

総説

分子レベル安定炭素・水素同位体比の古気候研究への適用*

関 宰**

(2011年4月30日受付, 2011年8月9日受理)

Abstract

Biomarkers have increasingly become common tools in the reconstruction of past environmental conditions. Molecular analyses of terrestrial biomarker lipids extracted from ocean, lake and bog sediments have been used for reconstructions of paleovegetation and associated paleoclimate histories. Stable carbon and hydrogen isotopic compositions of certain biomarkers provide powerful paleoclimate information. Stable carbon isotopic composition of C₃₇ alkenone, which is specific biomarker of certain haptophyte algae, have been used to reconstruct concentration of atmospheric carbon dioxide in a past. Recently developed techniques for measuring compound-specific hydrogen isotope compositions of alkyl lipids has potential as a proxy of temperature, precipitation, relative humidity and hydrological cycles of the past.

1. はじめに

地球の気候システムは複数の要素からなり、このシステムは外部強制力に対して様々な時間スケールで相互作用しながら変化すると考えられている。地球の気候システムを理解するには古気候アーカイブ(海洋湖沼堆積物や年輪, サンゴ, アイスコア等)から過去の気候を復元し, 様々な角度から解析する必要がある。この際, 出来るだけ多くの信頼出来るデータを抽出する事が重要である。

バイオマーカーには起源特異性が高い化合物が数多く存在する。生体有機分子の分子組成は生物活動が行われる様々な場での環境因子や代謝過程における生理・生態系を反映し, また C, H, O, N などの安定同位体は物質の生成・移動・分解過程で規則的に変化することが知られている。この有

機物の多様性と組成や同位体比の規則性を理解する事により, 有機地球化学はここ 20 年あまりで大きな進歩を遂げ, 地球環境情報を解読できる数多くの有用な手法を生み出してきた (Eglinton and Eglinton, 2008)。

例えば古気候・古環境研究に適用された中で最も成功した例としてアルケノン古水温計が挙げられる (Brassell et al., 1986)。また近年ではアーキアやバクテリアが作るエーテル脂質の組成比が温度トレーサーとして提案されている (Schouten et al., 2002; Weijers et al., 2007)。一方, バイオマーカーの安定同位体比の研究からは, 植生 (C3 vs C4 植物) の変遷 (Huang et al., 2001), メタンサイクル (Hinrichs et al., 2003), 大気二酸化炭素濃度 (Jasper and Hayes, 1990), 降水量 (Hou et al., 2006) などの推定手法が提案され, 適用されてきた。本稿で

*Application of compound specific stable carbon and hydrogen isotope ratios for paleoclimate study

**北海道大学低温科学研究所 〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目

Osamu Seki: Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University N19W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819 JAPAN

e-mail: seki@pop.lowtem.hokudai.ac.jp Tel: 011-706-5504; Fax: 011-706-7142

は誌面が限られているため、2つの代表的なアプローチを紹介する。なお、分子レベル安定同位体比の原理や測定法に関しては、本稿では触れない。それらについては力石と大場 (2008) や力石 (2009) に詳しく述べられているので、そちらを参照されたい。

2. バイオマーカーの安定炭素同位体比による大気二酸化炭素濃度の復元

分子レベル安定炭素同位体比から古気候研究へ応用できる強力な手法の一つとしてアルケノン安定炭素同位体比による大気二酸化炭素濃度の復元を挙げることができる。二酸化炭素は主要な温室効果ガスの一つであり、地球の歴史を通してその濃度は様々な時間スケールで大きく変動してきたと考えられており、過去の地球表層の気温をコントロールしてきた気候因子の一つである。また現在進行中の二酸化炭素濃度の増加も地球温暖化の主要な要因と考えられているが、過去の地球の気候変動と二酸化炭素濃度の変動を知る事は、モデルによる地球温暖化の結果を検証するという観点からも重要である。気候モデルの予測においては二酸化炭素の温室効果ガスとしての気候感度(二酸化炭素濃度が2倍になったときの地表平均気温の変化量)の設定が重要であるからである。

過去の大気二酸化炭素濃度を知る方法として最も信頼性が高い手法は、アイスコア中に閉じ込められた過去の大気の濃度を直接測定することである。南極のアイスコアからは過去約80万年程度の変動の復元が可能である(Lüthi et al., 2008; Petit et al., 1999)。過去80万年間では二酸化炭素濃度が産業革命直前の値よりも~100ppm程度低い期間(氷河期)が存在するが、現在よりも高い濃度の期間は存在しない。そのため、温暖化のアナロジーとしての二酸化炭素濃度が高い気候状態の情報を得る事が出来ない。大気二酸化炭素濃度が現在よりも高く温暖な時代は70万年前より以前にあり、こうした古い時代の場合はモデルやプロキシーにより間接的に復元する必要がある。プロキシーによって定量的に過去の二酸化炭素濃度を復元する手法としては炭酸塩の(1)ホウ素同位体比(Pearson and Palmer, 2000)、(2)葉の気孔密度指数

