

博士論文

腕足動物殻の構造および化学組成は
続成作用によってどのように改変されるのか

藤岡 大

令和3年

目次

0. 序論	1
0.1. 腕足動物殻を用いた古環境復元研究史.....	1
0.2. 続成判定法の問題点.....	3
0.3. 続成環境の多様性.....	6
0.4. 本論全体の目的.....	6
1. 第一章 秋田県峰浜より産出した化石試料を用いた陸水性続成作用の定量評価	8
1.1. 本章の目的.....	8
1.2. 研究試料と地質概説.....	8
1.2.1. 現生試料.....	8
1.2.2. 化石試料.....	10
1.3. 研究手法.....	10
1.3.1. 粉末試料サブサンプリング	10
1.3.2. CL 像観察と発光強度の測定方法.....	13
1.3.3. SEM 像観察および EDS 分析	13
1.3.4. 微量金属元素濃度分析.....	14
1.3.5. 炭素・酸素同位体分析.....	14
1.4. 結果.....	14
1.4.1. 殻の微細構造 (SEM 像観察)・EDS 元素分析	14
1.4.2. CL 像観察.....	16
1.4.3. 微量金属元素濃度.....	16
1.4.4. 炭素・酸素同位体組成.....	21
1.5. 考察.....	22
1.5.1. 炭素・酸素同位体組成の改変.....	22

1.5.2.	微量金属元素濃度の改変.....	24
1.5.3.	CL 像による続成判定.....	27
1.5.4.	殻の微細構造の改変.....	29
1.5.5.	全指標の相関.....	32
1.6.	本章の結論.....	25
2.	第二章 千葉県瀬又より産出した化石試料を用いた陸水性続成作用の定量評価	35
2.1.	本章の研究の目的.....	35
2.2.	研究試料.....	35
2.3.	研究手法.....	38
2.4.	結果.....	39
2.4.1.	殻の微細構造 (SEM 像観察)	39
2.4.2.	CL 像観察と発光強度.....	39
2.4.3.	微量金属元素濃度.....	39
2.4.4.	炭素・酸素同位体組成.....	44
2.5.	考察.....	44
2.5.1.	炭素・酸素同位体組成の改変.....	44
2.5.2.	微量金属元素濃度の改変.....	47
2.5.3.	殻の微細構造の改変.....	51
2.5.4.	CL 像観察と CL 発光強度を用いた続成判定.....	51
2.5.5.	古水温復元.....	52
2.6.	本章の結論.....	59
3.	第三章 高温・高圧人工続成実験による埋没続成作用の定量評価	61
3.1.	本章の研究の背景と目的.....	61
3.2.	研究試料.....	62
3.3.	研究手法.....	62
3.3.1.	人工続成実験.....	62
3.3.2.	サブサンプリング	66

3.3.3.	SEM 像観察.....	71
3.3.4.	炭素・酸素同位体分析.....	71
3.3.5.	微量金属元素濃度分析.....	71
3.4.	結果.....	72
3.4.1.	殻の微細構造 (SEM 像観察)	72
3.4.2.	炭素・酸素同位体組成.....	72
3.4.3.	微量金属元素濃度.....	80
3.5.	考察.....	84
3.5.1.	炭素・酸素同位体組成の改変.....	84
3.5.2.	微量金属元素濃度の改変.....	90
3.5.3.	改変量ベクトル.....	91
3.5.4.	殻の微細構造の破壊と化学組成の改変の関係.....	96
3.6.	本章の結論.....	97
4.	まとめ.....	99
	引用文献.....	101

付図

はじめに

化石の炭酸塩殻の化学組成を用いて地質時代の古環境復元研究を行う際は、化石試料の化学組成が続成作用による改変（続成変質）を被っておらず、初生的な古環境情報を保持しているかを確認することが重要である。腕足動物化石の炭酸塩殻が続成変質を被ったかを判断する方法として、①SEM による殻の微細構造観察、②カソードルミネッセンス（CL）像観察、③微量金属元素濃度分析の3つが行われてきた。しかし、いずれの手法も続成変質の程度を定性的にしか判断できていないため、同じ試料であっても研究者によって続成変質を被ったかの判断が異なる場合があった。また、上述の判定手法は続成作用が様々な物理・化学条件下で発生しうることを考慮していないため、手法によっては特定の環境下で発生した続成変質を有効に検出することができないと考えられる。このような問題点から、単一の続成作用によって化学的古環境情報がどのように、どの程度改変されるのかを定量的に評価していく必要がある。本研究では、腕足動物化石が被りうる2種類の続成作用（陸水性続成作用、埋没続成作用）による炭酸塩殻の微細構造や化学組成の改変を定量的に示し、従来の続成判定方法が有効であるかを評価することを目的とした。現生殻（未変質殻）と同種の化石殻（変質殻）の化学組成や微細構造を直接比較することで、腕足動物殻の化学組成が初生的にもつ同一殻内差・種間差を出来る限り排除して、続成作用の影響による殻の化学組成の改変を検討できるようにした。以下に述べる「珪長質碎屑岩における陸水性続成作用の検討」は博士論文の第一章および第二章に、「人工続成実験による埋没続成作用の検討」を第三章に相当する。

