

有機物の炭素同位体比を用いた古環境解読の試み

長谷川 卓¹⁾

1. はじめに

地質試料となる堆積岩中に含まれている有機物は、有機溶媒で抽出できない「ケロジェン」と抽出できる「ピチューメン」に分けることができる。更にそれぞれは起源物質や構造によって細分される。ケロジェンは堆積岩中の有機物の大部分を占め、陸上高等植物起源の「ビトリナイト」や藻類起源の「アルジナイト」などに区分される巨大分子である。一方のピチューメンは「脂肪族炭化水素」、「芳香族炭化水素」、「レジン」、「アスファルテン」などに区分される分子の集まりである。ケロジェンを取り扱う研究は有機岩石学 (Organic petrology) であり、石炭の主要物質がケロジェンであることから石炭地質学とともに発展してきた。一方、ピチューメンを扱う研究は有機地球化学 (Organic geochemistry) の一分野であり、石油地質学と密接なかかわりを持っている。原油は(定義は違うものの)ピチューメンに相当する物質だからである。

本稿では「過去の地球環境の復元」という立場に焦点を絞り、地質記録から得られる有機物の炭素同位体比値 ($\delta^{13}\text{C}$) の諸性質について説明した上で、古環境、特に大気二酸化炭素分圧や陸上古気候に関連した研究例を紹介する。

2. 地質試料の炭素同位体比研究に用いられる3つの炭素種

$\delta^{13}\text{C}$ を用いて過去の環境を考えると、対象となる炭素種は大きく分けて3つに大別される。一つめが珊瑚や有孔虫殻などの海洋の炭酸塩であり、二つめが海洋の植物プランクトンを起源とする有機物である。三つめが陸上高等植物由来有機物であ

り、これは陸水堆積物だけでなく、運搬を経て海底堆積物にも保存される。

上記3種類の炭素種の $\delta^{13}\text{C}$ を決定する要因の一つとして、大気二酸化炭素 (大気 CO_2) - 海洋表層の溶存二酸化炭素 (溶存 CO_2) - 海水中の重炭酸イオン (HCO_3^-) - 海水中の炭酸イオン (CO_3^{2-}) の炭素同位体平衡を通じた相互の炭素同位体的連動が挙げられる。これらは全体として「大気・海洋系 CO_2 リザーバ」を構成する。このリザーバに流入するフラックスとして堆積岩・堆積物中の有機物や炭酸カルシウムの酸化 (風化) や地中内部からの火山ガス由来の CO_2 がある。流出フラックスとしては堆積物として除去される炭酸塩堆積物や堆積性有機物がある。これらフラックスの量比およびそれぞれの有機炭素/無機炭素量比によって大気・海洋系リザーバの $\delta^{13}\text{C}$ が変動している。炭素の同リザーバ中での平均滞留時間 (約 10^5 年) より長い波長を持つロングタームの変動は炭素循環システムの定常状態の変化を示しており、それより短いショートタームの変動は大気循環システムの攪乱を示している。大気・海洋系 CO_2 リザーバ中の炭素の同位体比変動は、3炭素種に同時に、同規模の $\delta^{13}\text{C}$ の変動として記録される (第1図中最上段の項目)。

3つの炭素種は、個別の $\delta^{13}\text{C}$ 支配要因を持っている (第1図中2段目以下の項目)。古環境研究の対象となる炭素種をその起源によって3つに大別したが、ここで言う有機物の「起源」とは、一次生産者を指している。海洋植物プランクトン起源の有機物の一部は動物プランクトンに補食され、またバクテリアによって分解される。捉え方によってはそれらは動物プランクトンないしバクテリア起源と言うべきであろうが、本論では植物プランクトンに元来由来するという意味で「植物プランクトン起源有機

1) 金沢大学理学部：
〒920-1192 石川県金沢市角間町

キーワード：炭素同位体比、二酸化炭素、分圧、古環境、古気象、有機物、有機炭素

各炭素種の炭素同位体比シグナルに影響を与える要因

各炭素種の炭素同位体比シグナルに影響を与える要因	炭素種	C3高等植物由来の陸起源有機物	藻類由来の海起源有機物	遠洋性炭酸塩	
大気・海洋系中のCO ₂ の炭素同位体比変動		●	●	●	
表層海水温度の変動		●+	●+	●	
海洋表層付近における生産性	成長速度		●		
	pCO ₂		●		
	水塊の溶存CO ₂ のδ ¹³ C		●	●	
汎世界的なpCO ₂ 変化		●?	●		
汎世界的なpO ₂ 変化		●?			
低CO ₂ (aq)下におけるHCO ₃ ⁻ 能動輸送			○		
逆TCAおよびacetyl-CoA同化作用			○		
海洋の垂直構造の変化		●+	●	●	
陸域の要因	温度	機能的環境下で可能			
	局所的な高/低塩分濃度	●			
	湿潤気候をもたらす森林の天蓋効果	局所的pCO ₂	●?		
		CO ₂ リサイクル	●		
	乾燥-湿潤に関わる気孔の開閉効果		●		
C4植物の混入		●			
生物の種類による生体効果(vital effect)の差		○	○	○	
分解・統成の程度の違い		○*	○*	●	

