジメチルヘキサデカンが炭化水素の主成分である（Matsumoto, 1993）。これらの炭化水素は南極湖沼以外ではほとんど検出されておらず，南極固有の微生物のバイオマーカーとなることが期待される。最も興味深いのは現在マクマードドライバレーには維管束植物が存在しないにもかかわらず，湖沼堆積物には長鎖の *n*-アルカンがしばしば主成分として存在することである（Matsumoto, 1993）。このような長鎖 *n*-アルカンは昭和基地周辺の湖沼堆積物中にも存在する（Matsumoto et al., 1981a, 1993）。このことは中緯度や低緯度の環境試料中にもバクテリアや菌類などの微生物由来の

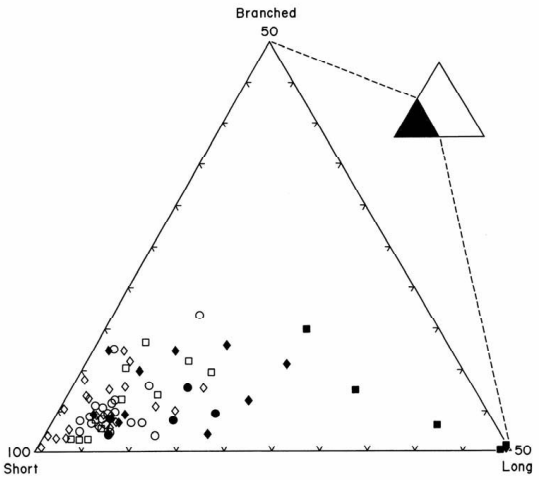


Fig. 5. The distribution of the three component fatty acids in waters and sediments of the McMurdo Dry Valleys in Antarctica, Tokyo area and Ogasawara (Bonin) Islands in Japan (Matsumoto, 1989). Long: n-C_{20} – n-C_{32}. Short: n-C_{12} – n-C_{19}. Branched: *Iso*- and *anteiso*-C_{13}-C_{17}. Antarctica: ◇, water; ◆, sediment. Tokyo area: ○, water; ●, sediment. Ogasawara Islands: □, water; ■, sediment.

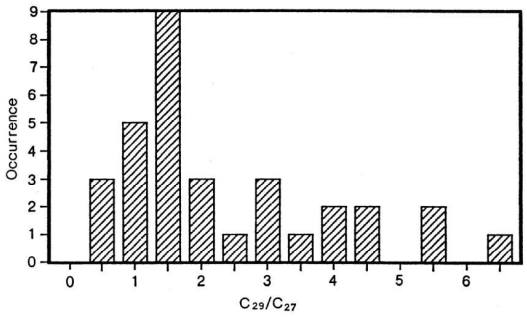


Fig. 6. C_{29}^{*}/C_{27}^{**} sterol ratios for Antarctic lake and pond samples (Matsumoto, 1992). *24-Ethylcolest-5-en-3β-ol+24-ethylcholesta-5,22-diene-3β-ol+24-ethyl-5α-cholestan-3β-ol. **Cholest-5-en-3β-ol+5α-cholestan-3β-ol.

長鎖 n-アルカンがかなり多く存在することを示唆する。

南極の湖沼堆積物中には一連の n-アルカノイック酸（n-C_8 –n-C_{32}）が，n-アルケノイック酸，分岐脂肪酸とともに存在する（Matsunoto, 1989, 1993）。特に興味深いのは通常維管束植物のバイオマーカーと考えられている，長鎖 n-アルカノイック酸がかなり多く存在することである（Matsumoto et al., 1991）。南極湖沼の短鎖，長鎖および分岐脂肪酸分布を，東京の多摩川や小笠原諸島の試料と対比したのが Fig. 5 の三角図である。短鎖 n-アルカノイック酸が 3 地域で最も卓越する脂肪酸であるが，南極湖沼の試料でも長鎖 n-アルカノイック酸が，維管束植物が分布する多摩川や小笠原諸島の試料と同様にかなり多く含まれる。このことはバクテリアや菌類などの微生物が中緯度・低緯度でも長鎖 n-アルカノイック酸のソースとして重要であることを強く示唆する。一方，分岐脂肪酸も南極湖沼では多摩川や小笠原諸島と同様に存在するが，マクマードドライバレーの池のシアノバクテリアルマットから単離された新種の好冷性バクテリア（*Arthrobacter flavus* sp. nov., *Kocuria polaris* sp. nov., *Leifsonia rubra* sp. nov., *L. aurea* sp. nov.）にも，分岐脂肪酸がかなり多く存在することが明らかにされている（Reddy et al., 2000, 2003a, 2003b）。しかしながら，長鎖 n- アルカノイック酸はこれらのバクテリアには検出されなかった。

南極湖沼には C_{27} – C_{29} ステロールが分布するが，24 －エチルコレスト－ 5 エン－3β －オールが最も卓越するステロールとして検出されることが多い。主なステロールは C_{27} ステロールがコレスタ－ 5,22 －ジエン－ 3β －オール，コレスト－ 5 －エン－ 3β －オールおよび 5α －コレスタン－ 3β －オール，C_{28} ステロールが 24 －メチルコレスタ－ 5,22 －ジエン－ 3β －オール，24 －メチルコレスト－ 5 －エン－ 3β －オールおよび 24 －メチル－ 5α －コレスタン－ 3β －オール，C_{29} ステロールが 24 －エチルコレスタ－ 5,22 －ジエン－ 3β －オール，24 －エチルコレスト－ 5 －エン－ 3β －オールおよび 24 －エチル－ 5α －コレスタン－ 3β －オールである（Matsumoto et al., 1982, 1983, 1985a, 1991; Matsumoto, 1989）。一般に C_{27} ステロールは藻類やプランクトンに由来し，C_{29} ステロールは維管束植物のバイオマーカーとして考えられてきた。南極試料の C_{29}/C_{27} ステロール比は 0.33-7.2（平均 2.2）と 1 より大きい場合が多い（Fig. 6，Matsumoto et al., 1992a），これらはシアノバクテリアや緑藻類に由来することを示している（Matsumnoto et al., 1982）。これらの結果より，現

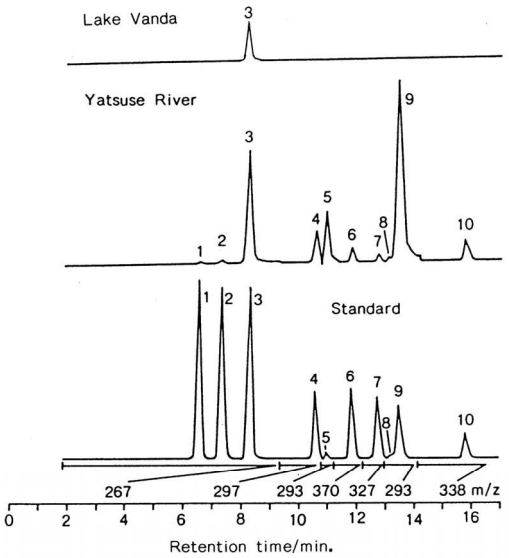


Fig. 7. Mass fragmentogram of the phenolcarboxylic acid fraction from Lake Vanda sediment in the McMurdo Dry Valleys, as compared with that of Yatsuse River of the Ogasawara Islands. The mass numbers at m/z 267, 297, 327, 293, 370 and 338 correspond to molecular ion (M)-15 of trimethylsilyl derivatives of *o*-, *m*- and *p*-hydroxybenzoic acid, vanillic, syringic and *p*-coumaric acid, and M of protocatechuic and ferulic acid, respectively. Identification: 1, *o*-Hydroxybenzaoic acid; 2, *m*-hydroxybenzoic acid; 3, *p*-hydroxybenzoic acid;, vanillic acid; 5, *p*-coumaric acid (*cis*); 6, protocatechuic acid; 7, syringic acid; 8, ferulic acid (*cis*); 9, *p*-coumaric acid (*trans*); 10, ferulic acid (*trans*).

