

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654168

研究課題名(和文)石灰質ノジュールを用いた泥質岩の古水温計開発

研究課題名(英文)New paleothermometry for mudstone: utilization of calcareous nodules

研究代表者

長谷川 卓 (Hasegawa, Takashi)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：50272943

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：北海道の白亜系蝦夷層群とカナダ国BC州ホーンビー島の地質調査を行った。ノジュール試料を100個以上採集し、産状、保存状態等について現地で記載した。実験室では切断・研磨を行い、画像取込みとスケッチにより記載し、色、含有化石等に基づき分類した。それらの酸素・炭素同位体比を分析した結果、二割程度の試料は予期された海底水温から推定される値に一致した。

以上に基づき分析前に評価対象としうる試料を高確率で抽出するための基準を作成した。地質調査中の観察と切断面の観察による二段階スクリーニングにより、効率が高い海底古水温推定手法が構築できた。本手法は取り扱いが簡単であり、簡易な古水温計として普及するだろう。

研究成果の概要(英文)：More than 100 calcareous nodules from Cretaceous Yezo Group in Hokkaido and Nanaimo Group in Hornby Island, BC, Canada were collected and their occurrences and preservation statuses were described. Classification was also done in the lab based on the color and fossil inclusion observed on their cut and polished surfaces. Carbon and oxygen isotope values from ~20% of the collected samples corresponded to the expected values calculated from existing paleothermometry. This data set allowed us to construct criteria for screening nodules for paleothermometry. Two-step screening, i.e. observation during sample collection and observation on cut surfaces, provides simple but efficient method for mudstone paleothermometry using calcareous nodules.

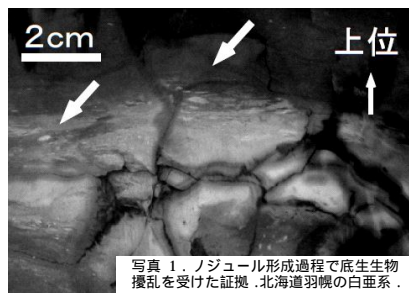
研究分野：数物系化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学，層位・古生物学

キーワード：古水温 泥質岩 白亜紀 酸素同位体比 炭酸塩 ノジュール

### 1. 研究開始当初の背景

複数の先行研究では、泥質岩に発達する石灰質ノジュールの酸素同位体比 ( $^{18}\text{O}$ ) と炭素同位体比 ( $^{13}\text{C}$ ) を測定した結果、ばらつきがあるが、 $^{18}\text{O}$  値の上限は海水と同位体平衡で形成された炭酸塩の値に相当していた。申請者の予察研究でも複数のノジュールの  $^{18}\text{O}$  値が極めて狭い範囲に集中し、それが底生有孔虫の  $^{18}\text{O}$  値と同じ値だった。ノジュールの型は実に多様である (申請者の野外調査経験): 明らかに堆積直後の形成ではないものがある (内部の化石が圧密を受け破壊されている等) 反面、確実に海底直下で形成されたものもある (炭酸塩濃集後に底生生物により乱された証拠: 下写真)。以上より海底水温を記録したノジュールは存在する、探すことが可能と確信した。



### 2. 研究の目的

泥質堆積岩に発達する石灰質ノジュール (以下、単に「ノジュール」) を用いた古水温計の開発を目的とした。方解石を主成分とするノジュールは泥質岩に普遍的に産するが、堆積後どの時点で形成されたかが不明だと考えられ、 $^{18}\text{O}$  を用いた古水温推定の対象ではなかった。少なくとも一部のノジュールは海底直下で形成されたに違いない。そのようなノジュールを選別抽出し、 $^{18}\text{O}$  法を用いて海底の古水温を推定するための基準を作ることが当初の目的であった。申請研究2年間で適用条件を明確化し、手法を確立させる。具体的な白亜紀の海底水温推定という応用段階に到達することを具体的目標とした。

