

パラオ諸島サンゴ礁堆積物の元素・脂質組成

山本正伸* 山室真澄** 茅根 創***

YAMAMOTO Masanobu, YAMAMURO Masumi and KAYANNE Hajime (1996) Characteristics and origin of organic matter in patch reefal sediments (Hole PL-IIIIB) from the Palau Islands: inorganic, organic and molecular approaches. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 48 (2), p.79-92, 10figs., 4 tables.

Abstract: Inorganic and organic elements and lipids were analyzed in core samples from a patch reef (Hole PL-IIIIB) in the Palau Islands.

Detrital matter derived elements, *e.g.*, Al, K, Fe, Mg, Ti, increase with decreasing particle size and increasing depth, suggesting a decrease in detrital input to the patch reef sediments, most likely due to the relatively high topography of the patch reef compared to the surrounding area.

Total organic carbon contents (TOCs) measured by the vapor and washout methods range from 0.2 to 0.3% and from 0.03 to 0.1%, respectively. This indicates that 65-85% of TOC was lost in the washout method.

A good correlation exists between the TOC and Al_2O_3 contents, which indicates the importance of detrital matter in protecting organic matter against degradation.

Lipid analysis shows abundant n-fatty acids ($C_{14}-C_{20}$), n-alkan-1-ol ($C_{14}-C_{24}$), phytol and sterols ($C_{27}-C_{30}$). Saturated species are dominant in n-fatty acids and n-fatty alcohols, suggesting that they were derived from corals. Dinosterol was encountered as a major sterol. It was most likely derived from zooxanthellae. The absence of oxygenated products of these compounds suggests that they survived under the protection of the impermeable coral skeleton with detrital clay minerals.

要 旨

パラオ諸島のパッチ礁で採取されたPL-IIIIB井コア試料について無機・有機元素と脂質の分析を行った。

碎屑物起源元素 (例えば, Al, K, Fe, Mg, Ti) は主として細粒部に含まれている。また碎屑物起源元素は、深度別では下位層準で高い含有量を示し、碎屑物の流入の度合いが時代とともに減少したことが示された。

酸蒸気法により測定されたパッチ礁堆積物の有機炭素量は0.2-0.3%の範囲にあり、従来の洗い流し法による値0.03-0.1%の3-7倍である。有機炭素の65-85%が洗い流し法では失われることが示された。

有機炭素量と碎屑物起源元素濃度の間には正の相関関係が認められる。このことは、有機物の保存にとって、碎屑物による保護効果が重要であることを示唆する。

PL-IIIIB井試料からn-脂肪酸類, n-アルコール類, フィトール, ステロール類が検出された。n-脂肪酸類とn-アルコール類は飽和化合物に著しく富んでいるこ

とから、主としてサンゴに由来したことが示唆される。またジノステロールが主要ステロールのひとつとして検出されたが、褐虫藻に由来したと考えられる。これらの有機物は粘土鉱物を含む不透水性のサンゴ骨格中で保護されることにより酸化分解をまぬがれ保存されたものと考えられる。

1. はじめに

この10数年にわたって、浅海成炭酸塩岩の石油根源岩としての可能性に関して多くの議論がなされてきた (Taguchi and Mori, 1992など)。この議論の中で、多くの浅海成炭酸塩岩は有機炭素量で0.5%以下と有機物量が低いことから、石油根源岩としては有望ではないとみなされるようになった (Bordenave, 1993)。

しかし、最近、Yamamuro and Kayanne (1995) は酸蒸気法を改良した新測定法を用いると、パラオ諸島のラグーン底堆積物の有機炭素量が従来の洗い流し法による値のおよそ2倍の0.71-0.88%という高い値を持つことを示した。このことは炭酸塩岩の有機炭素量が実際の値よりも低く評価されていた可能性を意味する。したがって浅海成炭酸塩岩について、新手法による有機炭素量

*燃料資源部 (Fuel Resources Department, GSJ)

**海洋地質部 (Marine Geology Department, GSJ)

***東京大学大学院理学系研究科地理学教室 (Geographical Institute, University of Tokyo; 3-1 Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113 Japan)

Keywords: organic matter, lipid, coral reef, geochemistry, Palau Islands, Holocene

データに基づいて、石油根源岩としての可能性を再検討する必要がある。

また近年、ある種の生物に特徴的な分子骨格を持つ有機分子（いわゆるバイオマーカーもしくは化学化石；Eglinton and Calvin, 1967）を用いて有機物の根源生物を推定することが盛んに行なわれるようになってきた（Peters and Moldovan, 1993など）。しかしながら、バイオマーカーを用いたサンゴ礁堆積物中の有機物に関する研究は少数の例（Meyers, 1977; Meyers *et al.*, 1978; Shaw and Johns, 1985; 1986; Currie and Johns, 1989; Johns *et al.*, 1994b; Saliot *et al.*, 1994）を除いてはほとんど行なわれていない。

1991年1-3月にパラオ諸島ラグーン内のパッチ礁においてPL-III井の掘削が行なわれ、深度24m付近で硫化水素臭を発する暗褐色の層準が見い出された（茅根, 1994）。1994年7月に再び同パッチ礁においてPL-IIIB井が掘削された。このPL-IIIB井においても、深度24m付近に褐色の層準が見い出されたが、硫化水素臭は認められなかった。本研究では、PL-IIIB井より得られたコア試料について、無機元素組成、有機炭素量、全窒素量、脂質化合物組成の分析を行ない、サンゴ礁ラグーン内パッチ礁における有機物の存在量を明確にするとともに、その堆積保存機構と起源を推定することを試みた。

2. 試料及び方法

試料としては、パラオ諸島西北側に広がるラグーン内のパッチ礁において掘削されたボーリング（PL-IIIB井）のコアを用いた（第1図；茅根, 1994）。この掘削は平成6年7月、通商産業省工業技術院指定研究「サンゴ礁による二酸化炭素の固定に関する研究」の一環とし

て行われた。採取された試料は、ただちに -25°C で冷凍保存され、分析直前に凍結乾燥された。

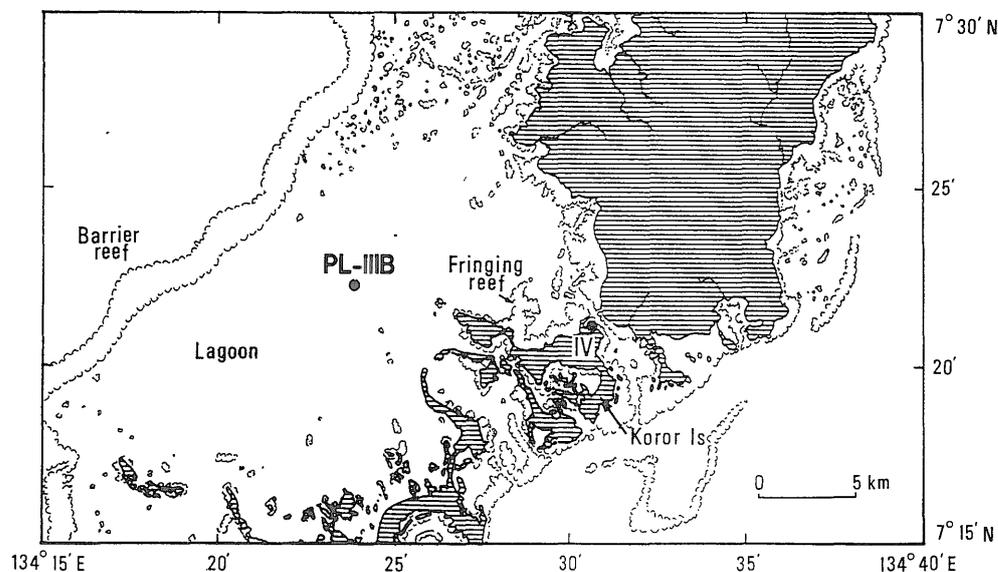
第2図にPL-IIIB井の岩相柱状図を示す。深度約0-8.5mでは塊状サンゴ *Porites* を主体とし、サンゴ礫が礁体の間隙を充填している。深度約8.5-24mでは塊状サンゴ *Acropora* を主体とし、ハリメダの破片とサンゴ礫を多く伴い、間隙を様々な石灰質生物遺骸からなる砂が充填している。一部の層準では暗灰色の石灰質シルトが挟まれる。深度約24m以深は更新世石灰岩からなる。深度24m付近の完新統基底は ^{14}C 年代値で約7000年前を示し、深度5m付近は約4000年前を示す（茅根, 1994）。このことは、およそ3000年の間に層厚19mもの礁体の上方への伸長があったことを意味する。

コアから5試料を選択し、ふるい（粒径 $2000\mu\text{m}$, $1000\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}$, $125\mu\text{m}$ ）を用いて、粒度別に分画した。分画されたフラクションは粒径 $125\mu\text{m}$ 以下に粉碎された。これらの試料は粒度別の有機炭素量、全窒素量、無機元素濃度の測定に用いられた。

これとは別に4試料を選択し粒径 $75\mu\text{m}$ 以下に粉碎した。これらの試料は、分析手法別の有機炭素量と全窒素量の測定と脂質の分析のために用いられた。

