

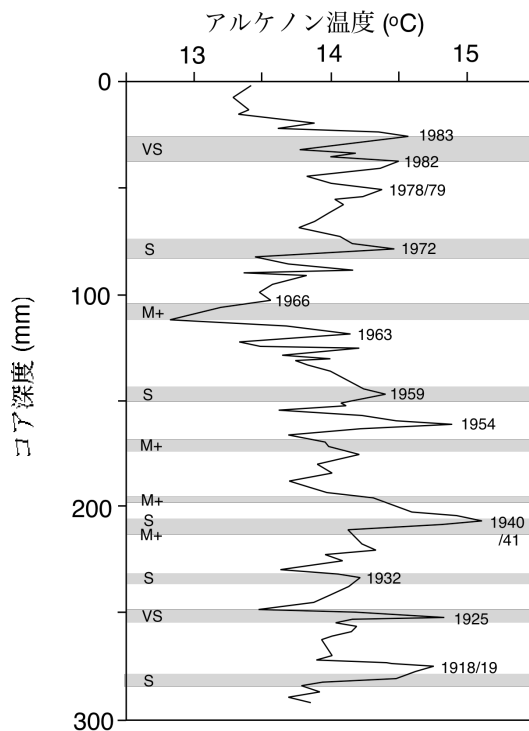
1. 1. 古海洋学

堆積岩・堆積物中の有機分子は生物に由来し、一種の「化石」と考えることができる。化石や微化石が古環境復元に用いられるのと同様に、有機分子も古環境復元に用いることが可能である。

1970年代には、堆積岩中のプリスタンとフィタンの量比が堆積時の酸化還元環境を反映する指標であると提案された (Didyk et al., 1978)。クロロフィルから生成するフィトールが、酸化環境ではプリスタンになり、還元的環境ではフィタンになるとするもので、論理が明快であり、多くの有機地球化学者に好意的に受け入れられた。また、堆積物中のステロール組成が堆積環境を反映しており、ステロール組成から環境を復元できる可能性が指摘された (Huang and Meinschein, 1979)。ステロールは続成作用によりステランへと変わるが、1980年代には、堆積岩や石油のステラン組成から、堆積岩の堆積環境を推定することが行われるようになった。

1980年代には、アルケノンを用いた U^{K}_{37} 古水温指標が提案された (Brassell et al., 1986; Prahl and Wakeham, 1987)。従来の古水温推定法と異なり、生物群集ではなく、生物の生理学的応答を利用した点が画期的であった。アルケノン古水温指標は1990年代に様々な海域に適用され、主要な古水温指標としての地位を確立した。アルケノン古水温指標の出現は、古海洋研究への有機地球化学者の進出を促す大きな契機となった (図1)。

図1. カリフォルニア沖の柱状堆積物のアルケノン分析により明らかにされた20世紀の水温変動。エルニーニョの年 (VS=非常に強い, S=強い, M+=通常程度) に水温が高いことが分かる。



古水温指標としては、2000年代に入り、イソプレノイド鎖を持つグリセロール・ジアルキル・グリセロール・テト

ラエーテル (isoprenoid GDGT) を用いた TEX_{86} 古水温推定指標が提案された (Schouten et al., 2002). この指標は白亜紀の地層にも適用された. 白亜紀のような古い地層に水酸基を持つような化合物が安定に存在していることも驚きであったが, はじき出された水温値がもっともらしい点もさらに驚きであった. この指標の有効性について今後さらに検討が必要である. また, 2000 年代後半には, 土壌に含まれるメチルアルキル鎖を持つ GDGT(branched GDGT)の組成 (MBT/CBT 指標) が気温を反映する可能性も指摘され (Weijers et al., 2006), 検討が進められている.

古環境復元におけるもうひとつの重要な流れは, 化合物別同位体組成を用いた研究である. 1980 年代後半に GC/IRMS が商品化され, 個々の有機分子の同位体比の測定が可能になり, これを利用して, アルケノンの炭素同位体比から大気二酸化炭素濃度を復元する手法が提案された (Jasper and Hays, 1990). この手法は, アイスコアの得られない年代の大気二酸化炭素濃度を復元するための有力な手法であるとみなされるようになった (図 2 ; Pagani et al., 2005 など). 2000 年代にはいり, 高等植物ワックス起源分子の水素同位体比から, 相対湿度あるいは降水量を求める手法の開発が進められた (Sachs et al., 2006 など).