○ 個別バイオマーカーや特定生物種の同位体比分析によって解決できる可能性あり
 * 前駆物質が存在しないことを確認する必要あり
 + 現象が汎世界的な場合に限る

第1図 左から陸起源有機炭素(C3高等植物)、海洋起源有機炭素(植物プランクトン起源)および海洋炭酸塩(方解石、あられ石)の炭素同位体比の変動要因。最上段の要因は3炭素種に共通のソースである大気・海洋リザーバのδ¹³Cの変動であり、共通の変動要因である。2段目以下は個々の炭素種に異なったプロセスで働く。図中の?については本文を参照。

物」と一括してある。またシアノバクテリア起源の有機物の議論も「植物プランクトン」の項で行っている。化学合成を行う古細菌類は堆積性有機物の大部分を占める場合もあり、一般に植物プランクトン類よりも同位体分別が小さいので(例えばKuypers et al., 2001)、バイオマーカーなどによりその寄与が示唆される場合は独立して考える必要がある。

3. 起源別有機物分離の重要性

ここで重要になるのがそれら炭素種の変動である。海洋堆積物中に保存される有機物は一般に様々な種類の海洋動植物プランクトン、シアノバクテリア、従属栄養バクテリア、古細菌類、陸上高等植物などに由来する有機物の混合物だからである。有機物の炭素同位体分別(反応物であるCO₂に対して生成物である有機物の¹³C/¹²C比の変化を千

分率で示したもの) ε pは、

$$\epsilon p = a + (b - a) pi/pa - d \dots \dots \dots (1)$$

で一般的に示される。ここでaは拡散の速度論的效果で約4.4‰、bは酵素による炭素固定時に働く熱力学的効果で約29‰、piは植物体内の気体CO₂の分圧、paは大気または水中に溶存するCO₂の分圧(以下CO₂分圧をpCO₂と略記)、dはそれ以外の様々な要因である(後述)。植物プランクトンでも個々のタクサで構成脂質の種類や比率の違いにより固有のd値を示す可能性がある。また、動物プランクトンは、その生態的地位の違いにより植物プランクトンとは異なる値を示す。従って有機物の同位体とその時空的变化を議論する場合は、陸域起源/海洋起源の分別はもとより、できるだけ絞り込まれた植物タクサに由来する物質を用いるのが理想である。

バイオマーカーを用いたGC/C/irmMS(ガスクロマトグラフ同位体比質量分析:ガスクロマトグラフで個別の分子を分離し、分子毎の炭素または水素の同位体比を測定する手法)では、このプロセスを著しく簡素化できる。また陸上高等植物においても、植物種やセルロース、クチクラ、リグニンなど物質の種類によるd値のばらつきがあるので、陸上植物のε pや過去の大気CO₂のδ¹³C復元のためには限定した材料を用いるべきである。

4. 各炭素種固有のδ¹³C支配要因

4.1 陸上高等植物起源有機物

陸上のC3高等植物のδ¹³Cの支配要因で最も重要なものの一つとして湿潤/乾燥による二つの効果、すなわち気孔開閉による拡散の速度論的效果と、森林密度の増加による天蓋効果(canopy effect)が挙げられる。植物は乾燥気候では気孔の解放をできるだけ少なくして体内に水分を維持しなければならないが、湿潤気候が発達するとその必要性が減少し、光合成の材料であるCO₂を取り込み易くするために気孔が解放的になり、これにより植物体内と外気の接続が良くなる。すると(1)式のpi/paの値が変化してaの効果が小さくなり、相対的に強い分別を示すbの効果が大きく働くようになり、δ¹³Cは負方向にシフトする。天蓋効果では気候湿潤化によって密度が高くなった森林内に代謝

由来のCO₂がリサイクルするため外部の大気CO₂に比べて森林内のCO₂は相対的に¹²Cに富み、 ϵ_p が不変でも形成される有機物の $\delta^{13}\text{C}$ は負にシフトしたものになる。酸素分圧($p\text{O}_2$)と陸上植物の pi/pa の関係については石炭紀から二疊紀にかけての植物化石の $\delta^{13}\text{C}$ の ϵ_p 推定値がその前後の時代と比較して大きく、大気酸素濃度曲線(Berner *et al.*, 2000など)と調和的な経時変動を示すことからBeerling and Royer (2002)が議論した。

Arens (2000)はこれらを含め本稿の第1図に示したものの他に、更にいくつかの要因をリストアップした。しかし海底堆積物中の陸上高等植物由来有機物は、広域から由来し、運搬の過程で攪拌され、更に堆積後に生物攪乱が行われるような場合がある。それをバルク(全岩)で測定する場合(例えばHasegawa and Hatsugai, 2000)は、局地的(例えば高塩分湿地)要因は全体の中で非常に小さなものであり、短期的(例えば季節変動)な要因の影響は平均化されるものであるから $\delta^{13}\text{C}$ 曲線上では顕在化しないものと考えられる。中新世以降の堆積物ではバルクで分析する場合、C4植物の寄与の有無について別系統のデータなどを用いてチェックが必要である。