在では自然環境中でシアノバクテリアや藻類由来の C_{29} ステロールが，かなり寄与していることが明らかになっている。その後の研究ではケイソウも C_{29} ステロールの起源生物として重要であることが報告されている（例えば，Volkman, 1986; Volkman et al., 1998）。

マクマードドライバレーの湖沼水や堆積物には 2-，3-，ω-1 および 9,10-ジヒドロキシ酸が存在する（Matsumoto et al., 1988; 松本，1988; Matsumoto, 1993）。ヒドロキシ酸はバクテリア，菌類および維管束植物には広く存在するが，これらの藻類やシアノバクテリアにおける存在はほとんど知られていなかった（例えば，Cardoso and Eglinton,1983）。Matsumoto ら（Matumoto and Nagashima, 1984; Matsumoto et al., 1984b）は，2- および 3-ヒドロキシ酸が純粋培養した藻類やシアノバクテリアに存在することを明らかにしている。長鎖 3-ヒドロキシ酸は維管束植物にのみ分布することが知られていたが，バンダ湖の湖底堆積物中には長鎖 3-ヒドロキシ酸（C_{24}, C_{26}）がヒドロキシ酸の主成分として存在する（Matsumoto et al., 1988; Matsumoto, 1993）。南極の湖沼に存在するヒドロキシ酸はバクテリア，菌類の他にシアノバクテリアや藻類に由来すると考えられる（Matumoto and Nagashima, 1984; Matsumoto et al., 1984b; Matsumoto et al., 1988; Matsumoto, 1993）。

一連のフェノールカルボン酸（*p*-ヒドロキシ安息香酸，バニリン酸，シリンガ酸，*p*-クマール酸およびフェルラ酸）は維管束植物のリグニンと関連して存在することはよく知られている（例えば，El-Basyouni et al., 1964）。バンダ湖から得られたフェノールカルボン酸のマスフラグメントグラムを小笠原諸島の八ツ瀬川堆積物と比較した（Fig, 7, 松本，1988）。八ツ瀬川堆積物にはリグニン関連の一連のフェノールカルボン酸が存在するが，バンダ湖の湖底堆積物には *p*-ヒドロキシ安息香酸のみが検出されている。他の南極湖沼には *o*- および *m*-ヒドロキシ安息香酸ならびにバニリン酸の存在が示唆されている（Matsumoto et al., 1979）。これらのフェノールカルボン酸はシアノバクテリアや菌類に由来すると考えられる（例えば，Simonart and Verachtert, 1966）。

3. 土壌中の有機成分

マクマードドライバレーのライト谷やテイラー谷には，更新世から現世のモレーンが分布する（McKelvey and Webb, 1962）。谷底の大部分は大少様々な礫で覆われているが，礫の下の一部には細砂・シルト質の土壌様のものが分布する（Fig. 2B, Matsumoto et al., 1990a, 1990b; 松本ら，1990）。ライト谷のドンファン池東部およびテイラー谷のボニー湖湖岸から採取された土壌中の TOC 濃度はかなり低く（0.014％，0.071％），TOC/TN（全窒素）比も低かった（3.1，3.7，Matsumoto et al., 1979）。TOC 濃度が低いのは土壌中における生物活動が乏しいばかりでなく，氷河粘土様の堆積物のためであろう。また，TOC/TN 比が低いのは，

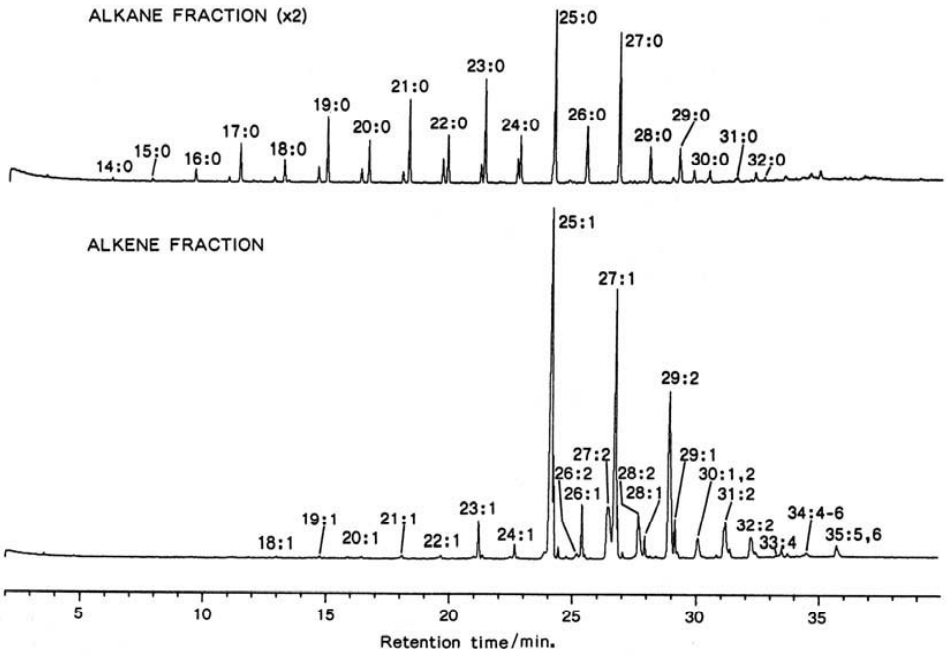


Fig. 8. Mass chromatograms of alkane and alkene fractions from soil sample (Don Juan-2) in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica (Matsumoto et al., 1990). Numerals (m:n) on the peaks denote carbon chain length of *n*-alkanes and *n*-alkenes: number of double bonds. Broad peaks of *n*-alkenes can be attributed to the unresolved mixture of *cis* and *trans* isomers and different degree of unsaturation, because after hydrogenation their peaks gave single *n*-alkane peaks.

これらの地域に広く分布する硝酸態窒素の寄与があるためと思われる（Wada et al., 1981）。

土壌中には一連の *n*-アルカン（C_{13}-C_{35}）が奇数炭素優位で存在するが，主成分は長鎖成分（*n*-C_{23}, *n*-C_{23} および/または *n*-C_{27}）のみであった（Fig. 8, Matsumoto et al., 1990a, 1990b; 松本ら，1990）。ノルマル-アルカンの長鎖（C_{20}-C_{35}）/短鎖（C_{15}-C_{19}）比は，2.0-16（平均±標準偏差 8.6±4.4）と非常に大きいが，carbon preference index（CPI）値は 1.5-2.8（2.1±0.43）とかなり小さかった。また，これらの試料には奇数炭素優位で一連の *n*-アルケン（C_{14}-C_{35}）がみられたが，主成分は長鎖成分（*n*-$C_{23:1}$, *n*-$C_{25:1}$, *n*-$C_{27:1}$, *n*-$C_{29:2}$）のみであった（Fig. 8, Matsumoto et al., 1990a）。ノルマル－アルケンの長鎖/短鎖比は，16-∞（短鎖成分なし）と非常に大きく，CPI 値は 1.6-17（5.3±4.1）と試料間で大きく異なった。これらの *n*-アルケン/*n*-アルカン比は 0.085-2.4（平均 1.1±0.99）と *n*-アルケンがかなり卓越する試料がみられたが，これらの起源生物等は未解明である（Matsumoto et al., 1990a）。

土壌中には熟成度の異なる一連のトリテルパンおよびステランが存在する。ドンファン池東部で採取されたトリテルパンは主として生合成された 17*β*（H），21*β*（H）配置を有するが，ボニー湖周辺の試料では熱変成を受けた 17*α*（H），21*β*（H）配置であった（Matsumnoto et al., 1990b; 松本ら，1990）。炭化水素の熱変成度や起源の指標である，（22S/22R）－17*α*（H），21*β*（H）－30－ホモホパン比は，ドンファン池東部およびボニー湖周辺試料では，それぞれ 0.12-0.58（0.29±0.16）および 0.62-1.1（0.87±0.22）である。また，（20S/20R）－24－エチル－5*α*（H），14*α*（H），17*α*（H）－コレスタン比は，それぞれ前者では 0.032-0.19（0.12±0.074）および後者では 0.43-0.67（0.57 ± 0.088）とボニー湖周辺試料では熟成度が高い（Matsumoto et al., 1990b）ものの，いずれも指標も平衡値には達していない（Fig. 9, Seifert and Moldowan, 1981; Mackenzie et al., 1982; Philp., 1985; Peters and

