

## 松本—上田地域の中新統別所層に産する炭酸塩団塊の成因

森清寿郎\*・小関和輝\*\*・石田朋志\*\*

\* 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

\*\* 信州大学理学部地質科学科，〒390-8621，松本市旭 3-1-1

## Origin of carbonate nodules from the Miocene Bessho Formation in the Matsumoto-Ueda district.

Toshiro MORIKIYO\*, Kazuteru KOSEKI\*, Tomoyuki ISHIDA\*

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

### 目次

#### Abstract

- I. はじめに
- II. 地質概説
- III. 試料採取法，団塊の同定法・タイプ区分
- IV. 分析方法
- V. 地点ごとにみた炭酸塩団塊の鉱物構成と TCC 値
- VI. 前章までのまとめ：別所層に産する炭酸塩団塊の鉱物・岩石学的特徴
- VII. 炭素・酸素同位体比分析法
- VIII. 同位体比測定結果
- IX. 別所層団塊の全体としての特徴
- X. 考察
  - X-1. 「一試料一分析」という研究手法について
  - X-2. 苦灰石・菱鉄鉱団塊の  $\delta^{18}\text{O}$ -TCC 関係
  - X-3. 方解石同位体比の意味
  - X-4. トレンド 1 をもたらした続成作用
  - X-5. トレンド 2 の成因
  - X-6. 改変前同位体比が p-SR に入らない方解石
  - X-7. 2 相，3 相団塊における結線の傾きの意味
  - X-8. 苦灰石の晶出
  - X-9. メタン発酵以降において，出現する炭酸塩鉱物種を決める要因
  - X-10. トレンド 1 の左下端に位置する苦灰石
  - X-11. 硫酸塩還元ステージにおける方解石の晶出
  - X-12. TCC 値についての若干の考察

XI. まとめ

謝辞

引用文献

付録

## Abstract

Middle Miocene Bessho Formation distributed in the Matsumoto-Ueda district carries various carbonate nodules, such as dolomite-, siderite-, and calcite nodules. On the basis of carbon and oxygen isotopic compositions and total carbonate contents (TCC vol. %), the origin of the nodules was discussed. A positive correlation was identified between the TCC and  $\delta^{18}\text{O}$  of the dolomite- and siderite nodules, which indicates that the decrease in  $\delta^{18}\text{O}$  is the results of temperature increase due to an increase of sediment burial. The isotopic ratio of the nodules has two linear trends in the  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  diagram. Trend 1 has a tendency to decrease  $\delta^{13}\text{C}$  as  $\delta^{18}\text{O}$  decreases, and consists of dolomite and siderite. Trend 2 is a trend in which  $\delta^{13}\text{C}$  decreases with an increase in  $\delta^{18}\text{O}$ , starting from the vicinity of the lower left edge of trend 1, and mainly consists of calcite. Trend 1 represents that the diagenetic reaction responsible for nodule formation changed from methane fermentation to thermal decarboxylation of organic matter with the progress of sediment burial. Large-sized dolomite nodules with high  $\delta^{13}\text{C}$  were formed in the shallow part of the burial, and dolomite-nodules with low  $\delta^{13}\text{C}$  and siderite were formed in the deep part of the burial. Trend 2 was formed through the following process: calcite nodules with low  $\delta^{13}\text{C}$  and high  $\delta^{18}\text{O}$  originating from sulfate reduction was subjected to groundwater infiltration after Bessho Formation uplifted, and the isotopic ratio was altered to high  $\delta^{13}\text{C}$  and low  $\delta^{18}\text{O}$ . The isotope ratio of calcite does not retain the value at the time of crystallization. Crystallization of calcite, despite high Mg/Ca of pore water, is due to the dissolution of calcareous bioclasts contained in the sediments at the early stage of sulfate reduction.

The dolomite-nodule is not a product of the dolomitization from calcite, but is an organogenic dolomite crystallized directly from pore water by methane fermentation. The reason why dolomite crystallized in methane fermentation instead of siderite is due to the depletion of reactive iron in the sediments. This condition was caused by the extensive crystallization of pyrite at the sulfate reduction stage due to slow deposition rate of the Bessho Formation. It was revealed that a series of successive crystallization with the progress of sediment burial occurred in the Bessho sediments: calcite (sulfate reduction) → dolomite (early stage of methane fermentation) → dolomite or siderite (middle stage of methane fermentation) → dolomite (thermal decarboxylation).

## I. はじめに

長野県の松本—上田地域に分布する中部中新統の下部である別所層には、石灰質団塊

(以後炭酸塩団塊と記す)が産出し(上田小県誌刊行会, 1963; 加藤, 1980), そのあるものは直径が1 m以上に及ぶ非常に大型であることが知られている。筆者らの研究および信州大学地質科学科学生・院生の卒業研究, 修士研究(著者名と論文タイトルは引用文献の後に記載)によって, 別所層の炭酸塩団塊について次のような事実が判明してきた。1) 別所層に産する団塊には, 自生鉱物として苦灰石, 菱鉄鉱, 方解石, 燐灰石, 黄鉄鉱, 緑泥石が出現し, 同一団塊中に炭酸塩鉱物を2種ないし3種含むものもあり, 非常に多種多様であること。2) 別所層内の地点によって, 産出する団塊の種類および団塊種ごとの産出頻度に違いがあること。とくに自生鉱物が方解石だけである団塊(方解石1相団塊とよぶ)の産出が稀で, かつ方解石を含む各種の団塊が産出する地点が限られていること。3) 苦灰石1相団塊の炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )は, 海成石灰岩の値(およそ $0 \pm 3\text{‰}$ )より著しく高い値(最高 $+18\text{‰}$ に及ぶ)を示す場合が多いこと。4) 方解石の酸素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )は苦灰石の $\delta^{18}\text{O}$ 値より低い傾向があること, などである。別所層において, このような多種多様な炭酸塩団塊が産することとその成因は今まで明らかではなかった。本研究では, A) 別所層に産する炭酸塩団塊を多数の地点で調べ, 別所層に産する炭酸塩団塊の全体像を明らかにすること, B) 団塊の総炭酸塩含有量(total carbonate content; TCC vol. %)と炭酸塩鉱物の炭素・酸素同位体比に基づき, 別所層における炭酸塩団塊の成因を明らかにすること, を目的とした。

## II. 地質概説

長野県松本一上田地域に分布する新第三系は, 下位から内村層, 別所層, 青木層, 小川層に区分されている(本間, 1931)。内村層は中新世前期, 別所層は中新世中期(Blow区分(Blow, 1969)のN9からN12), 青木層は中新世中期(Blow区分のN13からN15), 小川層は中新世後期(Blow区分のN16からN17)である(日本の地質「中部地方I」編集委員会, 1988)。別所層は黒色～暗灰色の頁岩ないし泥岩からなり, 内村層上部層(松本地域では刈谷原砂岩泥岩相; 原山ほか, 2009)を整合で覆い, 青木層(松本地域では白牧砂岩礫岩部層; 田中・関, 1966)に整合で覆われる。

別所層は黒色頁岩が主岩相であり, 細粒で岩相変化の少ない単調な地層である。黒色頁岩の層理は明らかでないが葉理の発達が良い。葉理の方向に剥げやすく, 風化すると角ばった細片となる。別所層は地点によっては砂岩泥岩互層や海緑石砂岩層を挟むものの, 全体としては黒色頁岩が圧倒的であるので遠洋・半深海性の堆積物と考えられている。そのことと別所層の15～12 Maという年代から, 「別所層=日本海拡大によって生成した堆積物」, との考えが提出されている(小林, 2006)。

別所層には炭酸塩団塊がしばしば認められ, 鹿教湯北西方の入道沢や上田市三ツ頭山, 松本市刈谷原, 安曇野市明科では, 最大径2 mに達する大型の苦灰石団塊を産出する。しかし, 炭酸塩団塊を産出しない地点・層準もある。炭酸塩団塊のほかに, 燐酸塩団塊(森清・岸, 2009), 黄鉄鉱団塊および初生的には黄鉄鉱団塊と推定される褐鉄鉱の玉状集合体も産する。また緑泥石が濃集した泥質団塊や泥岩薄層が産する。緑泥石に富んだ泥質団塊は, 小型楕円体であるが炭酸塩鉱物を含まず, 周囲の泥岩と違って剥離性がないこと, 試料の粉末X線回折(XRD)分析によって, 周囲の泥岩より緑泥石に著しく富むこ

と、から認定できる。また黒色頁岩の中からは玄能石が産出することが多い。古くから知られている玄能石産地は、上田市越戸<sup>ごうと</sup>、青木村殿戸<sup>とのど</sup>である。

別所層の各地から、魚類、魚のうろこ、貝類、鯨、植物などの化石が産出する。なかでも魚鱗化石が最も多く認められる。貝類化石は石灰質殻が溶解した型（cast）であることが多い。

松本市四賀地区の赤怒田<sup>あかぬだ</sup>、穴沢<sup>あなざわ</sup>には小規模な石灰岩体が分布している。これらの石灰岩体からはシロウリガイ化石を多産する。赤怒田石灰岩体の方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  が  $-40\sim-36\%$  と非常に低いことから、これらの石灰岩は海底でのメタン湧水によって形成されたと考えられている（佐藤ほか、1993）。

別所層とその上位の青木層は多くのひん岩の貫入を受けている。ひん岩の産出は、保福寺峠<sup>ほふくじ</sup>より東方の別所層・青木層に多く、松本北方地域の別所層および青木層中にはひん岩はほとんど見られない。それらのひん岩は硬いために浸食に耐えて突出した山体を形成している。また、ムラサメ帯（フォッサ・マグナ研究グループ、1958）と呼ばれる熱水変質帯が青木村西端（Fig. 1 の地点 8 と 9 の間）において、北東—南西方向に帯状に存在し、そこでは黒色頁岩はやや白色化・珪化し、斑点のあるムラサメ石となっている。本研究では、ムラサメ帯からの試料採取はおこなっていない。

### Ⅲ. 試料採取法、団塊の同定法・タイプ区分

#### 試料採取法

団塊からの分析用試料の採取方法は、本研究の初期（1993～1995年）と後期（2009～2017年）では異なっている。本研究の初期では次のようにした。径20 cm 以下の団塊ではそれを持ち帰り、輪切りにして円盤状スラブを作った。そのスラブを直径方向に6～10分割し、団塊のコア、マントル、リム部を表すようなサイコロ状のサブサンプルを作成した（付録1）。それぞれのサブサンプルを細粉にしてXRD分析と炭素・酸素同位体比分析に供した。一方、長径が2 m に達するような大型苦灰石団塊からは、団塊中心部と中心から離れた部分（マントル部）からそれぞれ数個ずつ採取した。中心部からの試料複数を粉砕・混合し、中心部サブサンプルとした。マントル部についても同様にしてサブサンプルを作り、1団塊から2個のサブサンプルを作成した。団塊が大きすぎるため外形がよくわからないものはランダムに採取した。

本研究の後期では、1団塊から1試料だけを採取し、それを粉砕して多数の小片を作り、それを円錐二分法で量を縮減し、分析用の細粉を作成した。この方法へと変えた理由は、別所層に産する団塊種が多様であるため、別所層産団塊の全体像をつかむために、多数の試料の検討が必要であったためである。「1団塊から1試料」という試料採取法の妥当性は考察X-1で論じる。

#### 団塊種の同定とタイプ区分

団塊やその周囲の母岩に含まれる鉱物の種類は、XRD分析により決められた。XRD分析の実験条件は次のとおりである。対陰極：Cu, 40 kV, 40 mA, グラファイト 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。

炭酸塩団塊は、団塊を構成している炭酸塩鉱物が1種類（1相型と呼ぶ）、2種（2相



型), 3 種 (3 相型) であるもの, に大別できる。2 相型は炭酸塩鉱物が 2 種から成る団塊であるが, 量的に従である鉱物の XRD 回折線強度が, 主である鉱物のその 1/10 以下である場合は 2 相型とは呼ばず, 1 相型に含めた。炭酸塩団塊が燐灰石を含む場合, 燐灰石は炭酸塩鉱物に比べてつねに少量なので, 含燐灰石〇〇団塊とした。

苦灰石 1 相団塊は, 産状により大型苦灰石団塊, 苦灰石団塊, 苦灰岩薄層の 3 種に区別した。大型苦灰石団塊は, 入道沢, 三ツ頭山, 刈谷原, 明科などで認められるもので, 長径が 1 m 以上の楕円体や球状, サツマイモ状の団塊として産する。苦灰石団塊は, 大型苦灰石団塊とは呼べない中・小型の団塊で, 多くは 10~50 cm 程度の楕円体や球状の団塊である。苦灰岩薄層は, 苦灰石からなる厚さ 20 cm 以下で横に 2~3 m 連続する薄層ないしレンズ状層である。もともとは薄層であったがブーディング化によって断片状の団塊になったと推測されるものは薄層に含めた。菱鉄鉱 1 相団塊は大型のもの (>50 cm) は全くなく, ほとんどは長径 10 cm 以下で扁平な団塊である。手にもったとき重たいので, 野外での認定は容易である。菱鉄鉱は団塊としてだけでなく, 厚さ数 cm 以上の薄層ないしレンズ状層としても出現する。別所層では方解石 1 相団塊の産出は非常にまれである。例外は八幡橋地点<sup>はちまんばし</sup>で, そこでは燐灰石を含む, 小型の含燐灰石方解石団塊が産する。

2 相型については, 苦灰石と方解石からなるものを苦灰石—方解石 2 相団塊, 苦灰石と菱鉄鉱からなるものを苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊, 菱鉄鉱と方解石からなるものを菱鉄鉱—方解石 2 相団塊と呼ぶ。「2 相団塊」という語の前においた鉱物名の順序は, 鉱物の量比とは無関係である。3 相団塊は, 苦灰石と菱鉄鉱と方解石からなるもので, 鉱物名を省き, 単に 3 相団塊と記した。

#### IV. 分析方法

##### 全炭酸塩体積パーセント TCC vol. %

TCC vol. % とは, 試料中に含まれる炭酸塩鉱物の総体積を, 試料の全体積で除し, それを百分率であらわしたものである。「初期続成作用起源の炭酸塩鉱物は間隙水から晶出し, 堆積物が有していた間隙を埋めた」という仮定のもとでは, TCC vol. % は炭酸塩鉱物が沈殿したときに堆積物が有していた間隙率と等しい。以下, TCC vol. % を単に TCC と記す。

本研究においては, TCC を次のようにして求めた。試料 0.25 g 前後を正確に秤量し, 6 ml のガラスビーカーに入れた。ビーカーに 1 M 塩酸を約 6 ml 加え, 室温にて 12 時間おいた。炭酸塩溶解後, 溶液と残渣 (泥質碎屑物) を径が 5.5 cm のあらかじめ秤量しておいたろ紙に受け, 濾過した。そのあと, ろ紙上の残渣を十分に洗浄した。洗浄後, ろ紙をロートからはがして乾燥させた後, 秤量した。同一試料を複数回分析した時の TCC 値の再現性は, パーセントの数字としてプラスマイナス 2 以内であった。重量減から炭酸塩鉱物の体積を求める上で, 鉱物の密度として次の値を用いた。方解石:  $2.71 \text{ g/cm}^3$ , 苦灰石:  $2.85 \text{ g/cm}^3$ , 菱鉄鉱:  $3.96 \text{ g/cm}^3$ , 泥岩:  $2.6 \text{ g/cm}^3$  である。

2 相団塊 (例えば試料 94-26, 94-27) の場合, XRD 分析における菱鉄鉱と方解石の半定量基準面 (それぞれの鉱物における強度最高の回折線) の強度比を重量比と考え, 酸処理による重量減と炭酸塩 2 鉱物の重量比から, 炭酸塩 2 鉱物それぞれの重量を見積もつ

た。その値と先に記した密度値から、それぞれの鉱物がしめる体積を求めた。泥質碎屑物の体積と炭酸塩 2 鉱物の体積の和が、試料の総体積である。その値から、それぞれの炭酸塩鉱物の体積%を求め、炭酸塩 2 鉱物の体積%の和を 2 相団塊の TCC 値とした。

#### 蛍光 X 線分析

団塊の全岩化学組成は蛍光 X 線 (XRF) 分析法により求めた。XRF 分析は、信州大学理学部 (主成分と微量元素の両方)、高知大学海洋コア総合研究センター (主成分元素のみ) にておこなった。

信州大学での分析には、粉末試料約 3 g を磁製るつぽに入れて秤量したあと、900 °C で 4 時間加熱し、揮発性成分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) を除去した。冷却後秤量し、灼熱減量 (%) を求めた。灼熱処理した試料 1.50 g 前後を正確に秤量した後に、試薬  $\text{SiO}_2$  を加えて 2.00 g に調整した。団塊は一般に極端な化学組成をもつ。そのため  $\text{SiO}_2$  を加えて試料を希釈し、濃度が検量線より外れることを防いだ。 $\text{SiO}_2$  を加えた希釈試料 2.00 g に四ホウ酸リチウム 4.00 g を加えて、ビードサンプラーを用いてガラスビードを作成した。試料作製および分析方法の詳細は三宅ほか (1996) に記されている。分析には、信州大学に設置されているフィリップ社製 PW2400 蛍光 X 線分析装置を用い、X 線管球は Rh 管球を使用した。分析結果は、得られた分析値に対して、試料に加えた  $\text{SiO}_2$  量から希釈前の原試料組成への“戻し計算”をおこない、かつ酸化物合計を 100 % に規格化して示した。本論文においては、微量成分の分析結果は記載しなかった。

高知大学海洋コア総合研究センターでの分析には、灼熱試料 0.5 g に対して四ホウ酸リチウム 5.00 g を正確に混合し、ガラスビードを作成し、フィリップ社製全自動蛍光 X 線分析装置で、主成分元素のみを測定した。測定結果は、酸化物合計を 100 % に規格化して示した。

### V. 地点ごとにみた炭酸塩団塊の鉱物構成と TCC 値

本研究において、下記 13 地点から炭酸塩団塊や炭酸塩岩薄層などの試料が得られた。

地点 1 : 上田市鹿教湯北西の入道沢および入道沢林道, 地点 2 : 上田市室賀三ツ頭山林道, 地点 3 : 松本市刈谷原, 地点 4 : 松本市中尾, 地点 5 : 安曇野市中谷 (なかたに), 地点 6 : 上田市越戸 (ごうと), 地点 7 : 上田市小泉八幡橋 (はちまんばし), 地点 8 : 松本市水上沢, 地点 9 : 上田市保福寺峠, 地点 10 : 松本市赤怒田 (あかぬだ) および穴沢, 地点 11 : 安曇野市明科, 地点 12 : 松本市反町 (そりまち), 地点 13 : 松本市平瀬, である (Fig. 1)。これらの地点から採取した全試料のうち、TCC 値, 炭素・酸素同位体比, 全岩化学組成を求めた試料を Table 1 に示した。Table 1 には、団塊を構成している鉱物の相対的な量比も不等号で示した。また、各地点に産出する炭酸塩団塊のタイプ別試料数を Table 2 に示した。Table 2 中の括弧なし数値は、本研究において採取した全試料数で、括弧内の数値は Table 1 に記載した試料の数である。Table 2 には、それぞれの地点ごとにデータの出典 (信州大学卒・修論の著者名, 提出年) も記した。

各地点から得られた試料の TCC 値の頻度を、横軸に TCC 値, 縦軸に試料数 (一マスが 1 試料) をとってヒストグラムに示したのが Fig. 2 である。それぞれの地点において、最上段のヒストグラムは 1 相団塊についてである。一マスを赤色で塗色したのは苦灰石団

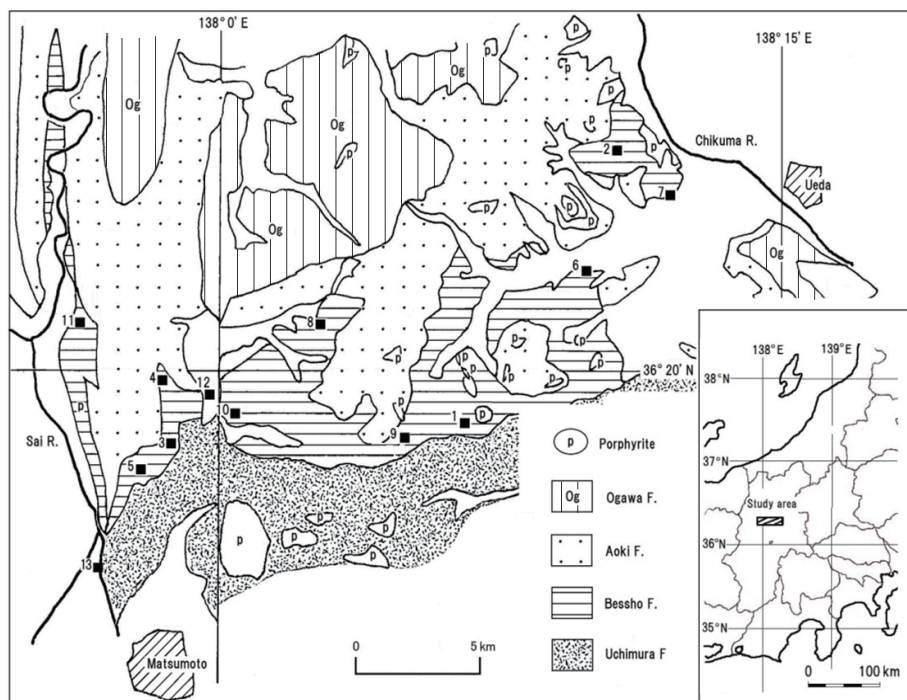


Fig. 1 Map of study area and sampling localities. The number in the map represents locality number. The place name of each locality is as follows: Loc. 1: Nyudouzawa (入道沢), Loc. 2: Mitsugashirayama (三ツ頭山), Loc. 3: Kariyabara (刈谷原), Loc. 4: Nakao (中尾), Loc. 5: Nakatani (中谷), Loc. 6: Gouto (越戸), Loc. 7: Hachimanbashi (八幡橋), Loc. 8: Mizukamizawa (水上沢), Loc. 9: Hofukuji Pass (保福寺峠), Loc. 10: Akanuda, Anazawa (赤怒田, 穴沢), Loc. 11: Akashina (明科), Loc. 12: Sorimachi (反町), Loc. 13: Hirase (平瀬).

塊, 緑色が菱鉄鉱団塊, 青色が方解石団塊を表す。一マスの左半分を黄色に塗色したのは, 燐灰石を含んでいることを表す。2 段目以降は苦灰石-方解石 2 相団塊, 苦灰石-菱鉄鉱 2 相団塊, 菱鉄鉱-方解石 2 相団塊, 3 相団塊の順に並べてある。TCC データがない団塊タイプは, ヒストグラムを示していない。2 相団塊の場合, 2 鉱物の量比に応じてマスの色を変えることにより, どちらの鉱物が卓越しているかを表した。具体的には, 苦灰石-方解石 2 相団塊の場合, XRD 分析における「苦灰石の強度 / (苦灰石の強度 + 方解石の強度)」を求め, その強度比が 0.66 以上を「苦灰石卓越型」とよび, 一マスを赤色で塗色した。その強度比が 0.33 以上 0.66 未満のものを「等量型」とよび, 白ぬきで表した。強度比が 0.33 未満のものを「方解石卓越型」とよび, 一マスを青で塗色した。他の 2 相団塊および 3 相団塊についても, 同じようにして卓越する鉱物種の色でマスを塗色した。

#### 入道沢および入道沢林道 (地点 1)

本地点は上田市鹿教湯温泉の北西約 3 km に位置する, 入道沢および入道沢西方に位置

Table 1 Sample descriptions.

Sample No.	Nodule type	Mineral composition	TCC (vol. %)	Isotopic analysis	Whole-rock analysis	Sample No.	Nodule type	Mineral composition	TCC (vol. %)	Isotopic analysis	Whole-rock analysis
<b>Loc. 1 (Nyudouzawa)</b>						<b>Loc. 2 (Mitsugashirayama)</b>					
53*	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	78.4	○		10050207	large Dol nod	Dol>>Qtz	90.5	○	○
71*	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	79.4	○		14041701	large Dol nod	Dol>>Qtz	90.1	○	
58*	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	72.0	○		14041710	large Dol nod	Dol>>Qtz	88.1	○	○
94-1AB*	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	57.2	○		14041712	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	86.2		
94-2	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	75.7	○		18111212	Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	56.0		
94-4	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	76.6	○		10050205	Sid nod	Qtz>Sid>Ab>Chl	32.9	○	
94-5	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	71.1	○		18111204	Sid nod	Qtz>>Sid	14.3		
94-10	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	74.3	○		18111205	Sid nod	Qtz>>Sid>>Ab	32.6		
94-11	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	77.8	○		18111206	Sid nod	Qtz>>Sid	33.4		
94-11gl	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	67.7	○		18111207	Sid nod	Qtz>>Sid	33.9		
94-12	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	81.8	○		18111209	Sid nod	Qtz>Sid>Chl	26.6	○	
94-13	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	81.7	○		14041702	mixed Dol-Cal nod	Dol>Qtz>Cal	74.1	○	
94-14	large Dol nod	Dol=Qtz>Ab	38.0	○		14041705a	mixed Dol-Cal nod	Dol>Qtz=Cal	77.9	○	
94-20AB*	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	72.7	○		14041705b	mixed Dol-Cal nod	Dol>Cal>Qtz	89.4	○	○
94-19A	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	79.3	○		14041706	mixed Dol-Cal nod	Dol>Cal>Qtz	79.7	○	
94-19B	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	73.3	○		10050206	mixed Dol-Sid nod	Qtz>Sid>Dol>Ab=Chl	28.6	○	
94-19C	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	72.4	○		18111210	mixed Dol-Sid nod	Qtz>>Sid>Chl=Dol	25.9	○	
94-1*	large Dol nod	Dol>Qtz>Ab	51.8	○		<b>Loc. 3 (Kariyabara)</b>					
BOYN*	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	69.3	○		09103110	large Dol nod	Dol>>Qtz	89.8	○	
58A-E*	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	74.4	○		10041110	large Dol nod	Dol>>Qtz	88.0		
09042302	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	78.2	○	○	16082604	large Dol nod	Dol>>Qtz	78.7		○
14100401	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	61.1	○	○	16082605	large Dol nod	Dol>>Qtz	80.5		
14100408	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	60.4	○		16082609	large Dol nod	Dol>>Qtz	83.4		
14100410	large Dol nod	Dol>Qtz>Ab	77.1	○	○	10041106	Sideritic rock lens	Qtz>Sid>Ab>Chl>Py	26.5		
14100427	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	79.2	○		13052309	Sid nod	Qtz>Sid>Ab>Chl	44.7		
14100404	small Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	68.0	○		10041111	Cal nod	Cal>>Qtz>Ab>Py	80.2	○	
BO*	small Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	62.2	○		10041112	Cal nod	Cal>>Qtz>Ab>Py	75.8	○	
16112801	GI-bearing Dol nod	Dol>Qtz>Ab>Gl	n.d.	○	○	13052312	Cal nod	Cal>>Qtz>Ab	82.5	○	
Yaki1*	Sid nod	Sid>Qtz>Ab	71.2	○		13052316	Cal nod	Cal>Qtz>Ab>Py	76.3	○	
Yaki2*	Sid nod	Sid>Qtz>Ab	74.8	○		15061106	Cal nod	Cal>Qtz>Ab	50.1	○	
Sekitan*	Sid nod	Sid>Qtz>Ab	69.7	○		16071201	Cal nod	Qtz>Cal>Ab	30.9	○	
Mac*	Sid nod	Qtz=Sid>Ab	57.4	○		16071202	Cal nod	Cal>Qtz	66.7	○	
Cheese*	Sid nod	Sid>Qtz>Ab	57.0	○		16082603	Cal nod	Qtz>Cal>Ab	55.1	○	
35C-14	Sid nod	Sid>Qtz>Ab	n.d.	○		10041103	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab	71.2	○	
08061803	Sid nod	Sid>Qtz>Ab	67.0	○	○	10041108	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab>>Py	75.0	○	
14041916	Sid nod	Qtz>Sid>Ab	40.9			09103108a	mixed Dol-Sid nod	Qtz>Dol=Sid>Ab>Chl	58.0		○
14041929	Sid nod	Qtz>Ab=Sid	14.2			09103108b	mixed Dol-Sid nod	Qtz>>Dol>Sid>Ab>Chl	34.0	○	
14041930	Sid nod	Qtz>Ab=Sid	14.0			09103108c	mixed Dol-Sid nod	Qtz>Dol=Sid>Ab>Chl	n.d.		
14072411	Sid nod	Sid=Qtz>Ab	37.1			10041102	mixed Dol-Sid nod	Qtz>Dol>Sid>Ab>Chl	37.6	○	
14100411	Sid nod	Sid=Qtz>Ab	47.4			09103107	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid>Ab>Chl	51.5		
14100412	Sid nod	Qtz>Sid>Ab	32.4			10041104	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid>Ab>Chl	49.2		
14100419	Sid nod	Qtz>Ab=Sid	10.9			10041109	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal=Sid>Ab>Chl	61.3	○	
14100421	Sid nod	Qtz>Sid>Ab	28.3			13052308	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Sid=Cal>Ab>Chl	54.7	○	
14100423	Sid nod	Qtz>Sid>Ab	38.6			15061107	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid>Ab>Chl	55.8	○	
14072413	Ap-bearing Sid nod	Sid>Ap=Qtz	79.2	○		15061108	mixed Sid-Cal nod	Cal>Qtz>Sid=Ab	69.6		
14100426	Cal nod	Qtz>Cal=Ab	19.3	○		16082608	mixed Sid-Cal nod	Cal>>Qtz>=Sid	79.6		
14041927	Ap-bearing Cal nod	Cal>Ap>Qtz>Ab	75.2	○		16082606	mixed Dol-Sid-Cal nod	Qtz=Cal>Dol>Sid>Ab	72.5	○	○
09042304	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab	53.7	○		<b>Loc. 4 (Nakao)</b>					
09042306	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab	76.1	○		13052318	Dol nod	Dol>>Qtz	87.2	○	
09042307	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab	70.2	○		13052319	Cal nod	Cal=Qtz>Ab	64.8	○	
14041902	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab	65.6	○		13052320	Cal nod	Cal>Qtz>Ab>>Py	70.2	○	
14041912	mixed Dol-Cal nod	Qtz>Cal>Dol>Ab	53.3	○		15112909	Cal nod	Cal>Qtz	76.4	○	
14041931	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab	63.7	○		15112911	Cal nod (core)	Cal>Qtz	n.d.	○	
14072410	mixed Dol-Sid nod	Qtz>Sid>Ab>Dol	37.1	○		15112911	Cal nod (rim)	Cal>Qtz	70.7	○	
08061801	mixed Sid-Cal nod	Sid>Qtz>Cal>Ab	62.3	○	○	13052317	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol>Ab>>Py	71.7	○	
08061802	Ap-bearing mixed Sid-Cal nod	Sid>Qtz>Cal>Ab	67.2	○	○	13052322	mixed Dol-Cal nod	Cal=Qtz>Dol>Ab>Chl=Py	42.1	○	
08061804	Ap-bearing mixed Sid-Cal nod	Sid>Qtz>Cal>Ab	62.9	○	○	15112902	mixed Dol-Cal nod	Cal>Dol>Qtz	80.9	○	
NN1*	mixed Ank-Sid-Cal nod	Cal>Qtz>Ank=Sid>Ab	74.0	○		15112906	mixed Dol-Cal nod	Qtz=Cal>Dol	55.8	○	
NN2*	mixed Ank-Sid-Cal nod	Cal>Qtz>Ank>Sid=Ab	74.2	○		15112907	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz>Dol	70.0		
13110808	GI-bearing mixed Dol-Sid-Cal	Cal>Qtz>Sid>Ab=Dol	n.d.	○	○	15112910	mixed Dol-Cal nod	Cal>Dol>Qtz	72.3	○	
08061806	Ap nod	Ap>Qtz>Ab	n.d.	○		15112904	mixed Sid-Cal nod	Qtz>>Cal>Sid	33.6	○	
09042312	Ap nod	Ap>Qtz>Ab	n.d.	○		15112901	mixed Dol-Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Dol=Sid	45.0		
Zo Dol	Dol in Gl ss		55.4	○							
47Ank	Ank in Gl ss		11.2	○							
58CalAnk	Cal and Ank in Gl ss		17.8	○							
7-10Cal	Cal in Gl ss		9.4	○							
08061805	mudstone	Qtz>>Ab>Ill			○						
14100402	mudstone	Qtz>>Dol=Ab>Ill			○						
14100415	mudstone	Qtz>>Ab>Ill			○						