珪長質碎屑岩における陸水性続成作用の検討

【研究手法】

秋田県八峰町峰浜の天徳寺層（鮮新統）、および千葉県市原市瀬又の下総層群藪層（更新統）より産出した *Terebratalia coreanica* の化石殻の微細構造・化学組成を、岩手県大槌湾で採取された現生殻

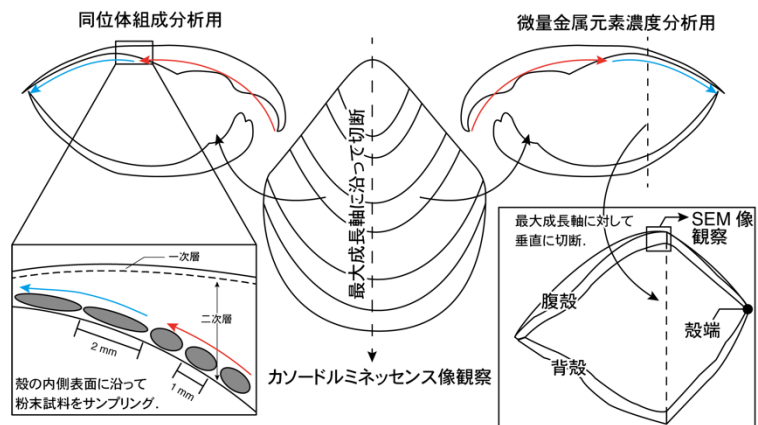


図 1：陸水性続成作用の検討における研究手法の概略図 (Fujioka et al. (2019)を改変)。

と比較した。両産地とも、母岩は珪長質碎屑岩（それぞれ砂質礫岩，砂岩）である。エポキシ樹脂で包埋した後，最大成長軸に沿って殻を半割し，片側を続成作用による変質の検討（微量金属元素濃度分析，SEM 像観察，CL 像観察）に，もう片方を同位体組成分析に用いた（図 1）。また，本研究では CL 像での発光強度を MCLI 値（Mean Cathodo-luminescence Intensity; 0–255），微細構造の被破壊率を AFR（Altered Fiber Ratio ; %）として，それぞれ定量化を行った。

【結果・考察】

現生殻において生物学的な同位体効果による $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ 値の変動が小さい殻部位（インターバル 2 および 3）を用いて，続成評価を行った。峰浜産の化石殻の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ 値の範囲（カラーの実線・点線）は，現生殻の範囲（黒の実線・点線）を大きく上回った（図 2 の上側）。 $\delta^{13}\text{C}$ ・

