

## 新潟県松之山地域の鮮新統田麦川層から産した メタン起源方解石ノジュール

森清寿郎・神谷祐亮

信州大学理学部理学科地球学コース，〒390-8621，松本市旭3-1-1

### **Methane-derived calcite nodules from the Pliocene Tamugigawa Formation in the Matsunoyama area, Niigata Prefecture.**

Toshiro MORIKIYO, Yusuke KAMIYA

Department of Geology, Faculty of Science, Shinshu University, Asahi 3-1-1, Matsumoto  
390-8621, Japan

(Received October 23, 2017)

#### **Abstract**

Calcite nodules with  $\delta^{13}\text{C}$  values between  $-42$  and  $-33\text{‰}$  were discovered in the Pliocene Tamugigawa Formation which crops out at Matsuguchi in the Matsunoyama area, Niigata Prefecture. The  $\delta^{13}\text{C}$  values of the nodules are lower than those of organic matter by 8 to 17 ‰ indicating that the carbonate ion of the calcite originate in methane with low  $\delta^{13}\text{C}$ . The occurrence of *Calyptogena* fossils is consistent with the interpretation that the carbonate ion of the nodules is of methane oxidation origin.

#### **はじめに**

近年シロウリガイなどの化学合成生物の化石産地から、メタン酸化起源と推定される非常に低い炭素同位体比をもつ炭酸塩岩や石灰質団塊（以下、本報告では団塊をノジュールと呼ぶ）が発見されている（佐藤ほか，1993；上田ほか，2005；石村ほか，2005；荻原，2005；宮嶋ほか，2014）。今回、新潟県十日町市松之山松口から得られた方解石ノジュールの炭素・酸素同位体比を測定した結果、 $\delta^{13}\text{C} = -23 \sim -20\text{‰}$ の値を示すノジュールと、 $\delta^{13}\text{C} = -42 \sim -33\text{‰}$ の低い値を示すノジュールとの2タイプがあることが判明した。後者は、堆積物に含まれる有機物微粒子の値（ $-25\text{‰}$ 前後）より8～17‰低く、その方解石の炭酸塩イオンは、低 $\delta^{13}\text{C}$ である生物起源または有機物の熱分解起源メタンに由来すると考えられる。本論文では、松之山松口産方解石ノジュールの産状、鉱物学的性質と炭素・酸素同位体比を報告する。