Sample No.	Nodule type	Mineral composition	TCC (vol. %)	Isotopic analysis	Whole- rock analysis	Sample No.	Nodule type	Mineral composition	TCC (vol. %)	Isotopic analysis	Whole- rock analysis
<b>Loc. 5 (Nakatani)</b>						<b>Loc. 9 (Hofukuji Pass)</b>					
13052301	Sid nod	Qtz>Sid>Ab>Chl	33.6	○		68B A1-3'	thin bed of Dol	Dol>Qtz>Ab	70.8	○	
13052302	Sid nod	Qtz>Sid>Ab>Chl>>Py	34.4			68B B4	thin bed of Dol	Dol>Qtz>Ab	75.2	○	
15052607	Sid nod	Qtz>Sid>Chl=Ab	38.5	○		68B C1-5'	thin bed of Dol	Dol>Qtz>Ab	71.2	○	
16071912	Sid nod (core)	Qtz>Sid>Ab	44.7	○		68B D2-4'	thin bed of Dol	Dol>Qtz>Ab	70.9	○	
16071913	Sid nod	Qtz>Sid>Ab	33.2			68B E3	thin bed of Dol	Dol>Qtz>Ab	71.1	○	
13052307	Cal nod	Cal>Qtz>Ab	72.5	○		09041605	Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab>Ap	45.7	○	
16071901	Cal nod (core)	Qtz>Cal>Ab	42.2	○		10052805	Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab	38.1		
16071901	Cal nod (rim)	Qtz>Cal>Ab	25.8			10052807	Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab	40.8	○	
16071907	Cal nod	Qtz>>Cal>Ab	21.4	○		09041604	Ap-bearing Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab>Ap	45.2	○	
94-26*	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid	60.3	○		10052803	Ap-bearing Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab>Ap	38.1		
94-27*	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid	71.0	○		10052804	Ap-bearing Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab>Ap	27.9		
15052606	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid>Ab	49.0	○		10052808	Ap-bearing Sid nod	Qtz>Sid>Ab=Chl>Ap	n.d.		○
16062301	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal=Sid	53.1	○		10052809	Ap-bearing Sid nod	Qtz>Sid>Ab>Chl>Ap	38.1		○
16062302	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Sid=Cal	56.1	○		10052812	Ap-bearing Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab>Ap	35.0		
16062303	mixed Sid-Cal nod	Qtz>>Sid>Cal	36.3	○		10052806	thin bed of calcitic ss	Qtz>Cal>Ab>Chl	22.1	○	
16062304	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid	48.4			10052811	thin bed of calcitic ss	Qtz>Cal>Ab>Chl	18.2	○	
16062305	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal=Sid	49.4	○		<b>Loc. 10 (Akanuda, Anazawa)</b>					
16082602	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Cal>Sid	57.4			15053002	limestone	Cal	n.d.	○	
<b>Loc. 6 (Gouto)</b>						15053003	limestone	Cal	n.d.	○	
15111104	Ap-bearing Dol nod	Dol>Ap>Qtz	95.6	○	○	1505006	limestone	Cal	n.d.	○	
15052201	Ap-bearing Dol nod	Dol>Ap>Qtz	93.6	○		15053008	limestone	Cal	n.d.	○	
15052213	Dol thin bed	Dol>>Qtz	94.4	○		15053009a	limestone	Cal	n.d.	○	
15111103	Sid nod	Qtz>>Sid	14.8			15053009b	limestone	Cal	n.d.	○	
15111101	Ap-bearing Dol-Cal nod	Dol>Cal>Ap>Qtz	88.6			15042403	mudstone	Qtz>Ab>Ill	n.d.		○
16061702	Ap-bearing Dol-Cal nod	Cal>Dol>Qtz>Ap	91.6	○		<b>Loc. 11 (Akashina)</b>					
16061703	mixed Dol-Sid-Cal nod	Qtz>Sid=Cal>Dol	71.1			09101001	large Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	78.0		
15052202	Glendonite	Cal	n.d.	○		18111902	large Dol nod	Dol>Qtz	76.5	○	
15052205	Glendonite	Cal	n.d.	○		18111903	large Dol nod	Dol>>Qtz	90.3	○	
15052209	Glendonite	Cal	n.d.	○		18111905	large Dol nod	Dol>Qtz	76.1		
<b>Loc. 7 (Hachimanbashi)</b>						18111906	large Dol nod	Dol>>Qtz	83.8		
10053006	Ap-bearing Cal nod	Cal>Qtz>Ab>Ap	57.7	○		18111907	large Dol nod	Dol>>Qtz	84.3	○	
10053007	Ap-bearing Cal nod	Cal>Qtz>Ap>Ab	63.7	○		09103101	Sid nod	Qtz>>Sid>Ab	32.5	○	
10053008	Ap-bearing Cal nod	Cal>Qtz>Ap=Ab	69.5	○		09103102	Sid nod	Qtz>Sid>Chl>Ab	47.5	○	
13110801	Cal nod	Cal>Qtz>Ab	71.0	○		09103103	Sid nod	Qtz>>Sid>Ab>Chl	30.0	○	
13110803	Cal nod	Cal>Qtz>Ab	71.2	○		09103104a	Sid nod	Qtz>>Sid>Ab=Chl	27.8	○	
15052217a	Ap-bearing Cal nod	Qtz>Cal>Ap>Ab	41.8	○		18111904	Sid nod	Qtz>Sid>Ab>Chl	56.1	○	
15052217b	Cal nod (core)	Cal>Qtz>Ab	60.8	○		09103105	mixed Dol-Cal nod	Qtz>Dol>Cal>Ab	50.4	○	
18111506	Sid nod	Sid>Qtz>Ab	55.2	○		09103106	mixed Dol-Sid-Cal nod	Qtz>>Sid=Dol>Cal=Ab	26.3		
13110804	Glendonite	Cal	n.d.	○		<b>Loc. 12 (Sorimachi)</b>					
<b>Loc. 8 (Mizukamizawa)</b>						16110504	Dol nod	Dol>>Qtz>Ab	87.2	○	
16071502	large Dol nod in ss	Dol>Qtz	70.7			16110505	mixed Dol-Cal nod	Cal>Qtz=Dol	80.6	○	
13052324	Dol nod in ss	Qtz>Dol>Ab>Chl	38.3	○		16110506	mixed Dol-Cal nod	Cal>Sid=Qtz	86.1	○	
16072110	Dol nod in ss	Dol>Qtz	62.4			16110503	mixed Sid-Cal nod	Cal>Qtz>Sid>Ab	64.9		
13052323	Ap-bearing Dol nod in ss	Dol>Qtz>Ap>Cal>Ab	61.4	○		16110507	mixed Sid-Cal nod	Qtz>Sid>Cal>Ab	47.3	○	
13052325	Dol cement of ss	Dol>Qtz>Ab=Chl	49.0	○		<b>Loc. 13 (Hirase)</b>					
13052326	Sid nod in ms	Qtz>Sid>Chl	51.3			16081901	bivalve fossil	Aragonite	n.d.	○	
13052327	Sid nod in ms	Sid>Qtz>Chl	16.3			Abbreviations : Ab: albite; Ank: ankerite; Ap: apatite; Cal: calcite; Chl: chlorite; Dol: dolomite; Gl: glauconite; Ill: illite; ms: mudstone; nod: nodule; Py: pyrite; Qtz: quartz; Sid: siderite; ss: sandstone.					
16072104	Sid nod in ms	Sid>Qtz>Chl>Py	58.2	○							
16072113	Py-rich Sid nod	Qtz>Py>Sid>Chl	25.2								
16072114	Sid nod in ms	Qtz>Sid>Chl>Py	56.4	○							
16072115	mixed Sid-Cal nod	Sid>Qtz>Ap>Chl=Cal	67.8								
16071508	Chl-rich pelitic nod	Qtz>Chl>Ab>Py	n.d.		○						
16072103	Chl-rich pelitic nod	Qtz>Chl>Ab>Py	n.d.		○						
16072106	Ap nod	Qtz>Ap>Ab>Chl	n.d.		○						
16072112	Glendonite in ms	Cal	n.d.	○							
16071509	mudstone	Qtz>>Ab>Chl			○						

\* Subsamples were made. The TCC value is the average of TCC of each subsample.



Table 2 Nodule types and number of samples obtained.

Locality No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	Number of sample
1 phase nod	Authigenic carbonate minerals	Nyudou-zawa	Mitsugashirayama	Kariyabara	Nakao	Nakatan	Gouto	Hachimanbashi	Mizukami-zawa	Hofukuji Pass	Akashina	Sorimachi	55 (43) 18 (9) 6 (6) 56 (51) 25 (24) 2 (2) 35 (23) 7 (7) 28 (23) 16 (7)
	Dolomite	large Dol nod medium to small Dol nod thin bed of dolomite	36 (25) 9 (3)	4 (4) 1 (1)	5 (5) 2 (0)		2 (2)		1 (1) 4 (3)		7 (6)	1 (1)	
	Siderite	Sid nod	22 (17)	6 (6)	2 (2)	5 (5)	1 (1)	1 (1)	5 (5)	9 (9)	5 (5)		
2 phase nod	Calcite	Cal nod thin bed of calcitic ss	2 (2)		8 (8)	3 (3)		8 (7)		2 (2)			2 (2) 35 (23) 7 (7)
	Dol + Cal	mixed Dol-Cal 2 phase nod	6 (6)	5 (4)	5 (2)	13 (6)	2 (2)		1 (0)		1 (1)	2 (2)	
	Dol + Sid	mixed Dol-Sid 2 phase nod	1 (1)	2 (2)	4 (4)								
3 phase nod	Sid + Cal	mixed Sid-Cal 2 phase nod	3 (3)		9 (7)	1 (1)	11 (9)		2 (1)			2 (2)	28 (23) 16 (7)
	Dol + Sid + Cal	mixed Dol-Sid-Cal 3 phase nod	9 (3)		3 (1)	1 (1)	1 (0)				1 (1)		
	Number of sample		88 (60)	18 (17)	38 (29)	20 (13)	20 (17)	7 (7)	13 (10)	16 (16)	14 (13)	5 (5)	
Proportion of Calcite-bearing nodules to all the nodules			20/88 = 0.23 (14/60)	5/18 = 0.28 (4/17)	25/38 = 0.66 (18/29)	19/20 = 0.95 (12/13)	15/20 = 0.75 (12/17)	3/7 = 0.43 (3/7)	3/13 = 0.23 (1/10)	2/16 = 0.13 (2/16)	2/14 = 0.14 (2/13)	4/5 = 0.8 (4/5)	248 (195) 106/248 (79/195)
Data from			1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	11*	11*

Figures represent total number of samples obtained in this study. Figures in parenthesis represent the number of samples described in Table 1.

Data on Locality No. 10 is not shown in this table, since the samples from Loc. 10 are not diagenetic in origin.

Abbreviations: Dol: dolomite; Sid: siderite; Cal: calcite; nod: nodule; ss: sandstone.

Data from: 1\*: Koseki (1995MS), Kishi (2009MS), Koide (2010MS), Kaminaga (2014MS); 2\*: Ishida (2017MS); 3\*: Kobayashi (2011MS), Kaminaga (2014MS), Ishida (2017MS); 4\*: Kaminaga (2014MS), Ishida (2017MS); 5\*: Koseki (1995MS), Kaminaga (2014MS), Ishida (2017MS); 6\*: Ishida (2017MS); 7\*: Shima (2010MS), Kaminaga (2014MS), Ishida (2017MS); 8\*: Kaminaga (2014MS), Ishida (2017MS); 9\*: Kobayashi (2011MS); 10\*: Miyazawa (2016MS), Ishida (2017MS); 11\*: Morikiyo unpublished.



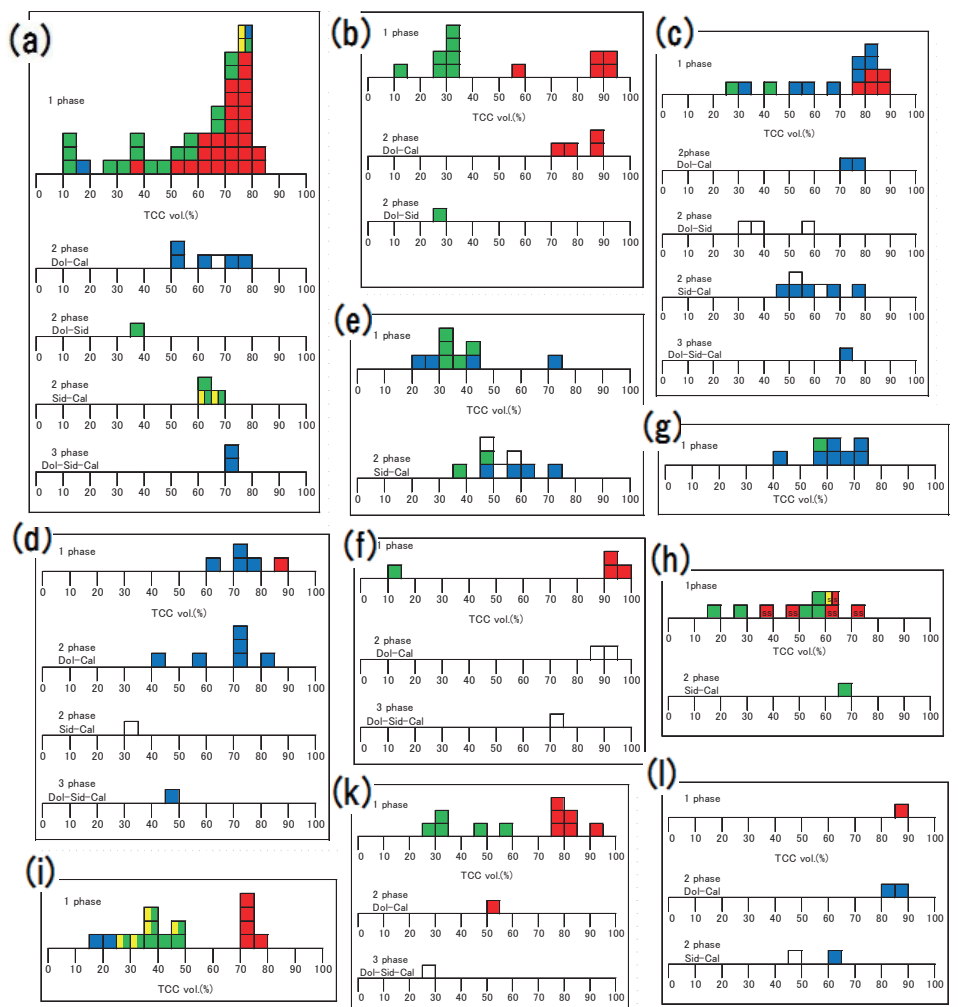


Fig. 2 Histograms of total carbonate content (TCC) of nodule samples.

(a) Locality 1, Nyudouzuwawa; (b) Locality 2, Mitsugashira-yama; (c) Locality 3, Kariyabara; (d) Locality 4, Nakao; (e) Locality 5, Nakatani; (f) Locality 6, Gouto; (g) Locality 7, Hachiman-bashi; (h) Locality 8, Mizukamizawa; (i) Locality 9, Hofukuji Pass.; (k) Locality 11, Akashina; (l) Locality 12, Sorimachi. TCC of samples from locality 10 (Akanuda, Anazawa) was not obtained, because the samples are not of diagenetic origin.

する林道である。当地点を含む鹿教湯—青木地域の地質略図を青木村誌編集委員会（1993）より引用して Fig. 3 に示した。入道沢の下流域では内村層の最上部層である細尾の滝火山岩層（佐藤・小坂, 1993）が分布しているが、上流域では別所層の黑色頁岩が分布している。しかし両層の直接の接触関係を観察できなかったため、内村層と別所層が整合であることを本地点では確認できなかった。入道沢の東方約0.8 km において、ひん岩が別所層頁岩中に貫入しており、明神岳をつくっている。しかし、黑色頁岩の珪化や熱水変質など明神岳ひん岩貫入の影響は、野外観察からは認められなかった。当地域の別所層はほとんどが黑色頁岩からなるが、4 層準に海緑石砂岩層を含む（大堀, 1986MS）。そのうち別所層基底部に近い海緑石砂岩層では基質に苦灰石が多量に生成している。

当地点からは1 相から3 相団塊までの各種の炭酸塩団塊を産した（Table 2）。なかでも、大型苦灰石1 相団塊（全88試料のうち36試料）と菱鉄鉱1 相団塊が多い（全88試料のうち22試料）。大型苦灰石団塊は長径が最大2 m に達する楕円体の団塊で、黑色頁岩中に孤立して産するものである。大型苦灰石団塊のあるものは、黑色頁岩の葉理方向に延びたサツマイモ状を示し（Fig. 4-1a）、横方向に2 個体が並んでいることがある。このような形態の団塊は、もともとは続成作用起源の苦灰岩レンズ状層であったものが、頁岩との岩石物性の差によってちぎれブーディング化したものである可能性が強い。これらの大型苦灰石団塊の産状は、入道沢の河床においてよく観察できる。中・小型（直径がおよそ50 cm 以下）の苦灰石団塊の産出は多くない。中・小型団塊の多くは2 相（苦灰石と方解石）または3 相団塊である。3 相団塊中の苦灰石は、XRD 分析においてピークが理想苦灰石の

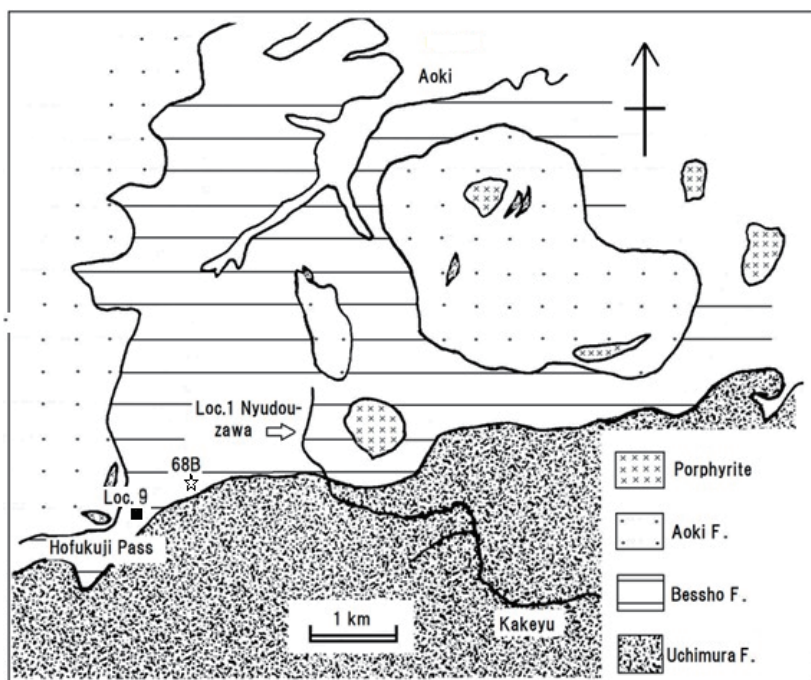


Fig. 3 Simplified geological map of the vicinity of Nyudouzawa, Loc. 1.

2 $\theta$  値より低角側にずれ、2 $\theta$  値が ASTM カード12-88 (Ankerite) と一致するので、アンケライトと推定される。同様なアンケライトは、海緑石砂岩中にも含まれていた。方解石 1 相団塊の産出は極めてまれで、XRD 分析した炭酸塩団塊88試料中、方解石 1 相団塊は 2 試料だけであった。方解石を含む 2 相、3 相団塊の総数は18なので、入道沢では方解石は主に 2 相、3 相団塊の構成鉱物として産する、といえる。したがって、本地点の特徴として、大型苦灰石団塊を多産すること、および方解石 1 相団塊の産出がまれなことがあげられる。

菱鉄鉱団塊は、長径が10 cm 以下の球に近い楕円体である。菱鉄鉱団塊のあるものは XRD 分析によって燐灰石の含有が認められ、XRF 分析により2.0~6.4 % の  $P_2O_5$  の含有が確認された (Table 3)。入道沢林道の一地点において、自生鉱物として燐灰石だけである燐灰石団塊も産した (試料08061806, 09042312; 森清・岸, 2009)。その  $P_2O_5$  含有量は高く 30.5 % に達する。燐灰石団塊産出地点付近の黒色頁岩中には、直径 4 cm ほどの褐鉄鉱 (針鉄鉱) の玉状集合体が産し、これは黄鉄鉱団塊の風化変質物と考えられる。

#### <TCC 値 (Fig. 2a)>

大型苦灰石 1 相団塊の TCC は52~82 % の範囲をとる (試料94-14は例外) が、27試料のうち18が TCC=70~82 % の高い値をとる。小型苦灰石団塊は 2 試料だけであるが、その TCC は62, 68 % で、大型苦灰石団塊の集中値 (75~80 %) より12ポイント前後低い。TCC が50 % 以下では苦灰石 1 相団塊はほとんど出現せず、菱鉄鉱団塊だけとなる。しかし、菱鉄鉱 1 相団塊は79 % の高い TCC 値 (試料14072413) から11 % の低い値 (14100419) までの間に、ほぼ連続的に出現している。菱鉄鉱 1 相団塊や菱鉄鉱一方解石 2 相団塊のあるものは燐灰石を含む。そのことを、Fig. 2の TCC 頻度分布図において、団塊一試料を表す 1 マスの左半分を黄色に塗色して表した。苦灰石一方解石 2 相団塊の TCC は苦灰石 1 相団塊の TCC 値とほぼ重なるが、苦灰石と方解石の量比は、方解石の方が多「方解石卓越型」である。3 相団塊の TCC は74 % で、苦灰石一方解石 2 相団塊の TCC とほぼ同じで、鉱物の量比は方解石>アンケライト>菱鉄鉱であった。TCC が50 % 以下の 2 相および 3 相団塊はほとんどなかった。

#### 三ツ頭山林道 (地点 2)

当地点に分布する別所層の岩相は主に黒色頁岩であり、そのなかから丸みを帯びた形の大型の苦灰石 1 相 (Fig. 4-1b)、および苦灰石一方解石 2 相団塊が孤立して産する。苦灰石団塊は、小さいもので長径約40 cm、短径約20 cm で、大きいものでは長径約 1 m、短径約80 cm であった。これらの苦灰石団塊の多くは風化をうけ、内部まで黄褐色を呈するものが多かった。やや風化変質した団塊の断面をみると、碎屑粒子がつくる葉理がよく見える。大型苦灰石 1 相および苦灰石一方解石 2 相団塊の全岩化学組成を Table 3 に示した。灼熱により揮発成分を除去した分析試料の  $SiO_2$  含有量は11~26 % と低く、後述する TCC が高いことと符合している。菱鉄鉱団塊は長径10 cm 以下の楕円体で、苦灰石団塊とちがってサイズが小さい。本地点は尾根に近い林道沿いなので、菱鉄鉱団塊の多くは風化溶脱し、炭酸塩が消失している。方解石 1 相団塊は認められず、方解石は苦灰石一方解石 2 相型として産したのみであった。

#### <TCC 値 (Fig. 2b)>



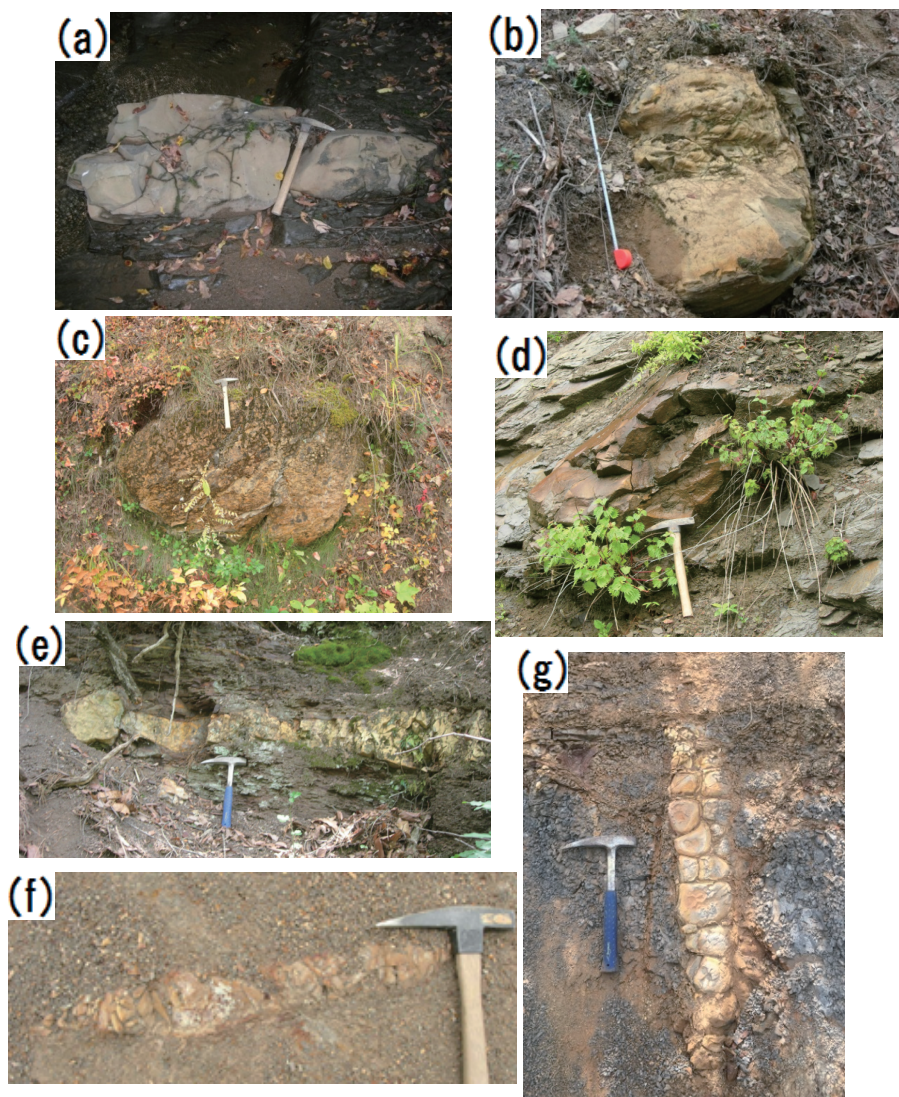


Fig. 4-1 Occurrence of carbonate nodules and carbonate rocks.

- (a) Elongated large dolomite nodule in black shale, Locality 1. (Sp. 14100401)
- (b) Large dolomite nodule in black shale, Locality 2. Tape measure : 1 m. (Sp. 14041701)
- (c) Huge ellipsoidal dolomite nodule in black shale, Locality 11. (Sp. 18111903)
- (d) Large dolomite nodule in medium-grained sandstone, Locality 8. (Sp. 16071502)
- (e) Thin layer of dolomitic rock, Locality 6. (Sp. 15052213)
- (f) Sideritic rock lens, Locality 3. (Sp. 10041106)
- (g) Calcite-bearing sideritic rock lens, Locality 3, showing a vertical dip. (Sp. 16082607)

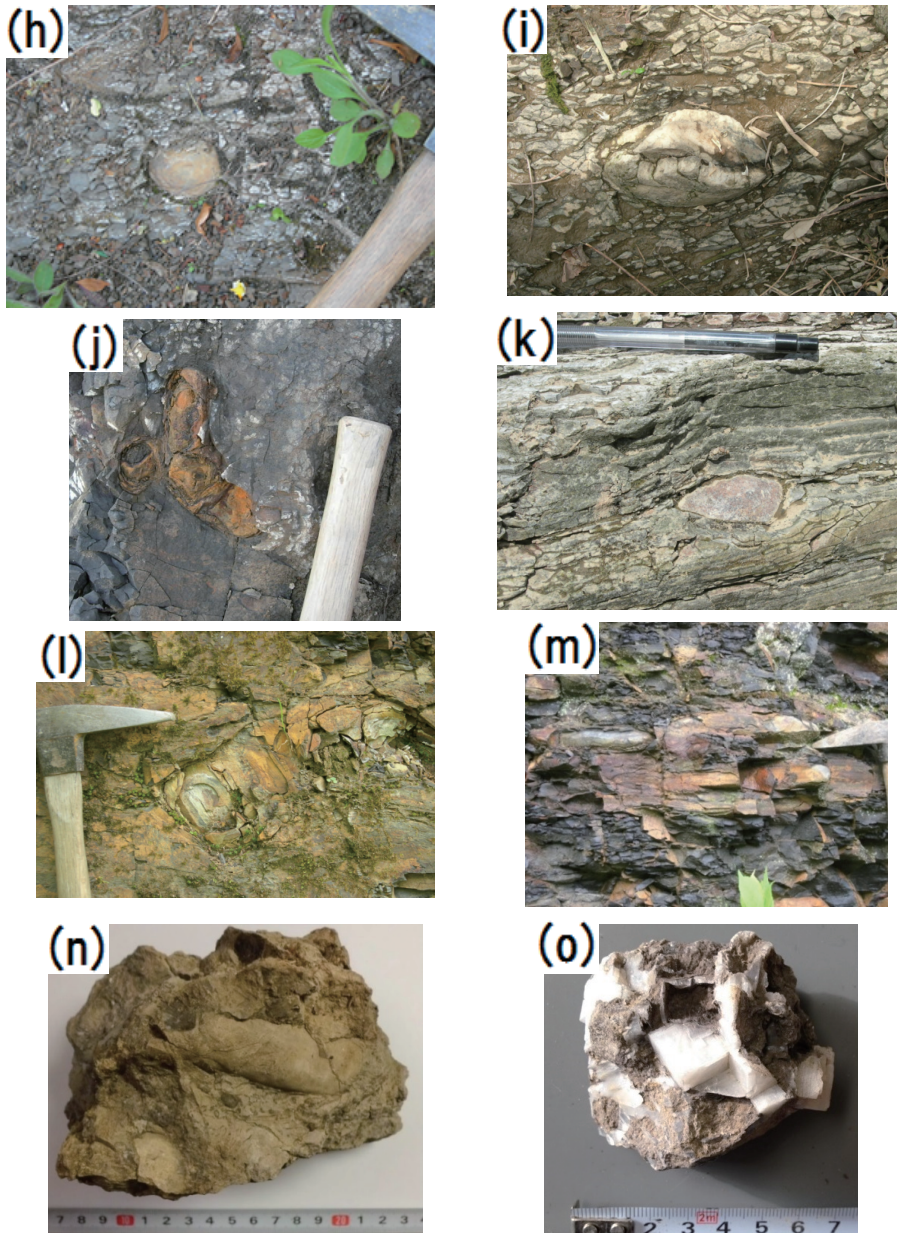


Fig. 4-2 Occurrence of carbonate nodules and carbonate rocks. (continued)

- (h) Small spherical mixed dolomite-calcite nodule, Locality 4. (Sp. 13052317)
- (i) Zoned calcite nodule, Locality 7. Diameter : 10 cm. (Sp. 15052217)
- (j) Nodule consisting of goethite, Locality 9. The goethite was altered from pyrite.
- (k) Glendonite in laminated mudstone, Locality 6. (Sp. 15052202)
- (l) Apatite nodule in black shale, Locality 8. (Sp. 16072106)
- (m) Chlorite-rich pelitic nodule in black shale, Locality 8.
- (n) A fossil bivalve (*Calyptogena*) from Akanuda limestone, Locality 10.
- (o) Large euhedral crystals of calcite from Akanuda limestone, Locality 10.

Table 3 Whole-rock chemical compositions of various nodules from the Bessho Formation.