### 3. 研究の方法

北海道の白亜系、特に羽幌地域を中心にノジュールの試料採集し、分析を行った。大夕張地域でカナダ国ブリティッシュコロンビア州ホーンビー島でも試料採集を行っているが、それらは現在研究が進行中である。ノジュール試料は、まず採集時に露頭の状況、産状などについて、入念にスケッチ作成と写真撮影を行い、かつ現場でたわしなどにより洗浄してノジュールの表面観察を行った。実験室に持ち帰ったのちには、層理に垂直な方向で切断し、研磨を行ったうえでスケッチおよび画像取り込み (市販のスキャナーを使用) を行った。

各々のノジュールの研磨面について、化石等が含まれていない部位複数箇所からマイ

クログラインダーで粉末試料を削りだした。粉末試料は、ガラス製の反応バイアルに1つつ秤量し、炭酸塩自動処理装置 (GasBench II) で70 でリン酸と反応させて  $\text{CO}_2$  を発生させ、その酸素・炭素同位体比を Thermo & Fisher 社製の Delta V advantage で測定した。測定に際しては約6試料に1つの割合で国際標準試料である NBS19 を測定し、酸素・炭素同位体比分析値を補正した。

### 4. 研究成果

まず、確実に海底面直下で形成されたと考えられる羽幌地域・中の二股川の蝦夷層群下部羽幌川層 (コニャック階) のノジュールについて  $^{18}\text{O}$  値と  $^{13}\text{C}$  値を調査し、ほぼ同層準から得られている底生有孔虫 (極めて保存のよいもの) の値 (予察研究によって得られていたもの) との比較を行った (図1)。また、ほぼ同じ層準の別ルート (豊沢) から産出し、海底面直下でメタンの嫌氣的酸化に関連して形成された証拠が残るノジュール (化学合成生物を共生させる二枚貝が共産する) についても二枚貝とノジュール双方の  $^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}$  値を調査し、ノジュールが海底面直下の水温を反映しているかどうかを確認した。

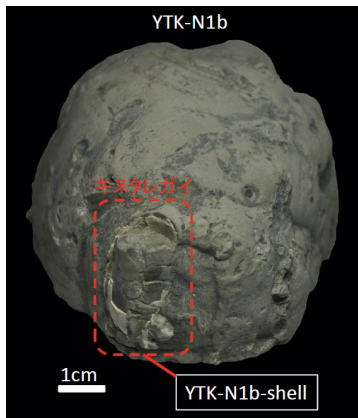
次に、産状、粒度、含有化石及びその保存状態、生痕化石の発達様式及びその状態、表面色、断面色など様々な特徴を持つノジュールについて、出来るだけ多く  $^{18}\text{O}$  値と  $^{13}\text{C}$  値を分析し、クロスプロットを行い、どのような記載学的特徴を持つものが海底古水温を反映するものなのか、について考察した。

確実に海底面直下で形成されたと考えられる中の二股川の下部羽幌川層のノジュールの分析結果は、 $^{13}\text{C}$  値は有孔虫とは大きく異なっていたものの、 $^{18}\text{O}$  についてはノジュールと有孔虫ではよく一致しており、Craig (1965) のスケールで約16程度の値を算出できた (図1)。また、二枚貝を共産す



(図1: 明らかに海底面直下で形成された痕跡があるノジュールの写真とその酸素・炭素同位体比 (赤丸印)。ノジュール形成中に底生生物活動により攪乱が生じた痕跡がある。赤三角形は底生有孔虫の酸素・炭素同位体比。羽幌町中の二股川)

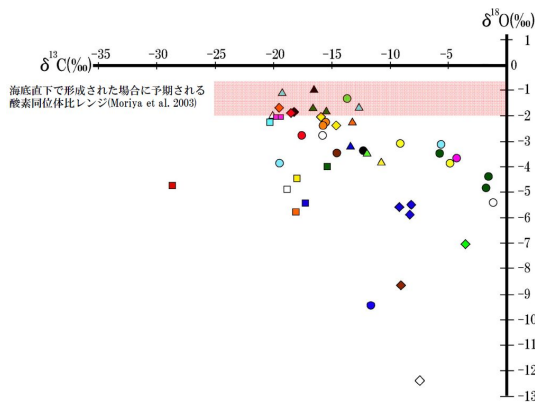
るノジュール (図2) についても同様に、二枚貝とノジュール双方から産出した温度がどちらも約16 (Grossman and Ku, 1986により算出) となり、ノジュールが海底の古水温をよく反映していることを示していた。以