陸上高等植物では海洋プランクトンと異なり、大気 $p\text{CO}_2$ が変化しても pi/pa がほぼ一定に保たれると考えられている(Popp *et al.*, 1989; Arens, 2000)。

4.2 海洋植物プランクトン起源有機物

実験ならびに現生生物の研究から、海洋植物プランクトンに特有に働く $\delta^{13}\text{C}$ 支配要因として、海洋表層付近の生産性に関連する①プランクトンの成長速度(Laws *et al.*, 1995; Popp *et al.*, 1998); ②溶存CO₂の分圧(Farquhar *et al.*, 1989; Popp *et al.*, 1989; Rau *et al.*, 1989, 1991); ③溶存CO₂の $\delta^{13}\text{C}$ (ソース物質)、が重要であり、互いに関連していることが解っている。①が速いと ϵ_p は小さくなり、②が大きいほど(水温一定ならば) ϵ_p は大きくなる。これらは pi/pa の変化に関連している。Pagani *et al.* (1999)はこれらのことを地質時代に応用し、「古二酸化炭素分圧」の推定を試みた。彼らは実測値をもとに①～③を定量的に議論し、①を栄養塩(リン酸)濃度から読み替え、③を炭酸塩

の $\delta^{13}\text{C}$ から読むことで表層のCO₂濃度を推定し、これを温度によるCO₂溶解度を考慮の上②に読み替えることで中新世の大気 $p\text{CO}_2$ を議論した。

水柱の $\delta^{13}\text{C}$ 鉛直構造が(地域的な成層状態の崩壊、湧昇の発達などにより)急激に変化したり、表層の生産性が著しく高まって¹²Cが急減した表層水塊ができた場合には、表層の溶存CO₂の $\delta^{13}\text{C}$ が変化する。このとき溶存CO₂が大気CO₂と同位体平衡をa)達成する場合、b)達成しないが、水塊中のHCO₃⁻やCO₃²⁻と平衡である場合、c)達成せず、水塊中のHCO₃⁻やCO₃²⁻とも非平衡である場合の各場合が想定される。海洋植物プランクトン起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ に顕著な変化が見られる場合、これを海洋炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ と比較して、a)～c)のどれに当るかを考察することで表層生産性の増大や成層構造の崩壊などの議論が可能である。しかし、これらの議論は微古生物学的議論と相互補完する形でなされるべきである。

さらに逆TCAサイクルやHCO₃⁻の能動輸送など異なる代謝システムによって固定された ϵ_p の小さな有機物、あるいは従属栄養生物や化学合成生物由来の有機物についても、全く異なる系統のデータセット(例えば微化石、海洋循環モデルなど)から考察し、これらが海洋植物プランクトン起源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ に影響を与えていたかどうか、評価した上で①～③の議論が行われなければならない。さらに、議論展開の上ではブルーミング中に生じるプランクトンタクサ(例えば珪藻とハプト藻)による ϵ_p の違いや、ブルーミングの要因(湧昇流なのか、陸域からもたらされる栄養塩の変動を反映しているのかなど)も注意すべきである。

4.3 海洋炭酸塩

HCO₃⁻とCO₃²⁻間、およびCO₃²⁻から炭酸カルシウム結晶化に関連する $\delta^{13}\text{C}$ の同位体分別効果は温度依存性があるが、有機物合成プロセスと比較すると非常に小さく、古環境の考察では無視できるほどである(後述)。しかし、殻を形成する際の水塊中のHCO₃⁻の $\delta^{13}\text{C}$ が異なることによって地域的な差異が生ずる可能性がある。また骨格を作る一部の生物タクサは呼吸作用などの影響で周囲の水とは $\delta^{13}\text{C}$ 値が異なったHCO₃⁻を持つ固有の殻形成母液を分泌することも知られている(vital effect:

例えば井上, 2002を参照). 後者は同一の, 研究例の多いタクサ(例えば浮遊性有孔虫の共生藻類を持たない種)を用いれば解決できる. そして前者, すなわち水塊の時空的な広がりや変化を議論することが可能になる. ただし続成変質には注意が必要である.

大気・海洋系のCO₂リザーバの $\delta^{13}\text{C}$ 平均値自体が変わらなくても海水全体の水温の平均値が大きく変化すると, CO₂-HCO₃⁻-CaCO₃の同位体平衡が変わり, 各炭素種の同位体比も変わる. それは気体CO₂の海水に対する溶解度の変化で大気リザーバと海洋リザーバの量比が変化すること, また, CO₂-HCO₃⁻-CaCO₃の同位体平衡関係に温度依存性があるためである. 最も大きいリザーバである海洋のHCO₃⁻の同位体比を1.2%で不変と考えたとき, 10℃から20℃への平均水温の上昇は大気CO₂の同位体比を1.2%, CaCO₃の同位体比を0.3%, それぞれ正方向にシフトさせる(Hayes, 1993のレビューに詳しい).