Locality No.	1									
Locality	Nyudouzawa									
Sample No.	14100401	14100410	09042302	16112801	13110808	08061801	08061802	08061804	08061803	08061806
Type of nodules	large Dol nod	large Dol nod	large Dol nod	Gl-bearing Dol nod	Gl-bearing 3 phase nod	mixed Sid-Cal nod	Ap-bearing mixed Sid-Cal nod	Ap-bearing mixed Sid-Cal nod	Sid nod	Ap nod
SiO <sub>2</sub> (wt. %)	48.92	25.96	34.17	39.89	39.20	32.18	24.26	26.64	24.12	17.97
TiO <sub>2</sub>	0.32	0.30	0.26	0.34	0.55	0.28	0.26	0.27	0.22	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.63	6.15	5.32	6.84	10.32	6.40	5.57	5.90	4.83	4.66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.78	7.01	7.75	9.70	16.18	33.60	41.05	38.00	49.89	4.16
MnO	0.49	0.30	0.46	0.21	0.32	0.63	0.63	0.55	0.71	0.01
MgO	13.33	19.41	18.08	14.01	3.96	8.42	6.99	7.23	7.35	0.60
CaO	24.6	38.95	32.32	26.46	25.90	15.22	13.70	13.62	8.79	40.79
Na <sub>2</sub> O	0.44	0.76	0.64	0.48	1.48	0.50	0.57	0.61	0.59	0.61
K <sub>2</sub> O	1.27	1.05	0.82	1.94	1.89	0.82	0.73	0.75	0.56	0.49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.14	0.17	0.15	0.21	1.95	6.25	6.41	2.94	30.52
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Data from :	(a)	(b)	(a)	(b)	(b)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)

Locality No.	1				2			3		
Locality	Nyudouzawa				Mitsugashirayama			Kariyabara		
Sample No.	09042312	08061805	14100402	14100415	10050207	14041710	14041705b	16082604	16082606	09103108a
Type of nodules	Ap nod	mudstone	mudstone	mudstone	large Dol nod	large Dol nod	mixed Dol-Cal nod	Large Dol	mixed Dol-Cal nod	mixed Dol-Sid nod
SiO <sub>2</sub> (wt. %)	31.09	71.00	69.38	73.64	26.00	11.20	12.03	19.45	26.94	37.34
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.76	0.67	0.74	0.14	0.14	0.14	0.30	0.26	0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.76	18.67	14.38	17.83	2.96	3.53	3.36	5.15	4.94	7.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.57	3.16	4.96	2.07	6.47	11.17	7.91	8.02	10.52	25.01
MnO	0.01	0.01	0.07	0.01	0.21	0.37	0.36	0.23	0.44	1.00
MgO	0.99	1.03	2.41	1.23	21.89	22.68	23.03	24.47	7.69	11.22
CaO	31.53	0.14	4.20	0.22	41.02	48.01	51.91	40.84	47.73	15.32
Na <sub>2</sub> O	0.64	1.78	1.03	1.51	0.30	0.24	0.19	0.62	0.54	0.69
K <sub>2</sub> O	0.58	3.34	2.79	2.70	0.41	0.61	0.41	0.62	0.75	1.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23.61	0.10	0.12	0.06	0.59	1.39	0.64	0.31	0.18	0.39
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Data from :	(d)	(c)	(b)	(b)	(a)	(b)	(b)	(b)	(b)	(e)

Locality No.	6	8				9		10
Locality	Gouto	Mizukamizawa				Hofukuji Pass		Akanuda
Sample No.	15052201	16071508	16072103	16072106	16071509	10052808	10052809	15042403
Type of nodules	Ap-bearing Dol nod	Chl-rich pelitic nod	Chl-rich pelitic nod	Ap nod	mudstone	Ap-bearing Sid nod	Ap-bearing Sid nod	mudstone
SiO <sub>2</sub> (wt. %)	10.24	58.72	58.63	43.82	69.73	42.87	44.34	74.54
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.52	0.45	0.42	0.71	0.51	0.53	0.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.25	13.95	10.63	10.80	18.60	10.89	11.10	16.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.04	18.26	16.38	6.33	5.09	27.98	25.52	2.92
MnO	0.31	0.08	0.06	0.03	0.01	0.50	0.41	0.0
MgO	16.20	3.97	3.39	1.46	1.11	6.35	5.93	0.96
CaO	51.12	1.72	5.69	20.28	0.08	5.85	6.42	0.24
Na <sub>2</sub> O	0.48	0.97	0.43	0.96	1.54	1.01	1.04	1.38
K <sub>2</sub> O	0.25	0.40	0.04	1.33	2.91	1.33	1.50	2.59
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.04	1.43	4.30	14.58	0.23	2.71	3.21	0.07
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Data from :	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	(e)	(e)	(b)

Abbreviations : Ap : apatite ; Cal : calcite ; Chl : chlorite ; Dol : dolomite ; Gl : glauconite ; nod : nodule ; Sid : siderite.  
 Data from : (a) Ishida (2015MS), (b) Ishida (2017MS), (c) Kishi (2009MS), (d) Koide (2010MS), (e) Kobayashi (2011MS)



大型苦灰石 1 相団塊の TCC は 86~91 % の範囲に集中している。1 試料（試料 18111212）のみ、56 % であった。菱鉄鉱 1 相団塊の TCC は 27~34 % の間に集中している。苦灰石一方解石 2 相団塊の TCC は大型苦灰石 1 相団塊よりやや低く 74~89 % の範囲に入る。すべて、方解石より苦灰石の多い、苦灰石卓越型であった。

#### 刈谷原（地点 3）

松本市刈谷原からの試料は、次の 2 地点から得られたものである。一つは刈谷原トンネルの松本側入り口から 300 m 西に位置する、国道のすぐ北側の林道の露頭、もう一つは刈谷原トンネルの南方に位置する造成地からである。両地点とも黒色頁岩が分布している。刈谷原トンネル北西の露頭では風化が激しく、頁岩は細かく割れている。この地点からは、中型（30~40 cm）で楕円体の方解石 1 相団塊や、苦灰石一方解石 2 相団塊を産する。菱鉄鉱団塊は、高さ 5 cm 程度、横幅 50 cm 前後のレンズ状薄層として産する（Fig. 4-1f）。一方、刈谷原トンネル南方の造成地からは、長径 1 m 以上の大型苦灰石団塊が数個認められたほか、直径 20 cm 以下の球形の菱鉄鉱一方解石 2 相団塊が多数産する。菱鉄鉱一方解石の 2 相からなる直立したレンズ状層も認められた（Fig. 4-1g）。Table 2 からわかるように、本地点に産する団塊種は多様であるが、全 38 の採取試料中方解石を含む団塊は 25 試料あった。したがって、本地点に産する炭酸塩団塊は、入道沢や三ツ頭山地点とは異なっていて、方解石を含む団塊に富むといえる。

#### <TCC 値 (Fig. 2c)>

大型苦灰石団塊の TCC は 79~90 % で、刈谷原産団塊のなかで最も高い（Fig. 2c）。方解石 1 相団塊の TCC は試料 16071201 を除いて、50~83 % の値をとる。菱鉄鉱 1 相団塊の TCC は 26.5 % と 44.7 % であった。1 相団塊の TCC ヒストグラムから、TCC の低下に伴って、苦灰石→方解石→菱鉄鉱へと鉱物種が変化することが見て取れる。方解石を含む 2 相および 3 相団塊のほとんどが方解石卓越型で、それらの TCC は、方解石 1 相団塊の TCC の範囲とほぼ同じである。

#### 中尾（地点 4）

当地点には黒色頁岩が分布するが、細粒砂岩薄層が数枚認められる。黒色頁岩中には直径 3~10 cm の小型団塊が多数含まれる。直径 5 cm 以下の小型団塊は球形性がよい（Fig. 4-2h）。団塊のタイプは、ほとんどが苦灰石一方解石 2 相型で、全 20 採取試料中の 13 を占める（Table 2）。方解石を含む団塊をすべて数えると全 20 試料中の 19 である。したがって、中尾地点は方解石を含む団塊に非常に富むといえる。団塊全岩の XRD 分析において、試料の多くに黄鉄鉱の回折線が認められた。

#### <TCC 値 (Fig. 2d)>

苦灰石 1 相型は 1 試料のみであったが、その TCC は中尾産団塊の中で最も高く 87.2 % であった。方解石 1 相団塊の TCC は苦灰石 1 相団塊より低く、65~76 % である。したがって、1 相団塊の TCC 値から、TCC 低下とともに苦灰石→方解石という傾向があるように見える。苦灰石一方解石 2 相団塊はすべて方解石卓越型で、TCC は 42~81 % までの広い範囲の値をとる。3 相団塊は 1 試料だけであるが、鉱物の量比は方解石が最も多かった。

#### 中谷（地点 5）

当地点に分布する岩石は黒色頁岩であり、風化すると細かく割れる。この中に長径約 8～5 cm、短径約 5～10 cm の扁平な楕円形や円筒形の団塊が産出する。当地点から産した団塊は菱鉄鉱一方解石 2 相団塊が最も多く、全 20 採取試料中 11 を占めた。当地点産の団塊は、XRD 回折図において石英のピークが炭酸塩鉱物のそれより常に高く、碎屑粒子の量が多いことを表している (Table 1)。1 相団塊としては、方解石団塊 (試料数 3)、菱鉄鉱団塊 (同 5) が得られた。菱鉄鉱 1 相団塊には、全岩試料の XRD 分析においても黄鉄鉱のピークが認められる。他に 3 相団塊が 1 試料得られた。苦灰石は 3 相団塊中に認められたのみであり、苦灰石 1 相団塊は認められなかった。

#### <TCC 値 (Fig. 2e)>

方解石 1 相団塊は、TCC が 21～26, 42.2, 72.5 % と飛び飛びの値をとった。菱鉄鉱 1 相団塊の TCC は、33～45 % に集中している。菱鉄鉱一方解石 2 相団塊の TCC は、方解石卓越型が 49～71 %, 二鉱物の量比がほぼ等量である等量型が 49～56 %, 菱鉄鉱卓越型が 36～49 % であった。方解石卓越型→等量型→菱鉄鉱卓越型の順に TCC が低下する傾向が見て取れる。

#### 越戸 (地点 6)

上田市越戸の浦野川河床には、厚さ数 cm の細粒砂岩薄層をはさみ、葉理の発達した黒色頁岩が露出している。本地点より下流では青木層の砂岩、礫岩が分布するので、本地点は別所層の最上部である。黒色頁岩の中に、幅約 1.5 m の碎屑性の礫岩岩脈がある。頁岩からは長さ 5 cm 以下の小さな玄能石を多数産する。玄能石の長軸は頁岩の葉理とほぼ平行である (Fig. 4-2k)。河床では団塊はほとんどなかったが、長径 15 cm ほどの楕円体をした燐灰石含有苦灰石団塊 (試料 15052201) 1 個が認められた。この団塊は非常に不均質で、内部に方解石を含む部分があり、また縁辺部には菱鉄鉱を含んでいる。試料 15052201 の全岩化学組成を Table 3 に示した。また、道路に面した崖の露頭では、幅約 15 cm、長さ約 2 m の苦灰岩薄層 (試料 15052213) が認められた (Fig. 4-1e)。

本地点からは、苦灰石 1 相型、苦灰石一方解石 2 相型、菱鉄鉱 1 相型、3 相型が産し、方解石 1 相型は認められなかった。苦灰石一方解石 2 相型の苦灰石と方解石の量比は、ほぼ等量であった。苦灰岩薄層を除き、団塊は燐灰石を伴っている。

#### <TCC 値 (Fig. 2f)>

本地点産の苦灰石 1 相型の TCC は非常に高く 94～96 % であった。苦灰石一方解石 2 相型の TCC も高く 89～92 % であった。これらの試料には燐灰石も含まれているので、TCC 値は燐灰石も含めた値である。3 相型の TCC も高く、71 % であった。菱鉄鉱 1 相型の TCC は低く 15 % であった。

#### 八幡橋 (地点 7)

当地点は、上田市小泉地区、浦野川にかかる八幡橋近傍で、河岸に黒色頁岩が小規模に露出している。頁岩中に長径 4～15 cm 前後の楕円体の方解石団塊が点在している。団塊は葉理方向に伸びた小団塊が多い (Fig. 4-2i)。採取した団塊は計 9 個で、方解石 1 相団塊が 8 個、菱鉄鉱 1 相団塊が 1 個であった。全採取試料 9 のうち、方解石 1 相団塊が 8 試料占めるので、当地点は方解石団塊に非常に富む地点といえることができる。方解石団塊はごく少量の燐灰石を含む。団塊の母岩である黒色頁岩は黄鉄鉱と玄能石を含む。

### ＜TCC 値 (Fig. 2g)＞

方解石 1 相団塊の TCC は 1 試料 (15052217a) を除いて 58～71 % の範囲にはいる。この範囲は、入道沢や中尾地点の苦灰石一方解石 2 相団塊 (方解石卓越型) の範囲とほぼ同じである。菱鉄鉱団塊の TCC は 55 % であった。

### 水上沢 (地点 8)

当地点は、松本市四賀地区にある水上ダム上流に位置する。当地点では、剥離性の発達した黒色頁岩が広く分布するが、塊状で無層理の、明灰色細～中粒砂岩が、一か所、局部的に露出している。別所層においては塊状無層理砂岩の産出は極めてまれである。この砂岩中に表面が黄褐色で長径が約 1 m の大型の苦灰石団塊 (Fig. 4-1d) や厚さ 9 cm, 長径約 30 cm の扁平な苦灰石 1 相団塊が含まれている。苦灰石は団塊の母岩である砂岩の基質にも含まれている。黒色頁岩には、菱鉄鉱団塊、緑泥石に富む泥質団塊および厚さ 2～3 cm の緑泥石に富む泥岩薄層 (Fig. 4-2m), 燐灰石団塊、玄能石が産する。緑泥石に富む泥質団塊の全岩化学組成を Table 3 に示した。この泥質団塊は  $P_2O_5$  を 1.4～4.3 % 含んでいる。燐灰石団塊は幅 6 cm 程度、長さ 30 cm 程度のブーディン状の団塊である (試料 16072106, Fig. 4-2l)。その化学組成を Table 3 に示した。

### ＜TCC 値 (Fig. 2h)＞

砂岩中の団塊 (Fig. 2h で一マス中に ss と記したもの) はすべて苦灰石団塊で、大型のものは TCC が 71 % と高いが、TCC の変動は大きく、低くは 38 % のものまでである。頁岩中の団塊はすべて菱鉄鉱団塊で、TCC が 50～60 % と高いものから、16～25 % の低い TCC のものまでである。菱鉄鉱一方解石 2 相団塊が 1 試料得られ、それは菱鉄鉱卓越型で TCC は 68 % と高かった。

### 保福寺峠 (地点 9)

地点 9 としての試料は、少し離れた二つの地点からのものである。一つは、保福寺峠を松本側から上田側へとこえて約 300 m 進んだ地点の道路に面した崖で、黒色頁岩が露出している。頁岩中には、長径 5 cm 以下、赤褐色で丸みを帯びたイモ形の、褐鉄鉱からなる団塊を産する (Fig. 4-2j)。これは黄鉄鉱団塊が変質したものと解される。黄鉄鉱団塊以外に産出する団塊は菱鉄鉱団塊がほとんどで (Table 2), その多くに燐灰石が含まれる。灼熱により  $CO_2$  を除去した菱鉄鉱団塊分析試料の  $P_2O_5$  含有量は 3 % 前後である (Table 3)。XRD 分析によれば、菱鉄鉱団塊は緑泥石に富み、緑泥石 002 の回折線強度は、周囲の黒色頁岩のそれより数～10 倍高い。黒色頁岩には、まれに厚さ 2～3 cm の方解石を含む細粒砂岩薄層が認められる。

二つ目の試料採取地点は、保福寺峠の北東 1 km に位置し、東に流下する沢の上流部である。その位置を Fig. 3 に「68B」として示したほかに、Fig. 5a に大縮尺として示した。68B 地点より数十 m 下流には内村層が分布するが、68B 地点およびその上流側では別所層の海緑石砂岩と黒色頁岩が分布する。本地点には高さ 20～30 cm の板状の団塊がとぎれとぎれに並んでいる (Fig. 5b)。これらは苦灰岩薄層が破断しブーディンとなったものと解される。試料 68B はそのうちの一つを柱状塊として取り出し、それを柱に垂直に切りだしてスラブとしたものである。このスラブを縦横方向に切断して多数のサイコロ状サブサンプルを作成し (Fig. 5c), それらを XRD や TCC, 炭素・酸素同位体比の分析に供した。

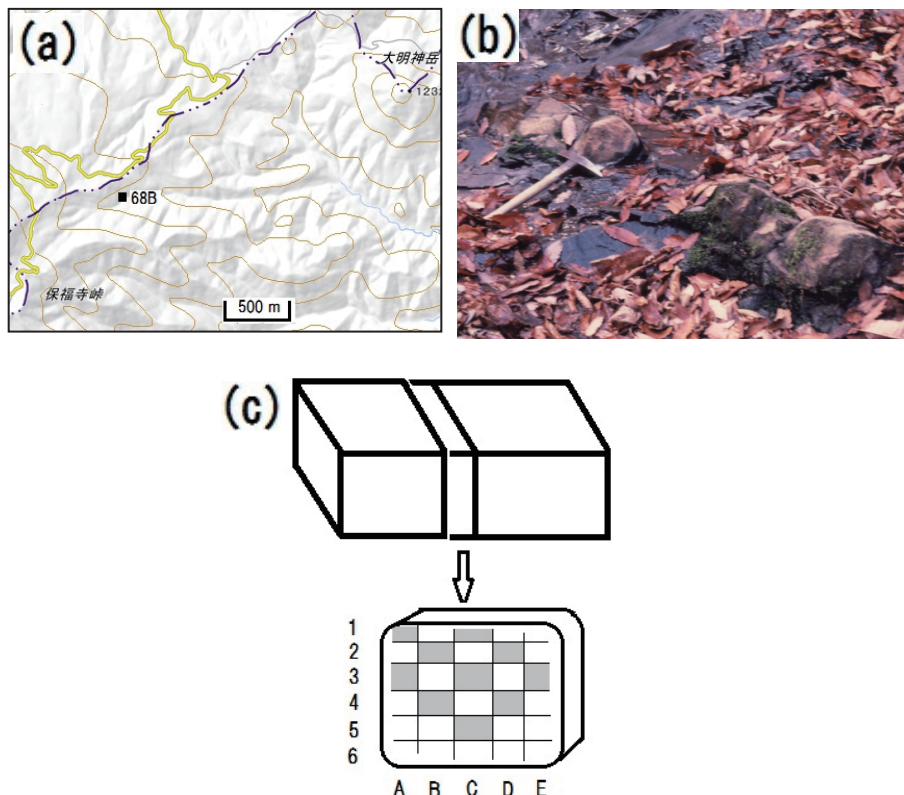


Fig. 5 Location, mode of occurrence and subsample position for sample 68B from Hofukuji Pass, Loc. 9. (a) Location of sample 68B; (b) Mode of occurrence of sample 68B. It is thin bed of dolomitic rock boudinaged; (c) The position of subsamples from sample 68B. Isotopic data for 68B A1-3 is the mean value of A1 and A3. Carbon and oxygen isotopic composition for each subsample from 68B is presented in Appendix 2.

試料68BA1-3の TCC 値および炭素・酸素同位体比は、68Bからのサブサンプル A1と A3 についての分析結果の平均値である。68BC1-5は C1, C3, C5の平均値、68BD2-4は D2 と D4の平均値である。68BB4, 68BE3は平均値ではなく、サブサンプル B4と E3についてデータである。試料68Bのサブサンプルはすべてフランボイダル黄鉄鉱を含んでいる。  
 <TCC 値 (Fig. 2i)>

TCC 低下にしたがって 1 相団塊の鉱物種が、苦灰石→菱鉄鉱→方解石へと変わっていく傾向が見取れるが、苦灰石の産出地点は地点68Bなので、菱鉄鉱や方解石を産する保福寺峠地点より少し離れている。菱鉄鉱団塊の多くは少量の燐灰石を含むので、そのことを、一マスの左半分を黄色に塗色して表した。

#### 赤怒田、穴沢（地点10）

松本市四賀地区の赤怒田には貝化石に富む石灰岩体が露出していて（本間，1931），赤怒田石灰岩と呼ばれている。その石灰岩体は山の尾根付近に転々と露出し、最大の露頭は



長さ20 m以上に及ぶ。石灰岩体の端が頁岩と接することが一か所で観察されたが、当地点は岩石の露出が悪いので、石灰岩体の形態の詳細は不明である。石灰岩からはシロウリガイ類の化石 (Fig. 4-2n) を多産し (田中, 1958; Kannoetal., 1998), 従来貝殻石灰岩とされていた。しかし近年, 炭素同位体比の測定結果 (佐藤ほか, 1993) およびシロウリガイの形態解析 (Kannoetal., 1998) から, 赤怒田石灰岩は海底でのメタンを含む水の湧出により生成したメタン酸化起源炭酸塩岩と考えられている。赤怒田石灰岩は, 細粒の灰色ないし暗色の方解石からなるが, 一辺が2~3 cmの白色方解石美晶の集合体からなる脈~プール状部もある (Fig. 4-2o)。XRD分析によれば, 本地点の石灰岩は方解石だけからなり, 石英などの碎屑粒子や苦灰石を含んでいない。石灰岩体との接触部に近い位置から採取した泥岩試料 (試料15042403) の全岩化学組成を Table 3 に示した。15042403の主成分化学組成は, 入道沢から得られた頁岩3試料の組成変動内に入るもので, 入道沢頁岩とほぼ同じといえる。

赤怒田石灰岩と同性質の石灰岩体が赤怒田近傍の穴沢にも露出している (東筑摩郡松本市誌編纂会, 1957; 小坂・田口, 1983)。この石灰岩体に関して掘削調査が行われ, 深部の岩相が報告された (延原・大捕, 2009)。

本研究では, 赤怒田, 穴沢石灰岩について TCC の分析は行っていない。

#### 明科 (地点11)

研究地点は, 明科駅北方の会田川河岸, 小谷 (こや) 城跡から長峰林道である。松本北方地域の別所層は, 込地向斜の西側では犀川沿いに南北に細長く分布している。一方込地向斜の東側では, 旧四賀村から保福寺峠を越えて上田市まで広く分布している (Fig. 1)。地点11は, 前者の地帯に属している。小谷城跡, 会田川河岸の地点では黒色頁岩中に砂岩層の挟みが多い。本地点から東方に約300 m進むと青木層になるので, 本地点は別所層の最上位が露出していると推定される。本地点からは, 大型苦灰石1相団塊が多く, 大きなものでは長径約2 mの楕円体であった (Fig. 4c)。ほかに, 小型の菱鉄鉱1相団塊も多い。方解石1相団塊は認められなかった。方解石を含む団塊としては, 苦灰石一方解石2相団塊 (試料09103105) と, 3相団塊 (試料09103106) があるが, 前者は苦灰石卓越型であり, 後者では方解石量は微量であった。したがって, 本地点では方解石の産出は数, 量とも非常に少ないといえる。

#### <TCC 値 (Fig. 2k)>

1相団塊についてみると, 苦灰石団塊の TCC は76~90 %, 菱鉄鉱団塊のそれは28~56 %であった。Fig. 2k から, 団塊の種類によって TCC 値が異なることが明瞭である。苦灰石団塊=高 TCC 値, 菱鉄鉱団塊=低 TCC 値, という傾向は, 三ツ頭山 (Fig. 2b), 刈谷原 (Fig. 2c), 保福寺峠 (Fig. 2i) においても認められている。

#### 反町 (地点12)

本地点は松本市四賀地区, 矢満田付近の保福寺川の河床で, 灰色の頁岩が分布している。頁岩層の中には幅5 cm位の黄褐色の帯状部があり, おそらく頁岩基質中に苦灰石が含まれているものと推測される。頁岩の中に長径50 cm位の紡錘状の苦灰石団塊 (試料16110504) が認められたほか, レンズ状の苦灰石一方解石2相団塊, および菱鉄鉱一方解石2相団塊が産出した。方解石1相団塊は得られなかったが, そのことは他地点に比べて

採取検討した試料数が少なかったことによる可能性が強い。本地点からはマッコウジラ全身骨格の化石を産した。

#### ＜TCC 値 (Fig. 2l)＞

苦灰石 1 相型の TCC は非常に高く 87 % であった。苦灰石一方解石 2 相型は、方解石量が苦灰石より多い方解石卓越型で、TCC 値も 81, 86 % と高い。菱鉄鉱一方解石 2 相団塊の TCC は 47 % と 65 % で、後者の試料は方解石量の多い方解石卓越型である。

#### 平瀬 (地点 13)

本地点 (松本市平瀬橋北の奈良井川河岸) には、別所層の黒色頁岩がごく小規模に露出している。本地点から、長さ約 10 cm の二枚貝化石 (試料 16081901) が産した。原山ほか (2009) の第 5.6 図 (b) がその貝化石の写真である。その貝化石は石灰質殻が溶解せずに残っていて、XRD 分析によれば鉱物種はアラゴナイトであった。16081901 は貝化石試料なので TCC の分析は行っていない。

### VI. 前章までのまとめ：別所層に産する炭酸塩団塊の鉱物・岩石学的特徴

#### 産状と形態

別所層は大型苦灰石団塊の多産で特徴づけられる。その苦灰石団塊は、多くが頁岩中に孤立した楕円体として産し、一部はサツマイモ状である。頁岩の葉理方向にとぎれとぎれに並ぶ団塊は、もとは苦灰岩層であって、それが頁岩との岩石物性の違いによって破断し、ブーディンとなったものである可能性が強い (入道沢地点, Fig. 4a; 保福寺峠北東, Fig. 5b)。しかし葉理方向に連続したレンズ状薄層は、越戸地点における 1 試料 (Fig. 4e) を除いて見いだされなかった。

菱鉄鉱 1 相団塊は、長径が 10 cm 以下の小さな球ないし楕円体の団塊として、および厚さ 5 cm 位のレンズ状薄層 (刈谷原地点, Fig. 4f) として産する。菱鉄鉱一方解石 2 相団塊は、直径が 20 cm 前後と、菱鉄鉱 1 相団塊よりサイズが大きい傾向がある (中谷地点)。

方解石 1 相団塊の産出は、刈谷原 (地点 3)、中尾 (同 4)、八幡橋 (同 7) 地点を除き非常にまれである。刈谷原では、中型 (40~50 cm) で楕円体の方解石 1 相団塊が産するが、中尾、八幡橋地点に産する方解石 1 相団塊はどれも直径が 10 cm 以下の小団塊である。

#### 鉱物構成

別所層に産する団塊は、非常に多種多様で、炭酸塩鉱物から成る炭酸塩団塊のほか、黄鉄鉱団塊、燐灰石団塊、緑泥石に富む泥質団塊が産する。炭酸塩団塊を構成する鉱物には、苦灰石、菱鉄鉱、方解石があり、それらを 1 種のみ、2 種、さらに 3 種含む場合がある。本論文ではそれぞれを 1 相団塊、2 相団塊、3 相団塊と呼んだ。構成鉱物組み合わせの違いにもとづいて団塊を区分し、地点ごとのそれぞれのタイプの産出数を Table 2 に示した。団塊を、苦灰石を含む団塊 (1 相、2 相、3 相団塊として)、同様に菱鉄鉱を含む団塊、方解石を含む団塊、に 3 分して産出数を記したのが Table 4 である (したがって、Table 4 に記した産出数は最下段の数を除いて、2 重、3 重にカウントされたものである)。括弧なし数字は本研究において採取し XRD 分析を行った全試料数を表し、括弧入り数字は Table 1 に記載した試料 (TCC, 同位体比分析, 全岩化学分析を行った試料)



Table 4 The number of samples of the respective nodule type.

	Nodule type	Number of sample		
Dolomitic nodules	Dolomite 1 phase	79 (58)	79 (58)	137 (95)
	Dol + Cal	35 (23)	58 (37)	
	Dol + Sid	7 (7)		
	3 phase	16 (7)		
Sideritic nodules	Siderite 1 phase	56 (51)	56 (51)	107 (88)
	Dol + Sid	7 (7)	51 (37)	
	Sid + Cal	28 (23)		
	3 phase	16 (7)		
Calcitic nodules	Calcite 1 phase	27 (26)	27 (26)	106 (79)
	Dol + Cal	35 (23)	79 (53)	
	Sid + Cal	28 (23)		
	3 phase	16 (7)		
Total number of samples		248 (195)		

Figures in parenthesis represent the number of the samples described in Table 1.

についての数である。苦灰石を含む団塊の試料総数は137、菱鉄鉱については107、方解石については106であった。

＜苦灰石＞すでに述べたように、別所層全体としては方解石 1 相団塊の産出が非常に少ないので、苦灰石 1 相団塊の産出がめだった。とくに大型苦灰石 1 相団塊の産出が特徴的である。秋田県の中新世女川層に産する炭酸塩団塊も、ほとんどが苦灰石 1 相団塊と苦灰石一方解石 2 相団塊である (Watanabe, 1970; 森清未公表資料)。その点で女川層は別所層と似ている。大型苦灰石 1 相団塊の TCC は非常に高い。苦灰石は、苦灰石一方解石 2 相団塊として産する場合も多く (合計35試料, Table 2), そのタイプは 2 相団塊の中で最も多い。苦灰石一方解石 2 相団塊は大型のものも認められたが、ほとんどは直径50 cm 以下の中型の団塊である。2 相団塊における苦灰石と方解石の量比は、苦灰石卓越型が 2 地点 (三ツ頭山と明科), 方解石卓越型が 4 地点 (入道沢, 刈谷原, 中尾, 反町) であった。苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊は、2 相団塊のなかで産出数が最も少ない (全 7 試料)。

＜菱鉄鉱＞菱鉄鉱団塊は、小型で直径が10 cm 以下のものがほとんどである。菱鉄鉱を含む団塊の産出数 (107) は、苦灰石を含む団塊に次いで多い。菱鉄鉱 1 相団塊の全試料数は56で、苦灰石 1 相団塊 (大型, 中・小型, 薄層合わせて79試料) に次ぐ。菱鉄鉱は 1 相団塊のほかに、菱鉄鉱一方解石 2 相団塊としても産するが、それが多く産出する地点は刈谷原と中谷地点に限られている。

＜方解石＞方解石 1 相団塊の産出は全部で27試料 (うち 2 試料は保福寺峠産方解石質砂

岩薄層)と、苦灰石 1 相団塊 (79) や菱鉄鉱 1 相団塊 (56) に比べて著しく少ない。Fig. 2 を基にして 1 相団塊の鉱物種をみると、地点によって、おもに苦灰石と菱鉄鉱の 1 相団塊が産する地点と、苦灰石や菱鉄鉱の 1 相団塊よりも方解石 1 相団塊が優勢である地点とがあることがわかる。方解石 1 相団塊が優勢である地点は、刈谷原 (Fig. 2c), 中尾 (Fig. 2d), 八幡橋 (Fig. 2g) 地点である。中谷地点 (Fig. 2e) では、苦灰石 1 相団塊を欠き、方解石と菱鉄鉱の 1 相団塊の産出がほぼ半々である。

方解石の多くは、1 相型団塊としてよりも、苦灰石—方解石 2 相団塊 (全 35 試料) や菱鉄鉱—方解石 2 相団塊 (全 28 試料) として産する。方解石を含む団塊の総数は 106 であり、菱鉄鉱を含む団塊の総数 107 とほぼ等しい (Table 4)。したがって、別所層において方解石を含む団塊の産出が決して少ないわけではない。地点ごとに、採取した全試料数に対する含方解石団塊 (方解石を含む 1 相, 2 相, 3 相の団塊) の割合を、Table 2 および Fig. 6 (産出割合ヒストグラム) に表した。Fig. 6 から、含方解石団塊の産出割合は、地点によって 0.1 から 0.95 までの様々な値をとることがわかる。このことは、含方解石団塊の産出割合には、地点差があることを意味している。本論文では、含方解石団塊産出割合が 0.65~0.95 の値を示した地点のことを、「含方解石団塊優勢地点」と呼ぶ。それは、刈谷原 (地点 3), 中尾 (同 4), 中谷 (同 5), 八幡橋 (同 7), 反町 (同 12) である。刈谷原, 中尾, 中谷, 反町地点は Fig. 1 の 3, 4, 5, 12 地点であり、互いが地理的に近い位置にある。そのため、この地域において含方解石団塊が多産することは、その地域に分布する地層において生じた、何らかの事柄を反映している可能性が高い。

＜燐灰石＞ 燐灰石は自生鉱物が燐灰石のみの燐灰石団塊として産出する (入道沢, 水上沢) ほか、苦灰石団塊 (越戸), 方解石団塊 (八幡橋), 菱鉄鉱団塊 (入道沢, 明科) のなかの少量成分として出現する。

＜黄鉄鉱＞ 黄鉄鉱は黒色頁岩や炭酸塩団塊中に、フランボイダルや自形の黄鉄鉱として普通に産出する。菱鉄鉱団塊の全岩 XRD 分析においても黄鉄鉱の回折線が認められる場合がある。黄鉄鉱団塊の多くは、風化・変質して褐鉄鉱からなる赤褐色の玉状集合体になっている。

＜緑泥石＞ 緑泥石は、楕円体の泥質団塊や厚さ 3 cm ほどの頁岩薄層の構成鉱物として産出するほか、菱鉄鉱団塊に濃集する場合がある。後者の例は地点 9, 保福寺産の菱鉄鉱団塊である。緑泥石に富む泥質団塊は、XRD 分析によって、緑泥石の量が団塊周囲の頁岩よりも著しく多いことで認定できる。緑泥石に富む泥質団塊の産出が確認されたのは、別所層では水上沢地点だけであるが、青木層では千曲市上山田 (森清, 2016) や松本市四

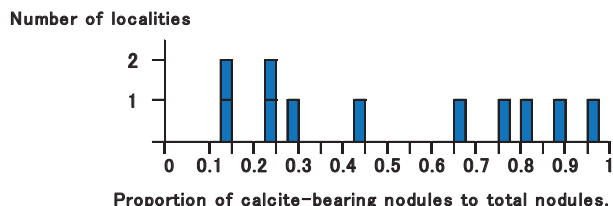


Fig. 6 A histogram showing the ratio of calcite-bearing nodules to total nodules for each locality.