(図2 海底面直下でメタン湧水の嫌氣的酸化に関連して形成されたことを示すノジュール. 化学合成生物を共生させるキヌタレガイが共産し、また表面にはノジュール内部物質を生物が擾乱した様子が残る.)

上の分析結果から、少なくとも一部の「海底面直下で形成されたノジュールが海底の酸素同位体比による古水温情報を保持している」ことが明らかになった。

様々な特徴を持つノジュールの分析の結果は、 $^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}$  値ともに幅広い値の分布が見られたが(図3)、いくつかのノジュールの $^{18}\text{O}$  値に関しては、予測される海底水温に相当する値が得られた(図3のピンク網掛け部分)。



(図3 羽幌地域から産出した様々なタイプのノジュールの酸素・炭素同位体比クロスプロット図. いくつかのノジュールの値は、海底面直下で形成された場合に予測される数値(ピンク網掛け部分に相当)に一致していた)

どのような記載学的特徴をもつノジュールが、海底古水温を反映しているのかを調べたところ、泥質であること；ノジュール表面に生痕の凹凸がみられることが多いこと；断面観察では暗灰色ないし中暗灰色を示すこと；が判った。また、含砂率が高い、または化石が密集して入っているノジュールは海底古水温を反映しないことも明らかになった。その結果、「海水温を反映しない可能性が高い試料」を調査中に認識しスクリーニングできるようになった。ノジュールは1個当たり重量が大きく、一度の調査で運搬できる数に制限があるため、調査効率が格段に高まったといえる。また、切断面の観察からも「海水温情報を保持している可能性が高い試料」の選別が可能になったため、実験室で2段階目のスクリーニングを施すことにより、図3のピンク網掛け部分に入る可能性の高いノジュールのみを選択的に分析するこ

とができるようになった。

具体的な古水温を推定する場合には、選別したノジュールの $^{18}\text{O}$  値のうち、最も高い値を海底古水温推定値として用いることを提案する。これは、堆積物内部で形成されたことに由来する影響(海底面直下とはいえ)を最小限とするためである。海水と間隙水の交換が十分でなければ、有機物や硫酸イオンに由来する酸素の影響で間隙水の酸素が海水に対して負側にシフトした値を取ってしまう。その場合、値は常に負側、すなわち海水温でいえば高温側にシフトする。上述の提案は「20個程度のノジュールを測定したときに最も高い値を取るノジュールは、そのような影響が最小のものである」という考察に基づく。底生有孔虫でも内生種の場合は、表生種よりもわずかに(0.5-1‰程度)低い値を取ることがある。本研究で得られたノジュール分析値の最も高い値(図3)は、Moriya et al. (2003)や、上述の底生有孔虫の分析データの中でも最も高い値、すなわち最も表層に住んでいた有孔虫の値と合致する。これらの事実は、「選別したノジュールの $^{18}\text{O}$  値のうち、最も高い値を海底古水温推定値として用いる」ことの妥当性を強く支持するものである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