(Kürschner et al., 1996) (3)一次生産者の炭素固定における炭素同位体分別(Jasper and Hayes, 1990)そして(4)土壌カルクリートの安定炭素同位体比(Retallack, 2009)の4つの手法が提案され、実際に用いられている。1-3の手法については沢田(2008)にも日本語で詳しく解説されている。1と2の手法についてはそちらを参照されたい。

一次生産者の炭素固定における炭素同位体分別という、直接的に大気二酸化炭素を取り込んで陸上植物のバイオマーカーに関連していると予想されるかもしれないが、実は陸上植物のバイオマーカーを用いた手法は確立されていない。意外にも藻類バイオマーカーが用いられている。特に起源が円石藻に限定されているアルケノンが利用されている(Jasper and Hayes, 1990; Pagani et al., 1999a, 1999b; Pagani et al., 2005; Seki et al., 2010)。この手法では、まず海水中の二酸化炭素濃度を求め、大気と海水の二酸化炭素の交換が平衡状態であると仮定して大気中の二酸化炭素濃度を計算する。光合成で二酸化炭素を取り込む過程でおこる二酸化炭素との炭素同位体分別は海水中の二酸化炭素分圧と密接な関係があり、以下の関係式が導かれている(式1)。

$$\epsilon_p = \epsilon_f - \frac{b}{CO_{2(aq)}} \quad (\text{Bidigare et al., 1997}) \quad (\text{式 1})$$

ここで ϵ_p は二酸化炭素との炭素同位体比分別を表し、 ϵ_f はRuBisCO酵素による炭素固定時の同位体分別で-25‰の値を取る(Bidigare et al., 1997)、 b は植物生理学的因子を、 $CO_{2(aq)}$ は海水の二酸化炭素濃度を示す。この式からわかるように、 ϵ_p は藻類成長速度(Bidigare et al., 1997)や細胞サイズ(Pop et al., 1998)などの植物生理学的に因子によっても支配される。このように実際には炭素同位体分別を規定する要因は複雑である。しかしながら海水中の粒子の研究から b 値は栄養塩(リン酸)濃度と以下のように良い相関が得られており(Bidigare et al., 1997; Pagani et al., 2005)、この換算式を用いてリン酸濃度から b 値を求めるやり方が提案されている(式2)。

$$b = 118.52 \times [PO_4^{3-}] + 84.07 (r^2 = 0.78) \quad (\text{式 2})$$

また過去のある試料における藻類の炭素同位体

比分別を求めるには海水中の炭酸塩の安定炭素同位体比を知る必要があるが、これは共産する浮遊性有孔虫の安定炭素同位体比の測定から求める事が出来る。そして藻類の炭素同位体比分別は以下の関係式によって得る事ができる (式3)。

$$\epsilon_{p37.2} = [(\delta CO_{2(aq)} + 1000) / (\delta_{37.2} + 4.2 + 1000) - 1] \times 1000 \quad (式3)$$

ここで $\epsilon_{p37.2}$ は 2 不飽和アルケノンの炭素同位体分別、 $\delta CO_{2(aq)}$ は有孔虫殻の $\delta^{13}C$ 値から求めた溶解二酸化炭素の $\delta^{13}C$ 値 (厳密には有孔虫殻の $\delta^{13}C$ は温度依存性を持つので温度補正を行っている)、 $\delta_{37.2}$ は 2 不飽和アルケノンの $\delta^{13}C$ 値を示す。Fig. 1 は過去 4500 万年間において報告されているアルケノンの $\delta^{13}C$ 値から推定した二酸化炭素濃度のデータである。これらはそれぞれのサイトにおいてリン酸イオン濃度による栄養塩濃度推定によって決めた b 値に基づいて過去の二酸化炭素濃度を推定している。この推定には不確定性が大きいものの、2500 万年前は二酸化炭素濃度が非常に高かったことがわかる。