賀地区大沢で見出されている。そのため別所層での稀産は、野外調査の際、頁岩と誤認したため試料採取されなかった可能性が高い。田中（1958）は、松本市北方の会田川流域の別所層に産する団塊を、石灰質団塊ではなく泥質団塊と記している。

#### 総炭酸塩含有量 TCCvol. %

希塩酸処理によって求められた TCC 値は、試料に含まれている各種炭酸塩鉱物すべてを溶解させた後の重量減と XRD 分析により得られた鉱物量比を基にして算出されたものである。したがって、2, 3 相団塊に対して求められた TCC 値は、最初に晶出した炭酸塩鉱物に関して、その晶出時に堆積物が有していた間隙率に相当している。しかし、ここまでに記載したデータだけからでは、2, 3 相中のどの鉱物が最初に晶出したかはわからない。そのため、以下の記述は、1 相団塊の TCC 値についてである。

苦灰石や菱鉄鉱 1 相団塊が有する TCC 値は、地点の違いにかかわらず、それぞれがほぼ同様な値を示している（Fig. 2）。すなわち苦灰石 1 相団塊は地点を問わず、約 70～90 % の高い値を示すのに対して、菱鉄鉱 1 相団塊は 25～55 % の値を示している。入道沢の苦灰石 1 相団塊では、TCC が 50～70 % の値を示す試料が少なからずあるが、それは入道沢地点からは小型苦灰石 1 相団塊が産出することと、採取した試料数が他地点より際立って多いこと、によると思われる。入道沢地点も含め、それぞれの地点において、苦灰石 1 相団塊は高 TCC 値、菱鉄鉱 1 相団塊は低 TCC 値をとる、という傾向は明らかである。

方解石 1 相団塊が多産する刈谷原と中尾地点からは、苦灰石 1 相団塊も少数得られた。その TCC は 80～90 % で、方解石 1 相団塊の値とほぼ同じ（刈谷原）か、少し高い（中尾）。方解石 1 相団塊の TCC は、刈谷原で 50～85 %、中尾では 60～80 %、八幡橋では 55～75 % と、3 地点ともほぼ同じような値であった。その値は、苦灰石 1 相団塊の TCC とほぼ同じ値（70～90 %）から、より低い値（～50 %）までにわたっている。

TCC 値が非常に低い値（30 % 以下）を示す方解石 1 相団塊が、数地点において少数認められた。それらは、入道沢（19.3 %）、刈谷原（30.9 %）、中谷（21.4, 25.8 %）、保福寺（18.2, 22.1 %）である。前述したように、保福寺峠産の試料は、方解石質細粒砂岩の薄層である。

#### 地点差

この章の方解石の項で述べたが、方解石を含む団塊の産出数は、地点によって違いがある。先に定義した「含方解石団塊優勢地点」は、刈谷原、中尾、中谷、八幡橋、反町であり、「含方解石団塊優勢地点」に該当しないのは、入道沢、三ツ頭山、越戸、水上沢、保福寺峠、明科である。この方解石を含む団塊の産出頻度の違いは、地点によって露出条件に良・不良があり、採取検討できた試料数に違いがあることにより生じた可能性は否定できないものの、露出のよい沢沿いを調査できた入道沢で含方解石団塊の産出が少なく、一方、露出不良の刈谷原で含方解石団塊が多く得られたことは、別所層内で、含方解石団塊の産出に関して地点差があることは確かと思われる。

## VII. 炭素・酸素同位体比分析法

炭素・酸素同位体比測定のための炭酸塩鉱物からの炭酸ガス抽出は、通常の真空下での

燐酸分解法 (McCrea, 1950) による。しかし、第VI章で記載したように、別所層に産する団塊には、方解石、苦灰石、菱鉄鉱が出現し、かつ炭酸塩鉱物1種だけでなく、2種、3種から構成されている団塊も認められた。このような複数の炭酸塩鉱物が共存する団塊試料から、各炭酸塩鉱物からのCO<sub>2</sub>を分けて回収するために、100 % 燐酸に対する炭酸塩の反応速度の違いを利用した。具体的には、以下のとおりである。

方解石 CO<sub>2</sub> : 25 °C, 1 時間反応させたあと回収。

苦灰石 CO<sub>2</sub> : 25 °C, 3 日間反応させたあと回収。

菱鉄鉱 CO<sub>2</sub> : 50 °C, 7 日間反応させたあと回収 (Carothers et al., 1988)。

苦灰石—方解石共存試料では、方解石からのCO<sub>2</sub>を回収したあと、25 °C で3時間おき、その間に生成したCO<sub>2</sub>を棄却した。その後反応管を恒温槽にひたして3日間おいた (Epstein et al., 1964)。3 日間に生成したCO<sub>2</sub>を苦灰石 CO<sub>2</sub>とした。

菱鉄鉱—苦灰石共存試料では、25 °C で燐酸と3日間反応させたあと、苦灰石由来CO<sub>2</sub>を回収した。そして反応管を排気した後、反応管を50 °C のオイルバスにひたし、燐酸と7日間反応させて菱鉄鉱からのCO<sub>2</sub>を抽出した。この方法で問題となることは、25 °C で3日間燐酸と反応させて抽出したCO<sub>2</sub>に、菱鉄鉱由来CO<sub>2</sub>が混入するかどうかである。以下、この点について検討する。Al-Asam et al. (1990) は、菱鉄鉱を50 °C で燐酸と反応させた時の収率—時間関係を実験により求めた。50 °C で3日間反応させたとき、菱鉄鉱CO<sub>2</sub>の収率は28 % (粒径が100-140メッシュ) と42 % (200メッシュ以上) であった。Al-Asam et al. (1990) は菱鉄鉱を25 °C で反応させる実験を行っていないが、方解石と苦灰石に関しては25 °C と50 °C の二つの条件下で実験を行っている。その結果から、炭酸塩の燐酸分解の際の、温度の違いによる反応速度の変化を推定すると、25 °C での反応速度は50 °C の場合の約1/8であった。今、この比を用いて、Al-Asam et al. (1990) により求められた、菱鉄鉱を50 °C, 3 日間燐酸と反応させたときの収率から、25 °C で3日間反応させた時の収率を推定すると、3.5 % (粗粒), 5.3 % (細粒) となった。すなわち、菱鉄鉱—苦灰石2相団塊から抽出されたCO<sub>2</sub>に関して、苦灰石部分CO<sub>2</sub>の中に混入した菱鉄鉱由来CO<sub>2</sub>は、最大でも菱鉄鉱からの全CO<sub>2</sub>の5 % にすぎないと推定される。一方、苦灰石CO<sub>2</sub>部分には試料にふくまれる苦灰石の100 % が分解して生成したCO<sub>2</sub>が入っている。したがって、菱鉄鉱の存在比が苦灰石のそれよりも極度に大きいような試料を用いない限り、苦灰石CO<sub>2</sub>部分に混入する菱鉄鉱CO<sub>2</sub>の影響は、無視できると考えられる。

菱鉄鉱—方解石共存試料では、25 °C で燐酸と1時間反応させ、まず方解石からのCO<sub>2</sub>を回収した。その後真空中で3時間おき、その間に生成したCO<sub>2</sub>を棄却した。そのあと反応管をオイルバス中に移し50 °C で7日間反応させた。その間に生成したCO<sub>2</sub>を菱鉄鉱CO<sub>2</sub>とした。

3相型団塊の各鉱物からのCO<sub>2</sub>抽出は、上記の苦灰石—方解石共存試料に対するCO<sub>2</sub>抽出法を行ったあと、反応温度を50 °C にする菱鉄鉱CO<sub>2</sub>の抽出法を行った。

回収したCO<sub>2</sub>の質量分析は、信州大学理学部 (装置はMAT250), 高知大学海洋コア総合研究センター (MAT253) にて、デュアルインレット法で行った。試料CO<sub>2</sub>と実験室リファレンスガスの質量数44, 45, 46のイオン強度を交互にそれぞれ8回測定し、実験室リファレンスガスに対する試料CO<sub>2</sub>の45/44, 46/44の $\delta$ 値である $\delta^{45}\text{Cm}$ ,  $\delta^{46}\text{Om}$ を8データ

求めた。得られた 8 データの平均値を計算し、以下の計算に用いた。試料の実験室リファレンスガスに対する  $\delta^{45}\text{Cm}$ ,  $\delta^{46}\text{Om}$  から 13/12, 18/16 に関する  $\delta$  値である  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  を求めるには, Craig の式 (Craig, 1957) を用いる。トリプルコレクター質量分析計に適合するよう修正された Craig の式は以下のとおりである。

$$\delta^{13}\text{C} = 1.0676\delta^{45}\text{Cm}^* - 0.0338\delta^{18}\text{O}$$

$$\delta^{18}\text{O} = 1.0010\delta^{46}\text{Om}^* - 0.0021\delta^{13}\text{C} \quad (\text{VG 社 SIRA 質量分析計に添付の技術資料による})。$$

この式における  $\delta^{45}\text{Cm}^*$ ,  $\delta^{46}\text{Om}^*$  はリファレンスとして PDB から抽出された  $\text{CO}_2$  を用いた時の値である。しかし, 現在, PDB は消費つくされている。そこで, 実験室リファレンスガスを用いて測定された値を, PDB から抽出された  $\text{CO}_2$  をリファレンスとして用いた時の値に変換する。そのために, 同位体比既知の NBS-19 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 1.97\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -2.31\text{‰}$ , 数値は東京工業大学 松尾禎士私信) から抽出した  $\text{CO}_2$  を試料として測定する。そして次の式:

$$\delta_{\text{int}} = (\delta_{\text{obs}} \times \delta_{\text{R}}) / 1000 + \delta_{\text{R}} + \delta_{\text{obs}} \quad (\text{Craig, 1957})$$

$\delta_{\text{obs}}$  : 実験室リファレンスに対して求められた試料の  $\delta$  値

$\delta_{\text{R}}$  : 実験室リファレンスの国際標準試料 (PDB) に対する  $\delta$  値

$\delta_{\text{int}}$  : 国際標準試料 (PDB) に対する試料の  $\delta$  値

を用いて,  $\delta^{45}\text{Cm}$ ,  $\delta^{46}\text{Om}$  から,  $\delta^{45}\text{Cm}^*$ ,  $\delta^{46}\text{Om}^*$  (リファレンスとして PDB を用いた時の  $\delta^{45}\text{Cm}$ ,  $\delta^{46}\text{Om}$ ) を計算する。そして, 求められた  $\delta^{45}\text{Cm}^*$ ,  $\delta^{46}\text{Om}^*$  を先の Craig の式に代入して,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  と  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  を計算する。

この方法により地質調査所作成の標準試料  $\text{CaCO}_3$ -1, 岡山大学温泉研究所作成の Akiyoshi, 中国科学院作成の  $\text{CaCO}_3$  同位体標準試料を測定した結果, 推奨値と一致した。

測定値の再現性は,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  とも  $\pm 0.1\text{‰}$  である。同位体比の計算はすべて信州大学にて行った。

燐酸分解における  $\text{CO}_2$ —炭酸塩鉱物間の酸素同位体分別係数として, 次の値を用いた。方解石 (25℃): 1.01025 (Sharma and Clayton, 1965), 苦灰石 (25℃): 1.01109 (Sharma and Clayton, 1965), 菱鉄鉱 (50℃): 1.01075 (Carothers et al., 1988)。

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。PDB で表した酸素同位体比の SMOW スケールへの変換は,

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03086\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.86$  (東京工業大学 松尾禎士による森清への私信) の式を用いた。

## VIII. 同位体比測定結果

炭酸塩団塊試料の炭素・酸素同位体比測定結果を Table 5 に示した。第三章ですでに記したことであるが, 本研究の初期では, 団塊が同位体比に関して累帯変化をするかどうかを検討するために, 団塊を輪切りにして円盤状スラブを作り, それをさらに直径方向に平行に 2 切断して角柱を作成した。その角柱をさらに 6~10 分割し, 稜が 1 cm ほどのサイコロ状のサブサンプルを作成して (付録 1 参照), それぞれを XRD 分析, 炭素・酸素同位体比測定に用いた。Table 5 で星印を付した試料がそれであり, ほとんどが入道沢産試料である。しかし同位体データ数に関する偏りを避けるために, 本論文では, サブサン



Table 5 Carbon and oxygen isotopic composition of carbonate minerals, and total carbonate content (TCC) of samples. TCC † means the total carbonate content of multiple carbonate nodules.  $\delta^{13}\text{C}$  values are presented on the PDB scale, and  $\delta^{18}\text{O}$  on the SMOW scale. The units are permil (‰).

Sample No.	Number of sub-samples	Locality	Type of nodules or rocks	TCC † (vol. %)	Dolomite		Siderite		Calcite	
					$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	TCC (vol. %)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	TCC (vol. %)
53*	2		large Dol nod		7.7	27.2	78.4			
71*	2		large Dol nod		7.0	31.4	79.4			
58*	2		large Dol nod		11.5	29.8	72.0			
94-1AB*	2		large Dol nod		-10.1	26.1	57.2			
94-2			large Dol nod		0.1	28.7	75.7			
94-4			large Dol nod		11.4	30.9	76.6			
94-5			large Dol nod		2.0	25.4	71.1			
94-10			large Dol nod		10.8	30.1	74.3			
94-11			large Dol nod		8.5	28.8	77.8			
94-11gl			large Dol nod		9.9	29.1	67.7			
94-12			large Dol nod		5.4	27.1	81.8			
94-13			large Dol nod		5.1	26.9	81.7			
94-14			large Dol nod		-10.2	25.1	38.0			
94-20AB*	2		large Dol nod		6.7	27.6	72.7			
94-19A			large Dol nod		8.4	27.6	79.3			
94-19B			large Dol nod		1.6	25.0	73.3			
94-19C			large Dol nod		2.5	25.5	72.4			
94-1*	2		large Dol nod		-9.6	25.7	51.8			
BOYN*	2		large Dol nod		6.6	29.3	69.3			
58A-E*	5		large Dol nod		11.8	30.5	74.4			
09042302			large Dol nod		5.6	30.6	78.2			
14100401			large Dol nod		-11.5	26.9	61.1			
14100408			large Dol nod		-0.1	27.0	60.4			
14100427			large Dol nod		1.8	29.7	79.2			
14100404			small Dol nod		-11.2	23.8	68.0			
BO*	11		small Dol nod		-4.1	27.4	62.2			
Yaki1*	10		Sid nod		-0.7	27.1	71.2			
Yaki2*	11		Sid nod		2.7	28.4	74.8			
Sekitan*	8		Sid nod		0.2	27.3	69.7			
Mac*	8		Sid nod		2.5	28.0	57.4			
Cheese*	10		Sid nod		1.7	27.4	57.0			
35C-14			Sid nod		1.5	27.8	n.d.			
08061803			Sid nod		1.5	27.6	67.0			
14072413			Ap-bearing Sid nod	79.2						
14100426			Cal nod		-2.2	19.9				19.3
14041927			Ap-bearing Cal nod	75.2	-6.0	24.9		-10.7	23.7	



09042304	9 6	mixed Dol-Cal nod mixed Dol-Cal nod mixed Dol-Cal nod mixed Dol-Cal nod mixed Dol-Cal nod mixed Dol-Cal nod mixed Dol-Sid nod mixed Sid-Cal nod mixed Sid-Cal nod mixed Sid-Cal nod mixed Ank-Sid-Cal nod mixed Ank-Sid-Cal nod	53.7	-4.2	20.7	-6.3	23.9				
09042306			76.1	-4.9	20.7	-13.2	27.8				
09042307			70.2	-5.5	20.1	-12.6	24.5				
14041902			65.6	-11.7	28.0	-9.0	24.8				
14041912			53.3	-2.7	22.6	-6.4	24.3				
14041931			63.7	-8.6	19.7	-11.3	22.9				
14072410			37.1	-1.8	25.0						
08061801			62.3			4.7	27.1				
08061802			67.2			-1.4	25.8				
08061804			62.9			1.8	25.5				
NN1*	9 6	mixed Ank-Sid-Cal nod mixed Ank-Sid-Cal nod	74.0	-7.2	21.7	-12.2	28.1				
NN2*			74.2	-9.5	21.4	-22.2	29.1				
Zo Dol 4-7Ank 5-8Ca/Ank 7-10Ca/Ank		Dol in Gl ss Ank in Gl ss Cal and Ank in Gl ss Cal in Gl ss	17.8	-21.2 -5.3 -2.1	26.7 19.5 20.8	-0.1 -3.9	20.0 19.6	9.4			
Sample No.	Number of sub-sam- ples	Locality	Type of nodules or rocks	TCC † (vol. %)	Dolomite		Siderite		Calcite		
10050207		Loc. 2 (Mitsuga shira-yama)	large Dol nod		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	TCC (vol. %)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	TCC (vol. %)	
14041701			large Dol nod	13.9	29.3	90.5					
14041710			large Dol nod	10.3	26.6	90.1					
1005205			large Dol nod	11.1	29.8	88.1					
18111209			Sid nod				4.9	23.2	32.9		
14041702			Sid nod				3.9	21.2	26.6		
14041705a			mixed Dol-Cal nod	74.1	26.1					n.d.	
14041705b			mixed Dol-Cal nod	87.9	32.3		7.1	25.3			
14041705b			mixed Dol-Cal nod	89.4	31.7		6.2	24.6			
14041706			mixed Dol-Cal nod	79.7	28.8		6.7	25.4			
10050206	mixed Dol-Sid nod	28.6	3.7	21.6	7.5	24.9					
09103110	Loc.3 (Kariya-barra)	Dol nod		12.4	33.2	89.8					
10041111		Cal nod						-8.2	23.6	80.2	
10041112		Cal nod						-7.2	24.6	75.8	
13052312		Cal nod						-1.3	23.2	82.5	
13052316		Cal nod						-6.5	21.8	76.3	
15061106		Cal nod						2.4	21.3	50.1	
16071201		Cal nod						1.8	22.5	30.9	
16071202		Cal nod						-0.3	23.7	66.7	
16082603		Cal nod						-1.1	23.2	55.1	
10041103		Cal nod						-6.3	23.3		
10041108	mixed Dol-Cal nod	71.2	23.9				-6.2	23.7			
09103108a	mixed Dol-Cal nod	750	28.9								
09103108b	mixed Dol-Sid nod	580	22.9		6.7	28.0					
09103108b	mixed Dol-Sid nod	34.0	23.8		8.4	29.1					
09103108c	mixed Dol-Sid nod	n.d.	26.7		n.d.	28.2					
10041102	mixed Dol-Sid nod	37.6	22.1		7.6						



[illegible]

$\text{RCC}^+$ : total carbonate content of multiple carbonate nodules.  
 \*: Subsamples were made.

Abbreviations: Ap : apatite; Ank : ankerite; Cal : calcite; Dol : dolomite; Sid : siderite; Gl : glauconite; nod : nodule; ss : sandstone; ms : mudstone.

Table 6 Oxygen isotope fractionation in carbonates.

Temperature (°C)	Oxygen isotope fractionation (‰)					
	Cal-H <sub>2</sub> O	Dol-H <sub>2</sub> O	Sid-H <sub>2</sub> O	Dol-Cal	Dol-Sid	Sid-Cal
	0-500 °C	80-350 °C	33-197 °C			
	(a)	(b)	(c)			
0	34.4	38.9	38.5	4.5	0.4	4.1
10	31.8	36.0	35.5	4.2	0.5	3.7
20	29.5	33.4	32.9	3.9	0.5	3.4
30	27.4	31.0	30.6	3.6	0.4	3.2
40	25.5	28.9	28.4	3.4	0.5	2.9
50	23.7	26.9	26.5	3.2	0.4	2.8
60	22.2	25.2	24.7	3.0	0.5	2.5
70	20.7	23.5	23.1	2.8	0.4	2.4
80	19.4	22.0	21.6	2.6	0.4	2.2

(a) Friedman and O'Neil (1977); (b) Horita (2014); (c) Carothers et al. (1988)

ルの同位体比の平均値を計算し、原則として1団塊については1同位体比データとして議論を進めた。平均値算出前のサブサンプルの同位体比は、本論文の付録2に載せた。

以下に、それぞれの地点ごとに、炭酸塩団塊の炭素・酸素同位体比の特徴を記述する。

この章では具体的な議論を行わないが、2相、3相に関しては、2種ないし3種の炭酸塩鉱物がある埋没深度のときに、平衡を保ちつつ同時に晶出したものか、それとも異なった深度でそれぞれが晶出したのか、が問題となる。それを判定するためのデータは、2鉱物間の同位体比の差 ( $\delta$  鉱物A -  $\delta$  鉱物B) である。同位体平衡にある2鉱物間の同位体比の差 (同位体分別) は温度によって変化するが、堆積物の深度が約400 m 位までは地温は10 °C 以下と推測されるので、10 °C での同位体分別値を以下に記す。

炭素：温度10 °C,  $\text{HCO}_3^-$  aq (aq は水溶液中に溶存していることを表す) の  $\delta^{13}\text{C}$  が0 ‰ のとき、それと平衡にある炭酸塩鉱物の  $\delta^{13}\text{C}$  は以下の通りである。方解石：3.9 ‰, 苦灰石：5.7 ‰, 菱鉄鉱：8.9 ‰ (Chacko et al., 2001)。したがって、苦灰石—方解石間の炭素同位体分別は1.8 ‰, 菱鉄鉱—方解石間では5.0 ‰, 菱鉄鉱—苦灰石間では3.2 ‰ となる。先に記した鉱物のほうに $^{13}\text{C}$ が濃集する ( $\delta^{13}\text{C}$ が高い)。

酸素：温度10 °C,  $\delta^{18}\text{O}$  が0 ‰ の  $\text{H}_2\text{O}$  と平衡にある炭酸塩の  $\delta^{18}\text{O}$  は以下の通りである。

方解石：31.8 ‰ (Friedman and O'Neil, 1977), 苦灰石：36.0 ‰ (Horita, 2014), 菱鉄鉱：35.5 ‰ (Carothers et al., 1988)。したがって、苦灰石—方解石間の酸素同位体分別は4.2 ‰, 菱鉄鉱—方解石間では3.7 ‰, 菱鉄鉱—苦灰石間では-0.5 ‰ となる。数値が+の場合、先に記した鉱物のほうに $^{18}\text{O}$ が濃集する ( $\delta^{18}\text{O}$ が高い)。0 ~ 80 °C での炭酸塩鉱物間の酸素同位体分別値を Table 6 に示した。

炭酸塩団塊の TCC と炭素・酸素同位体比を、地点ごとに Fig. 7-1 ~ Fig. 7-12 に示した。それぞれの図 (例えば Fig. 7-1) において、a は  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 関係、b は  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  関係を示したものである。a, b の両図において、苦灰石データ点を赤色、方解石を青色、

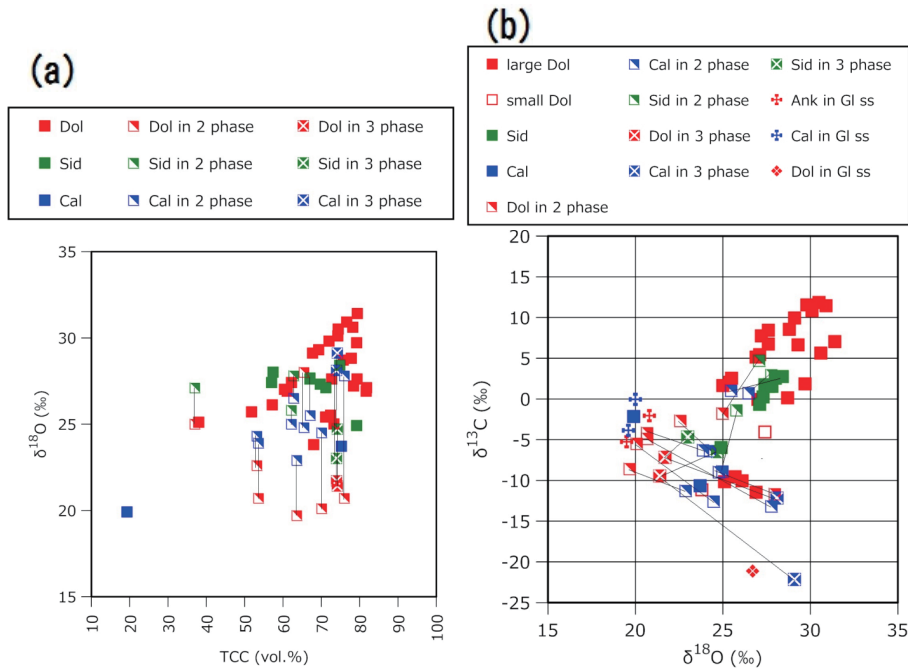


Fig. 7-1 TCC and isotopic composition for the samples from Nyudouzawa, Loc. 1.

(a) Plot of  $\delta^{18}\text{O}$  versus total carbonate content (TCC, vol. %); (b) Plot of  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  for carbonate minerals.

菱鉄鉱を緑色で示し、かつ地点ごとに1相団塊の記号を変えてある。すなわち、たとえば入道沢産試料では、1相団塊に対しては塗りつぶした四角記号で表し、2相団塊には右上半部を塗色した四角形、3相団塊には×印入り四角形で表した。2相と3相団塊の記号は、全地点に対して共通である。産状の違いなどから特に区別が必要と考えられる試料は、上記とは別の適当な記号を用いた。 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、2相、3相団塊の同一試料から得られた炭酸塩鉱物のデータ点を結線で結んだ。

TCCは2相、3相団塊に対しても求められている。そのTCC値は、堆積物埋没にしたがって、2相、3相のうちのいずれかがはじめて晶出したときに、堆積物が有していた空隙率と考えられる。しかしどの鉱物が最初の晶出であるのかはわからない。そのため、 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図に2相、3相団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  と TCC 値を示す場合、 $\delta^{18}\text{O}$  は鉱物ごとに求められた値、TCC 値は一つの値として図にプロットし、共存鉱物のデータ点を線で結んだ。

以下、地点ごとに TCC 及び同位体比測定結果を記す。

#### 入道沢および入道沢林道（地点1，Fig. 7-1）

本地点産炭酸塩団塊について  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図を Fig. 7-1a に、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図を Fig. 7-1b に示した。

1) 大型苦灰石1相団塊 (Fig. 7-1b における赤四角) の炭素・酸素同位体比には、以下のような著しい特徴がある。



- ①  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図 (Fig. 7-1b) において、データ点は図内の右上方から左下方に向かう直線上に分布する。そして、その直線は菱鉄鉱団塊 (緑色四角) を間に挟んで 2 列あるように見える。菱鉄鉱団塊より上側にある苦灰石団塊の列を上列、下側にある列を下列と呼ぶ。
- ② 大型苦灰石 1 相団塊の  $\delta^{13}\text{C}$  値は、海成石灰岩の値 (およそ  $\delta^{13}\text{C} = -3 \sim +3\%$ ) より著しく高い。とくに上列の右上端に位置する試料 (58A-E) は  $\delta^{13}\text{C} = 11.8\%$  という高い値を示す。海成石灰岩を構成している炭酸塩鉱物は方解石であり、ここで問題にしているのは苦灰石なので石灰岩とは鉱物種が異なっているが、そのことを考慮しても「著しく高い」といえる。なぜなら、苦灰石—方解石間の炭素同位体分別は、 $10^\circ\text{C}$  のとき  $1.8\%$  と大きくないからである。ただし大型苦灰石 1 相団塊であるのに低い  $\delta^{13}\text{C}$  を有する、試料 94-1 ( $\delta^{13}\text{C} = -9.6\%$ )、94-1AB ( $-10.1\%$ ) と 94-14 ( $-10.2\%$ )、14100401 ( $-11.5\%$ ) は例外である。大型苦灰石 1 相団塊の TCC 値は高く、 $70\%$  以上が 17 試料、 $70\%$  未満が 7 試料であった。
- 2) 上の記述で例外とした、低い  $\delta^{13}\text{C}$  を有する大型苦灰石 1 相団塊の TCC は低い。試料 94-1 は  $51.8\%$ 、94-1AB は  $57.2\%$ 、94-14 は  $38.0\%$ 、14100401 は  $61.1\%$  であった (Table 5)。
- 3) 小型苦灰石 1 相団塊のデータは 2 個 (14100404, BO) だけである。それら (白抜き赤四角) は  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  とも大型苦灰石 1 相団塊より低く、同位体比は Fig. 7-1b において大型苦灰石 1 相団塊下列の左下方延長上にプロットされる。TCC は 14100404 が  $68.0\%$ 、BO が  $62.2\%$  で、大型苦灰石 1 相団塊の大勢 ( $>70\%$ ) より低い。(Fig. 7-1a ( $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図) においては、大型苦灰石と小型苦灰石団塊の記号が同じ記号 (塗りつぶし赤四角) で表されていることに注意。)
- 4) 菱鉄鉱 1 相団塊の同位体比は、大型苦灰石 1 相団塊が作る 2 列の線に挟まれた位置にプロットされる。それら菱鉄鉱 1 相団塊の  $\delta^{13}\text{C}$  は  $-0.7 \sim 2.7\%$  である。菱鉄鉱はメタン発酵ステージでの生成物であり (Fritz et al., 1971; Curtis et al., 1972)、その  $\delta^{13}\text{C}$  はふつう  $+10\%$  前後である。その一例は石狩炭田産の菱鉄鉱で、その  $\delta^{13}\text{C}$  は、 $8.9 \sim 17.4\%$  である (浅野ほか, 2017)。したがって、入道沢の菱鉄鉱団塊の  $\delta^{13}\text{C}$  は、メタン発酵起源炭酸塩としては低いといえる。
- 5) 苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊 (14072410) では、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  とも菱鉄鉱の方が共存する苦灰石より高い。そのため、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図での苦灰石—菱鉄鉱結線は左下がりとなる。その結線は、大型苦灰石 1 相団塊の配列とはほぼ平行である。3 相団塊の菱鉄鉱も苦灰石より  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  とも高く、したがって苦灰石—菱鉄鉱結線が左下がりとなる。しかし、3 相団塊の方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は、苦灰石や菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  より高く、苦灰石—方解石結線は右下がりとなる (Fig. 7-1b)。
- 6) 苦灰石—方解石 2 相団塊の苦灰石の同位体比は、大型苦灰石 1 相団塊上列の左下方延長部にプロットされる。試料 14041902 を除いて、団塊中に共存している方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  は苦灰石の値より低いが、 $\delta^{18}\text{O}$  は苦灰石のそれよりも約  $2 \sim 7\%$  高い。したがって、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図において苦灰石—方解石結線の傾きは、大型苦灰石 1 相団塊の配列や苦灰石—菱鉄鉱団塊の結線とは全く異なり、右下がりとなる。結線の右下端が方解石、左上端が苦

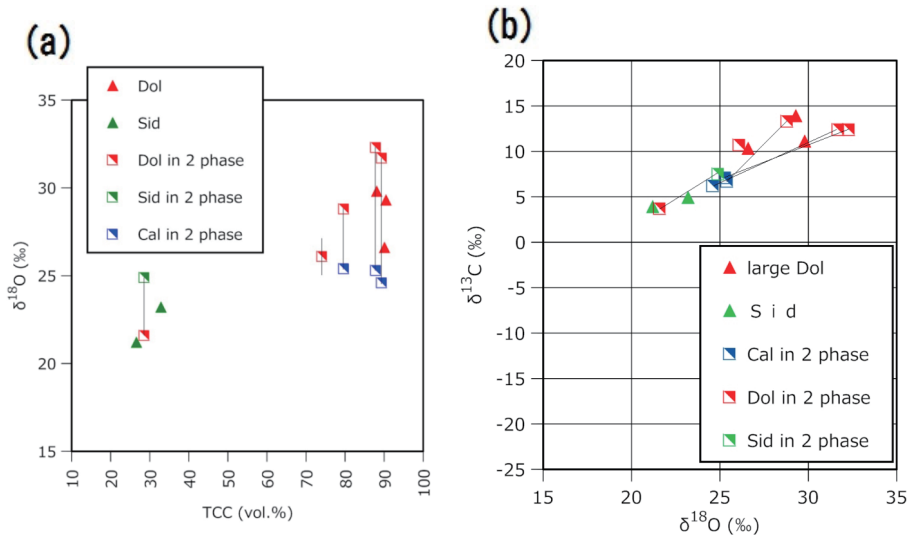


Fig. 7-2 Ditto, Mitsugashirayama, Loc. 2.