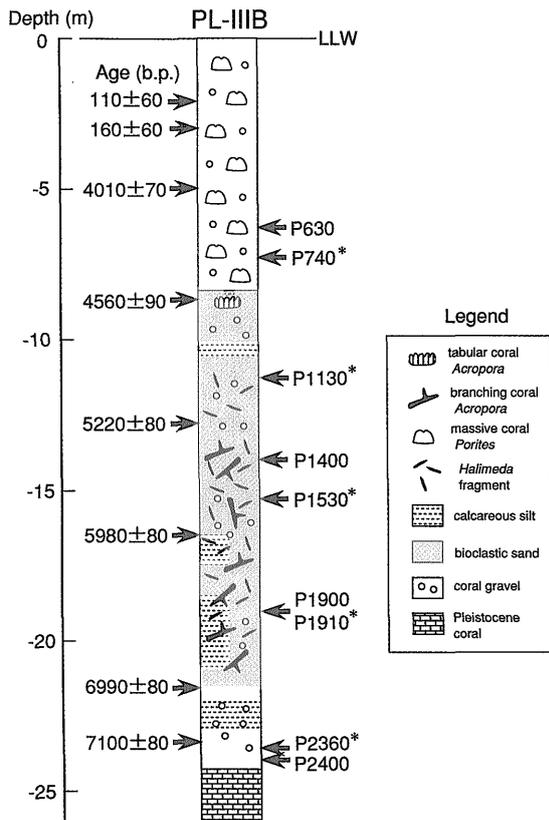
有機炭素量はYamamuro and Kayanne (1995)の方法に従い、酸蒸気法により炭酸塩鉱物を除去した後、柳本製CHNコーダMT-5型を用いて測定された。また一部の試料については洗い流し法（Yamamuro and Kayanne, 1995）を用いて炭酸塩鉱物を除去した後、残渣について測定を行った。全炭素量と全窒素量は、炭酸塩鉱物を除去することなく、柳本製CHNコーダMT-5型を用いて測定された。

無機元素は今井 (1987) とImai (1990) を改良した



第1図 試料採取位置図。

Fig. 1 Map showing the location of sampling in the Palau Islands.



第2図 パラオ諸島礁湖内パッチ礁において掘削された PL-III B 井の岩相柱状図, ^{14}C 年代値 (茅根, 1994) と試料採取位置。

*粒度分画を行なった試料。

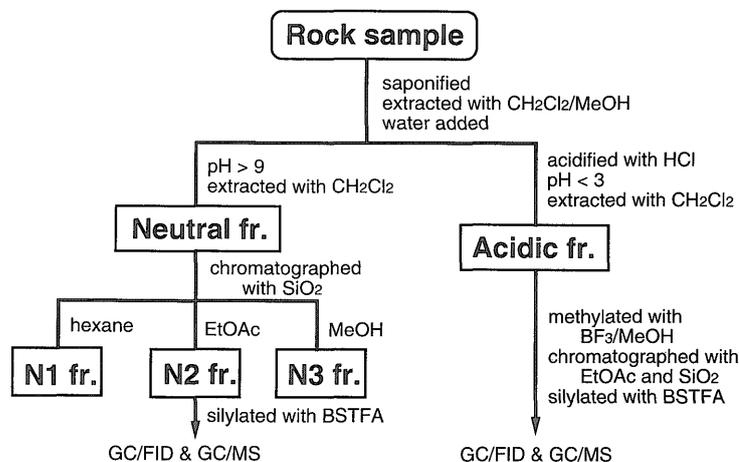
Fig. 2 Lithostratigraphic column showing the ages and sampling positions of Hole PL-III B from a patch reef in the Palau Islands.

*a sample separated into size-fractions.

方法に従い分析された。粉末試料100mgを HCl/HNO_3 (5 ml/4 ml) に一晚室温で浸し, HF/HClO_4 (2 ml/2 ml) を加え 160°C で数時間加熱分解した。得られた溶液をセイコー製 SPS-1200 ICP システム, 横河電気製 PMS-200 ICP-MS システム, 日本 Jarrell-Ash 製 AA-781 原子吸光光度計に導入して測定した。

脂質は基本的に第3図に示されるスキームに従い分離された。粉末試料を0.5規定 KOH/MeOH により 100°C で2時間ケン化した後, ジクロロメタン・メタノール混合溶媒 (1/1) を用いて超音波抽出 (10分間, 5回以上) した。抽出物を分液ろうとに移し, 蒸留水を加え, ジクロロメタンにより5回程度液-液抽出することにより, 中性フラクションを得た。その後, 濃塩酸を添加し水相を酸性にし, ジクロロメタンにより5回程度液-液抽出することにより, 酸性 (A) フラクションを得た。得られたフラクションは濃縮後, 無水硫酸ナトリウムを添加することにより脱水した。中性フラクションはシリカゲルを担体とするカラムクロマトグラフィーにより, ヘキサン (N1フラクション), 酢酸エチル (N2フラクション), メタノール (N3フラクション) 各流出画分に分画した。中性N2フラクションはBSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide) を用いてシリル化した (70°C , 30分間)。酸性 (A) フラクションについては三フッ化ほう素/メタノール (14%) を用いてメチル化した (80°C , 15分間) 後, シリカゲル担体と酢酸エチル溶出液を用いたカラムクロマトグラフィーによって, 極性化合物と高分子化合物を除去した。さらにBSTFAを用いて, このフラクションをシリル化した (70°C , 30分間)。

誘導体化されたN2とAフラクションを, 酢酸エチル溶媒中に溶解し, Hewlett-Packard社製5890Series II型ガスクロマトグラフ及びHewlett-Packard社製



第3図 脂質の分離スキーム。

Fig. 3 Analytical scheme for the separation of lipids from coral sediments.

5890+5970B型ガスクロマトグラフ質量分析計に導入して分析した。試料導入はスプリットレス法により行った。カラムはHewlett-Packard社製Ultra-1(25m長, 0.20mm内径, 0.33mm膜厚)キャピラリーカラムを用いた。試料導入部の温度は300°C, オープン温度は60°Cから160°Cまでは20°C/min.で, 160°Cから300°Cまでは4°C/min.で昇温した後, 300°Cで30-100分間保持した。質量分析は全イオンスキャンモード(m/z 50-550)で行った。イオン化電圧は70eVに設定した。

化合物の同定は, 得られたピークと標準試料や文献(Boon *et al.*, 1975; Johns *et al.*, 1994aなど)とを, 質量スペクトルと保持時間に関して比較することにより行った。

3. 結果及び考察

3.1 無機元素組成

第1表にPL-IIIB井コア試料の粒度別の元素組成を示す。第4図に主要元素含有量の深度変化を示す。

すべての試料においてCaが最も主要な元素である(第1表)。全Caが炭酸塩鉱物を構成すると仮定して, 試料中の炭酸カルシウム含有量を換算すると, 試料は84-99%の範囲にあり, ほぼ純粋な石灰岩であることが示される。0.1wt%を越える元素としては, 多い順にMg, Na, Fe, Alが挙げられる。それ以外の元素は極めて微量である。

各々の試料の粒度別の元素含有量を比較すると, CaとSrは粗粒から細粒フラクションに向かい含有量が減少し, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti, Mnなど多くの元素は粗粒から細粒フラクションに向かい含有量が増加する。

測定された元素30種のうち, 23種(Mg, Al, K, Ca, Fe, Ti, Mn, Sr, Zn, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Y, Cs, Ba, La, U, TOC, TN)の分析値のデータセットを用いてバリマックス回転法による因子分析を行なった(第2表)。

第1因子は全体の分散の43%を説明するもので, K, Fe, Mg, Ti, Al, Sc, Co, Y, Cs, La, TOC(有機炭素量)と正の相関を, Ca, Srと負の相関を持つ。前者は陸源碎屑物によくみられる元素であり, 後者は炭酸塩鉱物に特徴的な元素である(Mason and Moore, 1982)。したがって, この因子は陸源碎屑物と生物源炭酸塩鉱物の相対的な寄与の程度を反映しているものと考えられる。この因子を代表するK, Fe, Mg, Ti, Al, Sc, Co, Y, Cs, La, TOCの含有量は粒度別に見ると細粒部で高く, 陸源碎屑物は主として細粒部に含まれていることが示される。また深度別では下位層準で高く, 碎屑物の流入の度合が時代とともに減少したことが示される。

第2因子は全体の分散の13%を説明するもので, Zn, V, Cu, Uからなる。これらの元素は敏感な酸化還元指示元素である(Thomson *et al.*, 1995など)。しかし前3元素が還元的環境で堆積物に固定され易い

(Trudinger and Williams, 1982)のに対して, Uはむしろ酸化的環境で堆積物に固定される(Thomson *et al.*, 1995など)ので, この因子が酸化還元度を反映しているとは考えにくい。ところで, これらの元素は, 錯体や吸着物のかたちで有機物に結合し, 有機物と共に挙動することが知られている(Schnitzer and Khan, 1972)。本研究では, この因子を代表するZn, V, Cu, Uは細粒部で高い含有量を示し, TOCの傾向と一致する。さらにこれらの元素の含有量は下位層準に向かい減少するが, これは有機-金属錯体の多くが初期続成作用の過程で分解するという報告(Baker and Louda, 1986)と調和的である。したがって, この因子は有機-金属錯体の量を反映していると考えられる。

第3因子は全体の10%を説明するもので, Mn, Rb, TOCからなる。Mnは初期続成作用の過程で最も動きやすい元素のひとつであり(Dixon and Skinner, 1992), この含有量は埋没後のMnの移動を反映している可能性が高い。この因子を代表するMnとRbの含有量は深度別では下位2試料で高く, 上位3試料で低い。このことは, 両層準の初期続成過程における酸化還元環境の違いを反映しているものと考えられる。