5. 各炭素種の $\delta^{13}\text{C}$ 変動曲線の比較による古環境の議論

上述のように炭素同位体変動は, a) 大気・海洋のCO₂リザーバそのものの同位体比の変化という各炭素種に共通の要因, b) 海洋プランクトン起源有機物と海洋プランクトン起源炭酸塩に共通して働く水塊の同位体変化の影響など2つの炭素種だけに共通に働く要因, およびc) 湿潤下の陸上高等植物に働く気孔の開閉の効果や海洋プランクトン起源有機物に働く溶存CO₂分圧の効果などの各炭素種個別の要因が存在する. 無機的に沈積し, 環境要因が少ない海洋プランクトン由来の炭酸塩(第1図)を複数の地点で時系列的に連続採取して $\delta^{13}\text{C}$ を分析して比較すれば, 水塊の同位体変化の影響を被っていたり, 続成変質を被っているデータセットと, 海水のHCO₃⁻をよく反映しているデータセットとが区別できる. そして最も信頼性のある炭酸塩の曲線を「海洋CO₂リザーバの(そしてそれと同位体平衡にあった大気リザーバの) $\delta^{13}\text{C}$ 経時変動と平行に変動する曲線」として読むことができる. これをリファレンス曲線(3炭素種に共通の変動のみを含んだ理想的な曲線—ここでは $\delta^{13}\text{C}$ 値そのもの

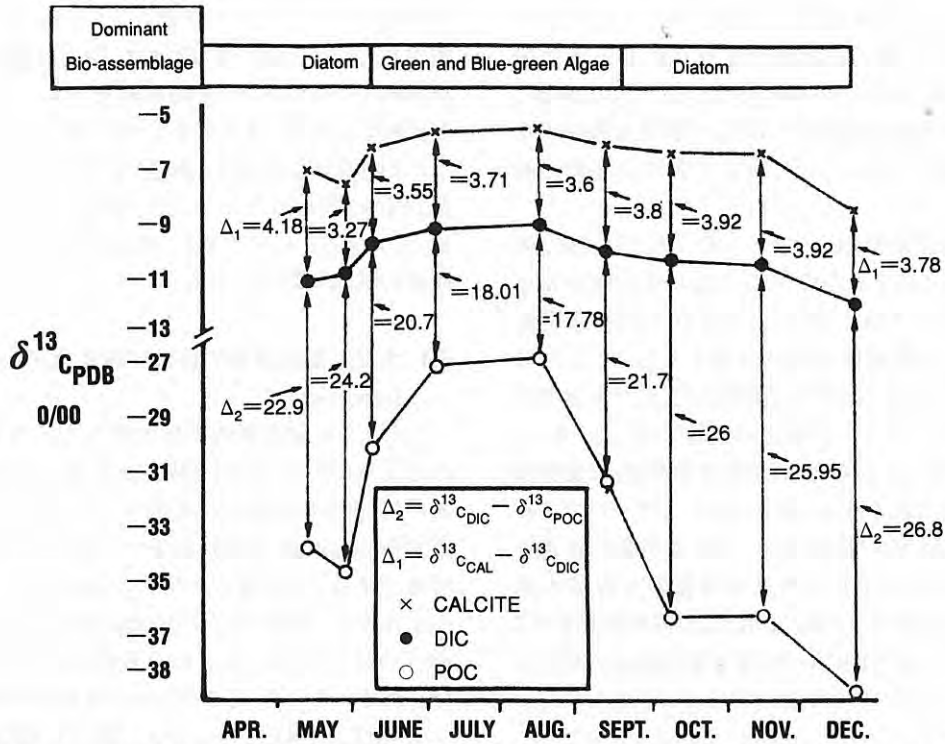
は問題とせず, $\delta^{13}\text{C}$ の変動幅とタイミングのみの比較対象という意味)と位置付け, 陸上高等植物や海洋植物プランクトンの変動曲線をリファレンス曲線と比較してみる. そのときピタリと重ならず, リファレンス曲線から有為な「逸脱」を示す場合, それが第1図の2段め以下で示した「環境」要因に由来する, と考えることができる. それが以下に紹介する研究の議論の筋道である.

5.1 大気二酸化炭素の古分圧測定 “CO₂ paleobarometry”

このような論理構成を持つ研究で注目を集めるのは大気CO₂の古分圧測定 “paleobarometry” であろう. 古分圧の推定で先駆けとなった論文としてまずPopp *et al.* (1989)が挙げられる. それが応用可能であることを論じた初期の論文としてJasper and Hayes (1990)およびHollander and McKenzie (1991)がある. 前者は奈良岡ほか(1997)で紹介されているので, ここでは後者を紹介する.