過去の b 値の推定に関しては、有孔虫の Cd/Ca 比などから過去の栄養塩濃度を推定する手法や円石藻の微化石サイズから細胞サイズを補正す

る手法が提案されている (Bidigare et al., 1997; Henderiks and Pagani, 2007)。例えば Henderiks and Pagani, (2007) は細胞のサイズの補正に関して以下の関係式を提案している (式4)。

$$b' = b[V:SA_{fossil} / V:SA_{Ehux}] \quad (式4)$$

ここで b' は細胞サイズを補正した b 値を、 $V:SA_{fossil}$ と $V:SA_{Ehux}$ はそれぞれ微化石と現在の主要なアルケノン生産者である *E. huxleyi* の細胞表面積に対する体積の比を示す。Seki et al. (2010) は堆積物中の微化石の種組成や殻のサイズの変化からそれぞれ過去の成長速度と細胞サイズの変動を見積もり、過去 500 万年間の二酸化炭素濃度を求めた。その結果、それらの手法で b 値を補正した二酸化炭素濃度は未補正に比べて、300 万年以前で高く見積もられた (Fig. 2)。補正した値を検証するために、Seki et al. (2010) はさらに有孔虫のホウ素同位体比から二酸化炭素濃度を復元したところ、そのホウ素同位体比から復元された二酸化炭素濃度の記録は b 値を補正したものと良く一致するのを見いだした。この結果はバイオマーカーの安定炭素同位体比から二酸化炭素濃度を復元するには過去の b 値を正確に知る必要性があることを示唆する。

藻類バイオマーカー (アルケノン) の安定炭素同位体比による二酸化炭素濃度復元にはまだ不確定な要素が多く、いくつかの仮定や補正を伴うために、仮説の域を出ていないのが現状である。復元の精度を向上させるためには、克服しなければならない問題が残されているものの、気候システムにおける外部強制力の一つである放射強制力に関する情報を得られる意義は大きい。今後もこの手法を用いた地質時代の二酸化炭素濃度のデータが報告されていけよう。その際、Seki et al. (2010) で行ったように他のプロキシによるクロスチェックなどを行い、復元の妥当性を検証する事が重要であると考えられる。

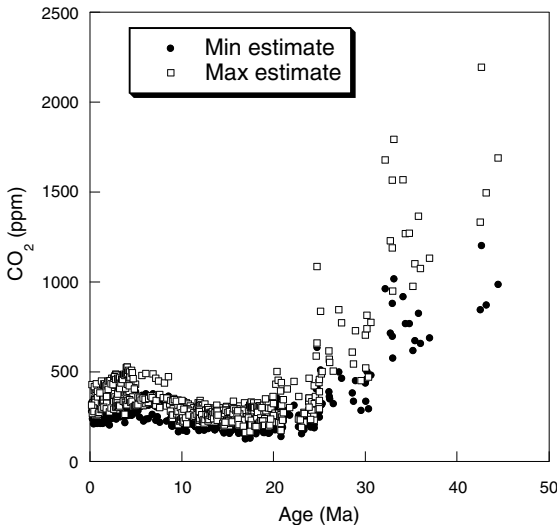


Fig. 1. Reconstructed CO_2 changes based on alkenone $\delta^{13}C$ over the past 45 Myrs. Data are from Pagani et al. (1999a), Pagani et al. (1999b), Pagani et al. (2005), Pagani et al. (2010) and Seki et al. (2010).

3. バイオマーカーの安定水素同位体比による降水量の復元

分子レベル安定水素同位体比分析が最も強力な手段として活用できるものを一つ選ぶとしたら過去の降水量の復元を挙げたい。陸上のバイオマス

と降水量の分布が酷似していることから解るように (Ruddiman, 2001), 降水による水の供給は地上で活動する生物にとって極めて重要である。また過去の人類の歴史を紐解いてみれば文明の興亡は気温の変化というより降水量の変化に支配されていることがわかる。かつて繁栄した四大文明は大河のそばに築き上げられていたし, 文明の滅亡は大旱魃によって引き起こされたケースが多い。

これらのことを考えれば, グローバルな気候変動が各地の降水パターンに及ぼす影響の予測精度を挙げる事がどれほど重要かわかる。

降水量を復元する手法は花粉分析・湖の湖面レベル・古土壌組成・炭酸塩(鍾乳石や湖底堆積物)の酸素同位体比・樹木年輪や泥炭のセルロースの安定同位体比そしてバイオマーカーの水素同位体比などが提案されている。同位体プロキシの場合, その値は基本的に環境水(降水)の同位体比を反映するが, 同位体プロキシによる降水量の復元は雨量効果という原理に基づいている。雨量効果とは降水量が多いほど水蒸気の凝縮する割合が大きくなり降水の同位体比が低くなる効果である。従ってプロキシの同位体比の低下は降水量の増加を意味する。