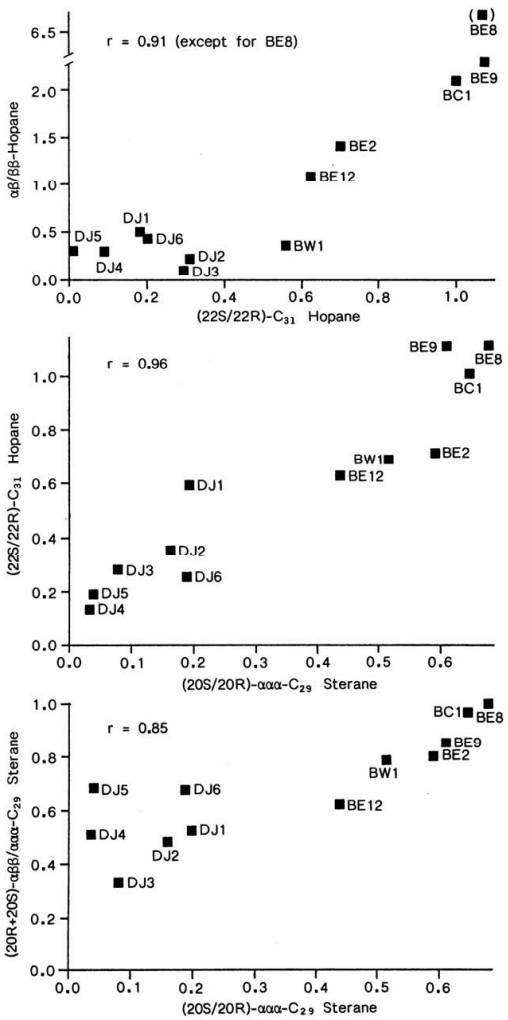


Fig. 9. Correlation between maturation parameters of triterpanes and steranes for soil samples from the McMurdo Dry Valleys, Antarctica (Matsumoto et al., 1990). r = Correlation coefficient. Sample abbreviations: DJ1-DJ6: Don Juan Pond-1 – Don Juan Pond-6. BW1, BC1, BE2, BE8, BE9, and BE12: Bonney-W1, -C1, -E2, -E8, -E9 and E12, respectively.

Moldowan, 1993; Peters et al., 2005）。

土壌試料中には一連の *n*-アルカノイック酸（*n*-C_8 - *n*-C_{40}）が，少量の *n*-アル ケノイック酸（C_{16}, C_{18}）ならびにイソ-およびアンチイソ-アルカノイック酸（C_{12} – C_{17}）とともに分布する（Fig.10, Matsumoto et al., 1981b; 松本ら，1990）。ノルマルーアルカノイック酸は *n*-C_{16}, *n*-C_{18} または *n*-C_{20}, および *n*-C_{24}, *n*-C_{26} または *n*-C_{28} に極大ピークを有する２極分布を示し，これらの長鎖/短鎖比はかなり高く 0.80-3.0（1.5±0.77）であった（Matsumoto et al., 1990b; 松本ら，1990）。また，短鎖および長鎖 *n*-アルカノイック酸の CPI 値は現世の堆積物や生物のそれらと比較するとかなり小さく，それぞれ 1.2-4.8（2.3±1.2）および１.7−3.3（2.3±0.45）を示す（Matsumoto et al., 1981b, 1990b; 松本ら，1990）。

土壌試料中には一連の 2-ヒドロキシ酸（C_8 – C_{30}），3-ヒドロキシ酸（C_8 – C_{30}），*ω*-ヒドロキシ酸（C_8 – C_{30}）および（*ω*-1）-ヒドロキシ酸（C_{22} – C_{30}）が検出されている（Matsumoto et al., 1990b; 松本ら，1990）。3-ヒドロキシ酸および（*ω*-1）-ヒドロキシ酸は偶数炭素優位であるが，2-ヒドロキシ酸および *ω*-ヒドロキシ酸には偶数炭素優位性はみられなかった（Matsumoto et al., 1990b）。

また，土壌試料中には一連の *α*，*ω*-ジカルボン酸（C_8 – C_{31}）が存在するが，主要な成分はすべて短鎖成分で，長鎖／短鎖比はかなり小さい（0.03-0.85，Matsumoto et al., 1990b; 松本ら，1990）。これらのジカルボン酸には偶数炭素優位性はみられず CPI 値は 1 に近かった（0.69-1.1）。

これらの土壌中のビジュアルケロージェンは，アモルファス質（68-98％）と石炭質（3-32％）から構成されるが，アモルファス質が圧倒的に多い（Matsumoto et al., 1990b）。土壌試料中には顕微鏡で生細胞が検出されないことや，*n*-アルケノイック酸が極めて少ないことから現在土壌中で活動している微生物はほとんどいないと判断できる。したがって，土壌中の有機成分は過去の生物活動，すなわちゴンドワナ大陸の堆積岩で維管束植物の化学化石を含むビーコン累層群の氷河や風砂による侵食，新生代（Miocene–Pliocene）における生物活動（Wilson et al., 2002），さらにシアノバクテリアルマットなどの分解生成物の風送による蓄積によるものと考えられる。すなわち，CPI 値が小さい長鎖成分は主としてビーコン累層群や新生代における維管束植物に由来し，短鎖成分はシアノバクテリアや藻類，分岐成分はバクテリアによるものであろう。

4. ゴンドワナ大陸の化学化石

ゴンドワナ大陸の堆積岩でデボン紀からジュラ紀（4.0-1.8 億年前）に堆積したビーコン累層群は，

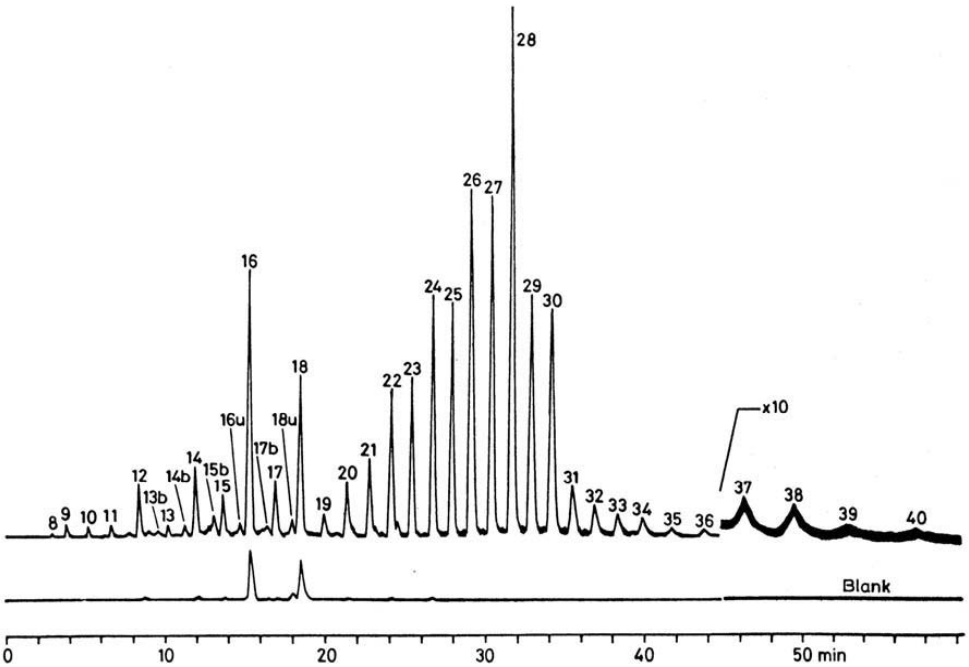


Fig. 10. Mass fragmentogram of the fatty acid fraction from soil sample in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica (Matsumoto et al., 1981b). Arabic numbers on the peaks denote carbon chain length of *n*-alkanoic acid. b: Branched acids. u: Unsaturated acids.