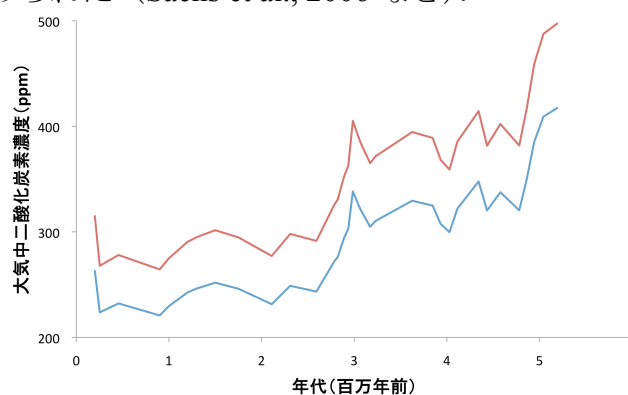


図 2. アルケノンと有孔虫の炭素同位体組成から推定された過去 500 万年間の大気二酸化炭素濃度 (Seki et al., 2010). 赤: 上限値, 青: 下限値.

古気候値 (温度と降水量) の復元につながる大きな流れは上に述べた通りであるが, それ以外にも多彩で個性的な指標が多く提案されている. 紙数の都合ですべてを紹介することができないが, 水温, CO_2 濃度, 酸化還元度, 塩分などの古環境の物理学的条件を示す指標と, 一次生産量, 移出フラックス, 生育速度, 一次生産者の構成などの古環境の生物学的条件を示す指標がある. 有機分子による古環境復元手法は, 1) 根源種の環境への生理学的応答を利用する方法, 2) 有機分子の化学反応の環境への依存性を利用する方法, 3) 特定な環境に生育する生物種に特徴的な有機分子を利用する方法, 4) 有機分子の炭素同位体組成を利用する方法に大別される. 個々の指標については, 第 3 部に述

べられているので，参照されたい。

分析機器の歴史に詳しい方はすでに気がつかれたかもしれない。上に述べた指標の発展は，分析機器の開発と普及に大きく依存している。ガスクロマトグラフの普及に伴い，プリスタン／フィタン比が提案され，ガスクロマトグラフ・質量分析計の普及に伴い，ステロール・ステランの堆積環境指標が現れ，液体クロマトグラフ・質量分析計の出現に伴い，TEX₈₆やMBT/CBT指標が提案された。また，地球科学の歴史に詳しい方も別の点に気がつかれたであろう。石油価格の高騰と石油探査の活発化にともないステラン堆積環境指標が現れ，全球水温復元の必要性とともにU^K₃₇が，地球温暖化問題の顕在化とともにアルケノン炭素同位体比を用いた二酸化炭素濃度推定法が考案された。古環境指標は，機器の発達とそれに応じた知恵の投入により生まれた有機地球化学の豊かな稔りの一部に他ならない。

文献

- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U., Sarnthein, M., 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* 320, 129–133.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G. (1978) Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216–222.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739–745.
- Jasper, J.P., Hayes, J.M., 1990. A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary. *Nature* 347, 462–464.
- Prahl, F.G., Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330, 367–369.
- Pagani, M., Zachos, J.C., Freeman, K.H., Tipple, B., Bohaty, S., 2005. Marked Decline in Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations During the Paleogene. *Science* 309, 600–603.
- Sachse, D., radke, J., Gleixner, G., 2006. δD values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climate gradient – Implications for the sedimentary biomarker record. *Organic Geochemistry* 37, 469–483.
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuss, E., and Sinninghe Damsté, J.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters* 204, 265–274.
- Seki, O., Foster, G.L., Schmidt, D.N., Mackensen, A., Kawamura, K., Pancost, R.D., 2010. Alkenone and boron-based Pliocene pCO₂ records. *Earth and Planetary Science Letters* 292, 201–211.
- Weilers, J.H., Schouten, S., van den Donker, J.C., Hopmans, E.C., Sinninghe Damsté, J.S., 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 703–713.

執筆者：山本正伸

*以下の形式で引用ください。

山本正伸（著），第1部第1章 古海洋学「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル2014(暫定版)」，日本有機地球化学会，2014. <http://www.ogeochem.jp/manual.html>