第4因子は全体の10%を説明するもので, K, TN(全窒素量)と正の相関を, Baと負の相関を持つ。Kは第1因子(碎屑物)でも大きな寄与を示すことから碎屑物起源の珪酸塩鉱物に起因しているようにみえる。またアンモニウムイオン等無機窒素の多くはイライトなど粘土鉱物の層間のKイオンのサイトを置換していることが知られている(Muller, 1977)。さらにKとTNの含有量は細粒部で高く, 粘土鉱物が主として細粒部に含まれていることに対応している。これらのことを考慮すると, この因子は無機窒素とKの両者を層間に含むイライトなどの粘土鉱物の量を反映している可能性が高い。

第5因子は全体の10%を説明するもので, V, Co, Ni, Rbと正の相関を持つ。これらの元素は塩基性火山岩に多く含まれる元素である(Mason and Moore, 1982)。火山岩起源物質はパラオ諸島の基盤の塩基性-中性の火山岩(Corwin and Elmquist, 1948)から碎屑物としてもたらされた可能性と, 風送の火山灰としてもたらされた可能性が考えられる。この因子を代表するCoとNiの濃度はAlなどとは異なり粒度に対応した有意な変化を示さず, 深度に関わらずほぼ一定である。したがって, この火山岩起源物質はパラオ諸島から碎屑物としてもたらされたとは考えにくく, 風送により他地域からもたらされた可能性が高い。

3.2 有機炭素及び全窒素量

酸蒸気法により得られた有機炭素量(TOC)は上位層準から下位層準に向かい増加する(第5図及び第6図)。深度に伴う増加は最粗粒部(粒径2000 μ m以上)で最も顕著である(第5図)。ルーペ下で観察する限り, この最粗粒部はすべてサンゴ片からなる。したがって, このフラクション中の有機物はすべてサンゴ骨格内に起

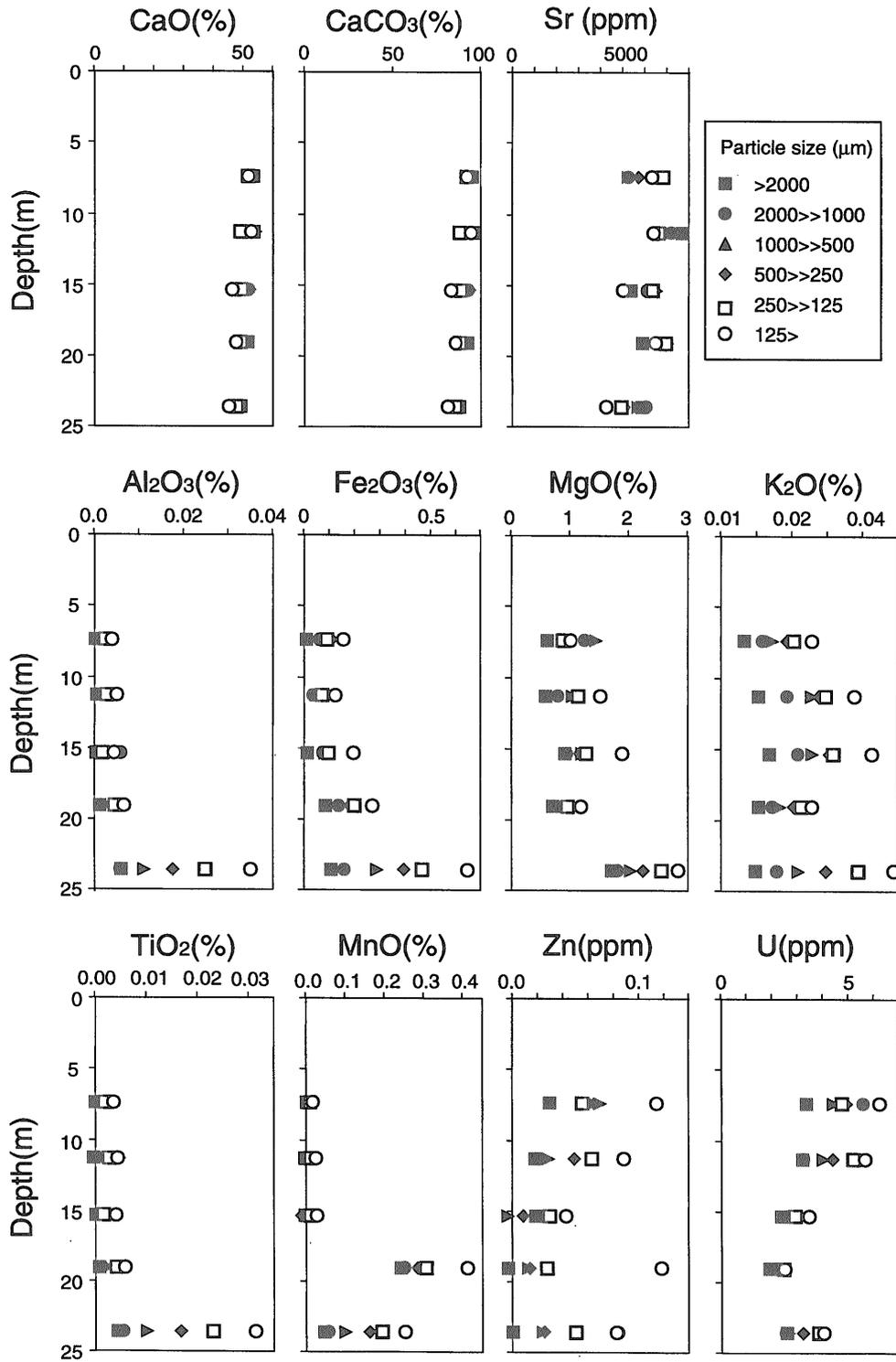
パラオ諸島サンゴ礁堆積物の元素・脂質組成 (山本 ほか)

第1表 パラオ諸島パッチ礁堆積物 (PL-IIIB井) コア試料中の主要・微量元素組成

Table 1 Contents of major and trace elements in various size-fractions of core samples from a patch reef (Hole PL-IIIB) in the Palau Islands.

Table 1		TC	TOC	IC	TN	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3T}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO	MnO	P ₂ O ₅	Sc	V	Cr	Co	
Depth	Particle size	Fraction	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	
cm	μm	% of total																	
740	>2000	19.9	11.58	0.07	11.51	0.019	0.012	0.03	0.68	54.38	0.68	0.008	0.001	0.001	0.02	0.12	10.63	4.96	1.29
740	2000>>1000	5.2	11.48	0.11	11.37	0.022	0.023	0.08	1.32	54.34	0.84	0.013	0.002	0.002	0.08	0.11	11.93	6.41	2.22
740	1000>>500	9.0	11.75	0.10	11.66	0.026	0.027	0.13	1.53	52.68	0.96	0.016	0.003	0.003	0.05	0.08	11.98	5.87	2.05
740	500>>250	17.1	11.82	0.11	11.71	0.027	0.034	0.13	1.34	52.58	1.05	0.020	0.003	0.003	0.04	0.17	10.50	6.16	1.95
740	250>>125	18.7	11.65	0.18	11.47	0.026	0.035	0.11	0.96	52.58	1.13	0.022	0.003	0.002	0.03	0.11	10.10	5.59	1.82
740	125>	30.1	11.65	0.33	11.32	0.032	0.049	0.17	1.09	52.66	1.32	0.027	0.005	0.003	0.05	0.20	16.02	8.56	2.37
740	bulk	100.0	11.67	0.18	11.49	0.03	0.033	0.12	1.08	53.06	1.05	0.019	0.003	0.002	0.04	0.15	12.32	6.52	1.94
1130	>2000	10.0	11.50	0.08	11.43	0.037	0.017	0.07	0.66	54.71	0.83	0.012	0.001	0.001	0.05	0.06	9.48	2.19	2.17
1130	2000>>1000	6.5	11.49	0.09	11.40	0.039	0.015	0.05	0.87	53.34	1.00	0.020	0.001	0.001	0.04	0.13	8.03	4.53	1.74
1130	1000>>500	12.9	11.41	0.13	11.27	0.043	0.022	0.11	1.12	55.21	1.21	0.027	0.006	0.002	0.04	0.12	8.91	3.84	1.94
1130	500>>250	16.5	11.42	0.19	11.24	0.048	0.029	0.09	1.17	52.01	1.32	0.029	0.002	0.002	0.03	0.15	7.94	4.66	1.86
1130	250>>125	16.1	11.45	0.27	11.19	0.053	0.038	0.09	1.22	50.11	1.36	0.031	0.004	0.002	0.04	0.21	10.01	6.24	2.17
1130	125>	38.1	11.93	0.20	11.72	0.040	0.060	0.14	1.59	53.88	1.66	0.039	0.005	0.004	0.04	0.20	7.59	7.14	1.86
1130	bulk	100.0	11.63	0.18	11.45	0.04	0.039	0.11	1.26	53.18	1.37	0.031	0.004	0.003	0.04	0.16	8.42	5.50	1.94
1530	>2000	16.2	11.48	0.21	11.27	0.038	0.017	0.03	1.00	51.68	0.89	0.015	0.001	0.001	0.03	0.07	6.00	2.42	1.34
1530	2000>>1000	10.8	11.38	0.19	11.19	0.039	0.069	0.09	1.02	53.59	1.14	0.023	0.001	0.002	0.03	0.06	5.15	2.23	1.56
1530	1000>>500	17.2	10.92	0.13	10.80	0.038	0.016	0.10	1.29	52.65	1.26	0.027	0.001	0.002	0.06	0.17	8.00	3.71	2.17
1530	500>>250	19.9	11.29	0.20	11.08	0.033	0.026	0.10	1.24	54.01	1.44	0.032	0.002	0.000	0.05	0.14	7.26	3.55	1.91
1530	250>>125	14.4	11.25	0.17	11.09	0.026	0.029	0.12	1.35	51.03	1.48	0.033	0.002	0.002	0.04	0.15	6.05	3.83	1.64
1530	125>	21.4	11.78	0.26	11.53	0.038	0.055	0.21	1.97	47.89	1.54	0.044	0.005	0.004	0.04	0.21	5.97	6.53	1.62
1530	bulk	100.0	11.37	0.20	11.17	0.04	0.034	0.12	1.36	51.61	1.32	0.030	0.002	0.002	0.04	0.14	6.50	3.93	1.72
1910	>2000	3.2	11.51	0.21	11.30	0.021	0.023	0.10	0.79	53.28	0.57	0.012	0.002	0.025	0.03	0.09	6.44	2.49	1.84
1910	2000>>1000	10.7	11.44	0.20	11.23	0.020	0.026	0.15	1.03	50.83	0.62	0.016	0.002	0.026	0.03	0.13	8.26	3.01	1.94
1910	1000>>500	20.3	11.42	0.22	11.21	0.031	0.037	0.17	0.89	51.23	0.73	0.018	0.003	0.026	0.06	0.24	10.94	5.14	2.56
1910	500>>250	21.3	11.34	0.17	11.18	0.035	0.048	0.20	0.93	50.33	0.84	0.022	0.004	0.030	0.05	0.18	9.27	5.45	2.53
1910	250>>125	19.6	11.32	0.25	11.06	0.041	0.057	0.22	1.04	50.64	0.91	0.024	0.005	0.032	0.05	0.24	10.12	6.22	2.44
1910	125>	24.9	11.94	0.33	11.61	0.046	0.076	0.29	1.26	49.37	0.97	0.027	0.007	0.042	0.05	0.23	11.30	7.19	2.40
1910	bulk	100.0	11.52	0.24	11.28	0.04	0.052	0.21	1.03	50.48	0.83	0.022	0.005	0.032	0.05	0.21	10.09	5.62	2.40
2360	>2000	44.0	11.37	0.24	11.13	0.021	0.070	0.12	1.79	50.77	0.54	0.011	0.005	0.006	0.04	0.27	7.18	4.34	1.83
2360	2000>>1000	13.1	11.42	0.30	11.12	0.023	0.068	0.18	1.88	50.17	0.59	0.017	0.006	0.007	0.03	0.20	5.68	4.28	1.59
2360	1000>>500	10.7	11.24	0.29	10.95	0.031	0.122	0.31	2.10	50.32	0.79	0.023	0.011	0.011	0.04	0.31	7.19	6.50	2.04
2360	500>>250	8.3	11.19	0.23	10.96	0.035	0.186	0.41	2.32	48.71	1.00	0.031	0.018	0.018	0.05	0.45	7.93	8.54	2.31
2360	250>>125	7.1	11.15	0.41	10.74	0.041	0.258	0.49	2.63	49.38	1.25	0.040	0.024	0.020	0.06	0.65	9.61	12.81	2.75
2360	125>	16.9	11.61	0.36	11.25	0.046	0.360	0.67	2.92	46.83	1.44	0.050	0.032	0.026	0.06	0.90	9.52	15.51	2.85
2360	bulk	100.0	11.37	0.29	11.09	0.03	0.147	0.29	2.13	49.71	0.82	0.024	0.013	0.012	0.05	0.41	7.61	7.40	2.10

