

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610168

研究課題名(和文) 竜骨ノジュールを用いた海底古水温計の開発

研究課題名(英文) Development of paleothermometry using reptile-bone-hosting nodule

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：竜骨ノジュールの炭酸塩の炭素同位体比、酸素同位体比および炭酸塩骨格内硫酸イオンの硫黄同位体比を分析した結果、竜骨周辺には酸化的環境が存在し、竜骨のごく近傍が有機物分解により還元的になってノジュールが形成されたことが明らかになった。またノジュール形成の漸進的過程が炭素・酸素同位体比から明瞭に解読できた。このような成因を考察した結果、竜骨ノジュールを用いて海底古水温の推定を行う場合には、切片等を用いてノジュールを詳細に観察した上で、竜骨に最も近い場所(骨の内部空隙の内側の骨と接する場所)に最初に晶出する方解石を用いることが好ましいことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Stable isotope analyses of carbonate carbon and oxygen, and carbonate-associated sulfate on reptile-bone nodules indicated that the reptile corpse had been surrounded by oxic water but it became anoxic because of the organic decomposition resulting calcareous nodule formation. The stable isotope results also showed progressive process of nodule formation. Interpretation of the isotope data and visual observation of the nodule demonstrated that the calcium carbonate precipitated closest to bone (calcium carbonate attached on the bone in vacant space inside of a bone) is most recommended material for paleothermometry.

研究分野：地質学・古環境学

キーワード：古水温 ノジュール 酸素同位体比 古環境

## 1. 研究開始当初の背景

(1) Matsumoto (1992)は珪質岩, Pearson and Nelson (2005)は泥質岩に発達する石灰質ノジュールの酸素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )と炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )を測定した。ばらつきがあるが両研究とも $\delta^{18}\text{O}$  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。我々が行った先行研究でも産状や切片の詳細観察から堆積直後に形成されたと推定できるノジュールは、ほぼ例外なく $\delta^{18}\text{O}$  値が極めて狭い範囲に集中し、それが底生有孔虫の $\delta^{18}\text{O}$  値と同じ値だった。ノジュールは海底直下で形成されれば海底水温を記録することを実データで示すことができた。

(2) 一方、泥質堆積岩中には首長竜など大型脊椎動物を核として発達する石灰質ノジュール(竜骨ノジュール)がある。これは巨大な有機物である大型脊椎動物遺骸が水-堆積物境界に到達し、そこで酸化的分解が行われ遊離酸素を消費し尽くし、その後に硫酸還元(嫌氣的酸化)が生じたために $\text{HCO}_3^-$ の過剰供給が生じていたことに由来する。すなわち竜骨ノジュールは、その成因自体が海底直下で形成されたことを示している。泥質岩に産する石灰質ノジュールの多くが、一見して「海底直下形成か否か」(堆積物深部形成かもしれない)の見極めができないのに対し、竜骨ノジュールは発見する事さえできれば、海底直下形成であるがゆえに $\delta^{18}\text{O}$  を用いた海底古水温推定の対象となる可能性が高い。竜骨ノジュールは非常に稀で、通常地質調査で見つけることは不可能に近いが、日本の多くの博物館に竜骨ノジュールが保管されている。そして博物館は当該古生物の生息場所の水温などの環境に強い興味を持っている。 $\delta^{18}\text{O}$  分析には骨化石そのものは必要なく、クリーニングの際に捨てられるノジュール片が必要なのであり、博物館側から供給を受けることは比較的容易であるはずだ。

## 2. 研究の目的

(1) 竜骨ノジュールに酸素同位体比温度計を適用し、過去の海底水温が推定できることを立証する。

(2) 適用条件を明確化し、酸素同位体比温度計として応用するため、どのようなノジュールのどの場所を分析すればよいか、に関する具体的な提案を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 研究グループ

研究代表者1名(長谷川卓)と研究分担者1名(ジェンキンズロバート)が中心となり、各々が指導する学生(媚山陽介, 森谷和浩)が卒論や修論のテーマとして実際の作業に取り組んだ。分析作業に関しては金沢大学長谷川研究室の博士研究員の後藤晶子が指導