南極最大の山脈である南極横断山脈の主要な堆積層を占めている。ビーコン累層群（砂岩，シルト岩，礫岩等）はマクマードドライバレーの山頂付近に広く分布する（Fig. 1, Fig. 2E, Barrett and Kyle, 1975; Barrett, 1991）。南極横断山脈のアランヒルズ（Allan Hills）およびキャラペースヌナターク（Carapace Nunatak）から採取されたビーコン累層群（シルト岩）試料のTOC濃度は，15.9-55.1 mg/gであった。アランヒルズから採取された珪化木のTOC濃度は22.8-35.1 mg/gで堆積岩と同様であるが，石炭は637-682 mg/gと高かった（Matsumoto et al., 1986）。シルト岩のTOC/TN原子比は2.84-17.3と大きく変動し，起源生物の相違を反映しているものと思われる。珪化木および石炭のTOC/TN原子比は，それぞれ17.0-42.0および30.9-39.9と大きく維管束植物の特徴を残している。

ビーコン累層群試料には，一連の*n*-アルカン（n-C_{12} – n-C_{30}）がイソプレノイド－アルカン（プリスタン，フィタン）とともに検出されている（Matsumoto et al., 1986）。主要なアルカンはn-C_{16}, n-C_{17}, n-C_{18}, n-C_{19}, n-C_{22}, プリスタンまたはフィタンであった。ノルマル－アルカンは奇数炭素優位性がみられずCPI値は0.91-1.4であった。これらの試料中のC_{27}，C_{28}，C_{29}ステランの相対存在比およびビジュアルケロジェンから，アランヒルズの有機成分は主として維管束植物（woody-coalyが卓越），キャラペースヌナタークの有機成分はシダ類（fern sporeが卓越）に由来すると推定される（Matsumoto et al., 1987b）。

ビーコン累層群のシルト岩中には一連の*n*-アルカノイック酸（n-C_6 – n-C_{28}）が検出されたが，不飽和脂肪酸および分岐脂肪酸は検出されなかった（Matsumoto et al., 1986）。このことは現世の生物や有機物による影響がないことを示している。また，炭素数がn-C_9以下でCPI値の小さな*n*-アルカノイック酸がかなり多く含まれるが，これらは通常の生物にはほとんど存在しないので，堆積後に玄武岩などの貫入による熱分解の影響があるものと考えられる。これらの脂肪酸のパターンは，マクマードドライバレーの土壌や湖底堆積物中のそれらとは大きく異なる（Matsumoto et al., 1979, 1981b, 1990b）。特に炭素鎖がC_{30}以上の*n*-アルカ

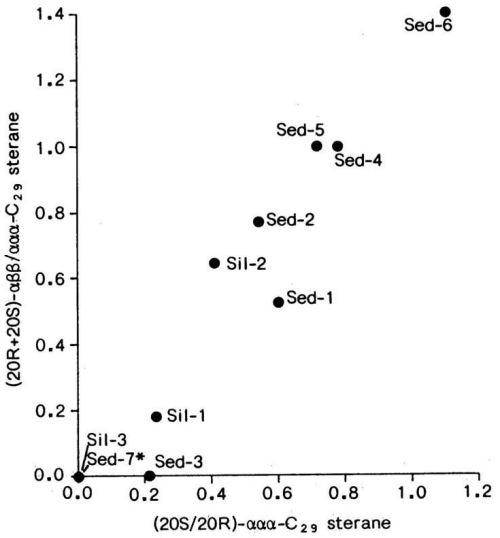


Fig. 11. Correlation between (20S/20R) -5α (H), 14α (H), 17α (H) -C_{29} sterane ratios and (20R+20S) - 5α (H), 14β (H), 17β (H)/5α (H), 14α (H), 17α (H)-C_{29} sterane ratios for Beacon Supergroup samples from Allan Hills and Carapace Nunatak in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica (Matsumoto et al., 1987b). SED1-SED7: Sedimentary rocks. SIL1-SIL3: Silicified woods. Correlation coefficient = 0.96.

ノイック酸がマクマードドライバレーのフレミング山（Mount Fleming）などのシルト岩にみられない（Matsumoto et al.,1985b）。しかしながら，キャラペースヌナタークのシルト岩には長鎖成分もかなり多く含まれ，ゴンドワナ植物群に由来するものと思われる（Matsumoto et al.,1986）。一方，プリスタン/フィタン比からアランヒルズ付近の堆積環境は浅い淡水であると推定される（Matsumoto et al., 1987b）。

（22S/22R）-17α（H），21β（H）-C_{31}-C_{33} トリテルパン比は熱平衡（1.5）に近い値であるが，（20S/20R）-24-エチル-5α（H），14α（H），17α（H）-C_{29} ステラン比（0-1.1）は大きく変動し熱平衡には達していない（Fig.11, Matsumoto et al., 1987b）。また，（20S/20R）-24-エチル-5α（H），14α（H），17α（H）-C_{29} ステラン比と（20R+20R）-5α（H），14β（H），17（（H）/5α（H），14（（H），17α（H）-C_{29} ステラン比は，極めてよい相関関係にある（r＝0.96）。これら大きく異なる熟成度より，アランヒルズおよびキャラペースヌナタークにおける堆積岩形成時の熱作用は小さく，ジュラ紀の玄武岩の貫入による熱の影響を強く受けているといえよう（Matsumoto et al., 1987b）。

5. 岩石内微生物群の有機成分

ビーコン累層群中の砂岩は多孔質で酸化鉄により着色し，太陽光を吸収するため温度が上がり，また保温効果があり保水作用がある。Friedmann ら（例えば，Friedmann and Ocampo, 1976; Friedmann, 1982; Friedmann et al., 1993）は，砂岩の表層から数 mm 内部には，地衣類，藻類およびバクテリア等から構成される特異な岩石内微生物群（cryptoendolithic microbial communities）が広く分布することを発見している（Fig. 2E, 2F）。岩石内微生物群は寒冷で乾燥した極限環境への生物の適応形態の一つである。また，岩石内微生物群は約 30 億年前の火星で水域が消滅後，火星における最終段階の生命の存在形態と考えられている（Friedmann, 1986; Friedmann and Koriem, 1989; McKay, 1993）。岩石内微生物群は卓越する生物種により Lichen-dominated community, *Hemichloris* community, Red *Gloeocapsa* community および *Chroococchidiopsis* community に分類されている（Nienow and Friedmann, 1993）。

Matsumoto et al.（1992b, 2004）は岩石内微生物群の炭化水素と脂肪酸を分析し，それらの起源生物，生物活動，化石化プロセスおよびゴンドワナ大陸の堆積物の影響について検討を行っている。岩石内微生物群には一連の *n*-アルカン（*n*-C_{15} – *n*-C_{36}），アンチイソ-アルカン（a-C_{20} – a-C_{30}），熟成度の異なるトリテルパンやステラン，*n*-アルカノイック酸（*n*-C_{12} – *n*-C_{32}），アンチイソ-アルカノイック酸（a-C_{20} – a-C_{30}），不飽和脂肪酸および分岐脂肪酸（イソ，アンチイソ）が分布する。岩石内微生物群に特異的なのは，長鎖アンチイソ-アルカンおよび長鎖アンチイソ-アルカノイック酸が，しばしば主成分として存在することである（Fig. 12，Fig. 13）。アンチイソ-アルカンの主成分は a-C_{26}，a-C_{28} または a-C_{25} で，アンチイソ-アルカノック酸の場合は a-C_{27}，a-C_{29} または a-C_{26} である。これらのアンチイソ化合物は，Lichen-dominated community, *Gloeocapsa* community, *Hormathonema*-*Gloeocapsa* community, Fossil community（主とし

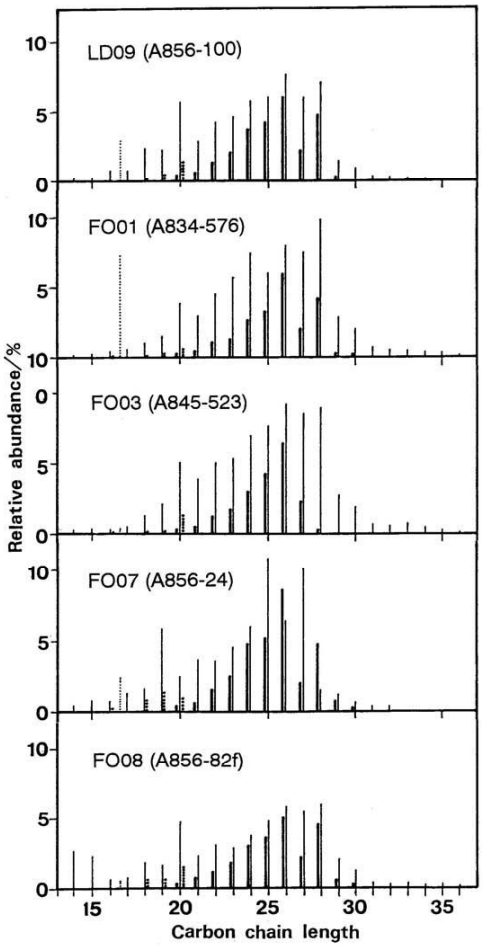


Fig. 12. Hydrocarbon distribution in selected cryptoendolithic microbial communities from the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. Solid line: *n*-Alkanes. Bold solid line: *Anteiso*-alkanes. Dotted line: *Iso*-alkanoic acids. LD9: Lichen-dominated community. FO01, F03, FO07 and FO08: Fossil community (probably lichen-dominated community).