#### **試料**

本研究で試料を採取した地点は、新潟県十日町市松之山松口の東方の越道川右岸の崖

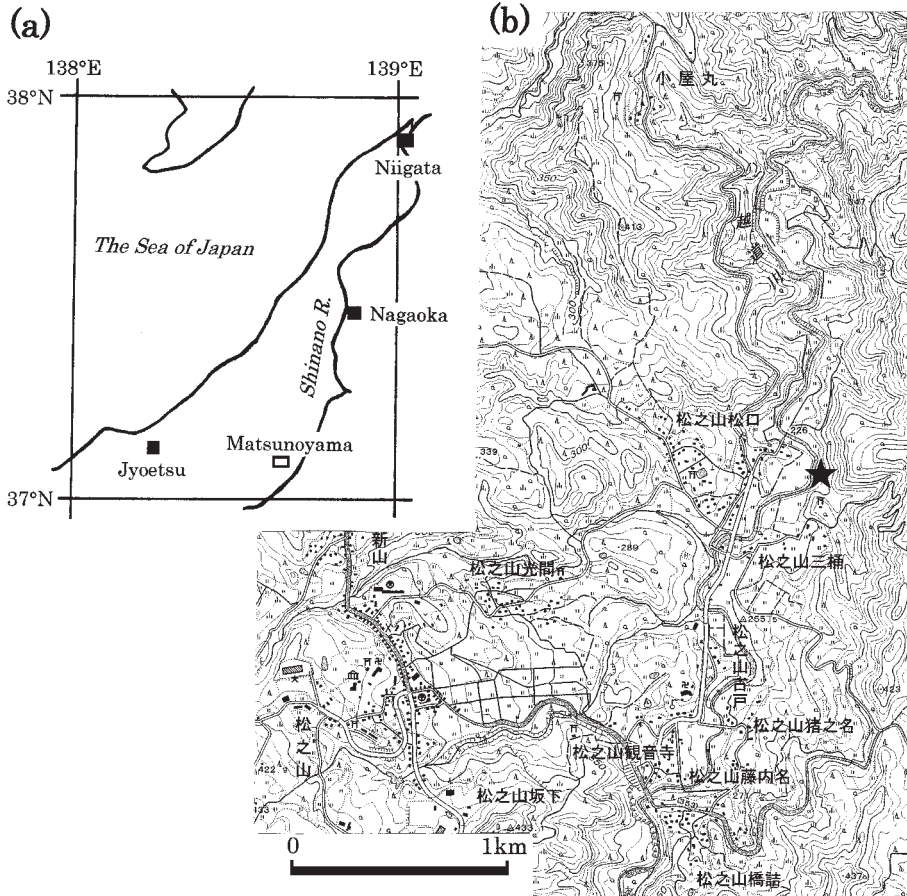


Fig. 1 Maps showing the study area location and sampling locality.

(a) Index map. (b) Matsunoyama area.

The scale of the topographic map is 1 : 25000. The “Senjyu” sheet was published by GSI (Geographical Information Authority of Japan).

で、その位置を Fig. 1 に示した。この地点には鮮新世前期の田麦川層の暗灰色泥岩が露出している。本論文で用いる地層区分と地層名は、竹内ほか（2000）に基づいている。

本地点に露出する泥岩は暗灰色、塊状無層理で、風化すると細かく割れる。泥岩中には方解石ノジュールが散在する（牧野，2012MS；小林，2013MS）。そのほとんどは長径 5 cm 以下で、楕円体を示すノジュールや、小さな不定形の塊として産するものもあった。直径が 15 cm に達するノジュールも 1 試料認められた。ノジュールの自生炭酸塩鉱物は方解石であった。野外で硝酸とモリブデン酸アンモンを用いたリン酸イオンの検出実験を行うと、多くのノジュールは黄色に発色し、リン酸塩を含んでいることがわかる（牧野，2012MS）。

上記のノジュールとは別に、直径が 1.5 cm 以下で長さ 4 cm ほどのパイプ状の方解石質の物体も認められた（神谷，2017MS）。これを方解石質管状体とよぶ。方解石質管状体

は、その形態から、おそらく生物の巣穴起源で、続成作用時に方解石が晶出し、巣穴空隙を埋めたものと推定される。

本地点からは合弁の二枚貝化石や保存のよい巻貝化石が産出する（天野，1994）。松之山町史編さん委員会（1991）と天野（1994）は、本地点（天野（1994）の図3のK3，K4地点）から、シロウリガイ（*Calyptogena*）化石の産出を報告している。

### ノジュールほかの構成鉱物

ノジュールを構成する鉱物種は、粉末X線回折法（XRD）により決定された。XRD分析の実験条件は次のとおりである。対陰極：Cu，40kV 40mA，グラフアイトモノクロメーター使用，走査範囲： $2\theta=10\sim60^\circ$ ，走査速度： $4^\circ/\text{min}$ ，時定数1秒。

#### 〈方解石ノジュール〉

方解石ノジュールを構成している鉱物は、砕屑物質である石英と長石のほか自生鉱物である方解石からなる。他に少量の緑泥石，スメクタイト，リン灰石が認められる。リン灰石は自生鉱物である。

#### 〈方解石質管状体〉

構成鉱物は方解石ノジュールとほぼ同じであるが、自生鉱物として方解石，リン灰石の他に、ごく少量の苦灰石が含まれる。

#### 〈基質の泥岩〉

基質の泥岩は主に砕屑鉱物である石英と長石からなる。泥岩全岩のXRD分析では黄鉄鉱ピークの強度が非常に低かったため、黄鉄鉱含有の確認のため、粉末試料から重液（ブロモホルム）を用いて重鉱物を分離し、それをXRD分析した。その結果、黄鉄鉱の含有を確認した。その黄鉄鉱は、硫酸塩還元によって生成した自生鉱物である。