灰石である。ただし、1例(試料14041902)だけ、結線は右下がりであるが、苦灰石の方が方解石よりも $\delta^{18}\text{O}$ が高い(苦灰石が結線の右下端となっている)。

7) 3相団塊(NN1, NN2)中の菱鉄鉱と苦灰石(アンケライト)の同位体比関係は、菱鉄鉱の方が $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ とも苦灰石より高いので、苦灰石—菱鉄鉱結線は左下がりとなる。この結線の傾きは、大型苦灰石1相団塊の配列および、苦灰石—菱鉄鉱2相団塊の結線の傾きと同じである。しかし、3相団塊の中の苦灰石(アンケライト)と方解石では、その結線は右下がりである。その右下がりという傾きと方解石の方が $\delta^{18}\text{O}$ が高いという性質は、苦灰石—方解石2相団塊の場合と同じである。

8) 海緑石砂岩中のアンケライトと方解石(Fig. 7-1bでの十字記号)の $\delta^{13}\text{C}$ は $-5 \sim 0\%$ と海成石灰岩に近い値を示しているが、 $\delta^{18}\text{O}$ は $20\%$ 前後と低い。これらのデータ点は、 $\delta^{13}\text{C}$ 対 $\delta^{18}\text{O}$ 図において大型苦灰石1相団塊上列の左下端部より上側に位置している。試料Zo Doも海緑石砂岩中の苦灰石であるが、 $\delta^{18}\text{O} = 20\%$ 前後を示す先の4試料とは異なり、低 $\delta^{13}\text{C}$ ( $-21.2\%$ )、高 $\delta^{18}\text{O}$ ( $26.7\%$ )であった。TCCも $55\%$ と、先の4試料(TCC =  $9 \sim 18\%$ )とは大きく異なっている。

### 三ツ頭山林道(地点2, Fig. 7-2)

三ツ頭山産試料についての $\delta^{18}\text{O}$ 対TCC関係をFig. 7-2aに、炭素・酸素同位体比をFig. 7-2bに示した。大型苦灰石1相団塊および苦灰石—方解石2相団塊の苦灰石の $\delta^{13}\text{C}$ は $10 \sim 14\%$ と、高い。本地点産の苦灰石は、別所層産苦灰石のなかで最も高い $\delta^{13}\text{C}$ を有する一群である。また苦灰石1相団塊の $\delta^{18}\text{O}$ (約 $26 \sim 30\%$ )と $\delta^{13}\text{C}$ (約 $10 \sim 14\%$ )範囲は、苦灰石—方解石2相団塊の $\delta^{18}\text{O}$ ・ $\delta^{13}\text{C}$ 範囲とほぼ重なる。そのため、苦灰石1相団塊および苦灰石—方解石2相団塊の苦灰石同位体比はほぼ同じとみなしてよい。苦灰石—方解石2相団塊を構成する二鉱物の量比は、すべて苦灰石 $\gg$ 方解石であった(Table 5)。

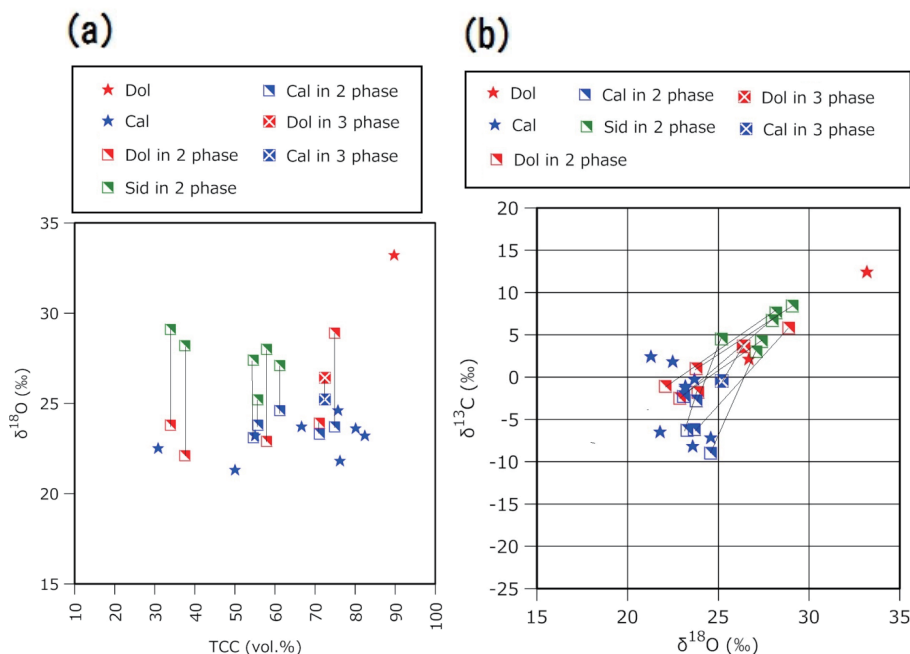


Fig. 7-3 Ditto, Kariyabara, Loc. 3.

苦灰石一方解石 2 相団塊の方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  は、共存する苦灰石の値より常に低い。そのため  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図において 2 相団塊における苦灰石一方解石結線は左下がりの傾きを示す。結線の右上端が苦灰石、左下端が方解石である。苦灰石一方解石 2 相団塊 3 試料の方解石  $\delta^{18}\text{O}$  は 25 % 前後に集中しているが、共存する苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  には、26.1, 28.8, 31.7, 32.3 と 6 % に及ぶばらつきがあるので、苦灰石と方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  の差は、3.4~7.1 % の違いがある (Fig. 7-2a)。試料 14041702 は苦灰石一方解石 2 相団塊であるが、方解石の同位体比を求めなかったので結線を結べない。そのため、 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図においては苦灰石を中心とした上下の線を描くことで、求められた TCC 値が苦灰石だけによる値ではないことを表した (Fig. 7-2a)。

菱鉄鉱を含む団塊 (1 相団塊および 2 相団塊) の  $\delta^{18}\text{O}$  は約 21~25 % の値をとり、苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  より低い (菱鉄鉱—苦灰石 2 相団塊 10050206 の苦灰石  $\delta^{18}\text{O}$  = 21.6 % を除く)。菱鉄鉱を含む団塊の TCC は 27~33 % に入り、苦灰石を含む団塊の TCC (75~90 %) より著しく低い。1 試料分析された苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊では、菱鉄鉱の方が苦灰石よりも  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  とも高い。したがって苦灰石—菱鉄鉱結線の傾きは左下がりとなる。

#### 刈谷原 (地点 3, Fig. 7-3)

本地点産炭酸塩団塊について  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図を Fig. 7-3a に、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図を Fig. 7-3b に示した。 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、苦灰石 (赤色記号) と菱鉄鉱 (緑色) のデータ点は、左下がりの直線トレンドを形成している。このトレンドを形成しているのは苦灰石 1 相団塊、苦灰石一方解石 2 相団塊のうちの苦灰石、苦灰石—菱鉄鉱団塊の苦灰石と菱鉄鉱の両方、菱鉄鉱一方解石 2 相団塊の菱鉄鉱、3 相団塊の苦灰石である。ただし 3 相団塊

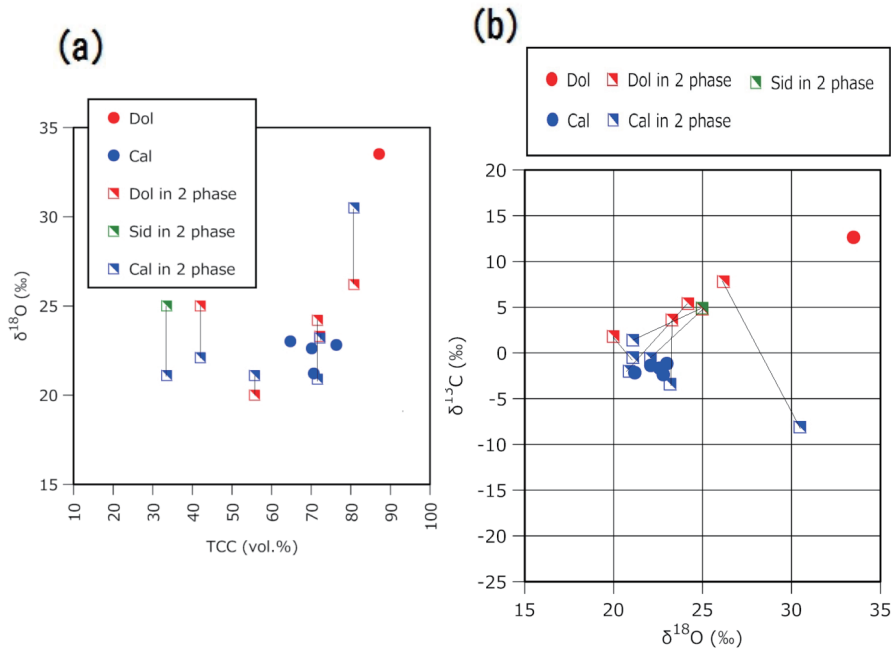


Fig. 7-4 Ditto, Nakao, Loc. 4.

16082606の菱鉄鉱については同位体分析がなされていない。苦灰石の $\delta^{18}\text{O}$ の範囲は広く、22～33%に及ぶ。 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ ともに最も高いのは苦灰石1相団塊09103110であり、TCCも89.8%と最も高い。菱鉄鉱の $\delta^{18}\text{O}$ のとり範囲は25～29%であり、苦灰石のとり範囲のほぼ中央に位置している。苦灰石—菱鉄鉱2相団塊では、菱鉄鉱の方が苦灰石よりも $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ ともに高い。そのため、 $\delta^{13}\text{C}$ 対 $\delta^{18}\text{O}$ 図上で苦灰石—菱鉄鉱結線は左下がりとなる (Fig. 7-3b)。結線の右上端は菱鉄鉱、左下端は苦灰石である。その結線は本地点産の苦灰石と菱鉄鉱全データがつくるトレンドとほぼ平行である。菱鉄鉱を含む2相団塊 (苦灰石—菱鉄鉱、菱鉄鉱—方解石) のTCCは低く、最高でも試料10041109の61.3%である。

$\delta^{13}\text{C}$ 対 $\delta^{18}\text{O}$ 図 (Fig. 7-3b) 上で方解石のデータ点は、上述の苦灰石—菱鉄鉱トレンド内に入るものも5試料あるが、8試料はそのトレンドから外れている。また方解石は $\delta^{18}\text{O}$ が25.2%以下、 $\delta^{13}\text{C}$ が2.4%以下で、苦灰石や菱鉄鉱よりも $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ ともに低い。方解石1相団塊のTCCはばらつきが非常に大きく、30.9から82.5%までの幅広い値を示した (Fig. 7-3a)。

TCCと2相団塊のタイプとの関係を見ると、TCCが70～80%の範囲では苦灰石—方解石、TCCが50～60%域では菱鉄鉱—方解石、TCCが30～40%域では苦灰石—菱鉄鉱であった (Fig. 7-3a)。

本地点は「含方解石団塊優勢地点」である (第Ⅵ章)。

#### 中尾 (地点4, Fig. 7-4)

中尾産試料の $\delta^{18}\text{O}$ 対TCC図を Fig. 7-4a に、炭素・酸素同位体比を Fig. 7-4b に示し

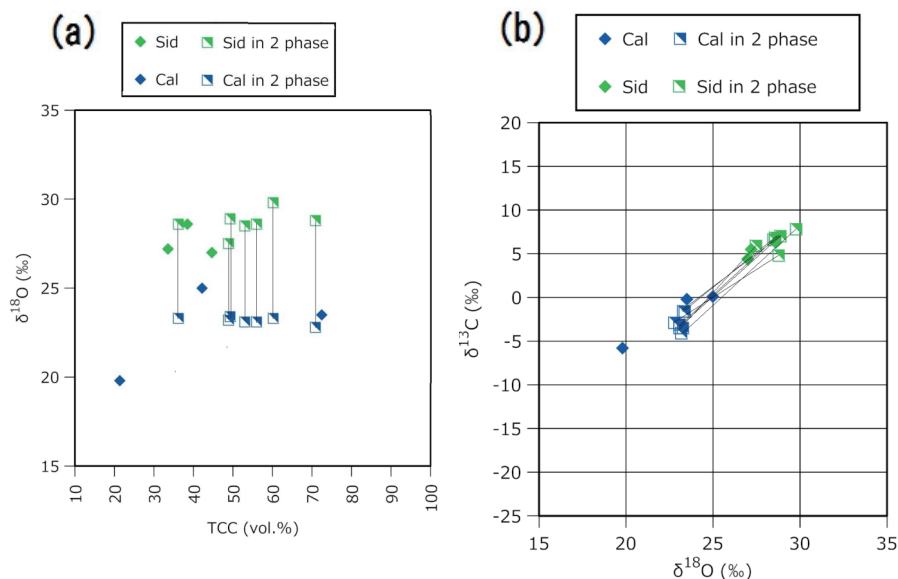


Fig. 7-5 Ditto, Nakatani, Loc. 5.

た。 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図において、苦灰石と菱鉄鉱のデータ点は、 $\delta^{18}\text{O}$  低下とともに  $\delta^{13}\text{C}$  が低下し、刈谷原地点の試料と同様に、左下がりの直線状トレンドを示している。直線状トレンドを作る苦灰石は1試料だけ苦灰石1相団塊で、他はすべて苦灰石一方解石2相団塊の苦灰石である。直線状トレンド内にプロットされる菱鉄鉱は1試料だけで、それは菱鉄鉱一方解石2相団塊の菱鉄鉱である。苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  範囲は非常に広く、20‰から最高33.5‰までの値をとる。 $\delta^{18}\text{O}$  が最も高いのは苦灰石1相団塊（試料13052318）で、TCC（87.2%）と  $\delta^{13}\text{C}$ （12.6‰）も、本地点産試料の中で最も高い。

方解石は方解石1相団塊（試料数4）と苦灰石一方解石2相団塊（同5）、菱鉄鉱一方解石2相団塊（同1）を構成するもので、同位体比は、試料15112902を除き、 $\delta^{18}\text{O}$  が20.9~23.2‰、 $\delta^{13}\text{C}$  が-3.4~1.4‰の狭い範囲に集中している。試料15112902は苦灰石一方解石2相団塊で、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上でこの団塊を構成している2鉱物の結線は、前述した苦灰石のつくる左下がりのトレンドとは違って、右下がりの傾きを示す。方解石の方が苦灰石よりも高  $\delta^{18}\text{O}$ 、低  $\delta^{13}\text{C}$  である。この試料の TCC は80.9%で、苦灰石と方解石の量比は3.6:12.7で方解石の方が多い。

中尾産の苦灰石一方解石2相団塊は全部で5試料得られ、二鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  の高低関係は、苦灰石の方が方解石よりも高い試料が2試料、ほぼ同じ値であるのが1試料、方解石の方が高い試料が2試料あった（Fig. 7-4a）。それら2相団塊の鉱物量比は、すべて方解石>苦灰石であった。

菱鉄鉱は、菱鉄鉱一方解石2相団塊としての1試料だけの産出であり、菱鉄鉱1相団塊は得られなかった。本地点は、大型苦灰石1相団塊や、菱鉄鉱1相団塊の産出がほとんどなく、一方、方解石を含む団塊が多く産出するという特徴を持つので「含方解石団塊優勢地点」である。



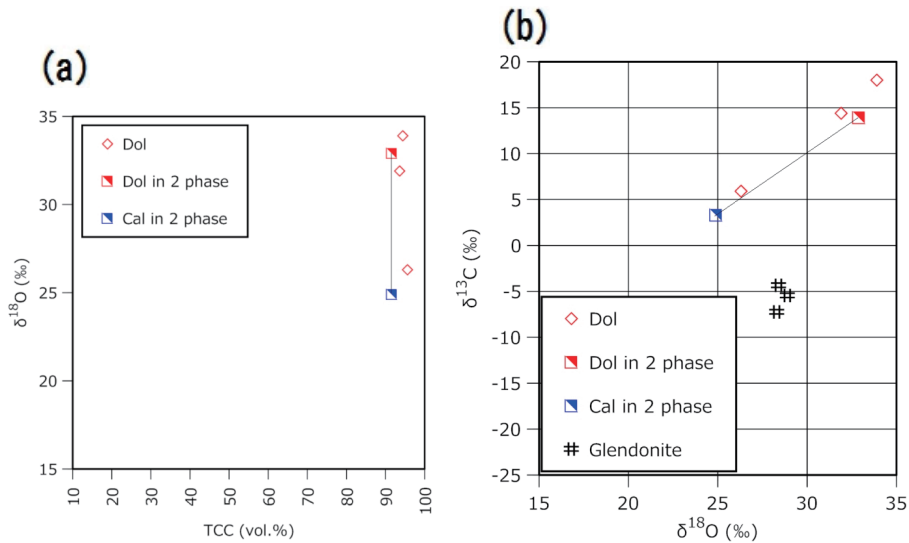


Fig. 7-6 Ditto, Gouto, Loc. 6.

#### 中谷 (地点 5, Fig. 7-5)

本地点からは、菱鉄鉱 1 相、方解石 1 相、菱鉄鉱—方解石 2 相団塊が産出したが、苦灰石を含む団塊は 1 試料も認められなかった。最も多く産出したのは菱鉄鉱—方解石 2 相団塊であった。本地点産試料の  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 関係、および  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  関係を、Fig. 7-5a および Fig. 7-5b に示した。

菱鉄鉱の  $\delta^{13}\text{C}$  は 4.4~7.8 ‰、 $\delta^{18}\text{O}$  は 27.0~29.8 ‰ の集中した値をとる。方解石は 1 試料 (試料 16071907) を除き、 $\delta^{13}\text{C}$  が -4.1~0.1 ‰、 $\delta^{18}\text{O}$  は 22.8~25.0 ‰ のやはり集中した値をとっている。菱鉄鉱—方解石 2 相団塊のすべての試料において、菱鉄鉱の方が方解石よりも  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  とともに高いので、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で 2 相の結線の傾きは左下がりである。菱鉄鉱—方解石 2 相団塊の TCC は、36.3~71.0 ‰ の幅広い値をとる。2 相団塊を構成する鉱物の量比は、TCC が低い試料では菱鉄鉱 > 方解石、高い試料では菱鉄鉱 < 方解石である。TCC が 36~71 ‰ の広い値をとるにもかかわらず、方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  が 23.3 ‰ 前後と一定であることは注目に値する (Fig. 7-5a)。

#### 越戸 (地点 6, Fig. 7-6)

越戸産試料についての  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図を Fig. 7-6a に、炭素・酸素同位体比を Fig. 7-6b に示した。苦灰岩薄層 (試料 15052213) の TCC は 94.4 ‰ と非常に高く、かつ  $\delta^{13}\text{C}$  も 18.0 ‰ と非常に高かった。15052213 の  $\delta^{13}\text{C}$  は今回分析された試料の中での最高値である。燐灰石含有苦灰石—方解石 2 相団塊 (16061702) の TCC も高く 91.6 ‰ であった。その試料の苦灰石  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  は 13.9, 32.9 ‰ であり、方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  は 3.3, 24.9 ‰ であった。方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  は、共存する苦灰石のそれより炭素が 10.6 ‰、酸素については 8.0 ‰ 低い。鉱物の量比は、方解石 10.7 に対して苦灰石が 7.3 であった。15052201 は燐灰石を含む苦灰石団塊で、その全岩化学組成は Table 3 に示されている。こ

の試料の TCC と苦灰石  $\delta^{13}\text{C}$  および  $\delta^{18}\text{O}$  は、ともに高い。玄能石の  $\delta^{13}\text{C}$  は  $-7.3 \sim -4.4\%$  の範囲をとり、 $\delta^{18}\text{O}$  は  $28.5\%$  前後であった。

#### 八幡橋（地点 7, Fig. 7-7）

八幡橋から得られた試料は、菱鉄鉱 1 相団塊 1 試料と玄能石 2 試料のほかは、すべて方解石 1 相団塊である。苦灰石を含む団塊は得られなかった。八幡橋産試料の  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図を、Fig. 7-7a と Fig. 7-7b に示した。方解石 1 相団塊の TCC は約 42 から 71 % までの幅広い値をとるが、TCC 値と  $\delta^{18}\text{O}$  には相関が認められない (Fig. 7-7a)。一方、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図では、方解石は、玄能石のデータ点も含め、 $\delta^{18}\text{O}$  上昇とともに  $\delta^{13}\text{C}$  が低下する、右下がりの傾向が認められる。菱鉄鉱 1 相団塊は、 $\delta^{13}\text{C}$  が方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  最高値 ( $-5.9\%$ ) より約  $15\%$  高い。方解石 1 相団塊（試料 15052217）については、コア（中心部）とマントル部を分けて分析試料を作成し、同位体分析した。 $\delta^{18}\text{O}$  はコアで  $25.1\%$ 、マントルで  $22.8\%$  であった。 $\delta^{13}\text{C}$  はコアで  $-11.1\%$ 、マントルで  $-5.9\%$  であった。コア→マントルに向かって  $\delta^{18}\text{O}$  は低下し、 $\delta^{13}\text{C}$  は上昇しているの、コア→マントルの結線は、右下がりとなる (Fig. 7-7b)。

#### 水上沢（地点 8, Fig. 7-8）

本地点には別所層ではまれな塊状砂岩が局部的に露出し、苦灰石団塊はその砂岩中に産する。一方、黒色頁岩も分布し、菱鉄鉱団塊や玄能石を産する。本地点から得られた試料の  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図を Fig. 7-8a に、炭素・酸素同位体比を Fig. 7-8b に示した。試料 13052324（苦灰石 1 相団塊）は砂岩中の高さ 9 cm、長径約 30 cm の扁平な苦灰石団塊で、 $\delta^{18}\text{O}$  ( $33.5\%$ ) と  $\delta^{13}\text{C}$  ( $12.8\%$ ) は高いが、TCC は  $38.3\%$  と低い。試料 13052323（苦灰石団塊）と 13052325（砂岩基質の苦灰石セメント）は、 $\delta^{18}\text{O}$  が  $21$  から  $22\%$  の間に入り、苦灰石としては低い値を示す。試料 13052323 は燐灰石を含む苦灰石団塊で、TCC は

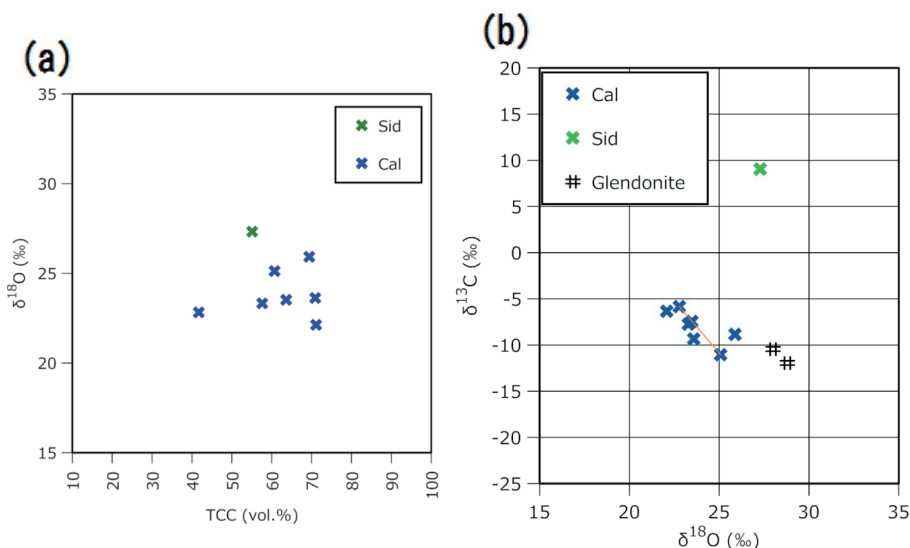


Fig. 7-7 Ditto, Hachimanbashi, Loc. 7.

水上沢産苦灰石団塊の中で最も高い (61.4 %)。菱鉄鉱 1 相団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  は 27~28 ‰,  $\delta^{13}\text{C}$  は約 7 ‰ であった。玄能石の  $\delta^{18}\text{O}$  は 26.2 ‰ で, 越戸産の玄能石より約 2 ‰ 低い。

#### 保福寺峠 (地点 9, Fig. 7-9)

保福寺峠および峠の北東 1 km に位置する沢から得られた試料 (68B) の  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図を Fig. 7-9a に,  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図を Fig. 7-9b に示した。 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図では, TCC 低下とともに, 苦灰石→菱鉄鉱→方解石への鉱物種変化と,  $\delta^{18}\text{O}$  の低下が認められる。TCC

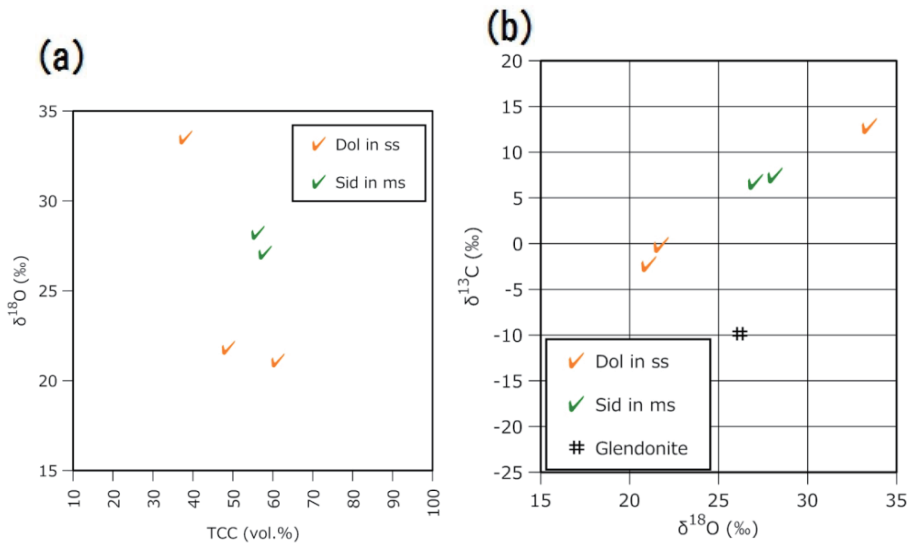


Fig. 7-8 Ditto, Mizukamizawa, Loc. 8.

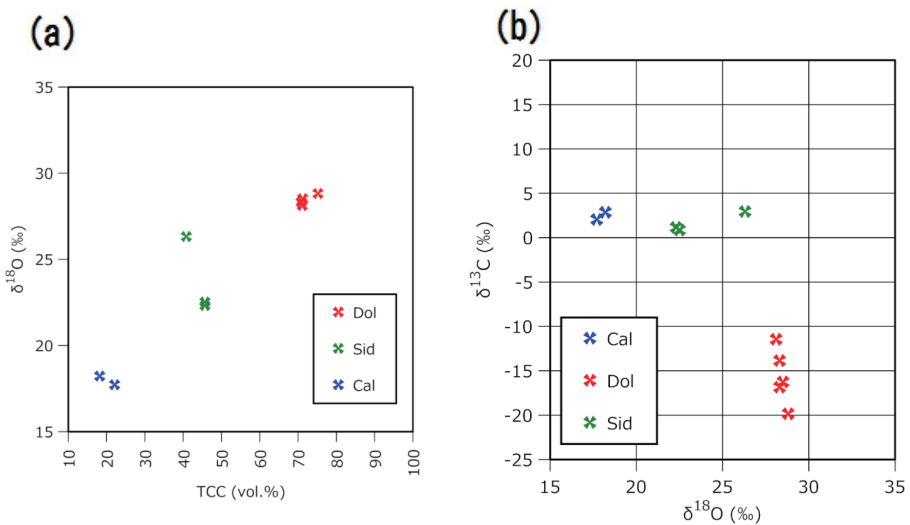


Fig. 7-9 Ditto, Hofukuji Pass, Loc. 9.

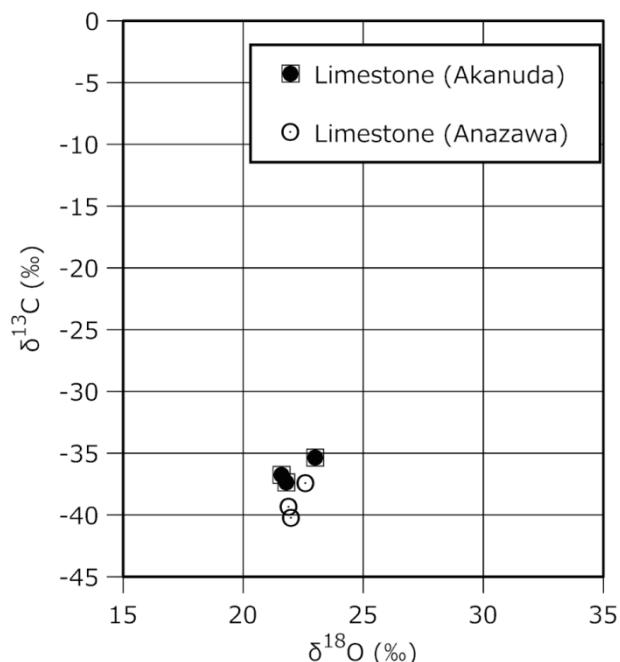


Fig. 7-10 Ditto, Akanuda, Anazawa, Loc. 10.

が70～75 % という高い値を示すのは苦灰岩薄層（試料68BA1-3～E3）で、その  $\delta^{18}\text{O}$  は28～29 % 前後と高いが、 $\delta^{13}\text{C}$  は-20～-12 ‰ の負の低い値を示す。試料68BA1-3～E3の  $\delta^{13}\text{C}$  は、それが負の低い値であるという点で、入道沢や三ツ頭山に産する大型苦灰石1相団塊と全く異なっている。

菱鉄鉱団塊と方解石質砂岩薄層は、 $\delta^{18}\text{O}$  は異なるが、 $\delta^{13}\text{C}$  は1～3 ‰ のほぼ同じ値であった。方解石質砂岩薄層の TCC は20 % 前後と極めて低い値であった。

#### 赤怒田, 穴沢（地点10, Fig. 7-10）

赤怒田, 穴沢石灰岩の炭素・酸素同位体比を Fig. 7-10に示した。TCC 値は求められていない。赤怒田石灰岩（試料15053002,03,06）の  $\delta^{13}\text{C}$  は-37.4～-35.4 ‰ の値を示し、佐藤ほか（1993）によって報告された値とはほぼ一致している。本研究で得られた  $\delta^{18}\text{O}$  は21.6～23.0 ‰ であった。佐藤ほか（1993）は褐色方解石と貝化石に対して31 ‰, 白色方解石に対して26 ‰ の  $\delta^{18}\text{O}$  値を報告しているが、今回の分析では、30 ‰ 前後の値は得られなかった。穴沢石灰岩（試料15053008, 09a, 09b）の  $\delta^{13}\text{C}$  は、-40.3～-37.5 ‰ で、赤怒田石灰岩の値よりわずかに低い。同石灰岩の  $\delta^{18}\text{O}$  は21.9～22.6 ‰ であり、赤怒田石灰岩と同じ値である。

#### 明科（地点11, Fig. 7-11）

明科地点から得られた団塊の、 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 関係を Fig. 7-11a に、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  関係を Fig. 7-11b に示した。大型苦灰石1相団塊は TCC が77～90 ‰, 菱鉄鉱1相団塊は TCC が56 ‰ 以下と、両者の TCC 値は明確に分かれている。しかし、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図では、大

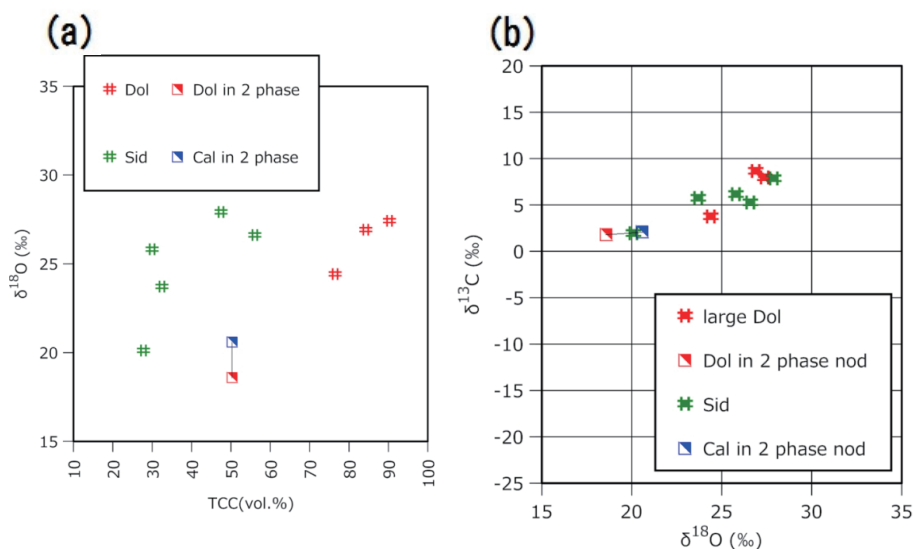


Fig. 7-11 Ditto, Akashina, Loc. 11.