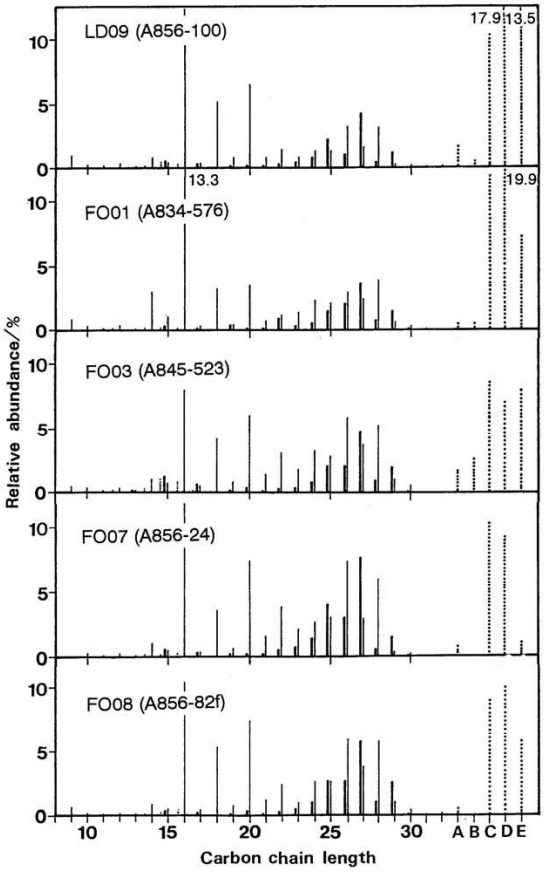


Fig. 13. Fatty acid distribution in selected cryptoendolithic microbial communities from the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. Solid line: *n*-Alkanoic acids (Matsumoto et al., 2004). Bold solid line: *Anteiso*-alkanoic acids. Dotted line: *Iso*-alkanoic acids. Bold dotted line: *n*-Alkenoic acids. A: n-$C_{16:1}$. B: n-$C_{16:2}$. C: n-$C_{18:1}$. D: n-$C_{18:2}$. E: n-$C_{18:3}$. LD9: Lichen-dominated community. FO01, F03, FO07 and FO08: Fossil community (probably lichen-dominated community).

て lichen-dominated community と推定される）に分布するが，bacteria, lichen, algae-cyanobacteria およびコロニーのない岩石中にはみられない（Matsumoto et al., 2004）。また，これらのアンチイソ化合物は湖沼堆積物，土壌およびシルト質のビーコン累層群試料には存在せず，岩石内微生物群に特異的なものであることが明らかになった（Matsumoto et al., 1985, 1986, 1990b; Matsumoto, 1993）。

岩石内微生物群の長鎖アンチイソーアルカノイック酸と長鎖 *n*- アルカノイック酸をプロットすると極めてよい相関が得られている（$r^2 = 0.92$, Fig. 14）。このことはこれらの長鎖化合物が同一の起源生物に由来することを強く示唆する，一方，長鎖アンチイソ化合物は弱酸性湖である田沢湖や猪苗代湖の湖底堆積物中に存在することが報告されている（Fukushima et al., 1996, 2005）。したがって，これらのアンチイソ化合物は適度な pH（3-5）でバクテリアなどの微生物により合成されるものと推定される。

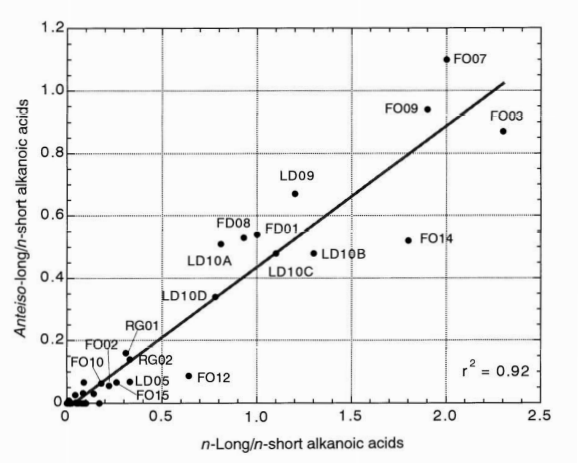


Fig. 14. Correlation between *n*-long (*n*-C_{20} - *n*-C_{33})/*n*-short (*n*-C_{12} - *n*-C_{19})-chain alkanoic acid ratios and *anteiso*-long (*a*-C_{20} - *a*-C_{30})/*n*-short alkanoic acid ratios for cryptoendolithic microbial communities from the McMurdo Dry Valleys in Antarctica. Sample numbers: LD01-LD10, Lichen dominated community; HG01 and HG02, *Hormathonema-Gloeocapsa* community; RG01 and RG02, Red *Gloeocapsa* community; BA01, Bacteria; LI01-LI03, Lichen community; AL01 and AL02, Algae and cyanobacteria; FO01-FO15, Fossil community (probably lichen-dominated community); UC01 and UC02, Uncolonized rock. Normal-long (*n*-C_{20} - *n*-C_{33})/*n*-short (*n*-C_{12} - *n*-C_{19})-chain alkanoic acid ratios are less than 0.2 for LD01, LD02, LD03, LD04, LD06, LD07, LD08, HG01, HG02, BA01, LI01, LI02, LI03, AL01, AL02, FO04, FO05, FO06, FO10, FO11, FO13, UC01 and UC02 samples.

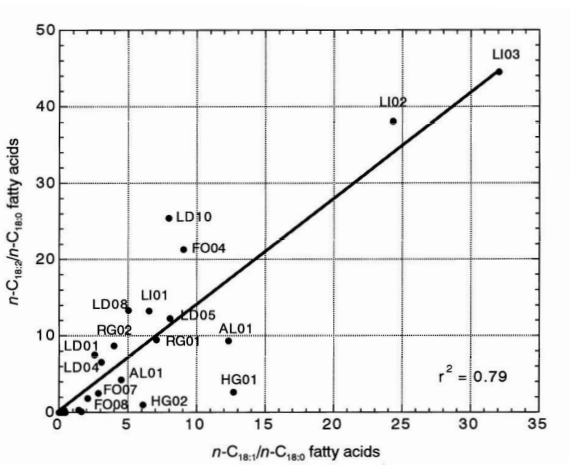


Fig. 15. Correlation between *n*-$C_{18:1}$/*n*-$C_{18:0}$ and *n*-$C_{18:2}$/*n*-$C_{18:0}$ fatty acid ratios for cryptoendolithic microbial communities from the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. Sample numbers are shown in Fig. 14. Normal-$C_{18:1}$/*n*-$C_{18:0}$ fatty acid ratios are less than 2.0 for LD02, LD03, BA01, FO04, FO05, FO11, FO13, UC01 and UC02 samples. Correlation coefficient (r^2) = 0.79.