した。また、北海道の各博物館の学芸員・研究員に協力を依頼した。

### (2) 研究手法

最終的な分析に用いた竜骨ノジュール試料は、切断許可を得ることができた北海道大学総合博物館から貸与を受けた海生大型爬虫類: エラスモサウルス科の首長竜化石(標本番号: UHR33109; 産地北海道羽幌町白地畝沢 N44.174562, E142.014642; 年代: 白亜紀チューロニアン期-コニアシアン期)である。海底直下で竜骨ノジュールが形成されたかどうか判断するため、炭酸塩構造置換硫酸態硫黄の同位体比を研究対象として加えたが、手法の確認のために海底直下で形成されたことが明らかである試料についても各種分析を進めた。

ノジュールは切片を作成し、目視観察を行い(一部 SEM 観察を行った)、写真撮影・スケッチを作成した後にデンタルマシンで粉末を削り出した。それらの粉末に対して分析を行った項目は、①粉末X線分析(XRD); ②酸素同位体比; ③炭素同位体比; ④炭酸塩構造置換硫酸態硫黄の同位体比である。①は金沢大学理工研究域X線解析室に設置の共用装置を用いた。②, ③については70°Cリン酸で反応させて炭酸カルシウムを二酸化炭素としてガス化し、金沢大学理工研究域自然システム学系長谷川研究室設置の炭酸塩前処理装置直結型安定同位体比質量分析装置 Gas Bench II + Delta V advantage (サーモ&フィッシャー社製)で分析した。装置の精度は②, ③ともに $\pm 0.1\%$ 以下である。④については約4gの粉末を次亜塩素酸ナトリウムで有機物除去後、0.5N塩酸で溶解させ、GF-Cフィルターで濾過後に塩化バリウム水溶液を加えて硫酸バリウムを沈殿させる。その際、溶液を約60°Cで3日間保ちつつ攪拌した。沈殿した結晶は遠心分離法によって取り出し、金沢大学理工研究域自然システム学系長谷川研究室設置の元素分析装置型前処理装置直結の安定同位体比質量分析装置 ANCA-SL + 20-20 (SerCon 社製)で分析を行った。装置の精度は竜骨ノジュール:  $\pm 0.1\%$ 以下、その他のノジュール:  $\pm 0.4\%$ 以下であった。

## 4. 研究成果

(1) 炭酸塩骨格置換硫酸態硫黄の硫黄同位体比を用いた堆積環境の推定に関して。

図1に分析に用いたノジュールの一例を示す。この北海道羽幌地域の豊沢で産した白亜紀コニアシアン期のノジュールである。このノジュールにはキヌタレガイという硫酸酸化細菌を共生する二枚貝が表面についており、このノジュールが硫酸還元環境下かつ海底直下で形成されたことが明らかである。その殻には霰石が完全に保存されており、方解石への変質は認められなかった。ノジュールの酸素同位体比は海底直下の古水温を反映している。

このようにほぼ海底直下で形成された羽幌産のノジュール9個と、目視観察上はそれらのノジュールと区別できない羽幌産1、北海道のその他地域の同時代の地層から得た10個のノジュールについて解析を進めた。

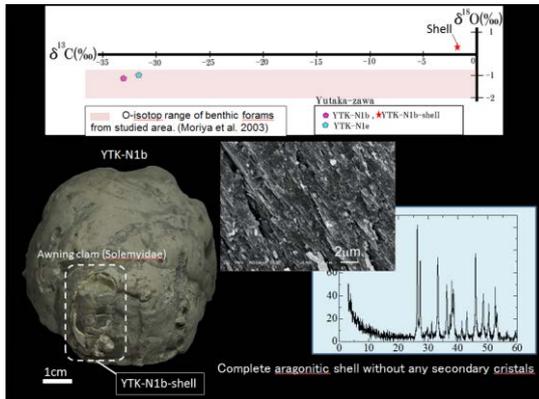


図1. 炭酸塩骨格内硫酸態硫黄の同位体比分析に用いたノジュールの一例. 北海道羽幌町豊沢産ノジュール. 酸素・炭素同位体比, キヌタレガイの電顕写真およびそのXRDデータを示す. 海底直下形成を示している.

その硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) 分析の結果を図2に示す.  $\delta^{18}\text{O}$  とのクロスプロット図では, 大きく3つのグループが確認された. グループIは, 海底直下で硫酸還元が生じ, 再酸化の影響を受けずに急速に沈殿し, 海底古水温をほぼ反映している. グループII,IIIは海底直下の堆積物中の酸化還元境界付近で長時間滞留した証拠が見られた. 堆積物中で硫酸還元が生じ, 硫化物が形成されるが, それが遊離酸素により (硫黄バクテリアの活動が媒介) 酸化される. その繰り返しにより炭酸塩骨格内硫酸態硫黄の  $\delta^{34}\text{S}$  は負側に大きくシフトしていくことが知られているが, その影響が見て取れる. グループIIは海底直下の酸化還元境界付近で固結し, その後の付加がなかったもの, IIIはノジュールの前駆物質 ( $\text{CaCO}_3$ ) は形成されたものの, 最終的な固結前に新たな  $\text{CaCO}_3$  が付加したため海底直下の水温を反映しないものである.

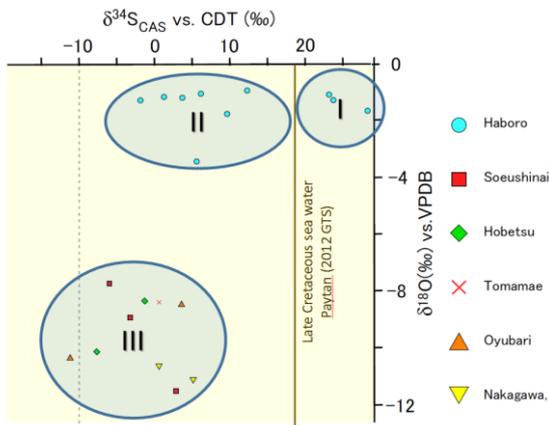


図2. ノジュールの炭酸塩骨格に保存された硫酸態硫黄の同位体比と酸素同位体比のクロスプロット図.

炭酸塩骨格中の硫酸態硫黄の同位体比は, そのノジュールが海底直下で形成を始めたことを示すことに使えるが, 炭酸塩ノジュールの酸素同位体比温度計としての有用性を評価できない事が解った.

(2) 竜骨ノジュールを用いた酸素同位体比古水温計に関する考察

図3に竜骨ノジュールの切断面の全体像を示す. 右側が脊椎骨であり, 左側には腹肋骨が確認できる. 本報告では骨のないノジュール部分CAS1, 4の  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ; CAS2の  $\delta^{34}\text{S}$ ; そして腹肋骨付近のノジュール部の  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ; 腹肋骨内部の  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  について測定した結果について考察する.

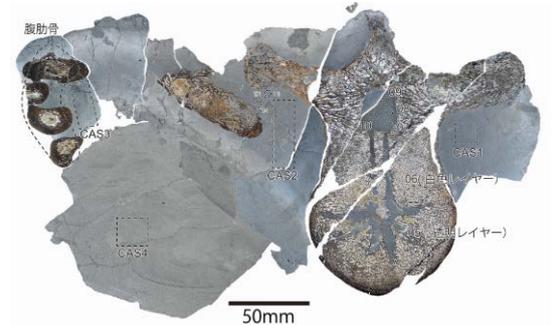


図3. 竜骨ノジュール(UHR33109)の切断面の概要およびサンプル採取位置. 腹肋骨 (左上) については図4の拡大図を参照.