近年は特に鍾乳石の酸素同位体比が更新世後期のモンスーン変動の研究などで注目を集めている。バイオマーカーの水素同位体比による降水量の復元では, 特に葉のワックス成分の長鎖アルキル脂質 (*n*-アルカン, *n*-アルカノール, *n*-脂肪酸等) が利用されている。土壌や湖沼堆積物の研究から堆積物中に保存された長鎖 *n*-アルキル脂質の水素同位体比は環境水の同位体比と良い相関を持つ事が示され (Sachse et al., 2004; Hou et al., 2006; Jia et al., 2008), バイオマーカーの水素同位体比を用いた過去の水循環の復元が提案された。Fig.3 に示すように中国の泥炭堆積物中の長鎖 *n*-アルカンの水素同位体比の長期的な変動パターンは泥炭のセルロースや鍾乳石の酸素同位体記録と類似している。このことは *n*-アルカンの水素同位体比は概ね他の酸素同位体プロキシと同様のシグナルを反映していることを示唆する (Seki et al., 2009; Seki et al., 2011)。

しかしながら, 同位体を用いた降水量プロキシには問題点がある。実は降水の同位体比を規定する要因は複数あり, 雨量効果以外にも水蒸気の起源や輸送経路の変動なども重要な因子であり, 同位体比にはこれらの要素がいつも混然一体となって記録されているのである。同位体を降水量のプロキシとして使用する場合は, 同位体比の主要な規定要因が雨量効果である地域を選び, 過去においても降水の同位体比は雨量効果を反映していたという仮定を置いている。しかしその仮

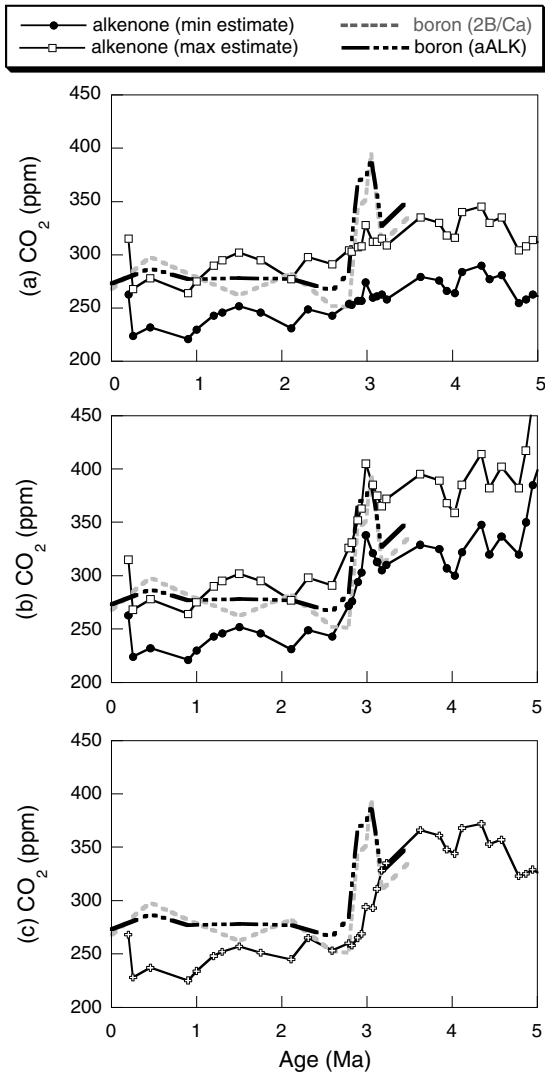


Fig. 2. Comparison of alkenone based CO₂ records with boron based CO₂ in Caribbean Sea over the past 5 Myrs (Seki et al., 2010). (a) unadjusted alkenone CO₂ record, (b) geometry adjusted alkenone CO₂ record (c) growth rate adjusted alkenone CO₂ record.

定には確たる根拠が無い事が多い。

これまで様々なプロキシーを用いた降水量の復元が数多くなされているが、例えば中国のモンスーン地域における最終融氷期以降の古気候記録を取ってみても、各プロキシーの結果は長期的変動パターンに関して食い違いが見られ、この期間の長期的な降水量変遷に関して統一的な見解が得られていない。基本的に炭酸塩の酸素同位体比記録には地域差がほとんど見られないのに対し、湖面レベルや花粉、古土壌などの非同位体プロキシーでは地域により変動パターンが大きく異なっている (An et al, 2000; He et al., 2004; Wei and Gasse, 1994; Cai et al., 2010)。この不一致の原因としてそれぞれのプロキシーがモンスーンが駆動する水循環の異なる側面を反映している可能性が考えられる。しかしながら各プロキシーの違いの原因を説明できる良い手法がなかったために、依然として大きな問題となっていた。