型苦灰石 1 相団塊と菱鉄鉱 1 相団塊の同位体比範囲は、 $\delta^{18}\text{O}$  が約 24～28 ‰、 $\delta^{13}\text{C}$  が約 4～9 ‰ と、ほぼ重なっている。苦灰石一方解石 2 相団塊（試料 09103105）の苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  は、苦灰石 1 相団塊のそれと比べて非常に低く、18.6 ‰ であった。その試料の TCC も低く、50.4 ‰ であった。鉱物の量比は苦灰石＞方解石である。明科から得られた試料の同位体比を全体としてみると、 $\delta^{18}\text{O}$  低下に伴って、 $\delta^{13}\text{C}$  がわずかに低下する傾向が認められる。

#### 反町（地点12, Fig. 7-12）

反町地点から得られた団塊の、 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 関係を Fig. 7-12a に、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  関係を Fig. 7-12b に示した。苦灰石 1 相団塊と苦灰石一方解石 2 相団塊の TCC 値は非常に高く、80～90 ‰ の間の値をとる。苦灰石一方解石 2 相団塊の苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  は 31～32 ‰、 $\delta^{13}\text{C}$  は 11～14 ‰ と、非常に高い。苦灰石一方解石 2 相団塊の方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  値より 7～8 ‰ 低い。2 相団塊の方解石  $\delta^{13}\text{C}$  も、共存する苦灰石の  $\delta^{13}\text{C}$  より 12 から 15 ‰ 低い (Fig. 7-12b)。  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図において、データ点は苦灰石→菱鉄鉱→方解石の順に  $\delta^{18}\text{O}$  と  $\delta^{13}\text{C}$  が低下し、左下がりのトレンドを形成している。

#### 平瀬（地点13）

本地点から得られたのは、黒色頁岩から産した大型（長さ 10 cm）の二枚貝化石である。石灰質殻がよく残っていて、XRD 分析により鉱物種はアラゴナイトと判明した。 $\delta^{13}\text{C}$  は -4.1 ‰、 $\delta^{18}\text{O}$  は 27.0 ‰ であった。この試料の同位体比は図に示されていない。

### IX. 別所層産団塊の全体としての特徴

#### $\delta^{18}\text{O}$ 対 TCC 関係

Fig. 8a は苦灰石 1 相団塊と菱鉄鉱 1 相団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  値を縦軸に、TCC vol. % を横軸に



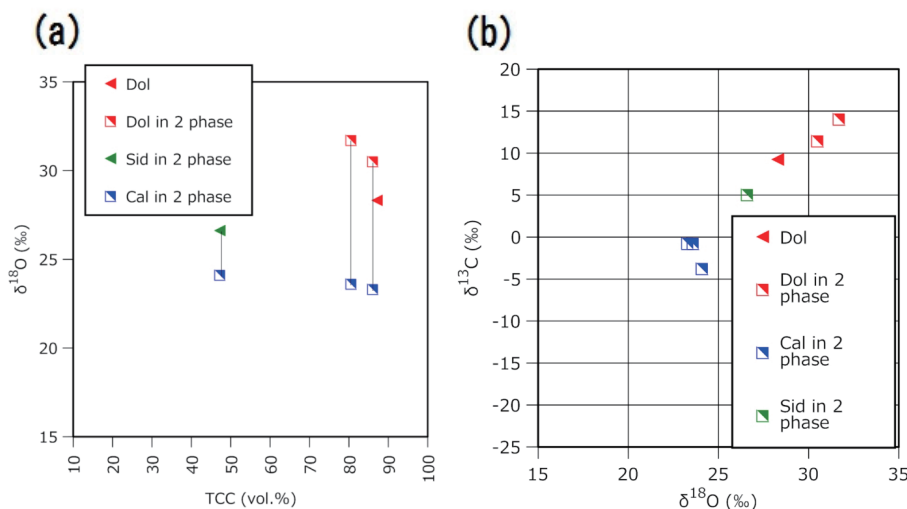


Fig. 7-12 Ditto, Sorimachi, Loc. 12.

とった図に、分析結果をプロットしたものである。方解石 1 相団塊については、Fig. 8b に示した。菱鉄鉱と苦灰石は同一図にプロットしたが、方解石は別の図に示したのは、次の理由による。苦灰石—菱鉄鉱間の酸素同位体分別は  $0 \sim 50^\circ\text{C}$  くらいまでは、 $0.4 \sim 0.5\text{‰}$  と小さい (Table 6)。けれども、苦灰石—方解石間では  $4.5 \sim 3.2\text{‰}$ 、菱鉄鉱—方解石間では  $4.1 \sim 2.8\text{‰}$  と大きい。そのため、苦灰石と方解石、菱鉄鉱と方解石を同一図に示した場合、鉱物種の違いが  $\delta^{18}\text{O}$  値に影響を与えるので、TCC 値低下（埋没深度増大・地温上昇を表す）に伴って炭酸塩鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  がどう変わるかが、わかりづらくなる。一方、菱鉄鉱と苦灰石では、二鉱物間の酸素同位体分別が小さいので、鉱物種の違いが  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 関係に与える影響は無視できる。

Fig. 8 には、一つの団塊が炭酸塩鉱物 2 種および 3 種からなる試料は示されていない。なぜなら、2 相、3 相団塊について求められた TCC 値は、埋没進行によって、炭酸塩鉱物が最初に晶出した深度での堆積物が有していた間隙率に相当するが、2 相、3 相の鉱物のうちどれが最初に晶出したかは不明であるからである。

〈苦灰石・菱鉄鉱〉 Fig. 8a から、苦灰石および菱鉄鉱 1 相団塊のデータ点は、図の右上から左下に向かって分布していて、TCC 低下に伴って  $\delta^{18}\text{O}$  が低下する傾向があることがみて取れる。データ点は、縦軸方向に約  $7\text{‰}$  の幅をもつブロードな帯を形成している。その帯の上限と下限とを目視により求め、図に線で記入した。

苦灰石 1 相団塊は TCC と  $\delta^{18}\text{O}$  ともに高い側に分布し、一方、菱鉄鉱 1 相団塊は TCC と  $\delta^{18}\text{O}$  ともに低い側に分布することが明瞭である。苦灰石 1 相団塊分布域と菱鉄鉱 1 相団塊分布域の境界となる TCC 値はほぼ  $60\%$  である。TCC が  $60\%$  より低い側にも苦灰石 1 相団塊が 4 試料、 $60\%$  より高い側にも菱鉄鉱 1 相団塊が 4 試料存在するが、そのような例外的試料の存在割合は、低い。

〈方解石〉 Fig. 8b は、方解石 1 相団塊についての  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図である。比較のため

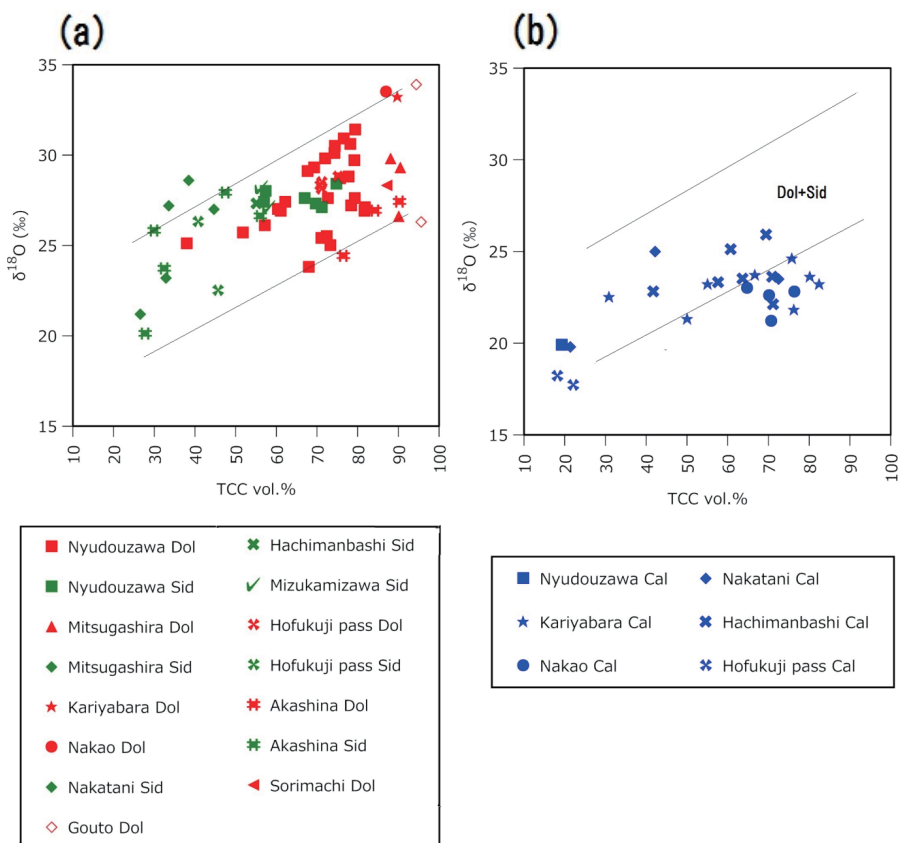


Fig. 8 Plot of  $\delta^{18}\text{O}$  versus total carbonate content (TCC vol. %) for 1-phase nodules. Red : dolomite ; green : siderite ; blue : calcite. (a) Dolomite and siderite ; (b) Calcite.

に、苦灰石と菱鉄鉱団塊が作る帯状域の上・下限を二直線で示した。方解石 1 相団塊はすべて  $\delta^{18}\text{O}$  が 26 ‰ よりも低い。TCC が 20 ‰ 付近の 4 試料を除くと、方解石団塊データ点は TCC が 83 ‰ 付近から 31 ‰ 付近まで、 $\delta^{18}\text{O}$  = 21 ~ 26 ‰ の値をとりながら、図の横軸にほぼ平行に分布している。方解石団塊データ点と苦灰石・菱鉄鉱帯状域との関係を見ると、方解石団塊データ点は帯状域を右から左に横切るように分布している。したがって、方解石団塊のデータ点は、苦灰石・菱鉄鉱の場合と違って、TCC 低下に伴って  $\delta^{18}\text{O}$  が低下する傾向を示さない、といえる。

#### $\delta^{13}\text{C}$ 対 $\delta^{18}\text{O}$ 関係

Fig. 9 は、本研究で得られた、苦灰石、菱鉄鉱、方解石の炭素・酸素同位体比データ全部を 1 つの  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図にプロットしたものである。この図では、たとえば苦灰石のデータ点が、1 相や 2 相、3 相団塊のどれからのものであるかは、区別されていない。菱鉄鉱および方解石に関しても同様である。Fig. 9 から、データ点は、二つのトレンドを作っていることが読み取れる。一つは図の右上端から左下方にむかう、左下がりの帯を形成するトレンドである。この帯の中央の位置を目視により推定すると、それはほぼ  $\delta^{18}\text{O}$

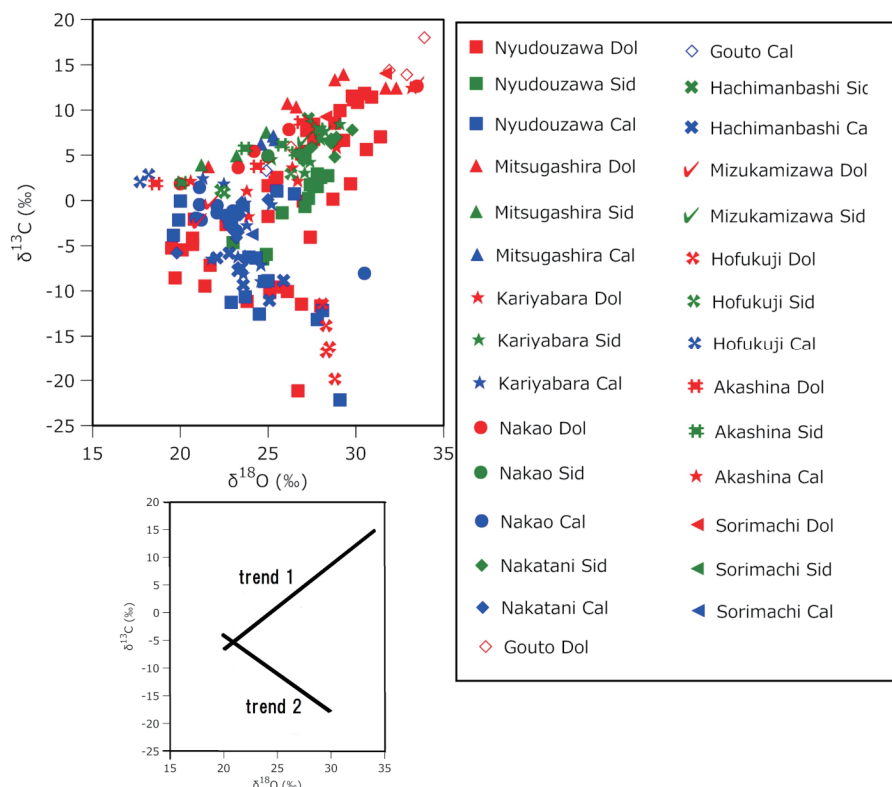


Fig. 9 Plot of  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  for all the samples analyzed. Red : dolomite ; green : siderite ; blue : calcite.

= 34 ‰,  $\delta^{13}\text{C}$  = 15 ‰ の位置から,  $\delta^{18}\text{O}$  = 20 ‰,  $\delta^{13}\text{C}$  = -7 ‰ の位置へと向かう直線である。本論文では, この左下がりの帯状分布をトレンド 1 と呼ぶ。

もう一つのトレンドは, トレンド 1 の最下端付近から, 右下方へと向かうトレンドである。 $\delta^{13}\text{C}$  が約 -5 ‰ 以下のデータ点は,  $\delta^{18}\text{O}$  = 20 ‰ 前後,  $\delta^{13}\text{C}$  = -4 ‰ 前後の位置を起点として,  $\delta^{18}\text{O}$  上昇とともに  $\delta^{13}\text{C}$  が低下する, 右下がりの帯を形成している。これをトレンド 2 と呼ぶ。トレンド 2 を構成しているのは, 方解石が主であるが, 保福寺峠北東産の苦灰岩薄層 (試料 68B A1-3~E3, 赤×印) もこのトレンド内に入っている。

鉱物種と上記トレンド 1, 2 との関係調べるために, 苦灰石と菱鉄鉱, 方解石のみ, の 2 つに分けて  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図を作成したのが, Fig. 10 である。苦灰石と菱鉄鉱に関する図 (Fig. 10a) から, 苦灰石と菱鉄鉱試料のほとんどがトレンド 1 に入ることがわかる。トレンド 1 から外れるのは,  $\delta^{13}\text{C}$  = -12~-11 ‰,  $\delta^{18}\text{O}$  = 27~28 ‰ の入道沢産苦灰石 2 試料 (試料 14100401, 14041902) と, 保福寺峠産苦灰岩薄層 (前述の試料 68B, 5 試料), 入道沢産の海緑石砂岩中の苦灰石セメント (試料 Zo Dol) である。後二者は, トレンド 1 から明確に外れている。

方解石についての  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図 (Fig. 10b) をみると, トレンド 1 の存在は認めがた

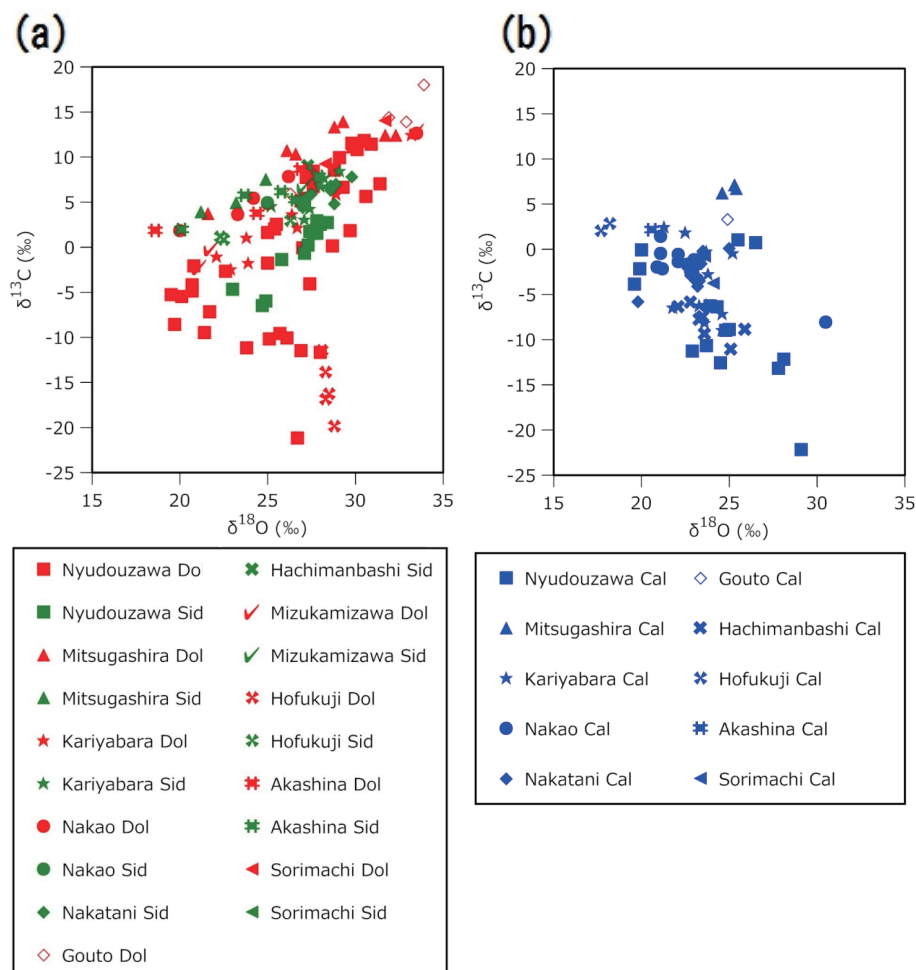


Fig. 10 Plot of  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  for all the samples analyzed. (a) Dolomite and siderite; (b) Calcite.

い。トレンド2は認められるが、トレンド2内でのデータ点の分布には疎密があるように見える。すなわち、データ点は、 $\delta^{18}\text{O}$  が20から26 ‰の間に集中するが、 $\delta^{18}\text{O}$  が26 ‰以上の試料は少数（4試料）である。

## X. 考察

### X-1. 「一試料一分析」という研究手法について

団塊からの分析用試料の採取および粉末作成法は、第Ⅲ章に記述した。そこにおいて、「研究の後期では、1団塊から1試料だけを採取し、それを粉碎して多数の小片を作り、それを円錐2分法で量を縮減し、分析用の細粉を作成した」と記した。この「一試料一分析」という研究手法に対して、次のような意見がある。「一般的に団塊は核から縁辺部に

Table 7 Carbon and oxygen isotopic composition of carbonate minerals from subsamples. Sample 94-26 and 94-27 were from Nakatani, Loc. 5 and NN1 and NN2 from Nyudou-zawa, Loc. 1.  $\delta^{13}\text{C}$  values are presented on the PDB scale, and  $\delta^{18}\text{O}$  values are on the SMOW scale in permil (‰).

Sample No.	Sub-sample No.	Locality	Type of nodules	TCC (vol. %)	Ankerite		Siderite		Calcite	
					$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
94-26	1	Nakatani (Loc.5)	mixed Sid-Cal nod	61.6			6.9	29.2	-2.1	22.1
	2			62.0			8.0	29.9	-3.3	23.1
	3			58.5			8.2	29.8	-4.6	24.2
	4			55.2			7.9	30.1	-4.4	24.2
	5			58.0			8.2	29.6	-4.6	24.1
	6			64.9			7.6	29.9	-3.0	22.9
	7			62.1			7.5	29.8	-2.3	22.3
	av.			60.3			7.8	29.8	-3.5	23.3
94-27	1	Nakatani (Loc.5)	mixed Sid-Cal nod	77.6			n.d.	n.d.	-2.7	22.6
	2			75.9			5.4	28.6	-3.0	22.8
	3			71.6			4.5	28.8	-3.4	23.0
	4			65.5			4.4	28.7	-2.2	24.1
	5			69.9			4.7	28.7	-3.8	22.7
	6			74.0			5.2	29.2	-2.6	22.5
	7			62.2			4.7	28.7	-2.5	22.0
	av.			71.0			4.8	28.8	-2.9	22.8
NN1	1	Nyudou-zawa (Loc.1)	mixed Ank-Sid-Cal nod	72.3	-7.6	21.9	-3.3	22.8	-10.8	28.9
	2			73.1	-8.3	21.6	-4.8	25.0	-11.2	27.9
	3			73.9	-9.1	20.9	-7.3	18.2	-10.7	26.9
	4			76.2	-6.4	21.4	-5.3	18.5	-12.0	26.8
	5			79.9	-5.4	22.2	-4.5	23.4	-13.1	27.9
	6.5			78.0	-6.9	21.2	-8.0	23.5	-12.7	27.8
	8			75.5	-8.0	20.4	-5.7	22.2	-12.0	28.5
	9			71.5	-7.6	21.9	-3.8	25.2	-15.3	29.0
	10			65.2	-5.7	23.7	0.3	28.0	-11.7	28.8
	av.			74.0	-7.2	21.7	-4.7	23.0	-12.2	28.1
NN2	1	Nyudou-zawa (Loc.1)	mixed Ank-Sid-Cal nod	73.9	-8.8	21.8	-5.0	25.8	-23.7	29.1
	2			76.3	-9.7	21.7	n.d.	n.d.	-22.4	29.2
	3			72.9	-9.1	21.6	-6.1	25.4	-21.3	28.7
	4			73.8	-8.6	21.9	-6.6	25.2	-21.4	29.3
	5			76.5	-10.3	21.1	-7.5	23.7	-21.7	29.3
	6			71.6	-10.3	20.7	-7.1	23.5	-22.5	29.1
	av.			74.2	-9.5	21.4	-6.5	24.7	-22.2	29.1

Abbreviations: Ank: ankerite; Cal: calcite; Sid: siderite; nod: nodule; n.d.: not determined.

The position of subsamples made from NN1 and NN2 is shown in Appendix 1.

向けて成長しているので、その方向で作成したサブサンプルを分析することにより、埋没深度や間隙水の変化を推定することが可能である。しかし「1 団塊 1 同位体比」で続成過程の変化を読み取ることはきわめて危険である。」以下この点について検討する。

中谷（地点 5）から得られた菱鉄鉱一方解石 2 相団塊（試料 94-26 と 94-27）と入道沢（地点 1）から得られた 3 相団塊（試料 NN1 と NN2）のサブサンプルの同位体比を Table 7 に示した。NN1 と NN2 について、切り出した円盤状スラブにおけるサブサンプルの位置を付録 1 に示した。試料 94-26 と 94-27 に関してはサブサンプルの位置を図示していないが、両試料ともサブサンプル No. 1 と 7 がリム部、No. 4 がコア部である。Table 7 から、中谷産 2 相団塊においては、団塊の中心部から縁辺部まで 1 サブサンプル中に菱鉄鉱



と方解石が含まれていることがわかる。入道沢産3相団塊では、中心部から縁辺部まで、1サブサンプル中にアンケライト、菱鉄鉱、方解石の3鉱物が含まれている。菱鉄鉱は間隙水中の $\text{SO}_4^{2-}$ が枯渇したメタン発酵ステージでの生成 (Fritz et al., 1971; Curtis et al., 1972; Irwin et al., 1977) であるが、中谷産2相団塊の方解石は、考察 (X章) の6で詳しく述べるが、硫酸塩還元ステージ末期 (メタン発酵移行期) の生成である。入道沢産3相団塊中の菱鉄鉱もメタン発酵ステージ生成、方解石は硫酸塩還元ステージ生成である。菱鉄鉱—方解石2相団塊中の菱鉄鉱がメタン発酵ステージ生成、方解石は硫酸塩還元ステージでの生成という結論は、新潟県栃尾の荒谷層中の2相団塊 (試料 AR-1B; 森清ほか, 2018) や新潟県松之山の田麦川層中の2相団塊に対しても得られている (森清ほか, 2019)。このことは、団塊中心部のサブサンプルも、縁辺部のそれも、異なった続成ステージで晶出した鉱物の混在物であることを意味している。

Morikiyo et al. (2012) はベルム紀登米層から得られた、燐灰石—方解石団塊の小部分 (1 cm 四方) に含まれる黄鉄鉱の硫黄同位体比 ( $\delta^{34}\text{S}$ ) を、高分解能 SIMS を用いて単独粒ごとに測定し、全岩から抽出した黄鉄鉱の硫黄同位体比と比較した。その結果、全岩黄鉄鉱硫黄同位体比は、粒ごとに異なった硫黄同位体比を持つ黄鉄鉱が、いろいろな割合で寄与したことによる混合値であることが結論された。硫酸塩還元の進行、その結果としての低  $\delta^{34}\text{S}$  黄鉄鉱の晶出によって、間隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  の硫黄同位体比は高い値へと変化する。そのため、単独粒ごとに  $\delta^{34}\text{S}$  が異なることは、粒ごとに晶出した続成ステージがやや異なっていることを意味している。このことから、「地層中の団塊のあるものは、碎屑粒子と、粒ごとに異なった続成ステージで晶出した自生鉱物から成る混在物である」ということができる。

Raiswell and Fisher (2000) は、団塊の成長には concentric growth と pervasive growth の二通りがあると述べている。pervasive growth では、ある続成ステージで自生鉱物が晶出しても碎屑物の間隙は完全に埋まらずに、間隙は団塊の内部においても、より深部埋没時まで残存する。そのために、pervasive growth した団塊は、異なった続成ステージに晶出した自生鉱物の混在物となる。別所層に産する団塊が pervasive growth したことを示唆するデータとして、次がある。

①黄鉄鉱粒が菱鉄鉱団塊の中心から縁辺部まで散在して産すること。黄鉄鉱は硫酸塩還元起源、一方菱鉄鉱はメタン発酵ステージ生成である。

②苦灰石—方解石や菱鉄鉱—方解石などの2相、3相団塊を産すること。とくに、苦灰石—方解石2相団塊の産出は少なくない。炭素同位体比から苦灰石は一試料 (保福寺峠北東産、試料68B) を除いてメタン発酵ステージでの生成 (X章の4) であり、一方方解石は硫酸塩還元ステージでの生成 (X章の5, 6) である。

③入道沢産の菱鉄鉱1相団塊のリム—コア—リム炭素同位体比プロファイル (Fig. 11の青折れ線) には、同位体比が中心から外側に向かって上昇する団塊 (Fig. 11a,b) とその逆 (Fig. 11d) ないし同位体比がほぼ一定である団塊 (Fig. 11c) の2タイプがある (小関・森清, 1997)。Fig. 11の同位体比データを付録2に記した。

これらの事実は、別所層での団塊の成長の仕方が pervasive growth であること、団塊の各部分が、異なった続成ステージで晶出した鉱物による混在物であること、と考えるこ

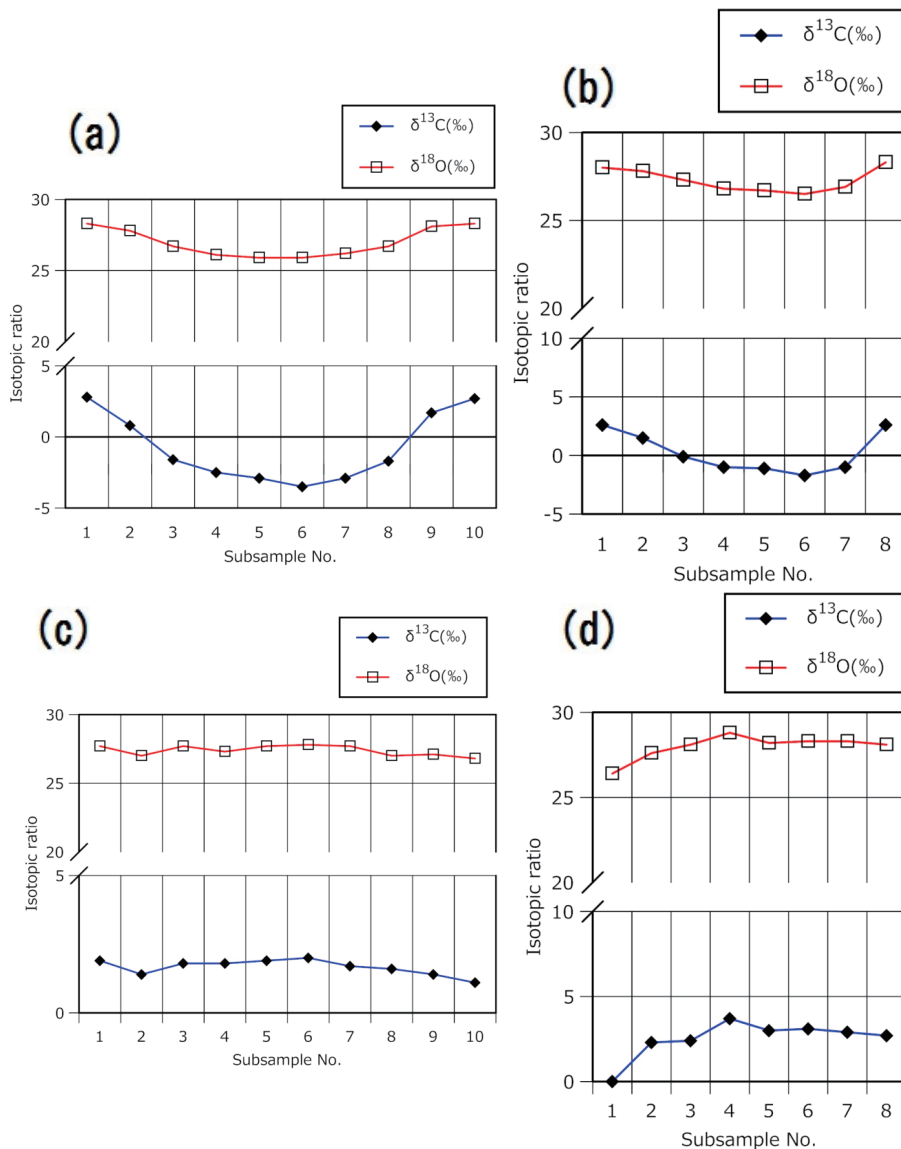


Fig. 11 Center to edge traverse of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of siderite for siderite nodules from Nyudouzuwawa, Loc. 1. (a) Sample name: Yaki1; (b) Sekitan; (c) Cheese; (d) Mac.