#### 骨内の自生鉱物晶出順序

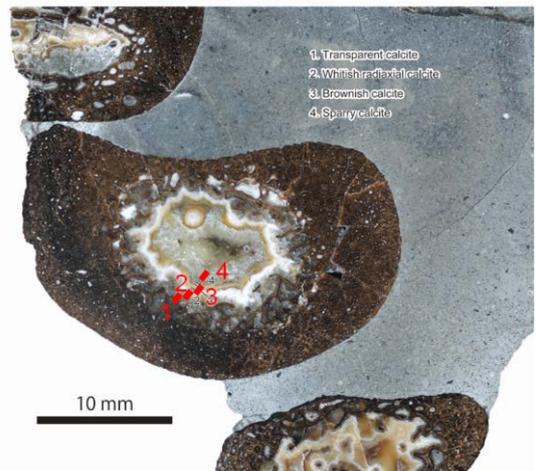


図4. 腹肋骨付近の試料採取位置 (赤). 骨の内部の空隙に最初に晶出した半透明な方解石を1とし, その次に晶出した白色の方解石を2, その上に晶出した黄褐色の方解石を3, 内部を広く充填する形で1mm程度の結晶をなす方解石4の4つに分けて削り取り, 分析を行った.

#### ①ノジュール部

CAS-1, 4の  $\delta^{34}\text{S}$  値はそれぞれ4.6‰, 4.4‰である. 一度硫酸還元で硫酸イオンから転じた硫化水素が, 再酸化して再度硫酸イオンを生ずるが, この硫酸イオンが海水中 (後期白亜紀の値は約18‰) の硫酸イオンと混合し, それがノジュール形成時に取り込まれたも

のと判断できる。従って、このノジュールは海底直下の酸化的／還元的環境が交互に現れるような環境で形成を始めていることがわかる。CAS-3 では $\delta^{34}\text{S}$  値は 4.1‰ とほぼ同じ値を取っており、ノジュール部分は全体的に同用の環境下で形成されている。

以上 3 試料の $\delta^{13}\text{C}$  値は 3.0~6.1‰ の範囲に分布していた。 $\delta^{13}\text{C}$  値は、その炭素の起源を示すものであり、海底で形成されたものであれば、一般的には海水（間隙水）に溶存する $\text{CO}_2$  と有機物分解由来の $\text{CO}_2$  に由来すると考えられる。分解する有機物がメタンであれば $\delta^{13}\text{C}$  値は-30‰ を下回る値になることがある。海水から同位体平衡で沈殿すると、0‰ 前後の値を取る。このノジュールの $\delta^{13}\text{C}$  値は海水よりもさらに高い値を持っているが、このことはこのノジュール形成場でメタン生成バクテリアの活動が生じ、 $^{13}\text{C}$  に乏しい炭素が選択的にメタンとして除去された結果、残された $\text{CO}_2$  の値が正にシフトしたことを示す。大型爬虫類の肉体が大量にあるため、それを酸化するために局所的に遊離酸素も硫酸イオンも欠乏するユーキシニックな環境が生じてメタン発酵が生じていたことは十分に考えられる。このユーキシニックな環境では硫酸イオンは欠乏しているため炭酸塩中に硫酸イオンが取り込まれることはない。

$\delta^{18}\text{O}$  値の結果は-3.4~-5.2‰ の範囲である。コニアシアン期の羽幌地域の海底水温は図 1 のデータでは約 16°C 程度であり、海水と同位体平衡でノジュールが形成されたのならば $\delta^{18}\text{O}$  値は図 1 のノジュールと同様、約-1‰ となることが推定された。しかし実際はこれよりも負に偏った値となった。このことは、有機物に由来する酸素が一部取り込まれた結果であると判断する。

## ② 腹肋骨部

腹肋骨部分では析出した炭酸カルシウム $\delta^{18}\text{O}$  と $\delta^{13}\text{C}$  のみを測定した。試料がごく微量であったため、図 3 の黄褐色層 3 は測定できなかったが、そのほかの層の分析ができた。まず $\delta^{13}\text{C}$  値であるが、初期に沈積した 1 から 2, 4 へと向かうにしたがって、-19.1‰, -4.2‰, 9.5‰ と約 30% もの驚くべき変化を記録していた。この僅か 3mm 余りの範囲の中で、である。上述したように、 $\delta^{13}\text{C}$  値が海水と同位体平衡に達した場合よりも高い値となる場合、周囲にメタン生成バクテリアの活動があったと考えなければならない。骨内の閉塞的空間で骨に含まれる有機物がメタン発酵によって分解され、 $^{13}\text{C}$  が選択的に場に取り残されることによって海水より高い溶存 $\text{CO}_2$  の $\delta^{13}\text{C}$  値が生じたと解釈できる。白色層 2 の $\delta^{13}\text{C}$  値は、この炭酸カルシウムが「骨を供給した動物有機物」の分解に由来する $\text{CO}_2$  が海水中の $\text{CO}_2$  に混入したことを示している。そして、初期に晶出した透明層 1 の $\delta^{13}\text{C}$  値は「骨を供給した動物有機物」にほぼ一致する値となっている。このことは何を