実はバイオマーカーの水素同位体比はこの問題を解決できる可能性を持っている。Sachse et al. (2006) は陸上植物と水棲植物由来の n -アルカンを組み合わせて相対湿度の情報を抽出する手法を提案した。比較的湿潤な環境では湖沼水はその

起源となる降水の同位体比を反映する。従ってプランクトンや沈水植物は降水の同位体比を反映する。陸上植物や抽水植物の場合は根から取り込んだ環境水は葉の部分で著しい蒸発散をうけるため、一般的に葉水の同位体比は降水の値より重くなる (Roden and Ehleringer, 1999; Sachse et al., 2010)。この蒸発散の度合いは気温や相対湿度 (降水量) と密接な関係にある。よって、水棲生物由来のバイオマーカー (例えば n -C₁₇, n -C₂₃ アルカン等) と陸上植物由来のバイオマーカー (例えば C₃₁ n -アルカン等) の水素同位体比の差 ($\Delta\delta D$) から相対湿度 (おそらく降水量) の変動が復元出来るというわけである。この手法の優れている点は降水の同位体比を打ち消し、相対湿度の効果のみを抽出できる点にある。まさにバイオマーカーの多様性と同位体の規則性の長所をうまく生かした手法であるといえる。しかしながら、蒸発が降水量を著しく超えるような極度に乾燥している地域では、湖沼水の同位体比も蒸発の影響を受け、湖沼水の同位体比が降水に比べて著しく重くなっている。こうした環境では水棲由来のバイオマーカーの水素同位体比は陸上植物由来のそれに比べて重い値を持つ傾向がある (Mügler et al., 2008)。そのため乾燥した地域における $\Delta\delta D$ の解釈は湿潤な地域とは異なるので注意が必要である。

この手法はこれまでに北アメリカや南アメリカ、中国の湖沼や泥炭堆積物に適用され、最終氷期以降の相対湿度の復元がなされている (Hou et al., 2006; Jacob et al., 2007; Aichner et al., 2010; Seki et al., 2011)。Seki et al. (2011) はチベット東部の泥炭コアにこの手法を適用し、さらに n -C₂₃ と n -C₃₁ アルカンの水素同位体比の差 ($\Delta\delta D_{C23-C31}$) を他の降水量プロキシー記録 (湖面レベルと炭酸塩の酸素同位体記録) と比較した。その結果、 $\Delta\delta D_{C23-C31}$ は炭酸塩の酸素同位体比というよりは湖面レベルの記録と良く一致することを見いだした (Fig. 4)。これは中国のモンスーン領域において湖面レベルは主に降水量により規定されているのに対して、炭酸塩の酸素同位体比や植物バイオマーカーの水素同位体比は単純な降水量のプロキシーではないことを示唆する (LeGrande and Schmidt, 2009)。

しかしながら水棲植物と陸上植物バイオマーカーから過去の相対湿度を復元する手法には問題

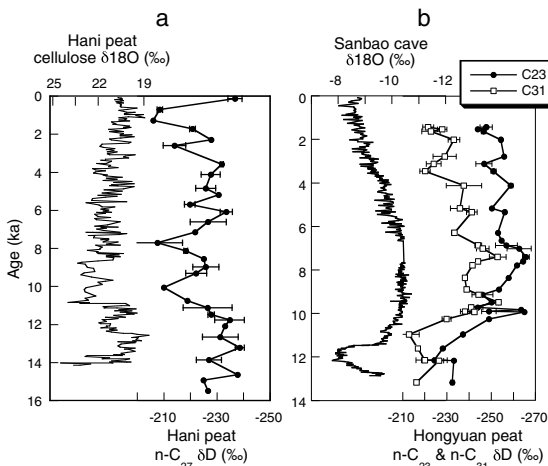


Fig. 3. (a) Comparison of long chain n -alkane δD record with $\delta^{18}O$ of cellulose in Hani peat sequence over the past 16kyrs (Seki et al., 2009; Hong et al., 2009). (b) Comparison of long chain n -alkane δD records in Hongyuan peat sequence (Seki et al., 2011) with speleothem $\delta^{18}O$ in Sanbao cave (Dong et al., 2010) over the past 13kyrs.