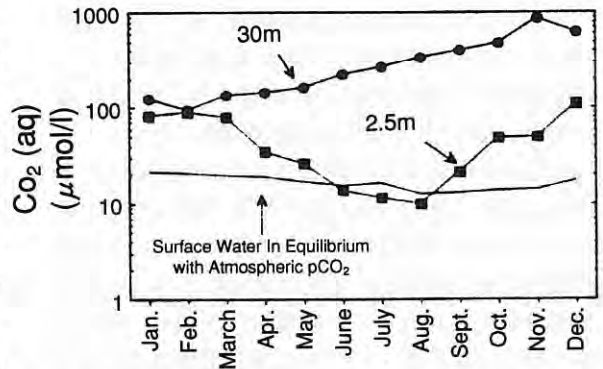
彼等はスイスのグレイフェン湖の無機沈澱方解石, 表層下2.5mの溶存無機炭素および粒状有機炭素(植物プランクトン)の $\delta^{13}\text{C}$ と, 表層の溶存CO₂濃度を年間を通じて測定し, 溶存CO₂濃度と, 植物プランクトンと溶存無機炭素の $\delta^{13}\text{C}$ の差(第2図の Δ_2)の規模が正の相関を持って連動していることを明らかにした. 第2図は5月から12月までの各指標の変動と支配的なプランクトン群集についてまとめたものである. 第3図を合わせて読むと, 溶存無機炭素では, 表層の生産性が5月から8月の間に高まるにつれて有機物の生産によって選択的に¹²Cに富むCO₂が消費された結果, $\delta^{13}\text{C}$ が約2.5%正にシフトしていることが解る. 無機沈澱方解石の $\delta^{13}\text{C}$ もこれと平行に変動するから, これを溶存無機炭素の同位体比変動のプロキシとして利用できる可能性を示唆している. 粒状有機物の同位体比はこれら2炭素種と相似的なパターンではあるが変動の規模が大きい. 生産性が高まった季節に, より大きな正のエクスカーションを見せている. 彼等は得られたデータから ϵ_p (ここでは溶存CO₂に対する粒状有機物の同位体分別)の値を算出し, 溶存CO₂濃度とクロスプロットした. そして前者が後者の対数で表されることを見いだした:

$$\epsilon_p = 11.64 \times \log [\text{CO}_2(\text{aq})] - 3.56 \dots \dots (2)$$



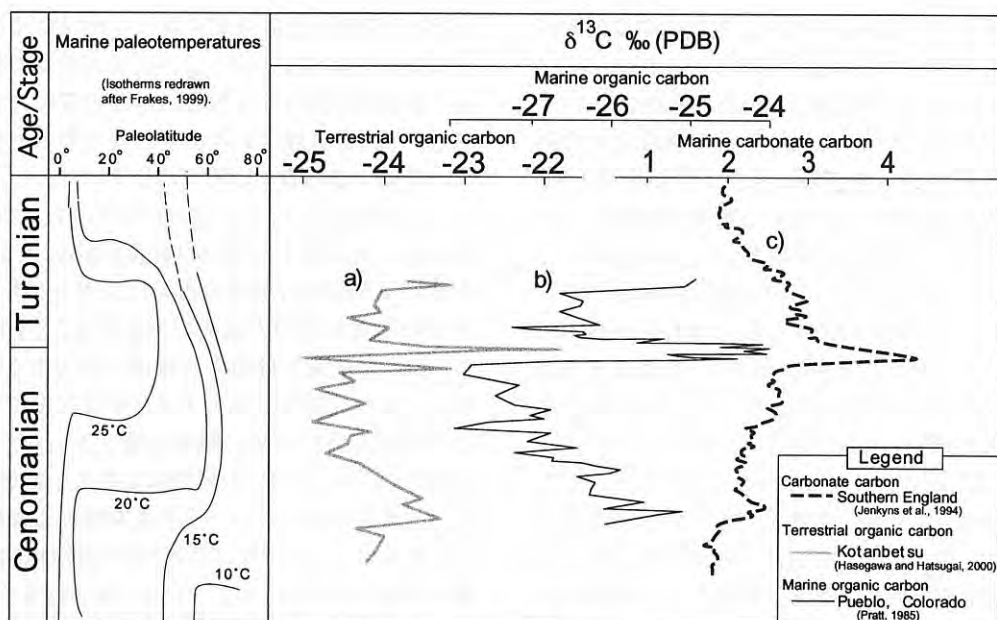
第2図 Hollander and McKenzie (1991)によって示されたグレイフェン湖の(上から)無機沈澱方解石, 溶存無機炭素および粒状有機炭素の $\delta^{13}C$ 季節変動グラフ. 粒状有機炭素の $\delta^{13}C$ 季節変動曲線は他の2者と相似形ではあるが, その変動規模が異なっている.

