

## 別紙 4

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 The formation process and environment of glendonite  
and glendonite concretion

(玄能石および玄能石コンクリーションの形成過程と形成環境)

氏 名 村宮 悠介

## 論 文 内 容 の 要 旨

球状炭酸塩コンクリーション（以降、コンクリーションという）は、堆積層中で形成される硬く緻密な炭酸塩質の球状岩塊で、世界各地の堆積岩から普遍的に産出する。コンクリーションには、保存良好な化石がその中心部に含まれており、通常は保存されにくい軟組織や微細な三次元構造を保持していることもある。このような産状の特徴から、コンクリーション中の化石は重要な古生物学研究の対象となってきた。またコンクリーションは、海底堆積物が堆積岩へと変化する岩石化過程（続成過程）での堆積物中の地球化学的な環境の記録媒体としても注目されてきた。例えば、コンクリーションを構成する炭酸塩の鉱物組成、元素組成、酸素・炭素安定同位体比組成などから、コンクリーションが含まれる地層の続成過程を解明するための研究が各地の地層で行われている。さらに近年、コンクリーションの成因そのものについての数々の研究が集中的に行われ、コンクリーションは、生物遺骸が分解される際に生成・放出される重炭酸イオンと間隙水中の海水起源のカルシウムイオンが反応・沈澱して、急速に形成されることが明らかにされた。このように、コンクリーションに関する成因や応用研究が進む一方で、本研究の対象である玄能石を含む球状炭酸塩コンクリーション（「玄能石コンクリーション」）については、その成因や応用性についても不明確なままであった。

玄能石コンクリーションとは、長さ数 cm～十数 cm の双角錐形をした、‘玄能’のような結晶塊（これを玄能石と呼ぶ）をその中心部に内包する球状のコンクリーションである。この玄能石は、海底堆積物中に形成されるイカアイト（ikaite:

$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の仮晶で、方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) を主成分とする。玄能石や玄能石コンクリーションは低温環境を示す温度指標として広く利用される一方で、それらの成因についてはほとんど明らかにされておらず、(1) なぜ、イカアイトの仮晶である玄能石がコンクリーションの中心に含まれるのか？ (2) 玄能石およびコンクリーションの主成分である  $\text{CaCO}_3$  の炭素源は何か？ (3) 玄能石コンクリーションが形成されるには、イカアイトの結晶成長後に方解石質コンクリーションが形成されなければならないが、どのようにしてこの変化は生じるのか？ といった疑問解決も含め、これらの形成プロセスの解明が必須であった。

本研究では、これらの疑問を解決し、玄能石コンクリーションの成因を解明するため、玄能石および玄能石コンクリーションに関する国内の産出記録を網羅的に収集（文献調査および現地調査 10 地点・採取試料数約 500 点）し、それらを含む地層における堆積環境の特徴を調査した。また、採取した試料について、鉱物組成分析、元素組成分析、元素マッピング、酸素・炭素安定同位体比分析を行った。

国内における玄能石および玄能石コンクリーションの産出記録の文献調査および現地調査を行なった結果、36 地層からの産出を確認した。それらの地層は主に灰色～黒色の海成泥質岩からなり、その多くは水深 200 m 程度以深で堆積したものである。これらの国内での網羅的な調査の結果、玄能石の先駆物であるイカアイトの結晶は、低温かつ溶存リン酸イオン濃度が高い間隙水が存在するような、深海底に堆積した有機物に富む泥質堆積物中で形成されやすいことを確認することができた。また、玄能石コンクリーションの産出に時代的・地理的偏りはなく、玄能石コンクリーションの形成が、ある特定の時代や地域に限られた現象ではないことも明らかとなった。

本研究での最も重要な成果は、合弁で閉じた二枚貝化石 (*Mya grewinkii*) から成長した玄能石と、それを内包する玄能石コンクリーションを世界で初めて発見したことにある。このコンクリーションでは、二枚貝の開口部が玄能石の中心に位置しており、また、その玄能石自体がコンクリーションの中心付近に位置する。この産状から、二枚貝の有機炭素成分がイカアイトの結晶成長とコンクリーションの形成に密接に関わっていることが明らかとなった。この事例だけでなく、その他にも、スナモグリ化石 (*Callianopsis titaensis*: エビの仲間) を含む玄能石コンクリーションも新たに発見し、これらの玄能石および玄能石コンクリーションの炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) 分析を行った結果、有機炭素起源を示す  $-20\text{‰}$ ~ $-10\text{‰}$  程度の低い値を確認することができた。これら一連の証拠によって、堆積物中で局所的に濃集した炭素源 (= 生物遺骸) から、イカアイト結晶と方解石質コンクリーションが順に形成されることで、玄能石コンクリーションが形成されることを初めて明らかにするに至った。

玄能石コンクリーションの形成速度についても検討を行った。玄能石コンク

リーションのコンクリーション部分において、Ca は均一の濃度で分布しており、コンクリーション縁辺部でその濃度が急減する。この Ca の分布様式は、他のコンクリーションと同様であり、Ca の濃度がコンクリーション内部のレベルから母岩のレベルに変化する部分 (=「反応フロント」) の幅を測定することで形成速度を見積もることが可能である。先行研究で示された反応フロントの幅とその形成速度の関係から、直径約 10 cm の玄能石コンクリーションの形成速度は、他の球状コンクリーション同様、数ヶ月～数年程度と非常に速いことが明らかとなった。

玄能石コンクリーションの元素組成の特徴として、リンが母岩の 2~16 倍濃集していること、また、玄能石の中で、リンはイカアイトに直接由来する部分にはほとんど含まれておらず、その周辺の二次的に沈澱した方解石部分にリン酸カルシウムとして濃集していることが確認された。従来のイカアイトの結晶形成とリン酸イオン濃度との関係の知見とも併せて、次のような玄能石コンクリーションの形成過程を示すことが可能である。まず、生物遺骸の分解によって、間隙水中にリン酸イオンと重炭酸イオンが供給される。遺骸の分解が生じると、有機酸が生成され、間隙水の pH が低下する。このとき、リン酸イオンの溶解度が上昇し、間隙水に溶解する。この段階では、生物遺骸由来の重炭酸イオンはイカアイトとして沈澱する。しかし、時間の経過とともに海水による緩衝によって、間隙水の pH は海水の値に近づくことで、リン酸イオンの溶解度は低下し、リン酸カルシウムとして沈澱し始める。こうして間隙水のリン酸イオン濃度が低下すると、残された生物遺骸由来の重炭酸イオンは方解石質コンクリーションとして、イカアイト結晶の周囲に沈澱・成長する。このようにして、玄能石を中心に含む球状のコンクリーションが形成されたと考えられる。

この形成過程から、玄能石コンクリーションにおける玄能石の相対的な大きさは、間隙水のリン酸イオン濃度が変化するタイミングによって決まることが明らかとなった。つまり、生物遺骸の分解の過程において、初期にリン酸イオン濃度が低下すると、重炭酸イオンの大部分が方解石質コンクリーションの形成に使われることになり、玄能石の相対的な大きさは小さくなる。逆に、分解の後期までリン酸イオン濃度が高いまま維持されると、玄能石の相対的な大きさは大きくなる。このように、玄能石コンクリーションの産状は、初期続成過程における間隙水のリン酸イオン濃度の変化を記録している可能性が高い。このことは、玄能石コンクリーションが、温度指標としてだけでなく、初期続成過程における地球化学的環境の指標としても使用できることを示している。