Depth	Particle size	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	U	CaCO ₃	TOC/TN
cm	μm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	wt%	
740	>2000	17.14	10.83	0.03	0.00	0.58	6754	0.31	0.10	0.01	5.88	0.18	0.05	0.04	0.01	0.02	3.54	97.10	3.46
740	2000>>1000	34.26	10.57	0.06	0.03	0.64	5361	0.41	0.12	0.01	11.45	0.37	0.10	0.11	0.03	0.04	5.80	97.04	4.81
740	1000>>500	29.23	9.22	0.07	0.09	0.69	5361	0.42	0.10	0.02	11.86	0.36	0.08	0.09	0.04	0.06	4.61	94.07	3.69
740	500>>250	26.42	29.72	0.07	0.09	0.68	5832	0.45	0.14	0.01	8.55	0.35	0.08	0.09	0.07	0.07	5.15	93.88	3.93
740	250>>125	28.02	13.39	0.06	0.05	0.80	6957	0.39	0.08	0.01	6.69	0.30	0.07	0.09	0.03	0.07	4.95	93.88	6.83
740	125>	33.02	25.66	0.12	0.08	0.98	6436	0.52	0.16	0.01	7.04	0.47	0.10	0.11	0.10	0.05	6.42	94.04	10.30
740	bulk	27.53	18.85	0.07	0.06	0.77	6341	0.43	0.12	0.01	7.67	0.34	0.08	0.08	0.05	0.05	5.16	94.75	6.74
1130	>2000	31.29	3.70	0.02	0.08	0.93	7813	0.23	0.12	0.01	6.15	0.39	0.07	0.10	0.10	0.02	3.40	97.69	2.07
1130	2000>>1000	26.48	4.51	0.02	0.03	0.75	7327	0.30	0.11	0.01	6.59	0.33	0.04	0.09	0.15	0.05	3.42	95.25	2.43
1130	1000>>500	26.90	3.94	0.03	0.02	0.79	7330	0.34	0.11	0.01	7.39	0.34	0.05	0.09	0.10	0.05	4.19	98.59	3.12
1130	500>>250	25.95	7.31	0.05	0.07	0.79	6917	0.39	0.09	0.01	7.51	0.35	0.06	0.10	0.97	0.03	4.59	92.87	3.91
1130	250>>125	28.56	7.40	0.07	0.06	0.95	6712	0.46	0.11	0.01	7.31	0.44	0.08	0.12	0.10	0.04	5.40	89.49	4.99
1130	125>	24.21	9.56	0.09	0.09	0.79	6523	0.64	0.10	0.02	7.27	0.41	0.11	0.09	0.15	0.04	5.86	96.21	5.12
1130	bulk	26.40	7.21	0.06	0.07	0.83	6903	0.47	0.11	0.01	7.18	0.39	0.08	0.10	0.26	0.04	4.96	94.97	4.21
1530	>2000	20.91	2.15	0.02	0.02	0.73	5581	0.22	0.08	0.02	11.71	0.38	0.04	0.09	0.10	0.06	2.56	92.28	5.43
1530	2000>>1000	21.85	1.26	0.02	0.11	0.61	6315	0.32	0.11	0.01	9.61	0.35	0.04	0.09	0.15	0.03	2.78	95.69	4.97
1530	1000>>500	32.76	1.40	0.00	0.03	0.73	6719	0.38	0.14	0.01	8.38	0.45	0.05	0.11	0.10	0.08	2.93	94.02	3.31
1530	500>>250	27.71	2.85	0.01	0.05	0.96	6689	0.38	0.11	0.01	8.62	0.42	0.08	0.10	0.10	0.08	3.19	96.45	6.16
1530	250>>125	23.54	2.66	0.03	0.07	0.68	6533	0.42	0.13	0.01	8.75	0.38	0.07	0.12	0.15	0.06	3.10	91.12	6.34
1530	125>	22.71	5.36	0.05	0.06	0.66	5218	0.68	0.06	0.02	8.28	0.51	0.12	0.12	0.21	0.04	3.66	85.52	6.84
1530	bulk	25.17	2.83	0.02	0.05	0.74	6136	0.42	0.10	0.01	9.13	0.43 </							



第4図 PL-IIIIB井におけるCaO, CaCO₃, Sr, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, TiO₂, MnO, Zn, Uの含有量の粒度別の深度分布.

Fig. 4 Depth variations in the major and trace element contents in core samples from a patch reef (Hole PL-IIIIB) in the Palau Islands.

第2表 パラオ諸島パッチ礁堆積物 (PL-IIIIB井) コア試料中の主要元素組成のヴァリマックス回転法による因子分析結果

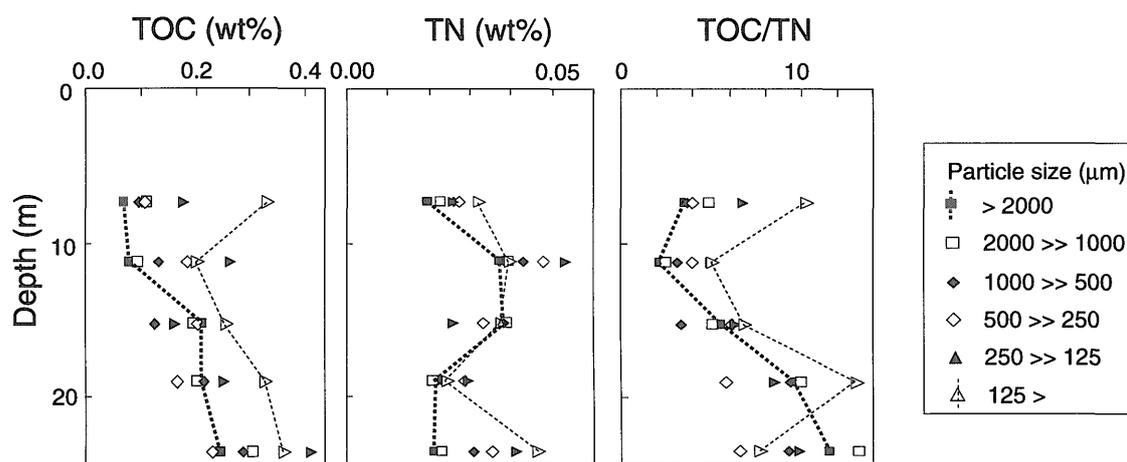
Table 2 Varimax-rotated factor matrix of major chemical compositions of core samples from a patch reef (Hole PL-IIIIB) in the Palau Islands.