ただし $[CO_2(aq)]$ は溶存 CO_2 濃度である. また, 議論の中で彼等は第2図のような同位体比季節変動の解釈として二つの可能性を示している. 一つは次の①~③のような流れである: ①消費される溶存 CO_2 を補う大気 CO_2 からの拡散や水中の各溶存無機炭素の濃度平衡の達成よりも速いスピードで CO_2 が消費され, 溶存 CO_2 濃度が低下する. ②植物プランクトンは取り込んだ CO_2 をできるだけ外部に戻さず効率的に有機物を生産しようとするため(1)式における p_i が減少する. ③結果として ϵ_p の値は a の値(4.4‰)に向かってシフトする(同位体分別効果が小さくなる. $\delta^{13}C$ の負方向への引きが小さくなるから同位体比は相対的に正方向にシフトする). それまでの室内実験の結果を実際に示す結果であるという解釈が一つである. もう一つは, Δ_2 が小さくなる季節だけに緑および青緑藻類が卓越し, プランクトン群集が入れ代わることから, 緑/青緑藻類が光合成時に低溶存 CO_2 濃度環境下で HCO_3^- を利用した可能性である. いずれの解釈でも, Popp *et al.* (1989)が指摘したように ϵ_p は溶存



第3図 Hollander and McKenzie (1991)によって示されたグレイフェン湖の各水深における溶存無機炭素量. 値が小さい季節は生産性が高まっていることを示す. 大気 CO_2 との拡散が平衡に達した場合の推定濃度も示されている.

CO_2 濃度の対数関数で表現できることから, 彼等は過去の堆積物から炭酸塩と植物プランクトン起源有機物の $\delta^{13}C$ を測定し, それらを用いて過去の溶存 CO_2 濃度を求め, 水温を別データから求めることで大気 pCO_2 を計算できると考えた. さらに彼等は



第4図 Hasegawa (in press) で議論されている a). 陸起源有機物, b). 海洋起源有機物および c). 海洋炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線。海洋炭酸塩には見られないロングタームのトラフ状エクスカージョンが他の二者に見られ、海洋起源有機物のそれは陸起源有機物のそれよりも大規模に生じていることに注目。各セクションの層厚は二つのショートタームの正スバイク層準でキャリブレーションされている。左には参考までに Frakes (1999) の白亜紀の表層水温グロスプロットの Cenomanian から Turonian の当該期間の部分だけを拡大して示した。

グレイフェン湖で得た数式を既存のデータに応用し、白亜紀の大気 $p\text{CO}_2$ を計算した。これがモデルから示唆されている値と近い値 (1,180 ~ 1,670 ppm) であったので、古環境学において“paleobarometry”が応用できる可能性を強調した。

5.2 白亜紀の Climatic optimum と東アジアの気候湿潤化

各炭素種の $\delta^{13}\text{C}$ の経時曲線の比較によって陸域の古環境を推定する試みが本稿著者によってなされた (長谷川, 2000; Hasegawa, in press)。著者は、①陸起源と海洋起源の有機物、そして海洋起源の炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ 変動は共通の $\delta^{13}\text{C}$ 変動要因 (大気・海洋 CO_2 リザーバの $\delta^{13}\text{C}$ 変動) のシグナルを含んでいる；②陸起源と海洋起源の有機物の $\delta^{13}\text{C}$ は大気・海洋 CO_2 リザーバの $\delta^{13}\text{C}$ 変動以外の変動要因を含んでいる。それらは同じ「駆動力」によって支配されているのではないかと、もしそうなら両者の同位体比曲線はそろって炭酸塩のリファレンス曲線から逸脱し、その逸脱パターンは類似しているのではないかと、という二つの作業仮説に基づいて

て研究に取り組んだ。

陸起源有機物 (Hasegawa and Hatsugai, 2000；第4図 a) ではリファレンス曲線 (南イングランドの炭酸塩；Jenkyns *et al.*, 1994；第4図 c) に対応するショートタームの二つのイベントが確認でき、作業仮説①の正当性を確認した。一方、ロングタームの視点で見たときに、陸源有機物だけにセノマニアン階中部からチュロニアン階下部にかけて負の「トラフ状エクスカージョン」が見えてくる。比較に用いたリファレンス曲線は欧州他地域や北米などとも非常に良く対応がつくので (例えば Voigt, 2000) 続成変質や地域的な影響を受けているとは考えられない。そこで著者はそのような原因は炭酸塩には働かないが、陸源有機物には働く要因だと考えた。北海道の蝦夷層群の場合、大陸に広大な後背地を持っていたと考えられること、風や河川で運搬されてくる過程と堆積後の底生生物の活動によって非常に良く攪拌されているため (Hasegawa, 2001)、個体レベル、あるいは非常にローカルな同位体支配要因は表れないはずである。有機炭素を供給した後背地全体に影響を及ぼすような、湿潤気候に関連する