示すのだろうか。最初に $\text{CaCO}_3$  が沈殿するためには、 $\text{HCO}_3^-$  濃度が上昇したことが考えられ、これは有機物の嫌氣的分解、すなわち硫酸還元が考えられる。死亡直後の骨内の空隙は分解しやすい有機物を含むと考えられ、その有機物や骨内壁の有機物が嫌氣的に分解したのであろう（メタン発酵は生じていない）。 $\text{CaCO}_3$  沈殿に寄与した母液の $\Sigma\text{CO}_2$  の $\delta^{13}\text{C}$  値が海水ではなく有機物の値に近いということは、a). 母液となった侵入海水に元来含まれていた $\text{HCO}_3^-$  の約 3 倍の有機物由来の $\text{HCO}_3^-$  が付加され、母液の $\text{HCO}_3^-$  が付加され約 74% を占めるに至った、b). その後、海水との混合はほとんど行われなかった、この 2 点を示すと考察される。

$\delta^{18}\text{O}$  値の結果も非常に興味深い。もっとも初期に沈殿した透明層 1 から白色層 2, スパー状結晶層 4 へと-0.46‰ から-3.7‰ へと変化している。透明層 1 の $\delta^{18}\text{O}$  値は、a). 有機物分解由来の $\text{CO}_2$  の影響を受けていない最初期の母液の $\delta^{18}\text{O}$  値と、b). 周囲の温度とを反映した結果である。 $\delta^{13}\text{C}$  の結果から、この腹肋骨内の空隙には、死後腐食者の侵入に伴い海水が流入するが、周囲の海水との交流が不十分だった可能性があるから、層 1 から 4 への $\delta^{18}\text{O}$  値の変化は、残存する有機物の分解に由来する酸素が徐々に母液の $\text{H}_2\text{O}$  中にも蓄積していく過程を反映していると解釈できる。

透明層 1 では海水中に含まれる $\text{HCO}_3^-$  の約 3 倍の $\text{HCO}_3^-$  付加されたが、その酸素原子は周囲の水の $\text{H}_2\text{O}$  の水の酸素原子の数の 0.04% に過ぎず、透明層 1 沈積時の母液の同位体比には影響を与えていないと考えられる。従って、透明層 1 は海水から沈殿した場合と同じ酸素同位体比を持っていると考えることができる。

以上のように、竜骨ノジュールと竜骨周辺に沈殿する炭酸カルシウムの炭素・酸素同位体比は、骨の初期続成の課程を克明に記録していた。

## (3) 竜骨を用いた酸素同位体比古水温計

腹肋骨のもっとも初期に沈殿したと考えられる透明層 1 について更に考察する。当初空隙を充填していた有機物質は腐食者により分解され、徐々 $\text{H}_2\text{O}$  母液の $\delta^{18}\text{O}$  値を変化させていくことが解ったが、沈殿最初期の透明層 1 ではその影響は小さいものと炭素同位体比の結果から推察される。有機物分解に由来する $\text{CO}_2$  が母液に混入すると、沈殿する $\text{CaCO}_3$  は海水より負側にシフトした $\delta^{18}\text{O}$  値を持つはずである。その結果、推定古水温は高温側にシフトするはずである。

本研究では透明層 1 形成時に母液が有機物由来の酸素から受けていた影響は無視できる程度であることが炭素同位体比から推定できる。そこで透明層 1 の $\delta^{18}\text{O}$  値 (-0.46‰) を使って堆積当時の海底の水温を推定した。Craig (1965) の水温換算式に当時の海水の $\delta^{18}\text{O}$  値を-1.0‰ (Schackleton and Kennet,