とによって最もよく説明できる。団塊のコア→リムへの同位体比変化を基にして間隙水の組成変化を論じることは、concentric growth したことが確かな団塊では可能であるが、pervasive growth した試料では、逆に間違った結論が導きだされてしまう可能性がある。したがって、本研究の後期においておこなった試料採取方法（1 団塊 1 同位体比）は、得られた同位体比が、結晶粒ごとに同位体比が少しずつ異なる炭酸塩鉱物による混合値であ

る、ということをつねに意識しておけば、むしろ適切であると考えられる。

## X-2. 苦灰石・菱鉄鉱団塊の $\delta^{18}\text{O}$ -TCC 関係

同位体分析結果の章で記したように、1 相団塊を構成する苦灰石と菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  は TCC 低下とともに低下し、 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図上でデータ点はやや幅があるものの、左下がりの明瞭な帯を形成している (Fig. 8a)。苦灰石と菱鉄鉱間の酸素同位体分別は  $0 \sim 80^\circ\text{C}$  の間では  $0.4\%$  前後 (Table 7) と小さいので、炭酸塩鉱物—水間の酸素同位体分別 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{carbonate mineral}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ ) という観点からは、苦灰石と菱鉄鉱を同じ鉱物とみなしてよい。したがって、 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図上での苦灰石と菱鉄鉱データ点が示す左下がりの帯は、「同一」炭酸塩鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  が TCC 低下に伴って低下していることを意味している。今、「自生炭酸塩鉱物は、堆積物中で晶出し、堆積物が有していた間隙を埋めた」との仮定のもとでは、TCC vol. % は炭酸塩鉱物が晶出した時の堆積物の間隙率を表している。堆積物は埋没とともに圧密をうけるので、間隙率は埋没深度増大によって低下する。一方、地温は地下深部ほど高くなる。火山や地熱地帯などの熱異常地域を除いて、地温増加率は  $0.02 \sim 0.03^\circ\text{C}/\text{m}$  である (新版地学事典編集委員会, 1996)。このことから、試料の TCC が低いほど、その試料の自生炭酸塩鉱物はより高温で晶出したと推測してよい。

間隙水から晶出した炭酸塩鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  は、間隙水の  $\delta^{18}\text{O}$  と、晶出時の温度によって定まる。炭酸塩鉱物に関しては、炭酸塩鉱物—水間の酸素同位体分別が、温度上昇によって小さくなる。そのため、Fig. 8a に表された左下がり (TCC 低下とともに  $\delta^{18}\text{O}$  低下) の帯状分布は、間隙水の  $\delta^{18}\text{O}$  が埋没進行によっても大きくは変化しなかったという状況のもとでの、温度上昇によって形成された、と考えることができる。間隙水の  $\delta^{18}\text{O}$  が、間隙水より高い  $\delta^{18}\text{O}$  を持つ炭酸塩鉱物や石英などの自生鉱物の晶出のため、埋没深所では海水値 ( $0\%$  vs. SMOW) より数% 低下していた可能性はあるものの、苦灰石と菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  低下が、主要には間隙水  $\delta^{18}\text{O}$  の低下による、との解釈は次の理由で受け入れがたい。1) 間隙水の  $\delta^{18}\text{O}$  値が埋没深度増大によって  $14\%$  (= 最高 TCC を示す試料の  $\delta^{18}\text{O}$  である  $34\%$ —最低 TCC 試料の  $\delta^{18}\text{O}$  である  $20\%$ ) も低下するとは考えにくい。2) この考えに従うと、堆積物表層と堆積物深部とが同じ地温でなければならず、そのような状況も考えにくい。

以下に「苦灰石・菱鉄鉱団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  は、主要には晶出温度によって定まった」との見解に関して、その妥当性を堆積物の「埋没深度—間隙率—温度関係」に照らして検討する。Fig. 8a における左下がりの苦灰石・菱鉄鉱帯状域の中央線を目視により求める。TCC =  $25\%$  を埋没の最深の深度とし、その TCC 値と中央線が交わる位置の  $\delta^{18}\text{O}$  を読むと、 $22\%$  である。Fig. 8a を基にすると、TCC =  $25\%$  での鉱物は菱鉄鉱であると考えてよい。この深度での間隙水の  $\delta^{18}\text{O}$  を海水値より  $4\%$  低い  $-4\%$  (この数値の出典は後述) と仮定すると、酸素同位体分別は  $26\%$  となる。この大きさの同位体分別をもたす温度は、Carothers et al. (1988) の式によると  $53^\circ\text{C}$  である (Table 6)。別所層は玄能石を産することから海底面の温度を  $0^\circ\text{C}$ 、地温勾配を  $0.03^\circ\text{C}/\text{m}$  と仮定すると、 $53^\circ\text{C}$  の地温は  $1766\text{ m}$  の深度となる。Bray and Karig (1985) は構造変形していない海洋堆積盆における間隙率と埋没深度の関係を図示した。その図を Fig. 12 に引用した。メキシコ湾岸

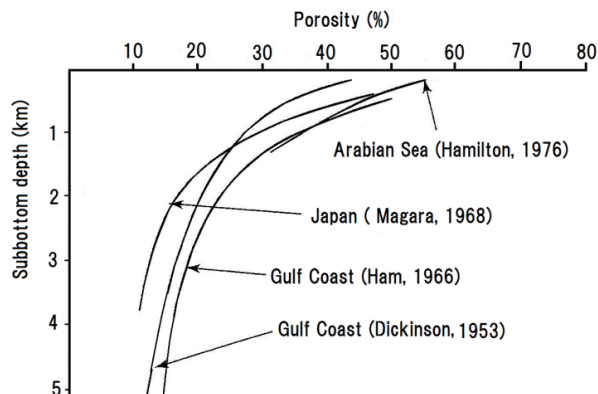


Fig. 12 Porosity versus depth for marine basinal sediments. After Bray and Karig, (1985).

2 地点から得られた間隙率—深度曲線によれば、間隙率25 % は1300～1800 m である (Fig. 12)。松本 (1978) は、日本の油田地帯の掘削によりえられたコア試料のデータを整理し、間隙率—深度曲線を求めた。それによれば、泥岩での TCC25 % は1100～2000 m の埋没深度である。今回菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  より求められた、TCC25 % のとき1766 m、という深度は、Bray and Karig (1985) および松本 (1978) によって示された間隙率—埋没深度曲線と整合している。

間隙水から晶出した炭酸塩鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  から晶出温度さらに埋没深度を推定するうえでは、現在知ることのできない数値を仮定せざるをえない。一つは、鉱物が晶出した深度での間隙水の酸素同位体比であり、もう一つは地温勾配である。前者については、Matsumoto (1992) による日本海での掘削により得られた、深度400 m での実測値を用いた。後者については0.03 °C/m の値を用いたが、別所層には多数のひん岩が貫入しているため、堆積時の地温勾配が0.03 °C/m よりやや高かった可能性は残されている。しかし、以上のような問題があるものの、現在の知見に基づく相応な数値を用いて求められた別所層団塊の生成深度が、実測された間隙率対埋没深度曲線と調和したことは、別所層の苦灰石と菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  が、本質的には晶出温度によって定まったという見解を強く支持している。そして、さらに苦灰石と菱鉄鉱の酸素同位体比が、団塊形成時の値からほとんど変化していない、ということも結論される。

ここまでの議論から、別所層の苦灰石・菱鉄鉱 1 相団塊に関して、ある TCC 値を想定した時、炭酸塩鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  を、ある範囲の値として推定することが可能となった。しかし、その TCC,  $\delta^{18}\text{O}$  を有する炭酸塩鉱物が、苦灰石であるか、菱鉄鉱であるかは、炭酸塩の酸素同位体比からは何もいえない。考察 9 で述べるが、晶出する炭酸塩鉱物の種類を決めているのは、晶出時の堆積物および間隙水が有している化学的性質である。

### X—3. 方解石同位体比の意味

前項において苦灰石や菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  は、それら二鉱物の晶出時の温度によって定まったことが結論された。では方解石については、どうであろうか。10～30 °C において、同

一の水溶液と平衡にある苦灰石と方解石の $\delta^{18}\text{O}$ の差 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Dol}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$ ) は4 ‰前後である (Table 6)。菱鉄鉱—方解石間では同位体分別は3.5 ‰前後である。方解石の $\delta^{18}\text{O}$ も苦灰石や菱鉄鉱と同様に晶出時の温度によって定まったならば、 $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図上で、方解石のデータ点は苦灰石・菱鉄鉱帯状域 (以下, “苦灰石・菱鉄鉱帯” と呼ぶ) より4 ‰下方に位置するはずである。しかし方解石は高 TCC 域 (65~80 ‰) では苦灰石・菱鉄鉱帯の下限より1~3 ‰低い試料が多いのに対し, 中~低 TCC 域 (30~65 ‰) では苦灰石・菱鉄鉱帯の内部にプロットされる (Fig. 8b)。したがって, 方解石データ点は, 高 TCC から低 TCC に行くにしたがって, 苦灰石・菱鉄鉱帯を右から左に横切るように分布し, TCC 低下に伴って $\delta^{18}\text{O}$  が低下する傾向は認めがたい。

森清ほか (2019) は, 長野県や新潟県に分布する新第三系の6地域に産する石灰質団塊の炭素・酸素同位体比を調べた。その結果, 砂岩中の団塊方解石の $\delta^{18}\text{O}$  は, 方解石晶出時の値 (32~35 ‰前後) より8~15 ‰低下していることを見出した。酸素同位体比の低下は方解石に限って認められ, 苦灰石や菱鉄鉱に関してはごく一部の試料を除き, 認められなかった。砂岩中の方解石の低 $\delta^{18}\text{O}$  は, 日本各地の天水の酸素同位体比 (Mizota and Kusakabe, 1994) と比較することにより, 天水起源地下水との同位体交換によりもたらされたと結論された。泥岩中の方解石団塊に関しては, 改変が認められない地層 (長野県富草層群新木田層下部層, 新潟県栃尾地域荒谷層, 神奈川県葉山地域鐙摺層) と, 改変されて酸素同位体比が低下している地層 (長野県鬼無里地域論地層, 長野県飯山地域一ノ瀬層, 新潟県栃尾地域牛ヶ首層と白岩層) とがあった。このことから, 別所層泥岩中の方解石団塊の酸素同位体比も, 地下水や熱水などの低 $\delta^{18}\text{O}$  水との同位体交換によって晶出時の値から変化している可能性が考えられる。以下に, 別所層の方解石団塊の酸素同位体比が, 晶出時の値を保持しているかどうかを検討する。

#### 1) 玄能石と貝化石の $\delta^{18}\text{O}$

玄能石はイカ石の仮晶と考えられている。現世の南極海から得られたイカ石の $\delta^{18}\text{O}$  は34.4, 34.9 ‰,  $\delta^{13}\text{C}$  は-22.9, -18.8 ‰である (Suess et al., 1982)。地層中に産する玄能石は, その内部が, イカ石の同位体比を引き継いだと推定される方解石粒状結晶と, 続成作用起源の方解石間粒結晶からなる (森清ほか, 2018)。新潟県栃尾の荒谷層泥岩に産する玄能石 (方解石団塊の核として産する) では, 全岩 (粒状結晶+間粒結晶)  $\delta^{18}\text{O}$  は32.4~35.4 ‰,  $\delta^{13}\text{C}$  は-22.9~-20.2 ‰であった。荒谷層産玄能石の $\delta^{18}\text{O}$  と $\delta^{13}\text{C}$  が現世イカ石のそれとほぼ同じであることから, 荒谷層産玄能石は炭素・酸素同位体比に関して初生的性質を保持していると結論された (森清ほか, 2018)。一方, 別所層産玄能石の $\delta^{18}\text{O}$  は28.0, 28.8 ‰ (八幡橋), 28.3, 28.4, 28.9 ‰ (越戸), 26.2 ‰ (水上沢) であった。これらは荒谷層産玄能石の値より6~7 ‰低い。

松本市平瀬の犀川河岸 (地点13) から採取された二枚貝化石 (試料16081901) は, アラゴナイトからなる殻がほぼ完全な形で残存していた。その $\delta^{18}\text{O}$  は27.0 ‰であった。現世の海棲貝の酸素同位体比は33 ‰ (5 ‰) ~32 ‰ (10 ‰) である (Epstein et al., 1953)。犀川河岸平瀬から得られた二枚貝化石の炭酸塩殻は, 5~10 ‰での海水との平衡値より約5~6 ‰低い。

#### 2) 刈谷原産, 高 TCC 方解石団塊の $\delta^{18}\text{O}$



刈谷原に産する方解石 1 相団塊のうち、高 TCC (75~85 %) である試料に、次の 4 つがある。試料番号 10041111 (TCC=80.2 %,  $\delta^{18}\text{O}=23.6\text{‰}$ ), 10041112 (同 75.8 %, 24.6 ‰), 13052312 (同 82.5 %, 23.2 ‰), 13052316 (同 76.3 %, 21.8 ‰)。埋没浅所での間隙率は Einsele (1992) に示されている。その間隙率曲線によると、間隙率が 75~85 % であるのは堆積物の表層付近である。そのため、上記間隙率を有する深度での間隙水  $\delta^{18}\text{O}$  は海水値と同じ 0 ‰ と考えてよい。Friedman and O'Neil (1977) による方解石—水間の酸素同位体分別式を用いて、上記方解石 1 相団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  (21.8~24.6 ‰) から平衡温度を求めると、45~62 °C となる。TCC 値から堆積物表層付近での晶出が推定されるが、求められた温度は海水値としてはありえない温度である。

### 3) 反町産、高 TCC 方解石—苦灰石 2 相団塊

反町産の試料 16110506 は、方解石と苦灰石からなる 2 相の団塊で TCC は 86.1 vol. % と高い。方解石と苦灰石の重量比は 8.2 : 1.9 であり、方解石のほう苦灰石より多い。TCC 値における各鉱物の内訳は方解石分が 70.6 vol. %, 苦灰石分が 15.6 vol. % である。方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は 23.3 ‰, 苦灰石のそれは 30.5 ‰ であった。今方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は改変された値ではなく、晶出時の値であると仮定する。この試料は炭酸塩 2 相からなるが、どちらが先に晶出したかはわからない。そのため、次の二つのケースに分けて考える。

ケース A : 方解石が苦灰石より埋没浅所、早期に晶出した場合。この場合、方解石晶出時の間隙率は測定された TCC 値である 86.1 vol. % となる。TCC 値が高いので方解石は埋没浅所での生成であり、そのため堆積物の間隙を満たしていた水の  $\delta^{18}\text{O}$  は海水値である 0 ‰ とみなしてよい。0 ‰ の間隙水と 0~10 °C で平衡にある方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は 32~34 ‰ である。この値は測定された  $\delta^{18}\text{O}$  (23.3 ‰) と大きく異なる。

ケース B : 苦灰石が方解石より浅所、早期に晶出した場合。今、苦灰石も方解石も  $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$  の間隙水から晶出したと想定して晶出温度を求めると、苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  は 30.5 ‰ なので晶出温度が約 32 °C、方解石は約 53 °C である。したがって二鉱物の晶出の温度差は 21 °C となる。地温勾配を 0.03 °C/m とすると、晶出の深度差は 700 m となる。このモデルでは、堆積物表層付近で苦灰石が少量 (15.6 vol. %) 晶出した後、方解石が晶出する 700 m の深度まで炭酸塩が晶出せずに 70.6 vol. % の高間隙率が保たなければならない。掘削コア試料の測定結果によれば、深度 700 m の泥質堆積物の間隙率は 31~43 % 位である (Fig. 12)。圧密に抗して 700 m の深さまで 70.6 vol. % の高間隙率が保たれるとは考えにくい。以上、ケース A、ケース B の検討結果は、当初設けた仮定「方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は改変されていない」が正しくないことを表している。

### 4) 赤怒田、穴沢石灰岩の酸素同位体比

赤怒田および穴沢石灰岩は、その低い  $\delta^{13}\text{C}$  とシロウリ貝化石の産出から、メタン湧水からの沈殿物とされている (佐藤ほか, 1993; Kanno et al., 1998)。含メタン湧水は海底から海水中に噴出したので、メタン酸化起源方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は、0 ‰ の海水と温度 0 °C 前後での平衡値である 34 ‰ 前後の値を示すことが予想される。実際、新潟県松之山の田麦川層泥岩に産したメタン酸化起源方解石団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  は 34~35 ‰ であった (森清・神谷, 2018; 森清ほか, 2019)。しかし、別所層の赤怒田、穴沢石灰岩の  $\delta^{18}\text{O}$  は 21.6~23.0 ‰ と、メタン酸化起源方解石に期待される値より非常に低い。この低い  $\delta^{18}\text{O}$  が、噴出した

メタン湧水が高温（60℃前後）であったためとは考えにくい。なぜなら、赤怒田、穴沢石灰岩中にはシロウリ貝化石が多産するのでシロウリ貝が生息できる水温であったはずである。さらに湧水が噴出時には高温であったとしても、噴出後に低温の海水とまざりあい、噴出孔からの距離や噴出後の経過時間に応じて水温が変化し、その結果方解石の酸素同位体比は変動が大きいはずである。しかし、試料間の $\delta^{18}\text{O}$ のばらつきは非常に小さい。このことは赤怒田、穴沢石灰岩の $\delta^{18}\text{O}$ が、低 $\delta^{18}\text{O}$ 地下水との同位体交換など、後生的に定まったことを示唆している。

5)  $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{18}\text{O}$  図上での中谷産菱鉄鉱—方解石団塊の結線が左下がりであること。

中谷産の菱鉄鉱—方解石 2 相団塊試料は、菱鉄鉱が方解石よりも、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ ともに高い。そのため、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、中谷産団塊試料の菱鉄鉱—方解石結線はすべて左下がりとなる (Fig. 7-5b)。結線が左下がりという性質は、森清ほか (2018) によって報告された、新潟県栃尾地域に分布する荒谷層の菱鉄鉱—方解石 2 相団塊 (試料 AR-1B, 団塊の中心を含む10のサブサンプルが分析された試料) のリム部結線と酷似している。試料 AR-1B は、初生的には菱鉄鉱—方解石 2 相団塊として生成したが、地層陸化後に低 $\delta^{18}\text{O}$ 地下水の浸透を受けて、団塊のリム部ほど方解石 $\delta^{18}\text{O}$ が低下し、一方共存する菱鉄鉱の $\delta^{18}\text{O}$ はほぼ不変であったため、リム部結線が左下がりとなったものである。

今、中谷産 2 相団塊試料16062301 (方解石 $\delta^{18}\text{O}$ が23.1‰, 菱鉄鉱 $\delta^{18}\text{O}$ が28.5‰, TCC=53.1%) について、先の 3) で記した反町産苦灰石—方解石 2 相団塊について行ったような方法 (方解石の酸素同位体比が初生的性質を保持していると仮定した時、それによって求められる温度、深度、TCC 値の間に矛盾が生じないか) により検討すると、以下の結果が得られた: 方解石が菱鉄鉱よりも早期に晶出したと想定すると、その深度 (浅所) の方が菱鉄鉱晶出深度より地温が高くなった。一方、菱鉄鉱の方が早期 (浅所) 晶出とすると、菱鉄鉱 $\delta^{18}\text{O}$ から地温40℃が求まり、その温度となる埋没深度は1330 m, 間隙率は25~31%である。この値は、試料の測定 TCC 値 (53.1%) よりも非常に小さい。これらのことは、「中谷産菱鉄鉱—方解石団塊の方解石酸素同位体比が改変していない」という仮定が正しくないことを表している。

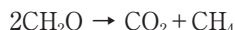
以上、1) ~ 5) までの検討から、別所層に産する方解石を含む各種団塊の方解石酸素同位体比は、晶出時の初生的値を保持しておらず、改変されていると結論される。

#### X—4. トレンド1をもたらした続成作用

$\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図 (Fig. 9) でトレンド1を形成している苦灰石・菱鉄鉱団塊の炭素・酸素同位体比には、次のA), B) の大きな特徴がある。

A) Veizer and Hoefs (1976) は、新第三紀から始生代までの様々な時代の石灰岩の炭素・酸素同位体比を総括し、ヒストグラムにして表した。それを見ると、新第三紀の海成石灰岩の $\delta^{13}\text{C}$ は最高値でも+3‰である。しかし、トレンド1の右上端に位置する試料 (越戸産苦灰石薄層, 試料15052213) の $\delta^{13}\text{C}$ は18.0‰という、海成石灰岩の値より著しく高い値を示している。入道沢産大型苦灰石団塊の $\delta^{13}\text{C}$ 最高値は11.8‰, 三ツ頭山産大型苦灰石団塊の $\delta^{13}\text{C}$ 最高値は13.9‰であり、同じく、海成石灰岩の $\delta^{13}\text{C}$ より著しく高い。一般に、炭酸塩団塊を構成する炭酸塩鉱物は堆積物の初期続成作用によって生成した

ものである (Berner, 1968, 1980; Andrews et al., 2003)。大型苦灰石団塊の高い  $\delta^{13}\text{C}$  値から、それらを形成した初期続成作用はバクテリアによるメタン発酵であると考えられる。有機物の化学組成を  $\text{CH}_2\text{O}$  として表すと、バクテリアによるメタン発酵は



の反応式で表され (Irwin et al., 1977; Froelich et al., 1979),  $\text{CO}_2$  と  $\text{CH}_4$  の間で 90 % 前後の炭素同位体分別が生じる (Rosenfeld and Silverman, 1959)。分解される有機物の  $\delta^{13}\text{C}$  は -25 % 前後なので、マスバランスにより、生成する  $\text{CO}_2$  は +15 % 前後,  $\text{CH}_4$  は -75 % 前後の値となる (Irwin et al., 1977)。生成した  $\text{CO}_2$  は間隙水にとけて  $\text{HCO}_3^-$  となり、これが陽イオンと結びついて炭酸塩となる。したがってメタン発酵により生成した炭酸塩は高い  $\delta^{13}\text{C}$  をもつ。現在の知見からは、海成石灰岩より有意に高い  $\delta^{13}\text{C}$  を示す炭酸塩を生じさせる機構として、メタン発酵以外は考えがたい。

別所層においてはメタン湧水起源の石灰岩 (赤怒田, 穴沢石灰岩) の産出が知られている (佐藤ほか, 1993; Kanno et al., 1998; 延原・大捕, 2009)。本研究においても、それら石灰岩が -40 ~ -35 % という低い  $\delta^{13}\text{C}$  値を示すことから、この石灰岩の  $\text{CO}_3^{2-}$  がメタンの酸化によることが追認できた。メタン酸化起源石灰岩の存在は、別所層堆積物の中においてメタンが生じていたことを裏付けている。

B) トレンド 1 を構成している試料では、 $\delta^{18}\text{O}$  の低下に伴って、 $\delta^{13}\text{C}$  も連続的に低下している。 $\delta^{18}\text{O}$  の低下は、考察 2 において、埋没深度増大、温度上昇によってもたらされたと結論された。

Claypool and Kaplan (1974) は DSDP コア試料の間隙水に溶存している  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  が、海底下 300 m 付近を超えると次第に低くなることを見出した。そのことは、メタン発酵ゾーンより深部では有機物の無機熱分解 (thermal decarboxylation) が生じ、低  $\delta^{13}\text{C}$  (-20 % 前後) の  $\text{CO}_2$  が生成して間隙水に付加しているためであると結論した。それに基づき、Hennessy and Knauth (1985) は、メタン発酵ゾーンで間隙水中の溶存  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  が最高となり、それ以深では深度増大とともに  $\delta^{13}\text{C}$  が低下する状況を、溶存  $\text{CO}_2$  の  $\delta^{13}\text{C}$  対深度図として示した (Fig. 13)。本研究で認められた、苦灰石・菱鉄鉱団塊によるトレンド 1 は、Claypool and Kaplan (1974), Irwin et al. (1977) および Hennessy and Knauth (1985) らの学説によって、最もよく説明できる。すなわち埋没浅所生成の団塊の  $\text{CO}_3^{2-}$  はメタン発酵起源であるが、埋没深度増大とともに、団塊  $\text{CO}_3^{2-}$  への有機物熱分解起源  $\text{CO}_2$  の割合が増大していった。

Claypool and Kaplan (1974) は、有機物の無機熱分解起源  $\text{CO}_2$  の間隙水への付加は、埋没深度 300 m 付近から始まっていると報告した。一方、Irwin et al. (1977) は、メタン発酵から有機物熱分解へと変わる深度を  $10^3$  m のオーダーとした。本研究において同位体分析された全試料の  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図 (Fig. 9) において、トレンド 1 の左下端は  $\delta^{18}\text{O} = 20 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -6 \text{ ‰}$  付近である。その付近の値をとる鉱物は苦灰石である。考察 2 でおこなったのと同じくその深度での間隙水の  $\delta^{18}\text{O}$  を -4 ‰ と仮定すると、苦灰石-水間の酸素同位体分別は 24 ‰, 平衡温度は 67 °C となる (Table 6)。地温増加率を 0.03 °C/m とすると、苦灰石晶出深度は 2230 m と計算される。Claypool and Kaplan (1974) や Irwin et al. (1977) によると、その深度は有機物の無機熱分解が生じている深度である。し

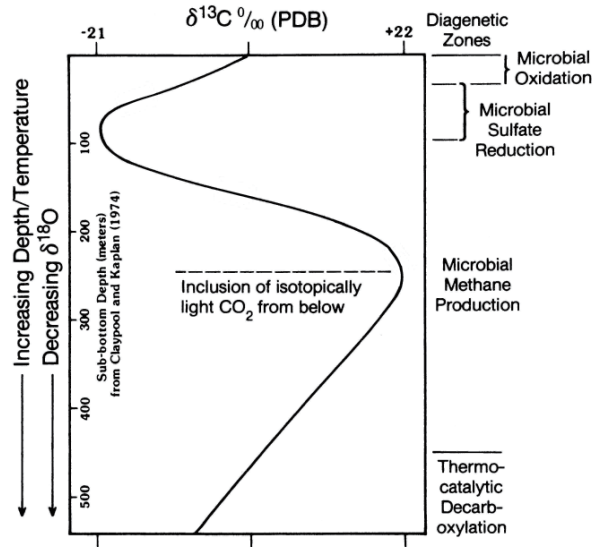


Fig. 13 Effects of diagenetic reactions on the  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  dissolved in pore water of deep-sea sediments. After Hennessy and Knauth (1985).

たがって、今回求められた苦灰石・菱鉄鉱団塊の TCC 値と炭素・酸素同位体比、酸素同位体比から推定される温度と埋没深度、および有機物分解反応の性質、はすべて整合しているといえる。

#### X-5. トレンド2の成因

考察4において、トレンド1をもたらした続成作用は、メタン発酵から有機物の無機的熱分解であると結論された。メタン発酵は、間隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  が硫酸塩還元バクテリアの呼吸によって消費つくされた後に生じるバクテリア活動である。硫酸塩還元は、海水／堆積物境界直下、堆積物表層付近から始まっているので、硫酸塩還元起源の炭酸塩団塊は、高い  $\delta^{18}\text{O}$  (32～35 ‰) と低い  $\delta^{13}\text{C}$  値 (−25 ‰ 前後) で特徴づけられる。その一つの例として、新潟県栃尾に分布する荒谷層泥岩に産する玄能石包有および玄能石欠如の方解石団塊（森清ほか, 2018；森清ほか, 2019）があげられる。別所層においては、荒谷層の方解石団塊に相当する高  $\delta^{18}\text{O}$  かつ低  $\delta^{13}\text{C}$  値を持つ団塊は、入道沢産の3相団塊（試料NN2）と中尾産の苦灰石一方解石2相団塊（試料15112902）の方解石を除いて、認められなかった。では、別所層においては、硫酸塩還元起源の団塊は産しないのだろうか。

考察3において、別所層の方解石団塊の酸素同位体比は、地下水などの低  $\delta^{18}\text{O}$  水の浸透を受けたことにより改変されていると結論された。そのため、別所層において硫酸塩還元ステージ生成を示すような同位体比をもつ団塊の欠如は、同位体比改変の結果である可能性がある。そこで以下に、分析された方解石団塊、硫酸塩還元ステージ生成の方解石、地下水と平衡にある方解石、それぞれの同位体比を比較検討する。

<硫酸塩還元最盛期生成の方解石同位体比, p-SR>



硫酸塩還元は、堆積物表層直下（およそ数十 cm）から生じているが、そのようなごく浅所では海水由来  $\text{HCO}_3^-$  が間隙水中に残存しているので、間隙水  $\text{HCO}_3^-$  の  $\delta^{13}\text{C}$  は有機物の値である  $-25\%$  より高い (Fig. 13)。埋没が進むと、間隙水中での有機物の酸化起源  $\text{HCO}_3^-$  の割合が高くなるので、間隙水  $\text{HCO}_3^-$  の  $\delta^{13}\text{C}$  は  $-25\%$  前後となる。さらに進むと、メタン発酵起源の高い  $\delta^{13}\text{C}$  をもつ  $\text{CO}_2$  が間隙水に付加されていくので、深度増大とともに間隙水  $\text{HCO}_3^-$  は  $-25\%$  より高くなっていく (Fig. 13)。埋没深度増大にともなう間隙水  $\text{HCO}_3^-$  の  $\delta^{13}\text{C}$  のこのような変化から、間隙水  $\delta^{13}\text{C}$  が  $-25\%$  前後のときは、硫酸塩還元の“最盛期”といってよい。この硫酸塩還元最盛期に生成した方解石の同位体比として、酸素同位体比が改変していないことが判明している、栃尾地域の荒谷層泥岩中の、玄能石を包有する方解石団塊 ( $\delta^{18}\text{O}=32\sim35\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-23\sim-18\%$ ; 森清ほか, 2018) の値を採用する。これを範囲 p-SR (peak period of sulfate reduction) と呼ぶ。現世の南極海産イカ石の同位体比 (Suess et al., 1982) は、範囲 p-SR の中に入る。

#### ＜地下水と平衡にある方解石＞

別所層堆積物への地下水の浸透は、別所層が陸化した後であるから、糸魚川—静岡構造線西側の山地の隆起が始まった鮮新世後半以降（日本の地質「中部地方 I」編集委員会, 1988）の事象と推測される。したがって、別所層中を流動した地下水の  $\delta^{18}\text{O}$  として、現在の天水値を採用してもよいであろう。Mizota and Kusakabe (1994) に基づくと、長野県中央部の現在の天水の  $\delta^{18}\text{O}$  は  $-12\sim-11\%$  である。地下水温を  $15^\circ\text{C}$  とすると、 $15^\circ\text{C}$  での方解石—水間の酸素同位体分別は  $30.5\%$  である (Table 6)。そのため、地下水と平衡にある方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は  $18.5\sim19.5\%$  となる。地下水に溶存する炭酸水素イオンは、大気  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}=-7\%$ )、土壌バクテリアの呼吸により生成した  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}=-25\%$ )、有機物の酸化により生成した  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}=-25\%$ )、地層に含まれる石灰質生物遺骸の溶解 ( $\delta^{13}\text{C}=0\%$ )、などに由来している。地下水炭酸水素イオンへのそれぞれの寄与の程度は、おそらく地域および地質条件によって異なっている。そのため別所層中を流動した地下水中の炭酸水素イオンの  $\delta^{13}\text{C}$  値を特定することは困難である。そのため、酸素同位体比の改変がほぼ完全と結論されている中部地方新第三系砂岩中の方解石団塊について、その  $\delta^{13}\text{C}$  が集中する値である  $-7\sim0\%$  (森清ほか, 2019) を、地下水炭酸水素イオンと平衡にある方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  と仮定した。以上を整理すると、別所層を流動した地下水と平衡にある方解石の炭素・酸素同位体比は、 $\delta^{13}\text{C}=-7\sim0\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}=18.5\sim19.5\%$  の値をもつと推定する。 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、この同位体比範囲を、範囲 GR (ground water) と呼ぶ。

#### 1) 八幡橋産玄能石と方解石団塊

八幡橋産玄能石と方解石団塊の同位体比データを  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上にプロットすると、右下がりのほぼ直線的な配列が認められた (Fig. 7-7)。その図に p-SR と GR を記入すると、八幡橋産試料は p-SR と GR を結んだ帯の中に位置する (Fig. 14a)。このことは、八幡橋産玄能石と方解石団塊は、初生的には p-SR に相当する炭素・酸素同位体比をもっていたが、地層の陸化後、地下水の浸透を受け、地下水と同位体交換をおこなったため、玄能石と方解石団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  は低下し、一方  $\delta^{13}\text{C}$  は上昇した結果と解釈できる。 $\delta^{18}\text{O}$  が最も低い試料（試料 13110803, 15052217a）は同位体比改変が最も進んだ試料、 $\delta^{18}\text{O}$  がそれよ



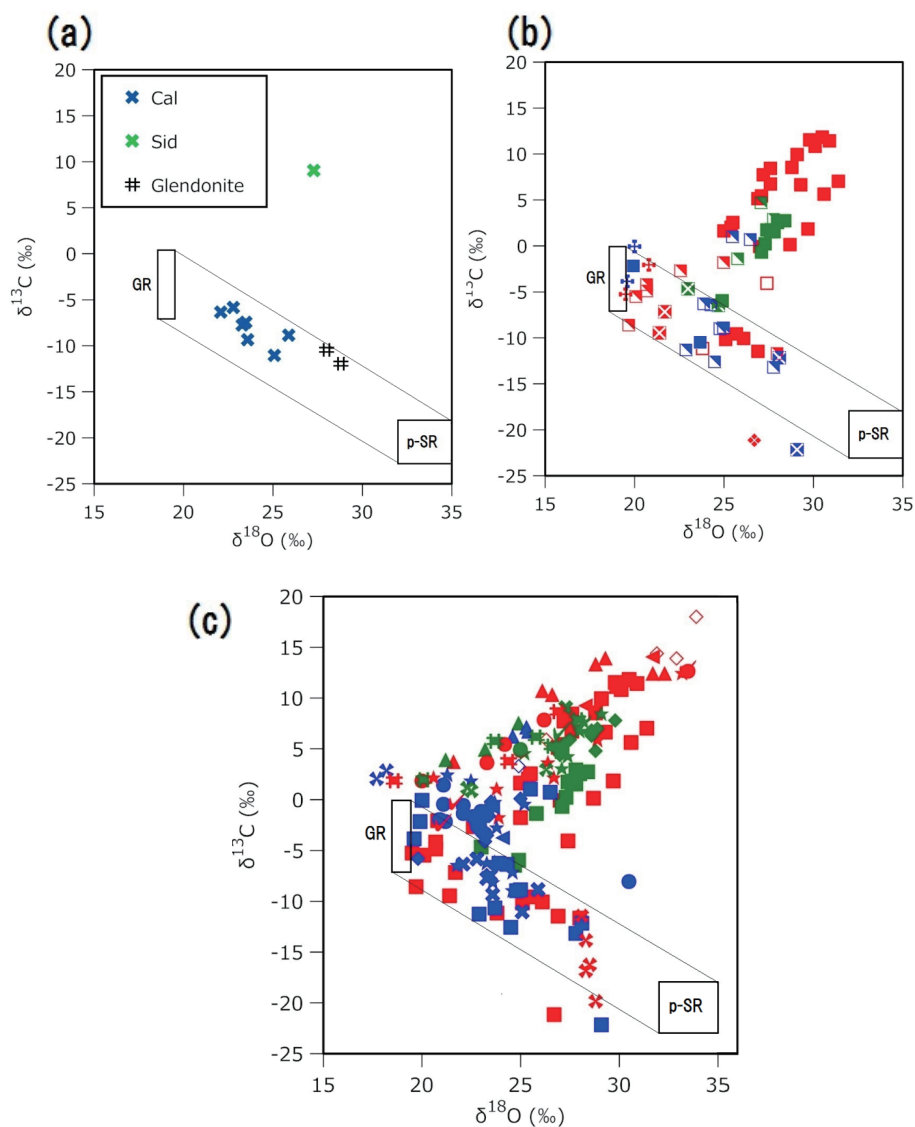


Fig. 14 Comparison of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of nodules with GR and p-SR. GR is defined as isotopic composition of calcite in equilibrium with ground water. p-SR is defined as isotopic composition of calcite formed at the peak stage of sulfate reduction. (a) Hachimanbashi, Loc. 7; (b) Nyudouzawa, Loc. 1; (c) The whole isotopic data.