岩石内微生物群は岩石の風化による表面の剥離や珪化作用などの地質学的プロセス，環境条件の変動により死滅し化石化する（Friedmann and Weed, 1987; Friedmann and Koriem, 1989）。不飽和脂肪酸は微生物学的および化学的に飽和脂肪酸より消失しやすい（Kawamura et al., 1980; Kawamura and Ishiwatari, 1981）。脂肪酸の不飽和／飽和比の *n*-$C_{18:1}$（炭素数：不飽和数）/*n*-$C_{18:0}$ と *n*-$C_{18:2}$/*n*-$C_{18:0}$ をプロットすると高い相関関係（$r^2 = 0.79$）が得られる（Fig. 15）。脂肪酸の不飽和／飽和比は生物種により異なると考えられるが，Lichen-dominated community と Fossil community で比較した場合，*n*-$C_{18:1}$/*n*-$C_{18:0}$ 比は前者が4.1（n=8）で後者は2.1（n=8）となり明らかに Fossil community が小さい。したがって，脂肪酸の不飽和／飽和比は岩石内微生物群の化石化プロセスのバイオマーカーとして有効と考えられる（Matsumoto et al., 2004）。

フレミング山（Mount Fleming）から採取された Fossil community には，熱変性を受けた（22S）-17*α*（H），21*β*（H）-トリテルパンおよびモレタン，（20S）-5*α*（H），14*β*（H），17*β*（H）-ステランおよびジアステランが分布する（Matsumoto et al., 2004）。これらの（20S/20R）-24-エチル-5*α*（H），14*α*（H），17*α*（H）-C_{29} ステラン比と（20R＋20S）-5*α*（H），14*β*（H），17*β*（H）/5*α*（H），14*α*（H），17*α*（H）-C_{29} ステラン比は，アランヒルズおよびカラペースヌナタークから採取された生物が生息していない試料と同様である（Fig. 16）。また，（22S/22R）-C_{31} トリテルパン比でも同様の結果が得られている（Matsumoto et al., 2004）。現在フレミング山には熱源がないので，これらの熱変性を受けたステランやトリテルパンは，デボン紀―ジュラ紀にビーコン累層群が堆積した当時の有機物に由来するものと考えられる。さらに，これらのバイオマーカーの熟成度は大きく異なるため，ジュラ紀におけるフェラードレライト（Ferrar dolerite）の貫入（1.6–1.9 億年前）による熱の影響が加わったためであろう（Bridin et al., 1962）。リンナステラ

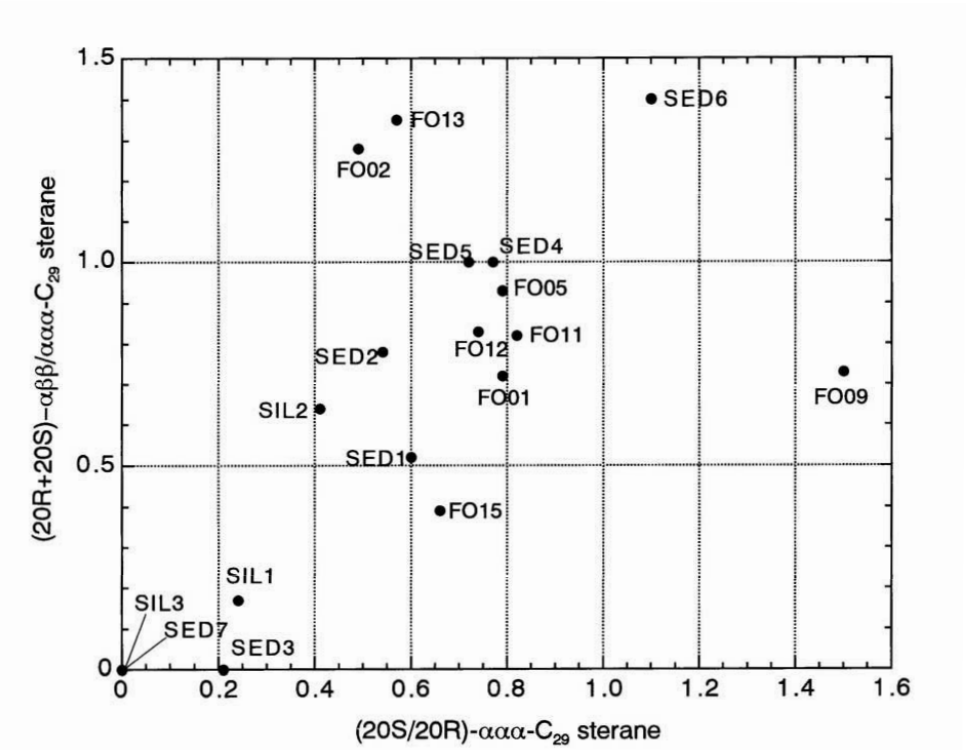


Fig. 16. Correlation between (20S/20R)-5α (H), 14α (H), 17α (H)-C_{29} sterane ratios and (20R+20S)-5α (H), 14β (H), 17β (H)/5α (H), 14α (H), 17α (H)-C_{29} sterane ratios for cryptoendolithic microbial communities from the McMurdo Dry Valleys in Antarctica, as compared with Beacon Supergroup samples from Allan Hills and Carapacae Nunatak (Matsumoto et al., 1987b). SED1-SED7: Sedimentary rocks. SIL1-SIL3: Silicified woods.

ス（Linnaeus Terrace）とバトルシッププロモントリー（Battleship Promontory）でもゴンドワナランド堆積物中の有機物の影響がかなりあると言えよう。

6. まとめ

南極最大の露岩地帯である南ビクトリアランドのマクマードドライバレーの湖沼水および堆積物，土壌，ゴンドワナ大陸の堆積物であるビーコン累層群および岩石内微生物群の有機地球化学的研究を総括した。主な研究成果は次のようにまとめられる。

南極湖沼の部分循環湖では深度により卓越する有機成分が異なり，また，湖底付近では著しくTOC濃度が高く，長年月の間に溶存塩類とともに難分解性の有機成分が濃縮している。マクマードドライバレーには現在維管束植物が存在しないにも関わらず，湖沼堆積物には長鎖の*n*-アルカン，*n*-アルカノイック酸，3-ヒドロキシ酸がかなり多く分布する。これらの長鎖化合物は南極のみならずまた中緯度・低緯度の環境試料でも微生物や藻類が重要なソースであると考えられる。南極湖沼にはC_{29}ステロール（24-エチルコレスト-5-エン-3β-オール）が主成分として存在し，シアノバクテリア，緑藻およびケイ藻が起源生物と考えられる。これらの生物は維管束植物の存在する中緯度や低緯度の環境でもC_{29}ステロールのソースとして重要であろう。南極湖沼にはリグニン関連の一連のフェノールカルボン酸は存在せず，主として*p*-ヒドロキシ安息香酸が検出され，バニリン酸，シリンガ酸，*p*-クマール酸およびフェルラ酸が維管束植物のバイオマーカーとして重要であることが示された。

マクマードドライバレーの土壌には長鎖の*n*-アルカン，*n*-アルケン，*n*-アルカノイック酸が主成分として存在する。また，土壌中には生細胞がみられず不飽和脂肪酸がほとんど存在しないことより，現世の生物が寄与している可能性はない。ト

リテルパンおよびステランの熟成度より，土壌中の有機成分はビーコン累層群の風化生成物や新生代における維管束植物を含む生物活動によるものと考えられる。

アランヒルズおよびカラペースヌナタークから採取されたビーコン累層群のビジュアルケロジェンや有機成分の特徴より，アランヒルズの有機物は維管束植物の影響を大きく受けているが，カラペースヌナタークではシダ類の寄与がかなり大きいことが明らかになった。また，熟成度の異なるトリテルパンおよびステランより，ジュラ紀における玄武岩の貫入による熱の影響を強く受けているが，ビーコン累層群の堆積岩生成時の熱の作用は極めて小さかったと推定される。

ビーコン累層群の砂岩に生息する岩石内微生物群には，特異的成分である長鎖アンチイソ-アルカン，アンチイソ-アルカノイック酸が，長鎖 *n*-アルカンおよび *n*-アルカノイック酸とともに存在する。長鎖アンチイソ成分は適度な pH 条件（3-5）でバクテリアや地衣類などの微生物により合成されるものと考えられる。岩石内微生物群中に存在する脂肪酸の不飽和／飽和比は，環境変動に不安定な岩石内微生物群の化石化のプロセスを反映する指標となろう。岩石内微生物群には熟成度の異なるビーコン累層群と同様のトリテルパンやステランが分布することより，微生物群が合成した有機成分の他に堆積岩生成時の有機物が残存していることが示された。

謝　辞

本研究を実施するに当たり，元千葉工業大学・㈶日本極地研究振興会理事長の鳥居鉄也先生（故人），元東京都立大学の半谷高久名誉教授（故人），東京大学の綿抜邦彦名誉教授他多数の方々にお世話になった。南極の調査に際しては㈶日本極地研究振興会，ニュージーランド南極局（Antarctic Division, DSIR, New Zealand），米国科学財団（National Science Foundation, U. S. A.），国立極地研究所（日本），米国海軍（US Navy）のサポートを頂いた。お世話になった方々に深甚なる感謝を致します。一方，2 名の査読者の方には貴重なコメントを頂き感謝致します。

引用文献

Aizaki M., Otsuki A., Fukushima T., Kawai T., Hosomi M. and Muraoka K. (1981) Application of modified Carlson's trophic status index to Japanese lakes and its relationships to other parameters related to trophic state. *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.* **23**, 13-31.