1975)を使って算出したところ、14.7°Cの推定水温を得た。この推定水温は前述のコニアシアン期のノジュール中に含まれていたキヌタレガイから得た水温値(15.9°C)と比べてわずかに低い調和的である。分解有機物の影響が現れると、高温側にシフトすることから考えると、14.7°Cという水温は「上限値」を与えていると言える。

#### (4) まとめ

石灰質ノジュールの酸素、炭素、硫黄同位体比分析により、石灰質ノジュールの多くが堆積物表層でその前駆物質を形成しており、一部は表層付近でノジュールとして固結していることが判った。竜骨ノジュールも海底面付近の酸化/還元境界付近で形成されており、有機物分解の課程でメタン発酵も発生していることが判った。これらの同位体データを詳細に検討することにより、首長竜などの大型爬虫類のタフオノミーを詳細に検討できることが分かった。

詳細な観察と注意深い試料採取を行うことにより、ノジュールに取り込まれている竜骨の内部から削り出した方解石試料を用いて古水温推定ができることを実証した。酸素同対比温度計を用いるためには、腹肋骨内部空隙などの詳細な観察により最も初期に沈殿した方解石を用いることが好ましい。

本研究で用いた白亜紀チューロニアン-コニアシアン期のエラスモサウルスは、死後約14.7°Cの海底で酸化的分解、硫酸還元による嫌氣的分解を経て海底付近でメタン発酵を経験したものである。

#### 引用文献

- Craig, H. (1965) Consiglio nazionale delle Ricerche, 161-182.
- Matsumoto, R. (1992) Proc. ODP Sc. Res., 127/128, Pt. 1, 75-98.
- Moriya, K. et al (2003) Geology, 31, 167-170.
- 守屋他 (2008) 日本古生物学会 2008 年年会講演要旨集, 53.
- Pearson, M. J. and Nelson, C. S. (2005) NZ Jour. Geol. Geophys., 48, 395-414.
- Shackleton, N.J. and Kennett, J.P. (1975) *in* Kennett, J.P., Houtz, R.E., et al., Init. Rep. DSDP, 29, 743-755.

#### 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1件)

- ①Miyajima, Y., Watanabe Y., Yanagisawa Y., Amano K., Hasegawa T. Shimobayashi N. (in press) A late Miocene methane-seep deposit bearing methane-trapping silica minerals at Joetsu, central Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.*

doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.05.002

##### [学会発表] (計4件)

- ① Hasegawa, T. and Kobiyama, Y. Syn depositional formation of calcareous nodules on muddy sea floor: elucidating depositional history by C, O, S isotope characterization, Japan Geoscience Union Meeting 2016, May 22, 2016, Chiba.
- ② Hasegawa, T., Kobiyama, Y., Yonezawa, S., Suzuki, S. and Mori, T. Syn depositional formation of calcareous nodules on muddy sea floor: visual and stable isotope characterization for paleothermometry, The 165<sup>th</sup> Regular meeting of the Palaeontological Society of Japan, Jan. 31, 2016, Kyoto.
- ③ Kobiyama, Y., Yonezawa, S., Suzuki, S. and Hasegawa, T., Bottom water paleothermometry: screening late Cretaceous calcareous nodules for application of oxygen isotope method. 2nd IGCP608 Symposium "Cretaceous Ecosystems and Their Responses to Paleoenvironmental Changes in Asia and Western Pacific", Sept. 4, 2014 (Tokyo).
- ④ 長谷川卓・媚山陽介・米澤駿介・鈴木崇明・ジェンキンズロバート・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).

##### [図書] (計0件)

##### [産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

##### [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)  
[http://www.paleo-fossil.com/~robert\\_jenkins/index.html](http://www.paleo-fossil.com/~robert_jenkins/index.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 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

##### (2) 研究分担者

ジェンキンズ ロバート (JENKINS Robert)  
金沢大学・自然システム学系・助教  
研究者番号: 10451824