点が残されている。この手法では生合成における見かけの水素同位体分別がどの種でも同じであることを前提としている。しかし同じ地域で採取された植物のワックスの水素同位体比は種(草本, 樹木, 裸子, 被子植物等)によって大きく異なっていることが報告されており, 植物ワックスの水素同位体比は植物の生活形態にも依存することが指摘されている (e.g., Liu et al., 2006; Hou et al., 2007; McInerney et al., 2011)。この結果は堆積物中のバイオマーカー記録を解釈する際には過去の植生の変遷の影響を考慮しなければならないことを意味する。一方で土壌や堆積物中のバイオマーカーの場合は気候帯の変化に伴い植生も変化することで, 植生の効果は打ち消されるという報告がある (Hou et al., 2008; Pu and Weiguo, 2011)。土壌や堆積物の場合は植生を平均化(積算化)した情報であるが, そのような場合は, 結局, 降水の同位体比と最も相関が良くなるのかもしれない。とはいえ, 見かけの同位体比分別が植生によって異なる結果が得られているので, 植物バイオマーカーの水素同位体比から過去の降水量を復元するには他の同位体プロキシーや花粉分析などと比較

を行い, バイオマーカーの同位体比の信頼性(得られる結果の精度と確度)をチェックすることが重要である。

4. おわりに

本稿では分子レベル安定炭素・水素同位体比測定からそれぞれ1つずつ古気候研究への適用例を示した。バイオマーカーの安定炭素・水素同位体比は大気中の二酸化炭素濃度や降水量など地球の気候システムを理解する上で鍵となる情報を提供し, 古気候変動の解析を通して気候システムの理解に貢献してきた。しかし一方で, それぞれのバイオマーカーの同位体比を規定する要因は単純ではなく, 同位体記録の解釈はある仮定を基になされているのも事実である。プロキシーが複数の因子によって規定されているという問題はバイオマーカーの同位体比に限らず, 多くのプロキシーが一般的に抱えている問題である。それらを一つ一つ検証していくことによって古気候データの信頼性を向上させることが引き続き重要である。また, 分子レベル同位体比の測定には前処理や測定に比較的長時間と労力を要するため, 高解像度のデータの産出が困難であるという問題点もある。古海洋研究におけるアルケノン古水温計の爆発的な普及は, 絶対温度で水温復元を可能にしたというだけでなく, 比較的分析作業が簡易で容易に分析法が習得可能なことも理由の一つに挙げられるだろう。従って実験分析方法の飛躍的な改善が, 分子レベル同位体比分析という有能なツールの普及拡大に大きく貢献すると考えられる。

謝 辞

執筆する機会を与えて頂いたゲスト編集者の方(力石嘉人博士と大場康弘博士)には心より感謝致します。また本稿に対して非常に建設的なコメントを頂いた査読者の方(力石嘉人博士と長谷川卓博士)にも厚く感謝申し上げます。

引用文献

Aichner B., Herzs Schuh U., Wilkes H., Vieth A. and

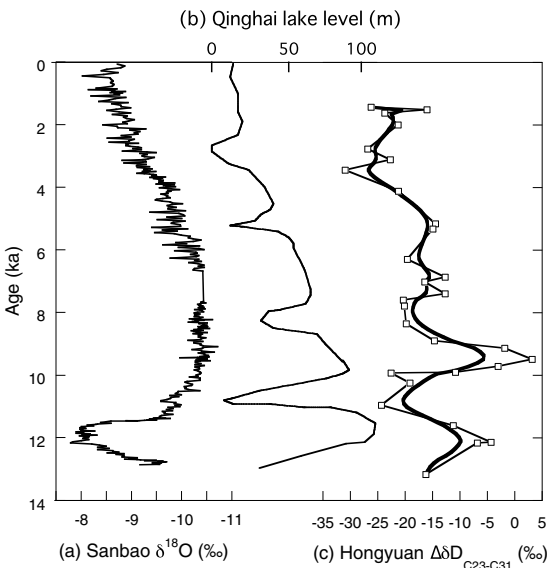


Fig. 4. Comparison of δD difference between C_{23} and C_{31} n -alkanes in Hongyuan peat core (Seki et al., 2011) with speleothem $\delta^{18}O$ in Sanbao cave (Dong et al 2010) and lake level records in Qinghai Lakes (Yafeng et al., 1993) over the past 13 kyr.