Armitage K. B. and House H. B. (1962) A limnological reconnaissance in the area of McMurdo Sound, Antarctica. *Limnol. Oceanogr*. **7**, 36-41.

Bachtel A., Gawlick H. -J., Gratzer R., Tomaselli M. and Puttmann W. (2007) Molecular indicators of palaeosalinity and depositional environment of small scale basins within carbonate platforms: The Late Triassic Hauptdolomite Wiestalstausee section near Hallein (Northern Calcareous Alps, Austria). *Org. Geochem*. **38**, 92-111.

Barrett P. J. (1991) The Devonian to Jurassic Beacon Supergroup of the Transantarctic Mountains and correlatives in other parts of Antarctica. In: *The Geology of Antarctica* (Tingey R. J. ed.), Clarendon Press, Oxford, pp. 120-152.

Barrett P. J. and Kyle R. A. (1975) The early Permian glacial beds of south Victoria Land and the Darwin Mountains, Antarctica. In: *Gondowana Geology* (Campbell K. S. W., ed.), Australian National University Press, Canberra, pp. 333-346.

Briden J. C. and Oliver R. L. (1962) Paleomagnetic results from the Beardmore Glacier Region, Antarctica. *New Zealand J. Geol. Geophys*. **6**, 388-394

Burton H. R. (1981) Chemistry, physics, and evolution of Antarctic saline lakes, A review. *Hydrobiologia* **82**, 339-362.

Cardoso J. N. and Eglinton G. (1983) The use of hydroxyl acids as geochemical indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 723-730.

Carlson R. E. (1977) A trophic state index for lakes. *Limnol. Oceanogr*. **22**, 361-369.

El-Basyouni S. Z., Chen D., Ibrachim R. K., Neish A.C.and Towers G. H. N. (1964) The biosynthesis of hydroxybenzoic acids in higher plants. *Phytochemistry* **3**, 485-492.

Friedmann E. I. (1982) Endolithic microorganisms in the Antarctic cold desert. *Science* **215**, 1045-1053.

Friedmann E. I. (1986) The Antarctic cold desert and the search for traces of life on Mars. *Adv. Space Res.* **6** (12), 265-268.

Friedmann E. I., Kappen L., Meyer M. A. and Nienow J. A. (1993) Long-term productivity in the cryptoendolithic microbial community of the Ross Desert, Antarctica. *Microb. Ecol.* **25**, 51-69.

Friedmann E. I. and Koriem A. M. (1989) Life on Mars: how it disappeared (if it was ever there). *Adv. Space Res.* **9** (6), 167-172.

Friedmann E. I. and Ocampo R. (1976) Endolithic blue-green algae in the Dry Valleys: Primary producers in the Antarctic desert ecosystem. *Science* **193**, 1247-1249.

Friedmann E. I. and Weed R. (1987) Microbial trace-fossil formation, biogenous, and abiotic weathering in the Antarctic cold desert. *Science* **236**, 703-705.

Fukushima K., Mochizuki M, Hayashi H., Ishikawa R., Uemura H., Ogura K. and Tanaka A. (1996) Long-chain *anteiso* compound series found in acidified freshwater lake sediments in Japan: Lake Tazawa-ko. *Geochem. J.* **30**, 111-130.

Fukushima F., Yoda A., Kayama M. and Miki S. (2005) Implications of long-chain *anteiso* compounds in acidic freshwater lake environments: Inawashiro-ko in Fukushima Prefecture, Japan. *Org. Geochem.* **36**, 311-323.

Greene S. W., Gressitt J. L., Koob D., Llano G. A., Rudolph E. D., Singer R., Steere W. C. and Ugolini F. C. (1967) Terrestrial Life of Antarctica. In: *Antarctic Map Folio Ser. Folio 5* (Bushnell V. C., ed.), Amer. Geophys. Soc., New York, pp. 1-24.

Kawamura K. and Ishiwatari R. (1981) Experimental diagenesis of fatty acids in a sediment: changes in their existence forms upon heating. *Geochem. J.* **15**, 1-8.

Kawamura K., Ishiwatari R. and Yamazaki M. (1980) Identification of polyunsaturated fatty acids in surface lacustrine sediments. *Chem. Geol.* **28**, 31-39.

近田俊文・滝井　進・福井　学・楠岡　泰・松本源喜・中谷　周・鳥居鉄也（1987）南極バンダ湖における細菌の細胞サイズと現存量の垂直分布．南極資料 **31**, 109-117.

Mackenzie A. S., Brassell S. C., Eglinton G. and Maxwell J. R. (1982) Chemical fossils: the geological fate of steroids. *Science* **217**, 491-504.

松本源喜（1988）南極の有機物からみたバイオマーカー . *Res. Org. Geochem.* **6**, 55-59.

Matsumoto G. I. (1989) Biogeochemical study of organic substances in Antarctic lakes. Hydrobiologia **172**, 265-289.

Matsumoto G. I. (1993) Geochemical features of the McMurdo Dry Valley lakes. In: *Physical and Biogeochemical Processes in Antarctic Lakes. Antarct. Res. Ser.* **59** (Green W. and Friedmann E. I., eds.), Amer. Geophys. Union, Wash. D. C., pp. 95-118.

Matsumoto G. I. (1998) Environmental geochemical and biological features of Antarctic oases. *Proc. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue* **52**, 230-250 (Proceedings of the International Symposium on Environmental Research in the Antarctic).

Matsumoto G. and Hanya T. (1977) Organic carbons and fatty acids in Antarctic saline lakes. *Antarct. Rec.* **58**, 81-88.

Matsumoto G. I. and Nagashima H. (1984) Occurrence of 3-hydroxy acids in microalgae and cyanobacteria and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1683-1687.

Matsumoto G., Torii T. and Hanya T. (1979) Distribution of organic constituents in lake waters and sediments of the McMurdo Sound region in the Antarctic. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue* **13**, 103-120.

Matsumoto G., Torii T., Fukui F. and Hanya T. (1981a) The features of organic constituents in lake sediments from Syowa Oasis in East Antarctica. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **21**, 703-707.

Matsumoto G., Torii T. and Hanya T. (1981b) High abundance of long-chain normal alkanoic acids in Antarctic soil. *Nature* **290**, 688-690.

Matsumoto G., Torii T. and Hanya T. (1982) High abundance of algal 24-ethylcholesterol in Antarctic lake sediment. *Nature* **299**, 52-54.

Matsumoto G., Torii T. and Hanya T. (1983) Sterols and

phytol in lake sediments from Syowa and Vestfold oases in the Antarctic. *Geochem. J*. **17**, 1-8.

Matsumoto G., Torii T. and Hanya T. (1984a) Vertical distribution of organic constituents in an Antarctic lake: Lake Vanda. *Hydrobiologia* **111**, 119-126.

Matsumoto G. I., Shioya M. and Nagashima H. (1984b) Occurrence of 2-hydroxy acids in microalgae. *Phytochemistry* **23**, 1421-1423.

Matsumoto G. I., Torii T. and Hanya T. (1985a) Sterols and fatty acids in foams from Antarctic lakes of the Dry Valleys in south Victoria Land. *Geochem. J*. **19**, 91-96.

Matsumoto G. I., Watanuki K. and Torii T. (1985b) Fatty acids in the Beacon Group of southern Victoria Land in Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue* **37**, 201-210.

Matsumoto G. I., Funaki M., Machihara T. and Watanuki K. (1986) Alkanes and alkanoic acids in the Beacon Supergroup samples from the Allan Hills and the Carapace Nunatak in Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res. Spec. Issue* **43**, 145-158.

Matsumoto G. I., Watanuki K. and Torii T. (1987a) Further study on the vertical distribution of organic constituents in an Antarctic lake: Lake Vanda. *Proc. NIPR Symp. Polar Boil.* **1**, 219-232.

Matsumoto G. I., Machihara T., Suzuki N., Funaki M. and Watanuki K. (1987b) Steranes and triterpanes in the Beacon Supergroup samples from southern Victoria Land in Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2663-2671.

Matsumoto G. I., Watanuki K. and Torii T. (1988) Hydroxy acids in Antarctic lake sediments and their geochemical significance. *Org. Geochem.* **13**, 785-790 (Advances in Organic Geochemistry 1987).