Element	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
TOC	0.64	0.17	-0.53	0.24	-0.19
TN	0.20	0.04	-0.09	0.76	0.09
Al	0.96	0.04	-0.07	0.11	0.00
Fe	0.94	0.06	-0.25	0.11	0.07
Mg	0.92	0.07	0.10	0.12	-0.18
Ca	-0.70	0.03	0.45	-0.17	0.22
K	0.60	0.15	0.06	0.57	-0.09
Ti	0.96	0.05	-0.07	0.13	0.04
Mn	0.37	-0.14	-0.82	-0.14	0.19
Sc	0.95	0.05	-0.11	0.16	0.09
V	-0.03	0.67	-0.16	-0.05	0.65
Cr	0.85	0.42	-0.06	0.17	0.18
Co	0.55	0.09	-0.36	0.15	0.71
Ni	-0.16	0.15	0.00	0.12	0.89
Cu	0.04	0.91	0.07	-0.09	0.14
Zn	0.21	0.87	-0.13	0.23	-0.08
Rb	-0.25	-0.03	-0.69	0.41	0.42
Sr	-0.76	-0.22	-0.23	0.31	0.26
Y	0.98	0.06	-0.09	0.12	0.02
Cs	0.70	-0.12	0.20	0.44	-0.17
Ba	-0.13	-0.10	0.03	-0.68	-0.10
La	0.90	-0.11	-0.33	0.15	0.10
U	0.04	0.79	0.46	0.19	0.21
Variance	43%	13%	10%	10%	10%
Assignment	detrital matter	org.-metal complex	diagenesis	phyllo-silicate	basic volcanics

源をもつものであると考えられる。サンゴ骨格内の有機物量は種により異なり、0.01-0.1%から約2%と幅広い値を示すことが報告されている (Akita and Kawaguti, 1948; Wainwright, 1963)。このことを考慮すると、最粗粒部の有機炭素量の深度変化はサンゴ骨格内にもともと存在していた有機物の含有量の違いを反映しているものと判断される。

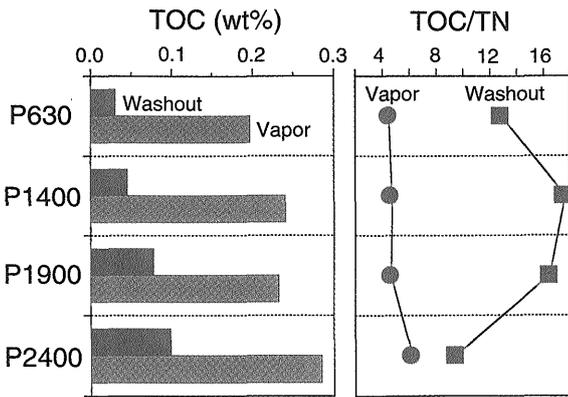
粒度別にみると、TOCは粗粒部よりも細粒部で高い (第5図)。第7図に示されるようにTOCとAl₂O₃含有量の良い相関関係がみられることから、有機炭素が陸源碎屑物に伴いもたらされた可能性と初期続成作用の有機物分解過程において陸源碎屑物に含まれる粘土鉱物が有機物を保護するよう働いた可能性 (Huc, 1980; Yamamoto and Watanabe, 1994) という2つの考えが示唆される。試料の有機炭素/全窒素比 (TOC/TN比) は概ね海棲生物起源を示す範囲 (TOC/TN < 10, Bordowskyi, 1965; Emerson and Hedges, 1988) に収まる。このことを考えると、細粒部にみられる高いTOCは、主として粘土鉱物による有機物の保護作用を反映した結果と解釈される。

TOC/TN比は下位層準で高い傾向がある。特に粗粒部は顕著な深度変化を示し、TOC/TN比はおよそ4から11の範囲で深度の増加に伴い増加する。この理由としては、ひとつの解釈として、サンゴ骨格内の有機物のオリジナルなTOC/TN比を反映している可能性が考え



第5図 酸蒸気法により求められたPL-IIIIB井における有機炭素 (TOC)、全窒素 (TN) の含有量と有機炭素/全窒素重量比 (TOC/TN比) の粒度別の深度分布。

Fig. 5 Depth and size variations of total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) contents and TOC/TN ratio measured by a vapor method in core samples from a patch reef (Hole PL-IIIIB) in the Palau Islands.



第6図 酸蒸気法と洗い流し法により求められたPL-IIIIB井における有機炭素量 (TOC) と有機炭素/全窒素重量比 (TOC/TN) の分布。

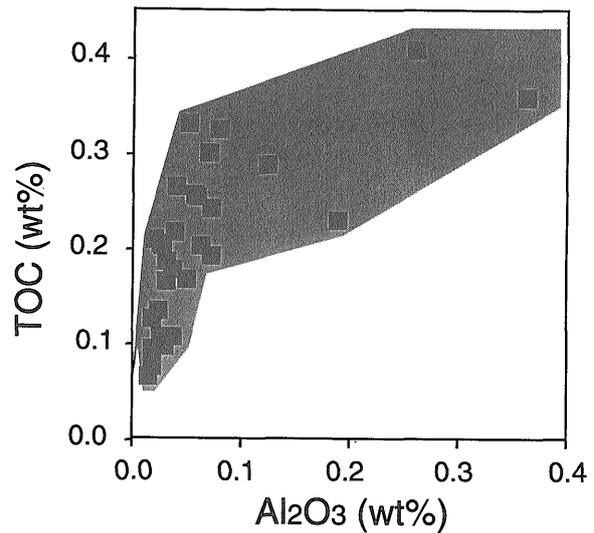
Fig. 6 Variations of total organic carbon contents (TOC) and TOC/TN ratio measured by vapor and washout methods in core samples from a patch reef (Hole PL-IIIIB) in the Palau Islands.

られる。Coffroth (1990) によれば、サンゴの粘液の TOC/TN比は種により異なり、4 から12までの幅広い値を示す。しかし、TOC/TN比の深度変化とサンゴ種や他の生物遺骸組成の深度変化は互いに対応していないように見える。もうひとつの解釈として、易分解性のタンパク質などが選択的に分解することにより窒素が相対的に減少し、結果としてTOC/TN比が増加するという可能性 (Emery, 1960) が考えられる。

TOC/TN比は、上位層準では細粒部で高く、粗粒部で低いが、下位層準では、逆に細粒部で低く、粗粒部で高い。粗粒部の有機物の分解により無機態窒素が放出されると、放出された無機態窒素の一部は細粒部に多い粘土鉱物などに吸着される可能性が高い。したがって、下位層準での細粒部の低いTOC/TN比は粗粒部で解放された無機態窒素の付加によるものと考えられる。

測定手法の違いによるTOC値の相違を見ると、酸蒸気法によるTOCは洗い流し法によるものの3-6倍の値を示す (第3表, 第6図)。このことは洗い流し法では、有機炭素の大部分が失われたことを意味する。失われた有機炭素は炭酸塩鉱物中に存在していたものと考えられ、約65-85%の有機炭素が炭酸塩鉱物中に存在し、残りの15-35%が粘土などからなる残渣中に存在していたことが示される。パラオ諸島のラグーン底堆積物では炭酸塩中と残渣中の有機炭素はほぼ同量であり (Yamamuro and Kayanne, 1995), 今回分析したパッチ礁堆積物はこれに比べて残渣中の有機炭素の割合が小さい。これは、おそらくパッチ礁堆積物中の残渣量 (0.2-1.7wt%) がラグーン底堆積物の残渣量 (6.1-8.3wt%; Yamamuro and Kayanne, 1995) よりも少ないことによる。

TOC/TN比については、酸蒸気法による値と洗い流



第7図 PL-IIIIB井コア試料におけるアルミナ含有量 (Al₂O₃wt%) と有機炭素量 (TOCwt%) の関係。

Fig. 7 Alumina content (Al₂O₃) vs. total organic carbon content (TOC) in core samples from a patch reef (Hole PL-IIIIB) in the Palau Islands.

第3表 酸蒸気法と洗い流し法によるパラオ諸島パッチ礁堆積物 (PL-IIIIB井) コア試料中の有機炭素・全窒素含有量の比較。

Table 3 Total organic carbon and total nitrogen contents measured by the vapor and washout methods in core samples from a patch reef (Hole PL-IIIIB) in the Palau Islands.

Depth cm	Vapor method				Washout method		
	TOC wt%	TN wt%	TOC/TN	Residue wt%	TOC wt%	TN wt%	TOC/TN
630	0.197	0.044	4.48	0.17	0.030	0.0023	12.83
1400	0.240	0.051	4.71	0.16	0.045	0.0026	17.52
1900	0.232	0.050	4.64	0.74	0.077	0.0047	16.41
2400	0.284	0.046	6.18	1.66	0.098	0.0105	9.39

Note: TOC = total organic carbon, TN = total nitrogen.