- Böhner J. (2010) $\delta^{13}C$ values of *n*-alkanes in Tibetan lake sediments and aquatic macrophytes – A surface sediment study and application to a 16 ka record from Lake Koucha. *Org. Geochem.* **41**, 779-790.
- An Z., Porter S.C., Kutzbach J.E., Wu X., Wang S., Liu X., Li X. and Zhou W. (2000) Asynchronous Holocene optimum of the East Asian monsoon. *Quat. Sci. Rev.* **19**, 743-762.
- Bidigare R.R., Fluegge A., Freeman K.H., Hanson K.L., Hayes J.M., Hollander D., Jasper J.P., King L.L., Laws E.A., Milder J., Millero F.J., Pancost R., Popp B.N., Steinberg P.A. and Wakeham S.G. (1997) Consistent fractionation of C-13 in nature and in the laboratory: growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochem. Cycles* **11**, 279-292.
- Brassell S.C., Eglinton G., Marlowe I.T., Pflaumann U. and Sarnthein M. (1986) Molecular stratigraphy a new tool for climatic assessment. *Nature* **320**, 129-133.
- Cai Y., Tan L., Cheng H., An Z., Edwards R.L., Kelly M.J., Kong X. and Wang X. (2010) The variation of summer monsoon precipitation in central China since the last deglaciation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **291**, 21-31.
- 力石嘉人・大場康弘 (2008) ガスクロマトグラフ/同位体比質量分析計による分子レベル安定同位体比分析法. *Res. Org. Geochem.* **23**, 99-122.
- 力石嘉人 (2009) 微量有機化合物の水素同位体比測定法. *Res. Org. Geochem.* **25**, 29-38.
- Dong J., Wang Y., Cheng H., Hardt B., Edwards R.L., Kong X., Wu J., Chen S., Liu D., Jiang X. and Zhao K. (2010) A high resolution stalagmite record of the Holocene East Asian monsoon from Mt Shennongji, central China. *The Holocene* **20**, 257-264.
- Eglinton T.I. and Eglinton G. (2008) Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **275**, 1-16.
- He Y., Theakstone W.H., Zhonglin Z., Dian Z., Tanhdong Y., Tuo C., Yongping S. and Hongxi P. (2004) Asynchronous Holocene climatic change across China. *Quat. Res.* **61**, 52-63.
- Henderiks J. and Pagani M. (2007) Refining ancient carbon dioxide estimates: Significance of coccolithophore cell size for alkenone-based pCO₂ records. *Paleoceanography* **22**, 2006PA001399.
- Hinrichs K.-I., Hmelo L.R. and Sylva S.P. (2003) Molecular fossil record of elevated methane levels in late Pleistocene coastal waters. *Science* **299**, 1214-1217.
- Hong B., Liu C., Yasuyuki S., Leng X., Wang Y., Zhu Y. and Hong Y. (2009) Temperature evolution from the $\delta^{18}O$ records of Hani peat, Northeast China, in the last 14000 years. *Sci. China Series D: Earth Science* **52**, 952-964.
- Hou J., Huang Y., Wang Y., Shuman, B., Wyatt W., Faison E. and Foster D.R. (2006) Postglacial climate reconstruction based on compound-specific D/H ratios of fatty acids from Blood Pond, New England. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **7**, 2005GC001076.
- Hou J., D'Andrea W.J., MacDonald D. and Huang Y. (2007) Hydrogen isotopic variability in leaf waxes among terrestrial and aquatic plants around Blood Pond, Massachusetts (USA). *Org. Geochem.* **38**, 977-984.
- Hou J., D'Andrea W.J. and Huang Y. (2008) Can sedimentary leaf waxes record D/H ratios of continental precipitation? Field, model, and experimental assessments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 3503-3517.
- Huang Y.S., Freeman K.H., Eglinton T.I. and Street-Perrott F.A. (2001) Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variations in C3 and C4 plant abundance. *Science* **293**, 1647-1651.
- Jacob J., Huang Y., Disnar J.-R., Sifeddine A., Boussafir M., Albuquerque A.L.S. and Turcq B. (2007) Paleohydrological changes during the last deglaciation in Northern Brazil. *Quat. Sci. Rev.* **26**, 1004-1015.
- Jasper J.P. and Hayes J.M. (1990) A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary. *Nature* **347**, 462-464.
- Jia G., Wei K., Chen F. and Peng P. (2008) Soil *n*-alkane δD vs. altitude gradients along Mount Gongga, China. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 5165-5174.