Matsumoto G. I., Watanuki K. and Torii T. (1989) Vertical distribution of organic substances in an Antarctic lake: Lake Fryxell. *Hydrobiologia* **172**, 291-303.

Matsumoto G. I., Akiyama M., Watanuki K. and Torii T. (1990a) Unusual distributions of long-chain *n*-alkanes and *n*-alkenes in Antarctic soil. *Org. Geochem*. **15**, 403-412.

Matsumoto G. I., Hirai A., Hirota K. and Watanuki K. (1990b) Organic geochemistry of the McMurdo Dry Valleys soil, Antarctica. *Org. Geochem*. **16**, 781-791 (Advances in Organic Geochemistry 1989).

松本源喜・平井明夫・綿抜邦彦（1990）南極マクマードドライバレーの土壌中に存在する有機成分の起源. *Res. Org. Geochem*. **7**, 11-16.

Matsumoto G. I., Hirota K., Ohtani S., Watanuki K. and Torii T. (1991) Occurrence of long-chain *n*-alkanes and *n*-alkanoic acids, and C_{29} sterols, in Antarctica and their geochemical significance. In *Organic Geochemistry: Advances and Applications in the Natural Environment* (Manning D. A. C., ed.), Manchester University Press, Manchester, pp. 536-539.

Matsumoto G. I., Nakaya S., Murayama H., Masuda N., Kawano T., Watanuki K. and Torii T. (1992a) Geochemical characteristics of Antarctic lakes and pond. *Proc. NIPR Symp. Polar Boil*. **5**, 125-145.

Matsumoto G. I., Friedmann E. I., Watanuki K. and Ocampo-Friedmann R. (1992b) Novel long-chain *anteiso*-alkanes and *anteiso*-alkanoic acids in Antarctic rocks colonized by living and fossil cryptoendolithic microorganisms. *J. Chromatogr*. **598**, 267-276.

Matsumoto G. I., Ohtani S., Murayama H., Hirota K., Watanuki K. and Torii T. (1993) Geochemical features of organic components in lake sediments and algal mats from the Lützow-Holm Bay region, Antarctica. *Verh. Internat. Verein. Limnol*. **25**, 968-970.

Matsumoto G. I., Nienow J. A., Friedmann E. I., Sekiya E. and Ocampo-Friedmann R. (2004) Biogeochemical features of lipids in endolithic microbial communities in the Ross Desert (McMurdo Dry Valleys), Antarctica. *Cellar Molecular Biol*. **50**, 591-604.

McKay C. P. (1993) Relevance of Antarctic microbial ecosystems to exobiology. In: *Antarctic Microbiology* (Friedmann E. I., ed.), Wiley-Liss, New York, pp. 593-601.

McKelvey B. C. and Webb P. N. (1962) Geological investigations in southern Victoria Land, Antarctica. *New Zealand J. Geol. Geophys*. **5**, 143-162.

Medeiros P. M. and Simoneit B. R. T. (2008) Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. *Org. Geochem*. **39**, 52-74.

Nienow J. A. and Friedmann E. I. (1993) Terrestrial lithophytic (rock) communities. In: *Antarctic Microbiology* (Friedmann, E. I., ed.), Wiley-Liss, New York, pp. 343-412.

O'Leary W. M. (1982) Lipoidal contents of specific microorganisms. In: *CRC Handbook of Microbiology*, 2nd Ed. Vol. IV. Microbial Composition: Carbohydrates, Lipids, and Minerals (Laskin A. I. and Lechevalier H. A., eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 391-434.

Peters K. E. and Moldowan J. M. (ed., 1993) In: *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 363 p.

Peters K. E., Walters C. C. and Moldowan J. M. (eds., 2005) In: *The Biomarker Guide, Vol. 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, Vol. 2, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, Cambridge University Press, Cambridge, 1155 p.

Philp R. P. (ed., 1985)) In: *Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra. Meth. Geochem. Geophys*. 23, Elsevier, Amseterdam, 294 p.

Reddy G. S. N., Aggarwal R. K., Matsumoto G. I. and Shivaji S. (2000) *Arthrobacter flavus* sp. nov., a psychrophilic bacterium isolated from a pond in McMurdo Dry Valley, Antarctica. *Int. J. Sys. Evol. Microbiol.* **50**, 1553-1561.

Reddy G. S. N., Prakash J. S. S., Prabahar V., Matsumoto G. I., Stackebrandt E. and Shivaji S. (2003a) *Kocuria polaris* sp. nov., an orange-pigmented psychrophilic bacterium isolated from an Antarctic cyanobacterial mat sample. *Int. J. Sys. Evol. Microbiol*. **53**, 183-187.

Reddy G. S. N., Prakash J. S. S., Srinivas R., Matsumoto G. I. and Shivaji S. (2003b) *Leifsonia rubra* sp. nov. and *Leifsonia aurea* sp. nov., psychrophiles from a pond in Antarctica. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **53**, 977-984.

Seifert W. K. and Moldowan J. M. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 783-794.

Simonart P. and Verachtert H. (1966) Phenolic compounds produced by *Aspergillus fumigates* and *Penicillium spinulosum*. *Bull. Soc. Chim. Biol*. **48**, 943-950.

Simonov I. M. (ed., 1971), In *The Oases of Eastern Antarctica*. Hydrometeological Publishing Office, Leningrad.

Takii S., Konda T., Hiraishi A., Matsumoto G. I., Kawano T. and Torii T. (1986) Vertical distribution in and isolation of bacteria in Lake Vanda: An Antarctic lake. *Hydrobiologia* **135**, 15-21.

Torii T. and Yamagata N. (1981) Limnological studies of saline lakes in the dry valleys. In: *Dry Valley Drilling Project (Antarct. Res. Ser*. 33, McGinnis L. D. ed.), Amer. Geophys. Union, Washington, D.C., pp. 141-159.

Torii T., Yamagata N., Nakaya S., Murata S., Hashimoto T., Matsubaya O. and Sakai H. (1975) Geochemical aspects of the McMurdo saline lakes with special emphasis on the distribution of nutrient matters. In: *Geochemical and Geophysical Studies of Dry Valleys, Victoria, Antarctica (Mem. Spec. Issue* 4, Torii T. ed.), National Institute of Polar Research, Tokyo, pp.5-29.

Vincent W. F. (1987) Extreme aquatic enivironments-II, Antarctic Limnology. In: *Inland Waters of New Zealand* (ed. Vines, A. B.), Science Information Publ. Center, Wellington, pp. 379-411.

Vincent W. F., Downes M. T. and Vincent C. L. (1981) Nitrous oxide cycling in Lake Vanda, Antarctica. *Nature* **292**, 618-620.

Volkman J. K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem*. **9**, 83-99.

Volkman J.K., Barrett S.M., Blackburn S.I., Mansour M.P., Sikes E.L. and Gelin F. (1998) Micorbial biomarkers: A review of recent research developments. *Org. Geochem*. **29**, 1163-1179.

Wada E., Shibata R. and Torii T. (1981) ^{15}N abundance in Antarctica: Origin of soil nitrogen and ecological

implicatiojns. *Nature* **292**, 327-329.

Wilson G. S., Barron J. A., Ashworth A. C., Askin R. A., Carter J. A., Curren M. G., Dalhuisen D. H., Friedmann E. I., Fyodorov-Davidov D. G., Gilichinsky D. A., Harper M. A., Harwood D. M., Hiemstra J. F., Janecek T. R., Licht K. J., Ostroumov V. E., Powell R. D., Rivekina E. M., Rose S. A., Stroeven A. P., Stroeven P., van der Meer J. J. M. and Wizevich M. C. (2002) The Mount Feather Diamicton of the Sirius Group: an accumulation of indicators of Neogene Antarctica glacial and climatic history. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol*. **182**, 117-131.

Wilson A. T. and Wellman H. W. (1962) Lake Vanda: An Antarctic lake. *Nature* **196**, 1171-1173.

Yunker M. B. and Macdonald R. W. (2003) Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Org. Geochem*. **34**, 1525-1541.

Yusa Y. (1975) On the water temperature in Lake Vanda, Victoria Land, Antarctica. In: *Geochemical and Geophysical Studies of Dry Valleys, Victoria, Antarctica (Mem. Spec. Issue* 4, Torii T., ed.), National Institute of Polar Research, Tokyo, pp.75-89.