#### 〈貝化石〉

石灰質殻がよく残存している貝化石をXRD分析したところ、巻貝化石の構成鉱物は方解石とリン灰石であったが、二枚貝化石ではアラゴナイトであった。

### ノジュール方解石の炭素・酸素同位体比

方解石から炭素・酸素同位体分析のためのCO<sub>2</sub>の抽出は、通常100%リン酸分解法（McCrea，1950）による。質量分析は、高知大学海洋コア総合研究センターに設置されているMAT253質量分析計を用いて行った。同位体比の表記には、炭素についてはPDB，酸素についてはSMOWで規格化した $\delta$ 値（‰）で表した。リン酸分解におけるCO<sub>2</sub>-方解石間の酸素同位体分別係数として、1.01025（Sharma and Clayton，1965）を用いた。

#### 〈分析結果〉

ノジュールを構成している方解石の炭素・酸素同位体比分析結果をTable 1に示した。Table 1には試料の形状と大きさ，鉱物構成も記してある。得られた同位体比を $\delta^{13}\text{C}$ 対 $\delta^{18}\text{O}$ 図にプロットしたのがFig. 2である。

松口産ノジュールは $\delta^{13}\text{C}=-23\sim-20\%$ をもつ試料と、 $\delta^{13}\text{C}=-42\sim-33\%$ の値をもつ示す試料との二種に分けられる。両者の間には約10%のギャップがあり、同位体比は連

Table 1 Sample descriptions and isotopic compositions of calcite.

$\delta^{13}\text{C}$  values are presented on the PDB scale, and  $\delta^{18}\text{O}$  on the SMOW scale.

Abbreviation of the minerals: Cal: calcite, Dol: dolomite, Ap: apatite, Chl: chlorite.

Nodule type	Sample No.	Shape and size of nodules ( $\phi$ : long dimension)	Authigenic mineral	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)
Type 1	16050611	Oval, $\phi = 8\text{cm}$	Cal >> Ap, Chl	-20.0	33.9
	16050615	Oval, $\phi = 2\text{cm}$	Cal >> Ap, Chl	-23.1	33.3
Type 2	16050612a (rim)	Pipe, $d = 1.5\text{cm}$ ; $L = 5\text{cm}$	Cal >> Ap	-34.7	34.5
	16050616	Oval, $\phi = 3\text{cm}$	Cal >> Ap	-32.8	34.4
	16050617	Oval, $\phi = 6\text{cm}$	Cal >> Ap	-33.6	33.4
	16050618	Irregular shape, $\phi = 5\text{cm}$	Cal >> Ap, Chl	-32.9	34.1
	16050619	Irregular shape, $\phi = 4\text{cm}$	Cal >> Ap	-38.0	34.2
	16050620	Irregular shape, $\phi = 3\text{cm}$	Cal >> Ap, Chl	-37.1	33.9
	16050623b (core)	Pipe, $d = 1.5\text{cm}$ ; $L = 5\text{cm}$	Cal >> Dol	-41.8	35.0
	16050624	Irregular shape, $\phi = 8\text{cm}$	Cal >> Ap	-37.6	34.0

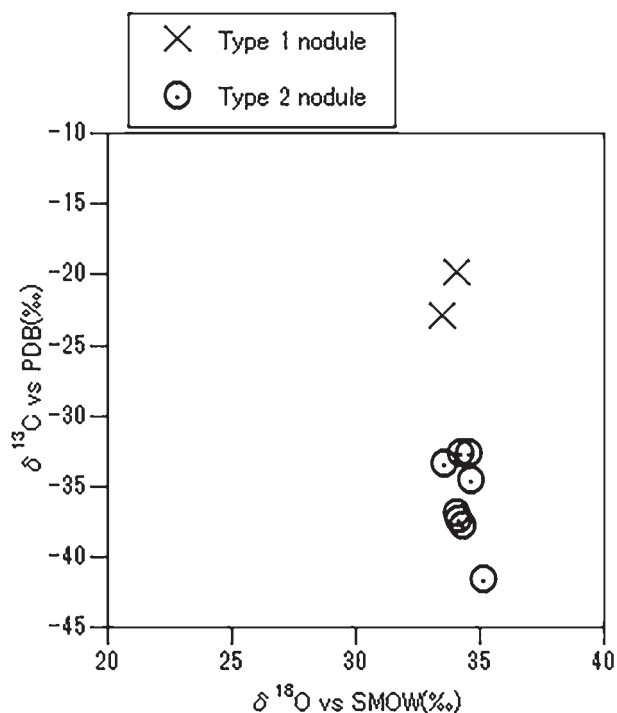


Fig. 2 Carbon and oxygen isotopic compositions of calcite in nodules from Matsuguchi, Matsunoyama district, Niigata Prefecture.  $\delta^{13}\text{C}$  values are presented on the PDB scale, and  $\delta^{18}\text{O}$  on the SMOW scale.