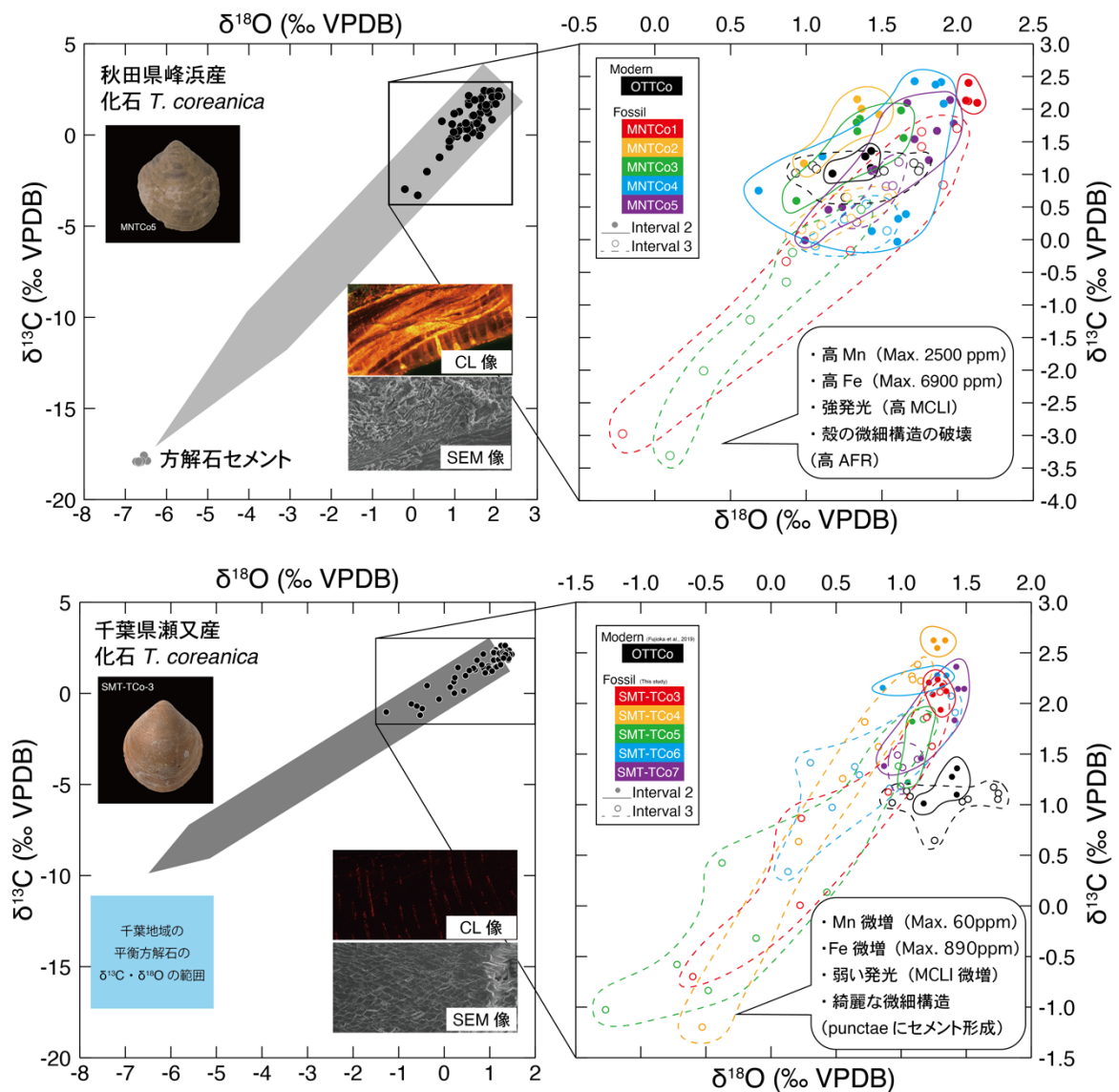
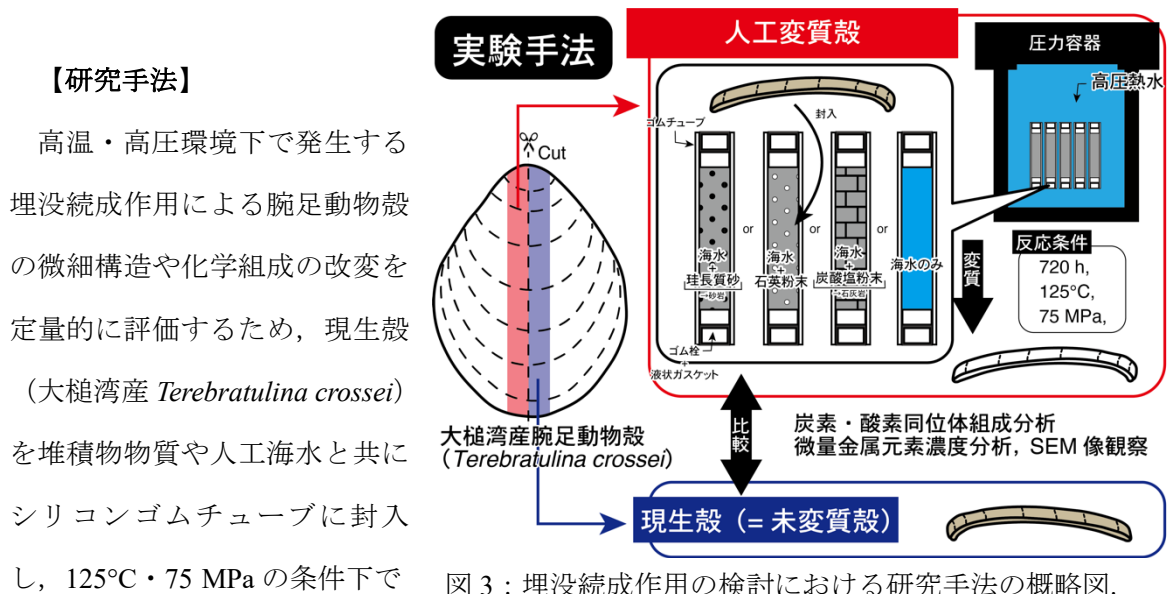