森林の平均的天蓋効果の増大と気孔の開放効果が陸起源有機物の同位体比を負にシフトさせ、トラフ状エクスカージョンの原因となったと著者は考えた。

また、同時に比較した海洋起源有機炭素の変動曲線(北米・プエブロ; Pratt, 1985; 第4図b)も、陸起源有機炭素曲線(第4図a)と相似の変動を示していることから著者はこの現象こそ作業仮説②で予想したことだと捉えた。この期間はFrakes (1999) などによって白亜紀の中でも最も温暖化が進んだ時期と考えられている(第4図左)。著者はその温暖化の主因が大気 $p\text{CO}_2$ の上昇であり、その様子が海洋起源有機物に $\delta^{13}\text{C}$ の「トラフ状エクスカージョン」として記録されているものだと説明した。更にその大気 $p\text{CO}_2$ 上昇と温暖化が東アジアの陸上気候に温暖・湿潤化をもたらしたことが天蓋効果と気孔開放効果を誘導し、陸源有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線にも相似形のエクスカージョンが記録された、と考えると現象が最もよく説明できるとHasegawa (in press) は議論を進めた。その解釈はKump and Arthur (1999) による海洋有機炭素と炭酸塩の $\delta^{13}\text{C}$ 曲線の変動と $p\text{CO}_2$ の関係のシミュレーション結果とも調和的である。

大気 $p\text{O}_2$ の効果が陸源高等植物の $\delta^{13}\text{C}$ に及ぼす効果はHasegawa (in press) 中では議論されていない。しかし海水から堆積物へ向かう有機炭素のフラックスが最も大きく、大気 $p\text{O}_2$ が急激に上昇したと考えられるセノマニアン-チュロニアン階境界のOAE期(Arthur *et al.*, 1988)でさえ北海道各セクションの $\delta^{13}\text{C}$ は炭酸塩と同様の約2%の正スパイク幅を持っており、負側に引っ張られていない(Hasegawa, 1997など)。またCenomanianからTuronianにかけて酸素分圧が上昇したという他の客観的な証拠もないことから、著者はHasegawa (in press) 中で議論した陸源高等植物の $\delta^{13}\text{C}$ のトラフ状エクスカージョンには酸素分圧の効果が働いていないと考えている。

6. おわりに

Jasper and Hayes (1990) や Hollander and McKenzie (1991) によって始められ、Pagani *et al.* (1999) などに受け継がれる一連の有機炭素の $\delta^{13}\text{C}$ を用いた“paleobarometry”の追求は、大気

$p\text{CO}_2$ の変動が温室効果を通じて地球環境に与えた影響を評価するためには不可欠な情報を提供する。温暖化が進行する現在の地球の理解と将来予測という、地球科学が社会から最も期待される部分に直結する内容を含んでいる。

また、Hasegawa (in press) が示した $\delta^{13}\text{C}$ 曲線の比較による陸上古環境の議論の試みが、海洋堆積物による海洋古環境の復元に片寄りがちだった古環境研究の視野の拡大につながることを期待する。従来の研究では陸上古環境の復元あるいは解釈は、海洋古環境と比較すると年代尺度やプロキシの精度が低いために議論が難しかった。しかし有機物の $\delta^{13}\text{C}$ を用いた研究はこのような状況を一変させるかも知れない。陸水堆積物でも複数の連続したセクションで個別炭素種の同位体比変動曲線を得ることができれば、そこに見られるイベントの解釈が進み、対比ツールとして、同時に古気候解釈ツールとしての応用が見込まれ、海陸を包括した古環境の理解のために重要な役割を果たすだろう。海域からは決して得られない陸域情報、すなわち陸上の気候や生物多様性などの情報を現在の古環境解釈の枠組みに組み入れることは、AGCM等の汎地球的気候モデルを用いたシミュレーションのための境界条件を増やすことを意味する。北海道の蝦夷層群および三陸沖海底に分布するその相当層は海洋生物の化石を含む反面、堆積速度が速く陸起源碎屑物が卓越するため、高分解能の海と陸の情報を合わせ持つ「海陸の接点」としての役割が期待されている。

異種類炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 変動曲線の比較に基づく研究のためには単一起源の有機物を経時的に追跡することが不可欠である。GC/C/irmMSは大きな威力を発揮するはずであり、日本の各研究機関にこの装置が普及することを期待する。

謝辞：本稿作成にあたって査読を頂いた産業技術総合研究所の川幡穂高氏および匿名査読者には有益な御指摘を頂いた。本研究には日本学術振興会科学研究費基盤研究(C)第13640469、同第14604014(研究代表者：長谷川 卓)および基盤研究(A)第13354006(代表者：西 弘嗣)を用いた。深く感謝申し上げる。