Table 2 Chemical compositions of calcite in the nodules from Matsuguchi, Matsunoyama area. X values (e.g.,  $X_{Ca}$ ) represent the mole fraction of carbonate end member (e.g.  $CaCO_3$ ). n.d.: not determined.

Nodule type	Sample No.	$X_{Ca}$	$X_{Mg}$	$X_{Fe}$	$X_{Mn}$
Type 1	16050611	0.873	0.119	0.006	0.002
	16050615	0.889	0.105	0.005	0.002
Type 2	16050616	0.874	0.121	0.003	0.001
	16050617	0.882	0.114	0.003	0.002
	16050618	0.881	0.112	0.004	0.002
	16050619	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	16050620	0.889	0.106	0.004	0.002
	16050624	0.856	0.138	0.005	0.001
Average		0.878	0.116	0.004	0.002

続していない。ここで  $\delta^{13}C = -23 \sim -20\%$  をもつ方解石ノジュールをタイプ1ノジュール、 $\delta^{13}C = -42 \sim -33\%$  をもつノジュールをタイプ2ノジュールと呼ぶ。堆積物中の有機物微粒子（ほとんどが陸上C3植物に由来する）の  $\delta^{13}C$  は  $-25\%$  前後であり (Faure, 1986), タイプ1の炭素同位体比は、それとほぼ等しい。一方、タイプ2は、有機物の  $\delta^{13}C$  値より  $8 \sim 17\%$  低い。

酸素同位体比はタイプ1とタイプ2とで変わらず、ほぼ  $+34\%$  (vs SMOW) であった。

### ノジュール方解石の化学組成

方解石の陽イオン組成を知るために、全岩試料を用いて方解石のみを0.1M酢酸で溶解させ、得られた溶液のCa, Mg, Fe, Mn濃度を原子吸光法により求めた。0.1M酢酸を用いた方解石の溶解法はKanisawa and Ehiro (1986) に従った。求められた方解石のCa, Mg, Fe, Mn組成（モル分率  $X_{Ca}$ , etcとして表記）をTable 2に示した。方解石質管状体の分析は行わなかった。

分析結果から、タイプ1とタイプ2とで、陽イオン組成に違いが認められなかった。分析した全試料の平均値は、 $X_{Ca} = 0.878$ ,  $X_{Mg} = 0.116$ である。FeとMnは微量 ( $X_{Fe} = 0.004$ ,  $X_{Mn} = 0.002$ ) であった。 $X_{Mg} > 0.10$ なので、本地点のノジュール方解石は高Mg方解石である (Berner, 1971)。

### ノジュールの全岩化学組成

ノジュールおよびノジュールの母岩である泥岩の全岩化学組成を求めるために、蛍光X線 (XRF) 分析を行った。

#### <実験方法>

試料を  $900^\circ C$  で灼熱処理し、 $CO_2$  や  $H_2O$  などの揮発成分を除去した。その試料を0.5g,

Table 3 Whole-rock chemical compositions of calcite nodules and host mudstone.

Sample No.	16050614	16050617	16050620
Kinds of sample	Mudstone	Type 2 nodule	Type 2 nodule
SiO <sub>2</sub> (%)	67.42	25.38	20.13
TiO <sub>2</sub>	0.68	0.27	0.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.11	6.26	5.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.82	2.95	5.52
MnO	0.06	0.13	0.19
MgO	2.39	5.66	5.86
CaO	1.71	57.02	60.73
Na <sub>2</sub> O	1.65	0.75	0.60
K <sub>2</sub> O	3.04	1.03	0.73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.55	0.80
Total	100.00	100.00	100.00

四ホウ酸リチウムを5.0g混ぜた試料からガラスビードを作り、それを高知大学海洋コア総合研究センターに設置されている全自動蛍光X線分析装置を用いて分析した。分析値は、酸化物の合計が100%になるように規格化した値として示した。タイプ1ノジュールおよび方解石質管状体のXRF分析は行わなかった。