し法による値とでは大きな違いが認められた (第6図)。酸蒸気法による全岩のTOC/TN比は4.5-6.2であり、海棲生物に特徴的な値の範囲 (Bordowskyi, 1965) に入っている。これに対して、洗い流し法による残渣部のTOC/TN比は9.4-17.52と高く、一部の試料 (P1400とP1900) において陸上高等植物起源有機物の寄与が示唆される。

3.3 脂質組成

褐色シルト試料P2400から抽出された脂肪酸類, ステロール類, アルコール類について分析を行ない, 第4表に示される化合物が同定・定量された。

3.3.1 n-脂肪酸

酸性フラクションからは, C_{14:0}, C_{16:0}, C_{16:1}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{20:0} のn-脂肪酸類が検出された。これら

第4表 パラオ諸島パッチ礁堆積物 (PL-III B井) コア試料 (P2400) 中のステロール類, 脂肪酸類, アルコール類の含有量

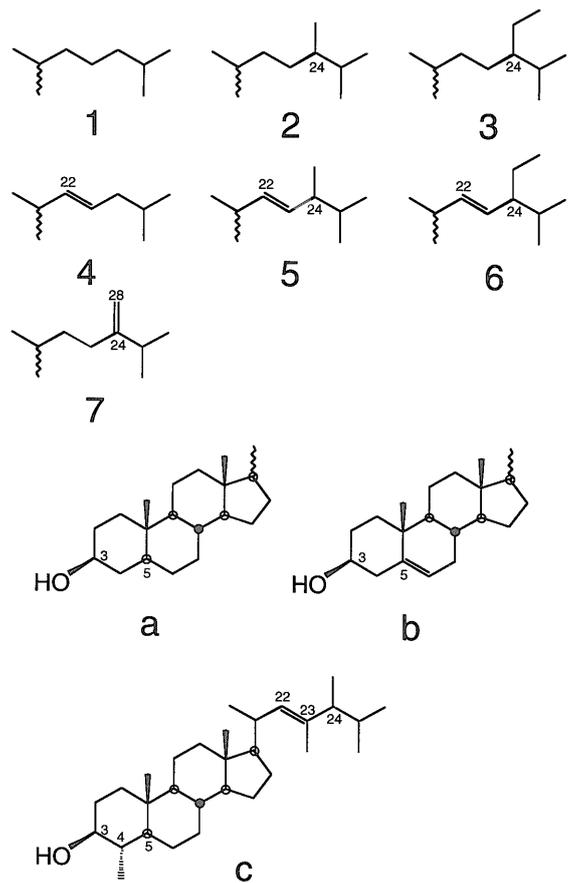
Table 4 Concentrations of sterols, fatty acids and alcohols in a core sample (P2400) from a patch reef (Hole PL-III B) in the Palau Islands.

Compound name	Structure	Concentration μg/g-Rock
5α-cholestan-3β-ol	1a	0.048
24-methyl-5α-cholestan-3β-ol	2a	0.013
24-ethyl-5α-cholestan-3β-ol	3a	0.021
cholest-5-en-3β-ol	1b	0.163
24-methylcholest-5-en-3β-ol	2b	0.046
24-ethylcholest-5-en-3β-ol	3b	0.087
5α-cholest-22E-en-3β-ol	4a	0.016
24-methyl-5α-cholest-22E-en-3β-ol	5a	0.032
24-ethyl-5α-cholest-22E-en-3β-ol	6a	0.013
5α-cholest-5,22E-dien-3β-ol	4b	0.024
24-methyl-5α-cholest-5,22E-dien-3β-ol	5b	0.050
24-ethyl-5α-cholest-5,22E-dien-3β-ol	6b	0.024
24-methyl-5α-cholest-5,24(28)-dien-3β-ol	7b	0.007
4α,23,24-trimethyl-5α-cholest-22-en-3β-ol	c	0.083
n-fatty acids		
n-C14:0		0.535
n-C16:0		3.703
n-C16:1		0.270
n-C18:0		1.617
n-C18:1		1.498
n-C18:2		0.124
n-C20:0		0.246
phytol		0.093
n-alkan-1-ols		
n-C14:0		0.096
n-C16:0		0.266
n-C18:0		0.629
n-C20:0		0.035
n-C22:0		0.071
n-C24:0		0.046

Structures of sterols are shown in Fig. 8.

のn-脂肪酸類はC₁₆にピークを持つモノモーダル分布を示し, 強い偶数炭素数優位性を示す。高等植物に由来するC₂₄以上の長鎖の脂肪酸 (Kvenvolden, 1967) やバクテリアに多く含まれるイソ脂肪酸とアンテイソ脂肪酸 (Kaneda, 1977) は検出限界以下であった。

n-脂肪酸の起源を考えるために, その不飽和度に着目した (第9図)。P2400試料では, 多不飽和脂肪酸が検出されず, 飽和脂肪酸に富む。これに対して, ラグーン底堆積物は多不飽和脂肪酸に富んでいる (Shaw and Johns, 1985; Saliot *et al.*, 1994; Yamamoto *et al.*, 1996)。海棲生物では, 藻類と動物プランクトンは多不飽和脂肪酸に富み (Volkman *et al.*, 1989; Harland *et al.*, 1991; Arai *et al.*, 1993), サンゴは顕著に不飽和脂肪酸に乏しい (Meyers, 1977; Patton *et al.*, 1977; Sassen, 1977; Meyers *et al.*, 1978)。サンゴは褐虫藻と共生しているが, 興味深いことに, 褐虫藻と共生するイソギンチャクもサンゴと同様に不飽和脂肪酸に乏しい (Harland *et al.*, 1991)。またPatton *et al.* (1977) は (褐虫藻と共生する) 刺胞動物が飽和脂肪酸に著しく富む特徴を持つことを指摘している。



第8図 第4表のステロール類の分子構造。

Fig. 8 Molecular structure of the sterols cited in Table 4.

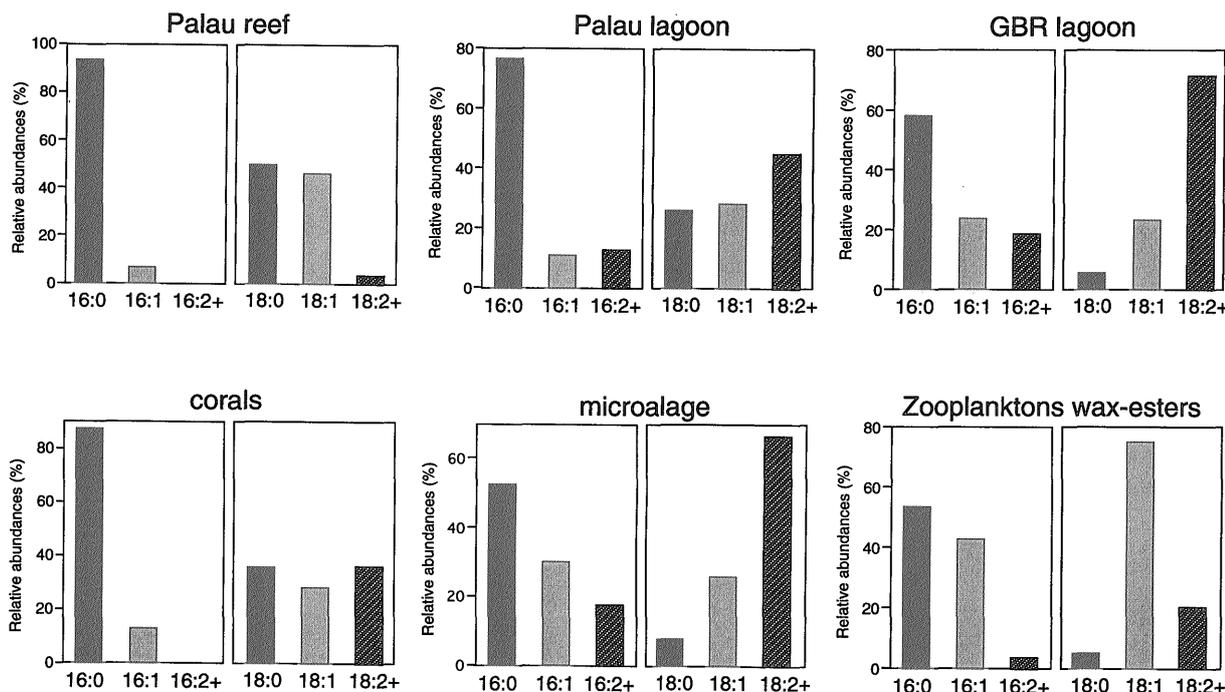
これらの点から考えると, P2400試料が飽和脂肪酸に富むことから, n-脂肪酸が主として共生刺胞動物であるサンゴに由来することが強く示唆される。

3.3.2. アルコール類

中性N2フラクションからはn-アルカン-1-オール類, フィトール, ステロール類が検出された。

n-アルカン-1-オール類はC₁₄-C₂₄の偶数炭素数の同族体からなり, C₁₈とC₁₆が卓越する。高等植物に由来するC₂₄以上の長鎖のn-アルカン-1-オール類 (Kvenvolden, 1967) はC₂₄を除いては検出限界以下であった。また不飽和のn-アルケン-1-オール類も検出限界以下であった。

飽和であるn-アルカン-1-オール類が優位に存在していることは, n-脂肪酸が飽和のものを主体にしていることと整合的であり, 両者が共通の根源生物すなわちサンゴに由来した可能性を示唆する。n-アルカン-1-オールとn-脂肪酸のエステルであるワックスエステルはイソサンゴ骨格中に多量に存在していることが知られている (Young, 1971; Benson and Muscatine, 1974; Isa and Okazaki, 1987)。以上のことを考慮すると, P2400試料中のn-アルカン-1-オール類はサンゴの