文 献

- Arens, N. C. (2000) : Can C3 plants faithfully record the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide? *Paleobiology*, 26, 137-164.
- Arthur, M. A., Dean, W. E. and Pratt, L. M. (1988) : Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian / Turonian boundary. *Nature*, 335, 714-717.
- Beerling, D. J. and Royer, D. L. (2002) : Fossil plants as indicators of the Phanerozoic global carbon cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 30, 527-556.
- Berner, R. A., Petsch, S. T., Lake, J. A., Beerling, D. J., Popp, B. N., Lane, R. S., Laws, E. A., Westley, M. B., Cassar, N., Woodward, F. I. and Quick, W. P. (2000) : Isotope fractionation and atmospheric oxygen: implications for Phanerozoic O₂ evolution. *Science*, 287, 1630-1633.
- Frakes, L. A. (1999) : Estimating the global thermal state from Cretaceous sea surface and continental temperature data. In: Barretera, E. and Johnson, C. C. (Eds.), *Evolution of the Cretaceous ocean-climate system*. Geological Society of America Special Paper 332, Boulder, pp. 49-57.
- Farquhar, G. D., Ehleringer, J. R. and Hubick, K. T. (1989) : Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 40, 503-537.
- Hasegawa, T. (1997) : Cenomanian-Turonian carbon isotope events recorded in terrestrial organic matter from northern Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 130, 251-273.
- 長谷川 卓 (2000) : 北海道および極東ロシア地域における上部白亜系の陸源有機炭素同位体比層序. *化石*, 68, 26-30.
- Hasegawa, T. (2001) : Predominance of terrigenous organic matter in Cretaceous marine fore-arc sediments, Japan and Far East Russia. *International Journal of Coal Geology*, 47, 207-221.
- Hasegawa, T. (in press) : Cretaceous terrestrial paleoenvironments of northeastern Asia suggested from carbon isotope stratigraphy: increased atmospheric pCO₂-induced climate. *Journal of Asian Earth Sciences*.
- Hasegawa, T. and Hatsugai, T. (2000) : Carbon-isotope stratigraphy and its chronostratigraphic significance for the Cretaceous Yezo Group, Kotanbetsu area, Hokkaido, Japan. *Paleontological Research*, 4, 95-106.
- Hayes, J. M. (1993) : Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology* 113, 111-125.
- Hollander, D. J. and McKenzie, J. A. (1991) : CO₂ control on carbon-isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo-pCO₂ barometer. *Geology*, 19, 929-932.
- 井上麻夕里 (2002) : 珊瑚骨格を用いた古環境の復元. *地質ニュース*, no.575, 26-33.
- Jasper, J. P. and Hayes, J. M. (1990) : A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary. *Nature*, 347, 462-464.
- Jenkyns, H. C., Gale, A. S. and Corfield, R. M. (1994) : Carbon- and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance. *Geological Magazine*, 131, 1-34.
- Kump, L. R. and Arthur, M. A. (1999) : Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. *Chemical Geology*, 161, 181-198.
- Kuypers, M. M. M., Pancost, R. D. and Sinninghe Damst, J. S. (1999) : A large and abrupt fall in atmospheric CO₂ 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 Damst, J. S. (2001) : Massive expansion of marine archaea during a mid-Cretaceous oceanic anoxic event. *Science*, 293, 92-94.
- Laws, E. A., Popp, B. N., Bidigare, R. R., Kennicutt, M. C. and Macko, S. A. (1995) : Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and [CO₂]_{aq}: Theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1131-1138.
- 奈良岡 浩, 山田桂太, 松本公平, 石渡良志 (1997) : ガスクロマトグラフ燃焼同位体質量分析計を用いた有機分子レベルと軽元素同位体比測定と地球化学への応用. *地球化学*, 31, 193-210.
- Pagani, M., Arthur, M. A. and Freeman, K. H. (1999) : Miocene evolution of atmospheric carbon dioxide. *Paleoceanography*, 14, 273-292.
- Popp, B. N., Takigiku, R., Hayes, J. M., Louda, J. W. and Baker, E. W. (1989) : The post-Paleozoic chronology and mechanism of ¹³C depletion in primary marine organic matter. *American Journal of Science*, 289, 436-454.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 69-77.
- Pratt, L. M. (1985) : Isotopic studies of organic matter and carbonate in rocks of the Greenhorn marine cycle. In: Pratt, L. M., Kauffman, E. G. and Zelt, F. B. (Eds.), *Fine-grained deposits and biofacies of the Cretaceous Western Interior Seaway: Evidence of cyclic sedimentary process*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Field trip guidebook. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, pp. 38-48.
- Rau, G. H., Takahashi, T. and Des Marais, D. J. (1989) : Latitudinal variations in plankton $\delta^{13}\text{C}$: implications for CO₂ and productivity in past oceans. *Nature*, 341, 516-518.
- Rau, G. H., Froelich, P. N., Takahashi, T. and Des Marais, D. J. (1991) : Does sedimentary organic $\delta^{13}\text{C}$ record variation in Quaternary ocean [CO₂ (aq)]? *Paleoceanography*, 6, 335-347.
- Voigt, S. (2000) : Cenomanian-Turonian composite $\delta^{13}\text{C}$ curve for Western and Central Europe: the role of organic and inorganic carbon fluxes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 160, 91-104.

HASEGAWA Takashi (2003) : Decoding paleoenvironments from carbon-isotope signals of organic carbon.

<受付: 2003年2月2日>