〈結果〉

分析結果をTable 3に示した。ノジュールに含まれる碎屑物質の量は、SiO<sub>2</sub>濃度から推測できる。タイプ2ノジュールのSiO<sub>2</sub>濃度は20~25%であり、泥岩(67%)に比べて低い。この値は、もとの試料から、CO<sub>2</sub>などの揮発性成分を灼熱除去したあとの金属酸化物だけからなるXRF分析試料に関してなので、CO<sub>2</sub>除去前の方解石ノジュール全岩に含まれるSiO<sub>2</sub>含有量はさらに低い。このことは、ノジュールに含まれている自生方解石の量が非常に多いことを表している。「自生鉱物の晶出により堆積物の間隙が埋められた」ことを想定すると、ノジュールの形成は、堆積物の間隙率が非常に高い浅い深度で生じたことと結論される。ノジュールのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量は0.55と0.80%で、泥岩の値(0.12%)よりも高い。

## 考察

有機物に富む海成堆積物は埋没すると無酸素(O<sub>2</sub>)環境となり、細菌による硫酸塩還元が起こる(Claypool and Kaplan, 1974; Irwin et al., 1977)。硫酸塩還元においては、有機物の酸化によってHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が間隙水中に放出されるので、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ 前後の炭酸塩鉱物が形成される。松口の泥岩には黄鉄鉱が含まれているので、タイプ1方解石ノジュールは、硫酸塩還元細菌によって堆積物中の有機物微粒子が酸化されて生成したものと考えられる。

細菌硫酸塩還元において、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を用いて酸化される物質は、有機物微粒子だけでなくメタンである場合も考えられ、場合によっては、酸化されるメタンは全有機物量の20%に及ぶと推定されている(Canfield and Raiswell, 1991)。硫酸塩還元によって間隙

水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  は消費されるので、硫酸塩還元ゾーンより下方の堆積物中ではメタン発酵が生じる。メタンバクテリアの代謝により生成するメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  は  $-80\sim-60\%$  であるが、メタン発酵ゾーンよりさらに深部で生じる、有機物熱分解起源のメタンは  $-50\sim-35\%$  の値を有するとされている (Claypool and Kvenvolden, 1983; Schoell, 1988)。メタンの生成機構の違いにかかわらず、これらメタンの  $\delta^{13}\text{C}$  は有機物微粒子の  $\delta^{13}\text{C}$  値である  $-25\%$  より低いので、タイプ2ノジュールの方解石炭酸塩イオンの少なくとも一部は、メタンの酸化に由来していると結論される。

先に述べたように、松口の泥岩からは、シロウリガイ化石の産出が報告されている (松之山町史編さん委員会, 1991; 天野, 1994)。シロウリガイは、鰓に硫黄細菌を共生させ、深海底の硫化水素やメタンを含む熱水や冷水の湧出孔周囲に高密度の群集をつくる特異な生物である (太田, 1993)。現生のシロウリガイ群集の下方の堆積物内では、メタンを用いての硫酸塩還元が生じていることが、間隙水の化学分析により確かめられている (Masuzawa et al., 1992)。したがって松之山松口からの低  $\delta^{13}\text{C}$  方解石ノジュールの産出は、田麦川層堆積時、松口の海底でメタンの湧出があったこと、堆積物内ではメタン酸化が生じていたことを表している。

タイプ2ノジュールは  $0.6\sim0.8\%$  の  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含んでいる (Table 3)。この値は基質泥岩 ( $\text{SiO}_2=67.4\%$ ) の  $\text{P}_2\text{O}_5$  量 ( $0.12\%$ ) より有意に高い。したがって、タイプ2ノジュール中に存在する  $\text{P}_2\text{O}_5$  は、碎屑性燐灰石に加えて、続成作用時に生成した自生燐灰石に由来している。メタンにはリンは含まれず、一方有機物微粒子は生物由来のリンを含んでいるので、タイプ2ノジュールが生成する時、メタン酸化だけでなく、有機物微粒子の酸化もあったことが明らかである。したがって、タイプ2ノジュールの方解石の炭酸塩イオンは、メタンと有機物微粒子の両方に由来している。

## 謝辞

本研究は高知大学海洋コア総合研究センター共同利用・共同研究 (採択番号16A001, 16A002, 17A010, 17B010) として行われたものであり、炭素・酸素同位体比分析とXRF分析は同センターに設置されている装置を用いて行った。装置使用の便宜をはかっていたいただいた同センターの村山雅史教授とJAMSTECの井尻暁博士、およびセンターの技官の方々に厚く御礼申し上げます。また査読の労をとられた信州大学山田桂博士に感謝いたします。