図 2：峰浜産および瀬又産の化石殻の $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ クロスプロット，および研究結果のまとめ（Fujioka et al. (2019)を一部改変）。

$\delta^{18}\text{O}$ 値が両方低い殻部位では高 Mn・Fe 濃度、CL 像での強発光（高 MCLI 値）、殻の微細構造の破壊（高 AFR）が同時に確認された。また、 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ の回帰直線上に、同産地で形成された方解石セメントのデータがプロットされることから、化石殻の同位体組成値が殻の炭酸塩とセメントの量比によって変動していることが示唆される。化石殻の Mn 濃度と CL 発光強度（MCLI 値）、殻の微細構造の被破壊率（AFR）は、同部位の炭素・酸素同位体組成と中程度または強い負の相関を示した。瀬又産の化石殻（図 2 の下側）でも、 $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ 値は殻厚の薄いインターバル 3 において両方とも低下する傾向が確認され、周辺地域の地下水や平年気温から算出された平衡方解石の $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ の範囲に近づく。低 $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ の殻部位で同時に Mn・Fe 濃度および発光強度の微増も確認された。化石殻の CL 像観察では、殻に元々空いている小孔（punctae）部分の断面を縁取るように微弱な発光が確認された。化石殻の微細構造は、現生殻と同様の繊維状構造が保たれていた。一方で、punctae 部分に炭酸塩セメントの付着が確認できた。これらの結果から、殻の punctae 部分や小さな隙間にセメントが晶出したことで殻の化学組成の改変がもたらされた可能性がある。化石殻の CL 発光強度（MCLI 値）は現生殻と比較すると大きく、 $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ 値と中程度の負の相関を示した。陸水性続成作用を被っている峰浜産と瀬又産の化石で Mn 濃度と CL 発光強度が大きく異なるが、これは化石産地周辺の地質における Mn の絶対量の違いを表していると考えられる。以上より、腕足動物化石の殻の Mn 濃度、および CL 発光強度は珪長質碎屑岩における陸水性続成作用の有用な指標となることが示された。

人工続成実験による埋没続成作用の検討



約1ヶ月間人工的に変質させた(図3)。現生殻を最大成長軸方向に半割し、一方を未変質殻として残し、もう一方を人工続成実験に用いた。堆積物の種類が埋没続成変質に及ぼす影響を評価するため、3種類の堆積物物質(石英粉末、炭酸塩粉末、藪層砂岩粉末)を使用して、殻や人工海水と共に変質させた。水/岩石比率(Water-Rock ratio)が0.2となるように、堆積物物質と人工海水の量を調整した。人工続成実験による殻の化学組成の改変量を求めるため、変質殻と未変質殻の化学分析用粉末試料のサンプリング部位を一致させた。

【結果・考察】

図4では、炭酸塩粉末+人工海水で変質させた殻を代表して示している。変質殻の $\delta^{13}\text{C}$ 値はどの実験条件でも低下する傾向にあった。変質殻の $\delta^{13}\text{C}$ 値が低下する要因として、殻や堆積物中に含有する有機物の熱分解によって軽い炭素 ^{12}C が続成流体に放出されることが考えられる。変質殻の $\delta^{18}\text{O}$ 値は、全ての実験条件において未変質殻と比較して低い値を示した。先行研究との比較より、埋没続成変質における殻の $\delta^{18}\text{O}$ 値の改変は周囲の水(続成流体)や堆積物の化学組成よりも変質温度の効果が大きく寄与すると考えられる。 $\delta^{13}\text{C}$ 値の低下量が $\delta^{18}\text{O}$ 値の低下量とほぼ相関しないことから、これらの同位体組成の改変は続成流体からの炭酸塩セメントの晶出よりも、殻の炭酸塩と続成流体の同位体交換に起因する可能性がある。変質殻のMn濃度は他の金属元素(Na, Mg, Fe, Sr)と比較して顕著に変動が確認でき、どの実験条件