1. Kakizaki, Y., Weisert, H. J., Hasegawa, T., Ishikawa, T., Matsuoka, J. and Kano, A., Strontium and carbon isotope stratigraphy of the Late Jurassic shallow marine limestone in western Palaeo-Pacific, northwest Borneo. *Journal of Asian Earth Sciences* (2013), 73, 57-67, DOI: 10.1016/j.jseaes. 2013. 04.020, 査読有。
2. Moriya, K., Goto, A. and Hasegawa, T., Stable carbon and oxygen isotope analyses of carbonate using a continuous flow isotope ratio mass spectrometry, *Science Report of Kanazawa University* (2012), 56, 45-58, <http://hdl.handle.net/2297/35196>, 学内査読有。
3. 後藤(桜井)晶子, 沖野 遼, 長谷川 卓, ガスペンチ/安定同位体比質量分析計を用いた連続フローシステムによる炭酸塩の炭素, 酸素安定同位体比測定 - 条件設定に向けての検討, *福井県立恐竜博物館紀要* (2012), 11, 2012, 49-55, <http://www.dinosaur.pref.fukui.jp/archive/memoir/memoir011-049.pdf>, 査読有。
4. Kakizaki, Y., Ishikawa, T., Nagaishi, K., Tanimizu, M., Hasegawa, T. and Kano, A. Strontium isotopic ages of the Torinosu-type limestones (latest

- Jurassic to earliest Cretaceous, Japan): implication for biocalcification event in northwestern Palaeo-Pacific. *Journal of Asian Earth Sciences* (2012), 46, 140-149, DOI: 10.1016/j.jseaes.2011.11.018, 査読有.
5. Hasegawa, T., Crampton, J., Schioler, P., Field, B., Fukushi, and K. Kakizaki, Y., Carbon isotope stratigraphy and depositional oxia through Cenomanian/Turonian boundary sequences (Upper Cretaceous) in New Zealand. *Cretaceous Research* (2013), 40, 61-80, DOI: 10.1016/j.cretres.2012.05.008, 査読有.

〔学会発表〕(計7件)

1. 長谷川 卓・守屋 和佳・ジム ハガート, 白亜紀温室地球の初期寒冷化のカギ:北太平洋縁辺域のシャンパーニュ階-マーストリヒト階泥質堆積物,日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 2014 年 5 月 2 日, パシフィコ横浜(横浜市).
2. 長谷川 卓・媚山 陽介・米澤 駿介・鈴木 崇明・ジェンキンス ロバート・森尚仁,石灰質ノジュールを用いた海底古水温推定,日本地球惑星科学連合 2014 年大会,2014 年 4 月 28 日,パシフィコ横浜(横浜市).
3. Hasegawa, T., Moriya, K. and Haggart, J. W., Campanian-Maastrichtian clay-rich sequences along the North Pacific margin: key sequences for early cooling history of Cretaceous greenhouse Earth, 125th Annual Meeting of Geological Society of America, October 28, 2013, (Denver, USA).
4. Batenburg, S., Friedrich, O., Moriya, K., Voigt, S., Hasegawa, T., IODP Expedition 342 Scientists, Orbitally calibrated carbon-isotope stratigraphy of the Maastrichtian of U1403, IODP Expedition 342, Newfoundland, 11th International Conference on Paleoceanography,2013, Sitges, Spain.
5. 長谷川 卓・沖野遼・守屋和佳, 始新世の海洋変革:硫酸態硫黄の同位体比から何が解る?,日本地質学会第 120 年学術大会, 2013 年 9 月 16 日,東北大学(仙台市).
6. Moriya, K., Hasegawa, T. and Haggart, J., Mid- to Late Cretaceous clay-rich sequences along the North Pacific margin. Workshop “Exploring the Cretaceous Greenhouse through Scientific Drilling”, University College London, April 15th-17th, 2013.
7. 長谷川 卓, 柿崎喜宏, 安藤寿 男, 長谷川精, 太田亨, 山本正 伸, 長谷部徳子, Gang Li, Niiden Ichinnorov, モンゴルの中部白亜系湖成層の有機物組成の変動と

炭素 同位体比層序: OAE1a-1b 期における陸域気候変動復元に向けて,日本地球惑星連合 2012 年大会, 5 月 24 日, 千葉市.

〔その他〕

ホームページ等

[http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Paleo\\_Lab/index.html](http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Paleo_Lab/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 卓 (HASEGAWA, Takashi)

金沢大学・理工研究域自然システム学系・教授

研究者番号: 50272943