## 引用文献

- 天野和孝 (1994) 新潟県松之山町の鮮新統産貝化石群と古環境. 地学雑誌, **103**, 653-673.
- Berner, R.A. (1971) Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240p.
- Canfield, E.D. and Raiswell, R. (1991) Carbonate precipitation and dissolution. Its relevance to fossil preservation, in: Taphonomy; Releasing the data locked in the fossil record (I.R. Kaplan, ed.), pp. 411-453. Plenum Press, New York.
- Claypool, G.E. and Kaplan, I.R. (1974) The origin and distribution of methane in marine sediments, in: Natural gases in marine sediments (I.R. Kaplan, ed.), pp. 99-139. Plenum

- Press, New York.
- Claypool, G.E. and Kvenvolden, K.A. (1983) Methane and other hydrocarbon gases in marine sediment. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **11**, 299-327.
- Faure, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*, second edition. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore, 589p.
- Irwin, H., Curtis, C. and Coleman, M. (1977) Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, **269**, 109-213.
- 石村豊穂・井尻 暁・阿部恒平・角皆 潤 (2005) 北海道, 中新統望来層におけるシロウリガイ属化石をともなう石灰質団塊の特徴. *地質学雑誌*, **111**, VII-VIII.
- 神谷祐亮 (2017MS) 新潟県松之山の鮮新世田麦川層に産する方解石ノジュールについて, 特にメタン起源方解石ノジュール. 信州大学2016年度卒業論文, 65p.
- Kanisawa, S. and Ehiro, M. (1986) Occurrence and geochemical nature of phosphatic rocks and carbonate rocks in the shales from the Permian Toyoman Series, Kitakami Mountains, Northeastern Japan. *Jour. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **81**, 12-31.
- 小林裕一 (2013MS) 新潟県松之山地域に産するノジュールの特徴とその硫黄同位体比. 信州大学2012年度卒業論文, 84p.
- 牧野恭宏 (2012MS) 新潟県松之山に産する磷酸塩ノジュールの研究. 信州大学2011年度卒業論文, 62p.
- McCrea, J.M. (1950) The isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, **18**, 849-857.
- Masuzawa, T., Handa, N., Kitagawa, H. and Kusakabe, M. (1992) Sulfate reduction using methane in sediments beneath a bathyal "cold seep" giant clam community off Hatushima island, Sagami Bay, Japan. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **110**, 39-50.
- 松之山町史編さん委員会 (1991) 松之山町史, 第一章 自然, 1-76.
- 宮嶋祐典・渡邊裕美子・柳沢幸夫・小池伯一・松岡廣繁・天野和孝 (2014) 新潟県上越市の上部中新統能生谷層よりメタン湧水起源アラゴナイト コンクリーションの発見とその意義. 日本地質学会第121年学術大会 (鹿児島) 講演要旨 R10-0-5.
- 荻原成騎 (2005) 冷湧水炭酸塩岩形成場における化学合成群集の進化. *化石*, **78**, 40-46.
- 太田 秀 (1993) 現生シロウリガイ類その他熱水・湧水性二枚貝の生活型について. 池子シロウリガイ類化石調査最終報告書, 横浜防衛施設局, 223-243.
- 佐藤久夫・遠藤忠慶・二階堂学 (1993) 長野県四賀村赤怒田地域の別所層頁岩中に点在する石灰岩体の同位体地球化学. 三鉱学会連合学術講演会講演要旨, 108p.
- Schoell, M. (1988) Multiple origins of methane in the earth. *Chem. Geol.*, **71**, 1-10.
- Sharma, T. and Clayton, R.N. (1965) Measurement of  $O^{18}/O^{16}$  ratios of total oxygen of carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1347-1354.
- 竹内圭史・吉川敏之・釜井俊孝 (2000) 松之山温泉地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅). 地質調査所, 76p.
- 上田庸平・ジェンキンス ロバートG・安藤寿男・横山芳春 (2005) 常磐堆積盆外側陸棚におけるメタン起源の炭酸塩コンクリーションと化学合成群集: 茨城県北部中新統高久層群九面層の例. *化石*, **78**, 47-58.