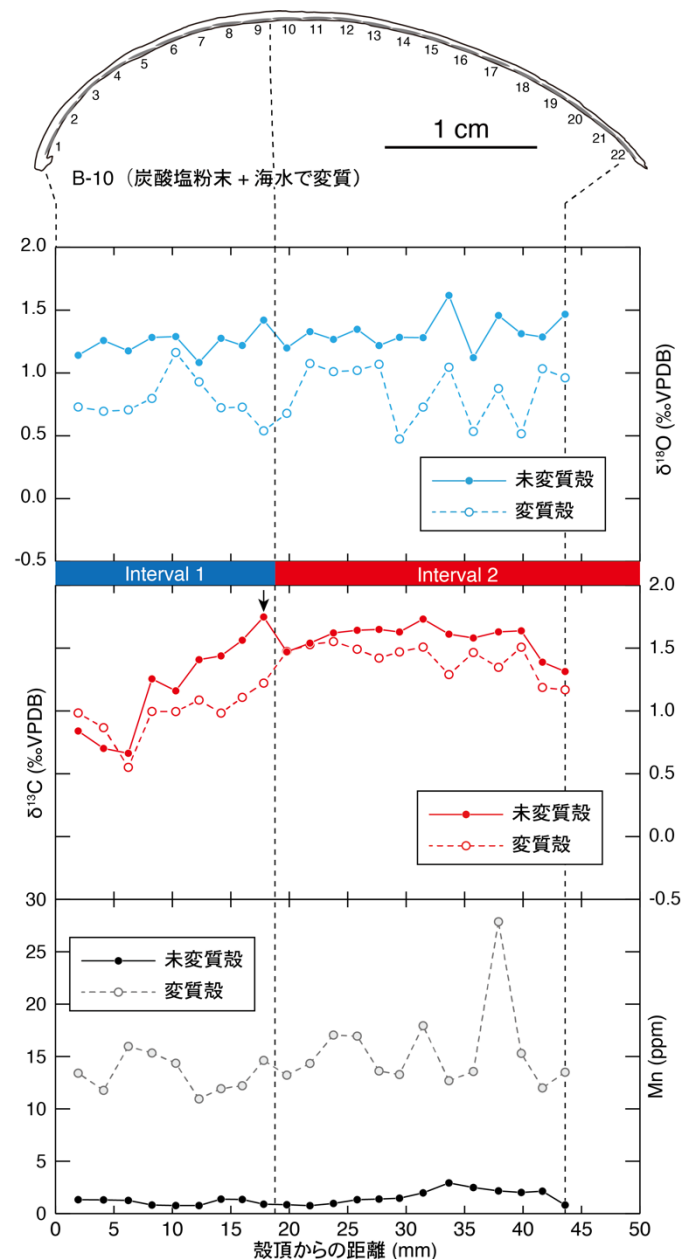


図4: 炭酸塩粉末と人工海水で変質させた *T. crossei* 殻における殻頂からの炭素・酸素同位体組成および Mn 濃度プロファイル。

でも濃度が増加する傾向にあった。殻と共存させた人工海水の Mn 濃度が増加していたことから、Mn の供給源も殻に含有する有機物にあると考えられる。個々のデータの $\delta^{18}\text{O}$ -Mn の改変量ベクトルは基本的に第 4 象限（両者とも低下する方向）に向かい、方向の揃いも良いことから、殻の Mn 濃度は埋没続成作用における $\delta^{18}\text{O}$ 値の改変の指標として期待できる。変質殻の SEM 像観察においては殻の方解石繊維同士の融合が見られる部位が存在したが、そのような部位と保存が良いと考えられる部位で同位体組成、Mn 濃度の改変量に差異は認められなかった。

まとめ

珪長質砕屑岩における腕足動物化石殻の陸水性続成変質において、Mn 濃度と CL 発光強度（MCLI 値）が殻の変質部位を特定するための有用な指標となることが改めて確認された。ただし、同パターンの続成変質であったとしても瀬又地域のように Mn 供給量が少ない環境下である場合は、Mn 濃度が現生殻の濃度の範囲内（< 80 ppm）に収まり、従来の判断基準では保存が良いと判断されてしまう可能性がある。よって、粉末試料のマイクロサンプリングなどを用いて、殻全体での化学組成および CL 発光強度の変動傾向を確認することが必要であると考えられる。

埋没続成変質においても、殻の Mn 濃度が続成変質の検出に有効であると確認できた。殻の化学組成の改変の素過程に関して、詳細なプロセスが不明であるため、今後は殻の EBSD 像観察やラマン分光分析などの結果を含めて解明を進めていく必要がある。

参考文献

Fujioka, H., Takayanagi, H., Yamamoto, K., and Iryu, Y., 2019, The effects of meteoric diagenesis on the geochemical composition and microstructure of Pliocene fossil *Terebratalia coreanica* and *Laqueus rubellus* brachiopod shells from northeastern Japan. Prog. Earth Planet. Sci., 6, doi:10.1186/s40645-019-0289-7.