第9図 サンゴ礁堆積物と海洋生物における飽和/モノ不飽和/多不飽和n-脂肪酸 (n-C₁₆とn-C₁₈) の相対含有量の比較。16:0 = n-C_{16:0}脂肪酸, 16:1 = n-C_{16:1}脂肪酸, 16:2+ = n-C₁₆多不飽和脂肪酸, パラオ・リーフ (Palau reef) は本研究のP2400試料の分析結果, パラオ・ラグーン堆積物 (Palau lagoon) とグレートバリアリーフ・ラグーン堆積物 (GBR lagoon) は著者らの未公表データより, サンゴ (corals) はSassen (1977) より, 微細藻類 (microalgae) はVolkman *et al.* (1989) より, 動物プランクトン (zooplanktons) は鹿山 (1994) より引用した。

Fig. 9 Relative abundances of saturated/mono-unsaturated/poly-unsaturated-n-C₁₆ and C₁₈ fatty acids in coral reef sediments and living marine organisms. 16:0 = n-C_{16:0} fatty acid, 16:1 = n-C_{16:1} fatty acids, 16:2+ = n-C₁₆ polyunsaturated fatty acids. Data for Palau reefal sediment P2400 (Palau reef) was obtained in this study. Data for Palau lagoonal sediment (Palau lagoon) and Great Barrier Reef lagoonal sediment (GBR lagoon) are referred to from our unpublished data. Data for corals, microalage and zooplanktons are referred from Sassen (1977), Volkman *et al.* (1989) and Kayama (1994), respectively.

ワックスエステルに由来した可能性が高い。

3.3.3. フィトール

フィトールは植物の光合成色素クロロフィルの加水分解生成物であり (Maxwell *et al.*, 1972), 藻類の寄与を反映している。このフィトールは植物プランクトンやサンゴ礁ラグーン底堆積物 (Shaw and Johns, 1985; Yamamoto *et al.*, 1996) 中で最も主要な化合物のひとつである。しかしP2400試料での含有量はn-アルカン-1-オールなど他の有機化合物に比較して多くない。したがって藻類はP2400試料中有機物の主要な根源生物のひとつではあるが, その寄与の程度はそれほど大きくないとみなされる。

3.3.4. ステロール類

ステロール類はC₂₆-C₂₉の Δ^5 , Δ^{22} , $\Delta^{5,22}$ ステロール,

C₂₈ $\Delta^{5,24(28)}$ ステロール, C₂₆-C₂₉のスタノール, ジノステノール (4 α , 23, 24-trimethyl-5 α -cholest-22-en-3 β -ol) からなる。コレステロール (cholest-5-en-3 β -ol, ステロール全体の26%), シトステロール (24-ethylcholest-5-en-3 β -ol, ステロール全体の14%), ジノステロール (ステロール全体の13%) が卓越する。ブラシカステロール (24-methylcholest-5, 22E-dien-3 β -ol, ステロール全体の8%) とコレスタノール (5 α -cholestan-3 β -ol, ステロール全体の8%) も比較的量が多く存在している。

コレステロールとシトステロールは多くの生物において最も重要なステロールのひとつである (Nishimura and Koyama, 1977; Huang and Meinschein, 1979)。本試料ではコレステロールとシトステロールの

量比は約2:1であり、藻類、動物、バクテリアなどの平均的な組成の範囲にある (Nishimura and Koyama, 1977; Huang and Meinschein, 1979; Volkman *et al.*, 1986)。

ジノステロールは多くの渦鞭毛藻中に高濃度存在するため (Shimizu *et al.*, 1976)、堆積物中のジノステロールは主として渦鞭毛藻に由来すると考えられている (Boon *et al.*, 1979)。サンゴは体内に褐虫藻を共生させていることが知られているが、この褐虫藻も渦鞭毛藻の一種である (Kawaguti, 1944)。無脊椎動物と共生する多くの褐虫藻からジノステロールが高濃度で検出されており (Withers, 1987)、本試料のジノステロールはおそらく褐虫藻に由来したものと考えられる。

3.4 有機物の根源生物と保存過程

TOC/TN比と脂質組成の両者から、PL-III B試料の有機物は大部分が海棲生物起源であることが示された。さらに詳細に脂質組成を検討すると、n-脂肪酸類とn-アルコール類の不飽和度からサンゴが有機物の最も主要な根源生物であることが示唆された。

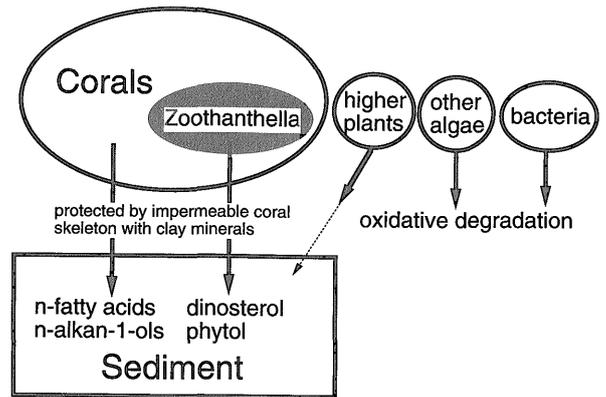
藻類を指示する脂質化合物としてフィトールとジノステロールが検出されたが、フィトールの含有量は他の海成堆積物に比較して顕著に低く、藻類の寄与は補助的であることが示唆された。

高等植物を指示する脂質化合物としてはC₂₄のn-アルカン-1-オールが検出されたが、他には顕著なものはない。洗い流し法による残渣部の高いTOC/TN比から陸源有機物のある程度の混入は示唆されるが、有機物の主たる供給源であったとは考えられない。

バクテリアに特徴的なイソ/アンテイソ脂肪酸 (Kaneda, 1977) やホバン酸 (Ourisson *et al.*, 1979) が分析試料中から検出されなかったことから、バクテリアも有機物の主要な供給源ではないことが示唆される。またフィタン酸など好気性バクテリアによる酸化作用の痕跡も認められない。

以上を取りまとめると、PL-III B試料中の有機物の大部分はサンゴに由来し、褐虫藻と思われる藻類の寄与も受けているといえる (第10図)。また高等植物の寄与は極めて限定されたものである。さらに、バクテリア起源の有機物は極めて乏しいようである。通常の海洋堆積物の有機物は藻類とバクテリア起源のものを主体にしており、動物起源のものへの貢献は相対的に小さい。これに対して、PL-III B試料は動物起源有機物を主体とする特異なものであることが指摘される。

もうひとつの特異な点は、パッチ礁が極めて酸化的環境であるにも関わらず、PL-III B試料中ではサンゴと共生褐虫藻起源の有機物の酸化生成物が認められず、それらが酸化分解を受けたようにはみえないことである。サンゴ骨格自体は密なアラゴナイト結晶の集合体であるため酸素に富んだ海水の侵入を妨げた可能性がある。またサンゴ骨格に微量に含まれる粘土鉱物が有機物-粘土複合体 (Huc, 1980) を形成し、有機物



第10図 パラオ諸島パッチ礁堆積物中の脂質の起源。

Fig. 10 Possible precursors of the lipids in the patch reefal sediments from the Palau Islands.

の保存に貢献した可能性も考えられる。この両者の保存効果により、骨格内部のサンゴ起源有機物は酸化分解をまぬがれ保存されたものと想像される。これに対して、サンゴ骨格外の海洋生物の生体有機物は、強度に酸化的な底層水と間隙水の存在によりほぼ完全に分解されたものと考えられる。

4. まとめ

PL-III B井パッチ礁堆積物中の碎屑物起源元素は主として細粒部に含まれている。また碎屑物起源元素は、深度別では下位層準で高い含有量を示し、碎屑物の流入の度合いが時代とともに減少したことが示された。

酸蒸気法により測定されたパッチ礁堆積物の有機炭素量は0.2-0.3%の範囲にあり、従来の洗い流し法による値0.03-0.1%の3-7倍である。

有機炭素量と碎屑物起源元素濃度の間には量的な関係が認められる。このことは、有機物の保存にとって、碎屑物による保護効果が重要であることを示唆する。

PL-III B井試料からn-脂肪酸類、n-アルカン-1-オール類、フィトール、ステロール類が検出された。これらの化合物は主としてサンゴと褐虫藻に起源を持つ特異なものである。これらの有機物は碎屑性粘土鉱物を含むサンゴ骨格中で保護されることにより酸化分解をまぬがれたものと考えられる。

謝辞：試料調製と有機炭素・窒素の分析の一部は大山登志子さんによりなされた。無機元素・脂質分析の際には、今井登博士・渡部芳夫博士・寺島美南子博士・古宮正利博士・金子信行博士の協力をいただいた。川幡穂高博士・鈴木淳博士・石渡良志都立大学教授には有益な議論をいただいた。以上の方々にお礼申し上げます。