- Kürschner W.M., van der Burgh J., Visscher H. and Dilcher D.L. (1996) Oak leaves as biosensors of late Neogene and early Pleistocene paleoatmospheric CO₂ concentrations. *Mar. Micropaleontol.* **27**, 299-312.
- LeGrande A.N. and Schmidt G.A. (2009) Source of Holocene variability of oxygen isotopes in paleoclimate archives. *Clim. Past* **5**, 441-455.
- Liu W., Yang H. and Li L. (2006) Hydrogen isotopic compositions of *n*-alkanes from terrestrial plants correlate with their ecological life forms. *Oecologia* **150**, 330-338.
- Lüthi D., Floch M.L., Bereiter B., Blunier T., Barnola J.-M., Siegenthaler U., Raynaud D., Jouzel J., Fischer H., Kawamura K. and Stocker T.F. (2008) High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* **453**, 379-382.
- McInerney F.A., Helliker B.R. and Freeman K.H. (2011) Hydrogen isotope ratios of leaf wax *n*-alkanes in grasses are insensitive to transpiration. *Geochem. Cosmochim. Acta* **75**, 541-554.
- Mügler I., Sachse D., Werner M., Xu B., Wu G., Yao T. and Gleixner G. (2008) Effect of lake evaporation on δ D values of lacustrine *n*-alkanes: A comparison of Nam Co (Tibetan Plateau) and Holzmaar (Germany). *Org. Geochem.* **39**, 711-729.
- Pagani M., Arthur M.A. and Freeman K.H. (1999a) Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanography* **14**, 273-292.
- Pagani M., Freeman K.H. and Arthur M.A. (1999b) Late Miocene atmospheric CO₂ concentrations and the expansion of C4 grasses. *Science* **285**, 876-879.
- Pagani M., Zachos J.C., Freeman K.H., Tipler B. and Bohaty S. (2005) Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene. *Science* **309** (5734), 600-603.
- Pagani M., Liu Z., LaRiviere J. and Ravelo C. (2010) High Earth-system climate sensitivity determined from Pliocene carbon dioxide concentrations. *Nature Geosci.* **3**, 27-30.
- Pearson P.N. and Palmer M.R. (2000) Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature* **406**, 695-699.
- Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E. and Stievenard M. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429-436.
- Pagani M., Liu Z., LaRiviera J. and Ravelo A.C. (2009) High climate sensitivity to atmospheric carbon dioxide for the past 5 million years. *Nature Geosci.* **3**, 27-30.
- Popp B.N., Laws E.A., Bidigare R.R., Dore J.E., Hanson K.L. and Wakeham S.G. (1998) Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (1), 69-77.
- Pu Z. and Weiguo L. (2011) Effect of plant life form on relationship between δ D values of leaf wax *n*-alkanes and altitude along Mount Taibai, China. *Org. Geochem.* **42**, 100-107.
- Retallack G.J. (2009) Refining a pedogenic-carbonate CO₂ paleobarometer to quantify a middle Miocene greenhouse spike. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **281**, 57-65.
- Roden J. and Ehleringer J. (1999) Observations of hydrogen and oxygen isotopes in leaf water confirm the Craig-Gordon model under wide-ranging environmental conditions. *Plant Physiol.* **120**, 1165-1173.
- Ruddiman W.F. (2001) Earth's Climate System Today. In Edited by M. Wallerstein and N. Folchetti, Earth's Climate, 18-53.
- Sachse D., Radke J. and Gleixner G. (2004) Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record modern climate variability. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4877-4889.
- Sachse D., Radke J. and Gleixner G. (2006) δ D values of individual *n*-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient – Implications for the sedimentary biomarker record. *Org. Geochem.* **37**, 469-483.
- 沢田 健 (2008) 太古の大気組成を探る. 沢田ら

- 編著, 地球の変動と生物進化 新・自然史科学 II, pp. 213-238, 北海道大学出版会.
- Sachse D., Gleixner G., Wilkers H. and Kahmen A. (2010) Leaf wax *n*-alkane δD values of field-grown barley reflect leaf water δD values at the time of leaf formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6741-6750.
- Schouten S., Hopmans E.C., Schefuss E. and Sinninghe Damsté J.S. (2002) Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new organic proxy for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth Planet. Sci. Lett.* **204**, 265-274.
- Seki O., Meyers P.A., Kawamura K., Zheng, Y. and Zhou W. (2009) Hydrogen isotopic ratios of plant wax *n*-alkanes in a peat bog deposited in northeast China during the last 16 kyr. *Org. Geochem.* **40**, 671-677.
- Seki O., Foster G., Schmidt D.N., Mackensen A., Kawamura K. and Pancost R. (2010) Alkenone and boron-based pCO_2 records. *Earth Planet. Sci. Lett.* **292**, 201-211.
- Seki O., Meyers P.A., Yamamoto S., Kawamura K., Nakatsuka T., Zheng, Y. and Zhou W. (2011) Plant-wax hydrogen isotopic evidence for postglacial variations in delivery of precipitation in the monsoon domain of China. *Geology* **39**, 875-878.
- Wei K. and Gasse F. (1994) Oxygen isotopes in lacustrine carbonates of West China revisited: implications for post glacial changes in summer monsoon circulation. *Quat. Sci. Rev.* **18**, 1315-1334.
- Weijers J.W.H., Schouten S., van den Donker J.C., Hopmans E.C. and Sinninghe Damsté J. S. (2007) Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 703-713.
- Yafeng S., Zhaozheng K., Sumin W., Lingyu T., Fubao W., Tandong Y., Xitao Z., Peiyuan Z. and Shaohua S. (1993) Mid-Holocene climates and environments in China. *Global Planet. Change* **7**, 219-233.