文 献

Akita, Y.K. and Kawaguti, S. (1948) On the chemi-

- cal composition of living reef coral. *Acta Zool. Taiwan.*, **1**, 67-80.
- Arai, T., Kato, M., Heyward, A., Ikeda, Y., Iizuka, T. and Muruyama, T. (1993) Lipid composition of positively buoyant eggs of reef building corals. *Coral Reefs*, **12**, 71-75.
- Baker, E.W. and Louda, J.W. (1986) Porphyrins in the geological record. In Johns, R.B. ed. *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Methods in Geochemistry and Geophysics, vol. 24, Elsevier, Amsterdam, 125-225.
- Benson, A.A. and Muscatine, L. (1974) Wax in coral mucus: energy transfer from corals to reef fishes. *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 810-814.
- Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., and Schenck, P.A. (1975) Phytanic acid in sediments. *Nature*, **258**, 414-416.
- Boon, J.J., Rijpstra, W.I.C., de Lange, F., de Leeuw, J.W., Yoshioka, M. and Shimizu, Y. (1979) Black Sea sterol—a molecular fossil for dinoflagellate blooms, *Nature*, **277**, 125-127.
- Bordenave, M.L. (1993) *Applied Petroleum Geochemistry*, Editions Technip, Paris, 524p.
- Bordowskyi, O.K. (1965) Accumulation and transformation of marine substances in marine sediment, 2: sources of organic matter in marine basins. *Mar. Geol.*, **3**, 5-31.
- Coffroth, M.A. (1990) Mucus sheet formation on poritid corals: an evaluation of coral mucus as a nutrient source on reefs. *Mar. Biol.*, **105**, 39-49.
- Currie, B.R. and Johns, R.B. (1989) An organic geochemical analysis of terrestrial biomarkers in a transect of the Great Barrier Reef Lagoon. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, **40**, 275-284.
- Corwin, G. and Elmquist, P.O. (1948) *Geologic Map of the Palau Islands*. 1: 200,000, US Geological Survey.
- Dixon, J.B. and Skinner, H.C.W. (1992) Manganese minerals in surface environments. In Skinner, H.C.W. and Fitzpatrick, R.W. eds., *Biominalization Processes of Iron and Manganese - Modern and Ancient Environment-*, Catena-Verlag, Cremlingen, 31-50.
- Eglinton, G. and Calvin, M. (1967) Chemical fossils. *Sci. Am.*, **216**, 32-43.
- Emerson, S. and Hedges, J.I. (1988) Processes controlling the organic carbon of open ocean sediments. *Paleoceanography*, **3**, 621-634.
- Emery, K.O. (1960) *The Sea off Southern California: A Modern Habitat of Petroleum*. Wiley, New York, 366p.
- Harland, A.D., Fixter, L.M., Spencer Davies, P. and Anderson, R.A. (1991) Distribution of lipids between the zooxanthellae and animal compartment in the symbiotic sea anemone *Anemonia viridis*: wax esters, triglycerides and fatty acids. *Marine Biology*, **110**, 13-19.
- Huang, W.Y. and Meinschein, W.G. (1979) Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 323-330.
- Huc, A.Y. (1980) Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In Durand, B. ed., *Kerogen*, Technip, Paris, 445-474.
- 今井登 (1987) 誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析. *分析化学*, **36**, T41-45.
- Imai, N. (1990) Multielement analysis of rocks with the use of geological certified reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, **6**, 389-396.
- Isa, Y. and Okazaki, M. (1987) Some observation on the Ca²⁺-binding phospholipid from scleractinian coral skeleton. *Comp. Biochem. Physiol.*, **87B**, 507-512.
- Johns, G. J., Nichols, P.D. and Shaw, P.M. (1994a) Analysis of microbial sterols and hopanoids In Goodfellow, M. and O'Donnell, A.G. eds., *Chemical methods in Prokaryotic Systematics*, John Wiley and Sons Ltd., 163-195.
- Johns, R.B., Brady, B.A., Butler, M.S., Dembitsky, Y.M. and Smith, J.D. (1994b) Organic geochemical studies of a recent Inner Great Barrier Reef sediment - IV. Identification of terrigenous and marine sourced inputs. *Org. Geochem.*, **10/11**, 1027-1035.
- Kaneda, T. (1977) Fatty acids of the genus *Bacillus*: an example of branched-chain preference. *Bacteriol. Rev.*, **41**, 391-418.
- Kawaguti, S. (1944) On the physiology of reef corals VII. Zooxanthellae of the reef corals is *Gymnodium sp.*, dinoflagellate; its culture in vitro. *Palau Trop. Biol. Stn. Stud.*, **2**, 675-680.
- 鹿山 光 (1994) 海洋生態系におけるワックスの分布とその役割. *月刊海洋科学*, **14**, 26-38.
- 茅根 創 (1994) 完新世のパラオ諸島堡礁の形成過程と海面変化. 日本第四紀学会1994年大会講演要旨, 140-141.
- Kvenvolden, K.A. (1967) Normal fatty acids in sediments. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 628-636.
- Mason, B. and Moore, C.B. (1982) *Principles of Geochemistry, 4th Ed.*, John Willey & Sons,

- New York, 344p.
- Maxwell, J. R., Cox, R. E., Ackman, R. G., Hooper, S.N. (1972) The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2, 6, 10, 14-tetra-methylpentadecane from an ancient sediment. In von Gaertner, H.R. and Wehner, H., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Pergamon Press, Oxford, 277-291.
- Meyers, P.A. (1977) Fatty acids and hydrocarbons of Caribbean corals. In Taylor, D. L., ed., *Proc. 3rd Int'l. Coral Reef Symp.*, Univ. Miami, Miami, 529-535.
- Meyers, P. A., Porter, J.W. and Chad, R.L. (1978) Depth analysis of fatty acids in two Caribbean reef corals. *Mar. Biol.*, **49**, 197-202.
- Muller, P.J. (1977) C/N ratios in Pacific deep sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds adsorbed by clays. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 765-776.
- Nishimura, M and Koyama, T. (1977) The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 379-385.
- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M. (1979) The hopanoids: Paleochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure & Appl. Chem.*, **51**, 709-729.
- Patton, J. S., Abraham, S. and Benson, A.A. (1977) Lipogenesis in the intact coral *Pocillopora capitata* and its isolated zooxanthellae: evidence for a light-driven carbon cycle between symbiont and host. *Mar. Biol.*, **44**, 235-247.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. (1993) *The Biomarker Guide - Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 363p.
- Sassen, R. (1977) The fatty acids from corals and mangroves in Holocene sediments of St. Croix: significance with respect to petroleum genesis. In Taylor, D. L., ed., *Proc. 3rd Int'l. Coral Reef Symp.*, Univ. Miami, Miami, 135-141.
- Saliot, A., Bouloubassi, I., Lorre-Boireau, A., Trichet, J., Poupet, P. and Charpy, L. (1994) Lipid composition of water and surface sediments in Takapoto atoll lagoon (French Polynesia). *Coral Reefs*, **13**, 243-247.
- Schnitzer, M. and Khan, S. U. (1972) *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York, 327p.
- Shaw, P.M. and Johns, R.B. (1985) Organic geochemical studies of a recent Inner Great Barrier Reef sediment - I. Assessment of input sources. *Org. Geochem.*, **8**, 147-156.
- Shaw, P.M. and Johns, R.B. (1986) Organic geochemical studies of a recent Inner Great Barrier Reef sediment - II. Factor analysis of sedimentary organic materials in input source determinations. *Org. Geochem.*, **9**, 237-244.
- Shimizu, Y., Alam, M. and Kobayashi, A. (1976) Dinosterol, the major sterol with a unique side chain in the toxic dinoflagellates, *Gonyaulax tamarensis*. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1056-1060.
- Taguchi, K. and Mori, K. (1992) The distribution and generation of hydrocarbons in carbonate source rocks. In Whelan, J.K. and Farrington, W. eds., *Organic Matter: Productivity, Accumulation and Preservation in Recent and Ancient Sediments*, Columbia Univ. Press, New York, 489-515.
- Thomson, J., Higgs, N. C., Wilson, T.R.S., Croudace, I. W., de Lange, G.J. and van Santvoort, P.J.M. (1995) Redistribution and geochemical behavior of redox-sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3487-3501.
- Trudinger, P.A. and Williams, N. (1982) Stratified sulfide deposition in modern and ancient environments. In Holland, H.D. and Schidlowski, M. eds., *Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere*, Springer-Verlag, Berlin, 177-198.
- Volkman, J.K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.*, **9**, 83-99.
- Volkman, J. K., Jeffrey, S. W., Nichols, P. D., Rogers, G.I. and Garland, C.D. (1989) Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **128**, 219-240.
- Wainwright, S.A. (1963) Studies on the mineral phase of coral skeleton. *Expl. Cell. Res.*, **34**, 213-230.
- Withers, N. (1987) Dinoflagellate sterols. In Talor, F.J.R. ed., *The Biology of Dinoflagellates*, Botanical Monographs Vol. 21, Brackwell Science Publications, Oxford, 316-359.
- Yamamoto, M. and Watanabe, Y. (1994) Biomarker geochemistry and paleoceanography of Miocene Onnagawa diatomaceous sediments,

- northern Honshu, Japan. In Iijima, A., Garrison, R.E. and Abed, A.M. eds., *Proc. 29th Int'l. Geol. Congr. Part C: Siliceous, phosphatic and glauconitic sediments of the Tertiary and Mesozoic*, VSP, Utrecht, 53-74.
- Yamamoto, M., Yamamuro, M. and Kayanne, H. (1996) Characteristics of organic matter in coral reef sediments. In *Program and abstracts - International Workshop on Response of Coral Reefs to Global Changes*, Science and Technology Agency of Japan and Geological Survey of Japan, Tsukuba, 79-84.
- Yamamuro, M. and Kayanne, H. (1995) Rapid direct determination of organic carbon and nitrogen in carbonate bearing sediments using Yanaco MT-5 CHN analyzer. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 1726-1733.
- Young, S.D. (1971) Organic material from scleractinian coral skeleton - I. Variation in composition between several species. *Comp. Biochem. Physiol.*, **40B**, 113-120.

(受付：1996年11月12日；受理：1996年12月10日)