り高い値の試料は同位体交換が途中で凍結された試料と考えられる。硫酸塩還元ステージ生成の方解石団塊が地下水と同位体交換をおこなったが、交換が不完全であったため、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、団塊の同位体比データ点が晶出時の値 (p-SR) を起点としてそれより左上方へと直線的に変化している例が、富草層群大下条層砂岩に産する方解石団塊において認められている (森清ほか, 2019)。

## 2) 入道沢産の方解石を含む団塊

Fig. 14b に、入道沢産の各種団塊中の苦灰石、菱鉄鉱、方解石の同位体比、および範囲 GR、範囲 p-SR を示した。方解石を含む団塊全15試料のうち12試料のデータ点は、範囲 GR と範囲 p-SR を結ぶ帯の中に入っている。このことは、入道沢産団塊の方解石の大部分が p-SR の値をもつ硫酸塩還元最盛期生成であること、団塊が生成後、地下水の浸透を受け、方解石同位体比が p-SR から GR に向かって変化した、と解釈できる。とくに、海緑石砂岩中の方解石（試料 5-8CalAnk, 7-10Cal）とアンケライト（4-7Ank, 5-8CalAnk）が、範囲 GR にほぼ相当する値であることは、上記解釈と調和している。なぜなら、方解石団塊が砂岩中に産する場合、母岩である砂岩の透水性が高いため、酸素同位体比改変が進んでいる場合が多いからである（森清ほか, 2019）。範囲 GR と範囲 p-SR を結ぶ帯内に入らない方解石については、次章で述べる。

本研究で同位体分析した全試料を  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図にプロットすると左下がりのトレンド 1 と、右下がりのトレンド 2 が認められた (Fig. 9)。トレンド 2 を構成する鉱物は、苦灰石もあるが大半は方解石である。 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図に全試料の同位体比、範囲 GR、範囲 p-SR を記入したのが、Fig. 14c である。トレンド 1 から外れているデータ点のほとんどは、範囲 p-SR と範囲 GR を結ぶ帯の中にプロットされる。したがってトレンド 2 は、初生的には p-SR の値をもつ方解石を主とする炭酸塩鉱物が、天水起源地下水の浸透を受けて、炭素・酸素同位体比が変化したことにより形成された二次的トレンドであると結論される。

トレンド 2 の中には、苦灰石も含まれる。特に保福寺峠北東の谷から得られた苦灰岩薄層 68B は、低い  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-20 \sim -12 \text{‰}$ ) と高い TCC ( $71 \sim 75 \text{‰}$ ) から硫酸塩還元ステージ生成であることが推測されるが、その  $\delta^{18}\text{O}$  は  $28.5 \text{‰}$  前後と p-SR 値より少し ( $3 \sim 7.5 \text{‰}$ ) 低いだけである。しかし p-SR 範囲は硫酸塩還元最盛期生成の方解石として想定されたものである。硫酸塩還元最盛期生成の苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  を、p-SR 方解石と平衡にある苦灰石として推定すると、それは  $36.5 \sim 39.5 \text{‰}$  ( $0^\circ\text{C}$  の時) となる。したがって、試料 68B の  $\delta^{18}\text{O}$  は、硫酸塩還元最盛期生成の苦灰石  $\delta^{18}\text{O}$  より、 $8 \sim 11 \text{‰}$  低い。このことは、同位体変質に対して抵抗性が大きいと結論されている苦灰石や菱鉄鉱（森清ほか, 2019）であっても、団塊が小サイズであることなど条件によっては、 $\delta^{18}\text{O}$  の低下が起これることを表している。実際、団塊内部の同位体比変化が調べられた新潟県栃尾地域の荒谷層産菱鉄鉱一方解石 2 相団塊（試料 AR-1B）のリム部では、菱鉄鉱  $\delta^{18}\text{O}$  が内部より最大  $7 \text{‰}$  低下している（森清ほか, 2019）。

## X—6. 改変前同位体比が、p-SR 内に入らない方解石

ではすべての団塊方解石の改変前の値は、硫酸塩還元最盛期 (p-SR) での生成なのであろうか。別所層を流動した地下水と平衡にある方解石の同位体比は、地点を問わずほぼ一定と考えてよいだろう。そこで、それぞれの地点ごとに、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上に GR と団塊方解石の同位体比をプロットし、GR と方解石データ点を結んだ線を高  $\delta^{18}\text{O}$  側に延長すれば、改変前の方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  が求められるであろう。ただし、この方法では方解石の改変前の酸素同位体比を推定できないので、荒谷層の玄能石欠如型方解石団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  であ

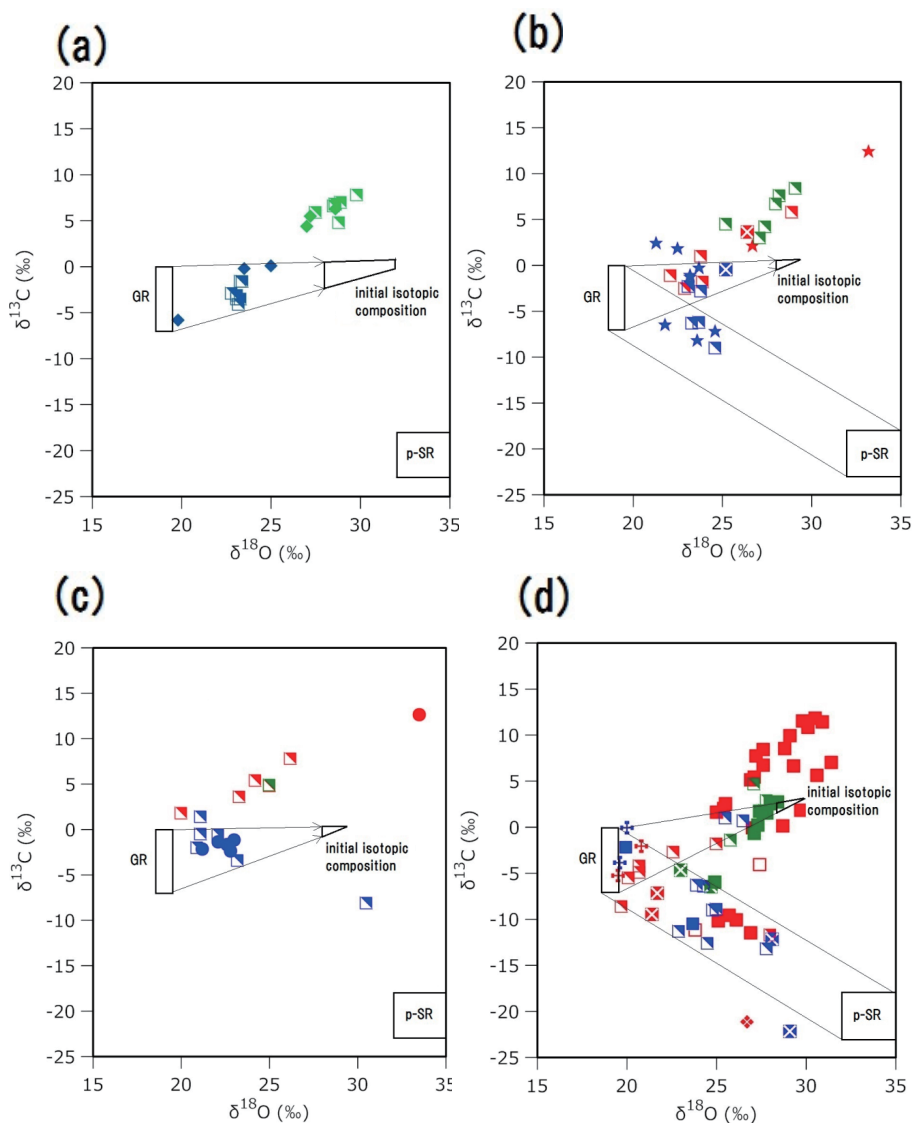


Fig. 15 Initial isotopic composition of calcite inferred. (a) Nakatani, Loc. 5; (b) Kariyabara, Loc. 3; (c) Nakao, Loc. 4; (d) Nyudouzawa, Loc. 1.

る28~32 ‰を仮定する。

#### 1) 中谷産の菱鉄鉱一方解石2相団塊

$\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図に範囲 GR と中谷産の菱鉄鉱一方解石2相団塊の菱鉄鉱と方解石の同位体比を示したのが Fig. 15a である。上記方法により改変前の方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  値を推定すると、 $-3 \sim 0$  ‰となった。この値は、p-SR より約20 ‰高い。

#### 2) 刈谷原産団塊の方解石

Fig. 15b に、刈谷原産団塊の同位体比と、GR、p-SR を示した。刈谷原産の高 TCC

(75~85 %) 方解石 1 相団塊 4 試料中の 3 試料 (試料10041111, 10041112, 13052316) および方解石を含む 2 相団塊 3 試料 (試料10041103, 10041108, 10041109), 計 6 試料が, p-SR-GR 帯の中に入る。2 相団塊での鉱物の量比は方解石が他方より多く, かつ TCC も 1 相団塊では 75.8~82.5 %, 2 相団塊でも 61.3~75.0 % と高いため, p-SR-GR 帯の中に入る方解石は改変前は p-SR と考えてよい。これら以外の方解石 8 試料の同位体比は, p-SR-GR 帯の上方にプロットされる。 $\delta^{13}\text{C}$  が GR より高い試料16071201と15061106 は TCC 値が, それぞれ 30.9, 50.1 % と低い。この 2 試料を除いて, GR—データ点結線を高  $\delta^{18}\text{O}$  側へ延長し, 改変前の  $\delta^{13}\text{C}$  を推定すると,  $\delta^{18}\text{O}$  が 28 % のとき  $\delta^{13}\text{C}$  は -1 ~ 0 % となった。この値は, p-SR より約 20 % 高く, 中谷産方解石の推定改変前  $\delta^{13}\text{C}$  とほぼ同じである。

### 3) 中尾産団塊の方解石

Fig. 15c に, 中尾産団塊の同位体比と, GR, p-SR を示した。中尾産方解石の炭素・酸素同位体比は, 試料15112902と15112904 (菱鉄鉱—方解石 2 相団塊) を除くと,  $\delta^{13}\text{C} = -3.4 \sim -0.5 \text{ ‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 20.9 \sim 23.2 \text{ ‰}$  の狭い範囲に集中している。同位体比のばらつきが小さいという性質は, 中~粗粒砂岩中の方解石団塊に認められ (森清ほか, 2019), 地下水との同位体交換がほぼ完全であった場合と解釈されている。したがって, 中尾産方解石も地下水と再平衡した場合と解釈され, GR と方解石データ点との結線から, 改変前の方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  は -1 ~ 0 % 前後と推定される (Fig. 15c)。この値は, p-SR より約 20 % 高く, 改変前の中谷及び刈谷原産方解石とほぼ同じである。

### 4) 入道沢産の方解石

入道沢に産する含方解石団塊には,  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上でのデータ点が p-SR-GR 帯より上方に位置する試料がある (Fig. 7-1b)。それは, 試料08061802と08061804で, 両者とも菱鉄鉱—方解石 2 相団塊である。2 鉱物の量比は菱鉄鉱 >> 方解石で, TCC は 63~67 % であった。先に述べた方法により, 改変前の方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  を推定すると +1 ~ +2 % であった (Fig. 15d)。この値は, 共存する菱鉄鉱の  $\delta^{13}\text{C}$  (試料08061802では 1.8 %, 08061804は 2.9 %) よりわずかに低い。

中谷, 刈谷原, 中尾および入道沢から得られた試料を検討すると, 方解石の改変前  $\delta^{13}\text{C}$  は, 硫酸塩還元最盛期 (p-SR) の値だけでなく, それより高い値をとる試料もあった。とくに菱鉄鉱を伴って 2 相団塊を構成している方解石の推定  $\delta^{13}\text{C}$  は p-SR より著しく高い。しかしその値は共存する菱鉄鉱の  $\delta^{13}\text{C}$  より低い。このような炭素同位体比は, 続成作用のどのステージでの晶出をあらわしているのだろうか。

方解石  $\delta^{13}\text{C}$  が菱鉄鉱  $\delta^{13}\text{C}$  より数~10 % 低い, という例は, 新潟県栃尾地域荒谷層の菱鉄鉱—方解石 2 相団塊, 新潟県松之山地域田麦川層の同 2 相団塊, 長野県鬼無里地域論地層の同 2 相団塊, 長野県飯山地域一ノ瀬層の同 2 相団塊, 神奈川県葉山地域の鉾摺層に産した菱鉄鉱と方解石 (両者とも 1 相団塊) において認められている (以上, 森清ほか, 2018, 2019)。これらのうち, 菱鉄鉱と方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  が大きく違わないため, 方解石の酸素同位体比が改変されていないと結論されている試料は, 荒谷層産 2 相団塊 AR-1B のコア部, 田麦川層の 2 相団塊, 鉾摺層産の菱鉄鉱 1 相団塊と方解石 1 相団塊である。これら団塊の方解石  $\delta^{18}\text{O}$  (30~34 ‰) から求められる温度が 0~10 °C と低温であること, 荒谷

層の方解石団塊では  $\delta^{13}\text{C}$  上昇にともなって  $\delta^{18}\text{O}$  がわずかに低下することから、 $\delta^{13}\text{C}$  が p-SR より高い方解石は、硫酸塩還元が最盛となる深度よりは深い、メタン発酵が最盛となる深度よりは浅い深度で晶出したと考えられる。したがって、別所層の団塊方解石のうち、先に述べた方法により推定された改変前  $\delta^{13}\text{C}$  が p-SR より高い試料は、硫酸塩還元末期、いかえればメタン発酵への移行期に晶出したと、結論される。

炭素・酸素同位体比が測定された試料 (Table 5) について、どの試料の方解石が硫酸塩還元ステージ生成と考えられるかを検討し、その結果を Table 8 に示した。「硫酸塩還元ステージ生成」と判定する根拠は、(1)試料が高い TCC 値 (およそ 60 % 以上) をもつこと、(2)  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、データ点が GR と p-SR を結んだ帯中に入る (硫酸塩還元最盛期生成を表す)、(3) GR とデータ点結線の延長が、高  $\delta^{18}\text{O}$  域 (28~32 %) において  $\delta^{13}\text{C} = -3 \sim +2\text{‰}$  前後に収束すること (硫酸塩還元末期を表す)、である。Table 8 から、同位体分析された方解石を含む団塊全 66 試料のうち、55 試料が硫酸塩還元最盛期 (p-SR) ないし硫酸塩還元末期 (メタン発酵移行期) での生成であった。

硫酸塩還元ステージ生成とは考えがたく、成因および生成ステージが不明な方解石は、TCC 値が 50 % 以下であるなど、TCC が際立って低い試料である。それらは、入道沢産方解石 1 相団塊 (試料 14100426, TCC = 19.3 %), 刈谷原産 1 相団塊 (試料 15061106, 50.1 %; 16071201, 30.9 %), 中尾産の苦灰石一方解石 2 相団塊 (試料 13052322, 42.1 %) と菱鉄鉱一方解石 2 相団塊 (試料 15112904, 33.6 %), 中谷産 1 相団塊 (試料 16071901, 42.2 %; 16071907, 21.4 %) と菱鉄鉱一方解石 2 相団塊 (試料 16062303, 36.3 %), 保福寺峠産方解石質砂岩薄層 (試料 10052806, 22.1 %; 10052811, 18.2 %), 反町産菱鉄鉱一方解石 2 相団塊 (試料 16110507, 47.3 %) である。硫酸塩還元は、嫌気性の硫酸塩還元バクテリアの呼吸による化学反応であり、海底面直下のような、間隙水中に  $\text{SO}_4^{2-}$  は存在するが  $\text{O}_2$  は存在しないような埋没深度で生じている。そのため、低 TCC である団塊の方解石晶出を硫酸塩還元によると考えることには無理がある。一方、「堆積物の埋没が進み、間隙率が低下した深部でも方解石の晶出があった」と考えると、低

Table 8 Number of the nodules whose calcite was formed in the sulfate reduction stage.

Locality No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
	Authigenic carbonate mineral	Nodule type	Nyudou-zawa	Mitsugashira-yama	Kariyabara	Nakao	Nakatan	Gouto	Hachimanbashi	Mizukami-zawa	Hofukuji Pass	Akashina	Sorimachi
1 Phase nod	Calcite	Cal nod	1		6	5	1		7				
			1		2		2						
		thin bed of calcitic ss									2		
2 phase nod	Dol + Cal	Dol-Cal 2 phase nod	6	4	2	4		1				1	2
						1							
	Sid + Cal	Sid-Cal 2 phase nod	3		3	1	6						1
							1						
3 phase nod	Dol + Sid + Cal	Dol-Sid-Cal 3 phase nod	2		1								

Bold character : calcite of sulfate reduction origin.



TCC の方解石 1 相および含方解石 2 相団塊の産出を説明できる。しかし、なぜ埋没深所で方解石晶出が生じるのかは、本研究では明らかにできなかった。

#### X-7. 2 相, 3 相団塊における結線の傾きの意味

各種 2 相, 3 相団塊の同位体比を  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上に示し、共存鉱物を線で結ぶと、その結線は左下がりの傾きを示す場合が多い。そのような例は、苦灰石—方解石結線に関しては、三ツ頭山試料で 3 試料、刈谷原で 3 (3 相団塊を 1 試料含む)、中尾で 3、越戸で 1、反町で 2 あった。苦灰石—菱鉄鉱結線に関しては、入道沢で 3 (3 相団塊を 2 試料含む)、三ツ頭山で 1、刈谷原で 3、菱鉄鉱—方解石結線では、入道沢で 3、刈谷原で 3、中谷で 7 試料あった。結線が左下がりという性質は、今回得られた同位体比全データを  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図にプロットした時に現れてきたトレンド 1 と同じである。このことは何を意味しているのだろうか。以下、2 鉱物の結線の傾きの意味を検討する。

##### 1) 苦灰石—菱鉄鉱結線

苦灰石と菱鉄鉱に関しては、TCC 低下とともに  $\delta^{18}\text{O}$  が低下することから、 $\delta^{18}\text{O}$  は晶出時の地温によって定まったこと、同位体比は晶出時の値を保持していること、が考察 2 で結論された。苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊は、上に地点ごとに産出数を記した全試料において、菱鉄鉱の方が苦灰石よりも  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  とも高く、逆の性質を示す苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊は認められなかった。苦灰石—菱鉄鉱間の  $10^\circ\text{C}$  での酸素同位体分別 ( $=\delta^{18}\text{O}_{\text{Dol}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Sid}}$ ) は  $0.5\text{‰}$  で、 $\delta^{18}\text{O}$  は苦灰石の方が高い (Table 6)。しかし、別所層の苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  をみると、菱鉄鉱のほうが苦灰石よりも高い。このことから、苦灰石と菱鉄鉱は同時晶出ではなく、晶出深度が異なることが結論される。苦灰石—菱鉄鉱間の  $10^\circ\text{C}$  での炭素同位体分別 ( $=\delta^{13}\text{C}_{\text{Dol}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Sid}}$ ) は  $-3.2\text{‰}$  である (Chacko et al., 2001)。2 相団塊の苦灰石—菱鉄鉱間の  $\delta^{13}\text{C}$  の差は、入道沢産の 3 相団塊を除くと  $-3.2\text{‰}$  より低く、とくに刈谷原産試料では  $-9.2 \sim -7.4\text{‰}$  と平衡分別値より著しく低い。 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、苦灰石—菱鉄鉱結線がトレンド 1 と同じ左下がりであること、2 相のうちの菱鉄鉱が苦灰石よりも高  $\delta^{18}\text{O}$ 、高  $\delta^{13}\text{C}$  であることから、菱鉄鉱が先に晶出し、その後埋没がさらに進んだとき、より  $\delta^{18}\text{O}$  と  $\delta^{13}\text{C}$  の低い苦灰石が晶出したと結論される。つまり、苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊が示す左下がり結線は、鉱物品出時の深度および温度の違いを表している。苦灰石と菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  値の違いは温度によって、 $\delta^{13}\text{C}$  値の違いは、有機物熱分解起源の低  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  の間隙水への付加の程度の違いによってもたらされた。

##### 2) 菱鉄鉱—方解石結線

菱鉄鉱—方解石 2 相団塊は、刈谷原で 3 試料、中谷で 7 試料得られ、いずれも菱鉄鉱の方が方解石よりも  $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  が高いので、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で結線は左下がりである。このことは一見、菱鉄鉱が先に晶出し、その後の埋没が進んだ時点で方解石が晶出したようにみえるが、考察 3 によって方解石の同位体比は地下水との同位体交換によって改変されていることが結論されている。そのため、菱鉄鉱  $\delta^{18}\text{O}$  が方解石  $\delta^{18}\text{O}$  より高いという事実に基づいての、埋没進行による菱鉄鉱→方解石という晶出順序は導けない。菱鉄鉱—方解石結線が左下がりという性質は、次のようにして形成された。

①硫酸塩還元末期に方解石が晶出した。その後間隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  が消費つくされたため、

バクテリア活動はメタン発酵となり、このステージにおいて菱鉄鉱が晶出した。

②硫酸塩還元からメタン発酵への移行は堆積物の浅～中浅所で起こるので、方解石と菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  はほぼ同じ値である。なぜなら両鉱物が同時晶出ならば、菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  は方解石のそれより 4 ‰ 前後高い値をとるが (Table 6), 菱鉄鉱晶出は方解石晶出より後 (より深所) なので、菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  は方解石との平衡時の値より低くなる。両者の相殺効果により、菱鉄鉱と方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  はほぼ近い値となる。一方、炭素同位体比に関しては、メタン発酵ステージ生成の菱鉄鉱の  $\delta^{13}\text{C}$  は +10 ‰ に達する正の高い値、一方硫酸塩還元末期生成の方解石  $\delta^{13}\text{C}$  は、菱鉄鉱のそれより数～10数 ‰ 低い値である。したがって、同位体比改変前の菱鉄鉱一方解石 2 相団塊の同位体比を  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上に表すと、2 鉱物の結線はほぼ鉛直となる。このような菱鉄鉱一方解石結線がほぼ鉛直である、という例は、酸素同位体比の改変をうけていない、松之山地域田麦川層の 2 相団塊において認められている (森清ほか, 2019)。

③別所層は陸化後、地下水の浸透を受けた。そのため団塊方解石は低  $\delta^{18}\text{O}$  の地下水と同位体交換を行い、方解石  $\delta^{18}\text{O}$  は晶出時の値より低い値へと変化した。一方、菱鉄鉱の酸素同位体比は、菱鉄鉱は二次的変化を受けにくいという鉱物特性から、ほとんど変化しなかった。このようにして、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上での菱鉄鉱一方解石結線が、左下がりとなった (Fig. 16の(a))。すなわち、菱鉄鉱一方解石 2 相団塊の結線の左下がりという性質は、団塊形成後の地下水浸透により形成された二次的なものであり、続成作用によるものではない。

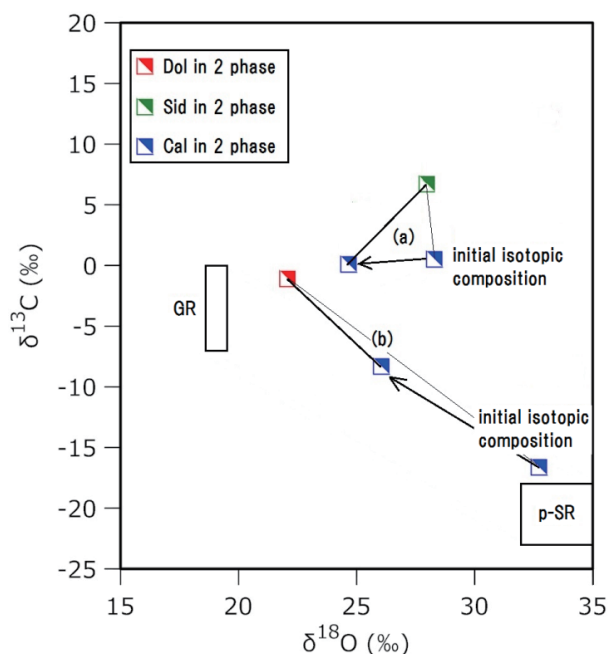


Fig. 16 The effect of the isotopic alteration of calcite on tie-line of two minerals.

### 3) 苦灰石—方解石結線

苦灰石—方解石 2 相団塊の結線も、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で左下がりの性質を示し、苦灰石の方が方解石よりも高  $\delta^{13}\text{C}$ 、高  $\delta^{18}\text{O}$  である。左下がり結線の形成機構は、菱鉄鉱—方解石結線の場合とほぼ同じである。すなわち、

①方解石は硫酸塩還元ステージ生成、苦灰石はメタン発酵ステージ生成なので、両鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  は近い値であるが、 $\delta^{13}\text{C}$  は苦灰石の方が高い。そのため、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、改変前の 2 鉱物の結線はほぼ鉛直であった。

②地下水の浸透により、方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は低い値へと変化した。一方、苦灰石の  $\delta^{18}\text{O}$  は変化しなかった。

③ ①、②の理由により、 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で方解石のデータ点は晶出時の位置より、左側に移動し、そのため苦灰石—方解石結線は左下がりとなった (Fig. 16の(a)と同じであるが、鉱物種は苦灰石と方解石である)。

しかし、入道沢産苦灰石—方解石 2 相団塊や 3 相団塊の苦灰石—方解石結線は右下がりである。たとえば試料09042306の方解石  $\delta^{18}\text{O}$  は苦灰石のそれよりも約 7 ‰ 高く、一方  $\delta^{13}\text{C}$  は約 8 ‰ 低い。そのため  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で苦灰石—方解石結線は右下がりとなり、GR-p-SR 帯とほぼ平行となっている。同様な性質を示す 2 相団塊は、試料09042304, 09042307, 14041912, 14041931, 3 相団塊としては試料 NN1, NN2がある。結線が右下がりである 2 相、3 相団塊の苦灰石は  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、入道沢産の大型苦灰石 1 相団塊上列の左下端に位置している (Fig. 7-1b)。すなわち、それら苦灰石の  $\delta^{13}\text{C}$  と  $\delta^{18}\text{O}$  は、低  $\delta^{18}\text{O}$  のため範囲 GR に近く、かつ別所層の苦灰石としては低い  $\delta^{13}\text{C}$  (おおよそ -10 ~ 0 ‰) であることが特徴的である。

先に方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  は地下水との同位体交換のため低い値へと変化した、そのために  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で苦灰石—方解石結線は左下がりとなる、と記したが、改変によって左下がりとなるのは、晶出時の両鉱物の  $\delta^{18}\text{O}$  の差があまり大きくない場合である。同位体比が改変されにくい苦灰石が、入道沢産の 2 相団塊の苦灰石のように、比較的深部での晶出のためもと GR に近い低  $\delta^{13}\text{C}$ 、低  $\delta^{18}\text{O}$  を有していた場合、方解石の  $\delta^{18}\text{O}$  が、地下水との同位体交換により低下しても、結線の傾きは左下がりとならずに晶出時とおなじ右下がりという性質が残る (Fig. 16の(b))。したがって、苦灰石—方解石結線の傾きは、苦灰石の晶出時の  $\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$  値と、地下水—方解石間の同位体交換の程度によって、いろいろな場合がありうると考えられる。実際、中尾産苦灰石—方解石 2 相団塊においては、苦灰石—方解石結線が左下がりである試料 (試料13052317, 13052322, 15112910)、上下方向 (試料15112910)、右下がり (試料15112902, 15112906)、の 3 タイプが認められた。

## X—8. 苦灰石の晶出

### X—8—1. 苦灰石化作用

石灰岩体の一部が苦灰石化していることは、日本では栃木県の葛生石灰岩や岐阜県の伊吹山石灰岩などペルム紀の石灰岩にしばしば認められる。現世での苦灰石の産出は、ペルシャ湾岸のサブカにおいて、またアメリカ、オーストラリアなどの大陸内部乾燥地帯の塩湖に知られているが、通常の塩濃度の浅海においては苦灰石の産出は知られていない。ま

た苦灰岩／石灰岩の量比は、新生代や中生代におけるよりも、古生代や先カンブリア時代の方が高いことが知られている。そのため、一般に苦灰岩は、石灰岩が苦灰石化作用を受けて生成したものと考えられている。泥・砂岩層中に産する石灰質団塊についても、初生的には方解石団塊として生成したが、深部埋没後に苦灰石化作用をうけて苦灰石団塊となったと考えられた例（村宮ほか，2017）がある。

この項では、別所層に産する苦灰石団塊は、「初生的には方解石団塊として生成したが、埋没後苦灰石化作用を受けた結果、苦灰石団塊となった」という考えを検討する。

1) 「苦灰石－方解石 2 相団塊は、方解石団塊の苦灰石化の途中である」との解釈について。

別所層において苦灰石－方解石 2 相団塊の産出は稀ではないので、「苦灰石－方解石 2 相団塊＝苦灰石化の途中が凍結されたもの」という解釈はあり得るだろう。その場合は、Adams et al. (1984) の写真161のような、ミクライト質の方解石基質の中に、方解石に比べて大きくかつ自形、菱形の苦灰石結晶が散在する組織、neomorphic fabric、を示すことが期待される。しかし、苦灰石－方解石 2 相団塊を光学顕微鏡で観察すると、結晶粒は細粒で方解石と苦灰石を識別することができず、苦灰石粒が大きくかつ自形、菱形である事実は認められなかった。

2) 方解石 1 相団塊の産出について。

別所層では方解石 1 相団塊の産出は非常に少ないが、八幡橋地点のように産する場合もある。八幡橋では、方解石団塊は、直径が10 cm 以下の小型の団塊である。一方、別所層の苦灰石 1 相団塊の典型例は、入道沢や三ツ頭山、刈谷原、明科などに産する直径 1 m 以上、最大 2 m に達する大型で高 TCC の団塊である。入道沢から得られた大型苦灰石団塊の試料には、中心部と縁辺部を区別してサンプル採取されたものがある（試料53, 94-1, BOYN, 58A-E；付録 2）。両者を XRD 分析した結果、どちらにも方解石は含まれていなかった。また試料を光学顕微鏡で観察しても、方解石残晶は認められなかった。「苦灰石団塊は、方解石団塊が苦灰石化作用をうけて生成した」という考えでは、大型苦灰石団塊は団塊全体が苦灰石化しているのに、小型の方解石団塊は苦灰石化していないことの説明が困難である。

赤怒田、穴沢石灰岩は、海底においてメタンを含む水の噴出によって形成された、生成時から方解石より構成されている岩石である。赤怒田、穴沢石灰岩を XRD 分析した結果、炭酸塩鉱物はすべて方解石であって、苦灰石は認められなかった。しかし穴沢石灰岩体近傍の穴沢川河床からは、苦灰石団塊も見出されている。もし苦灰石化作用が働いていたならば、赤怒田、穴沢石灰岩は少なくとも部分的には苦灰石化しているはずである。

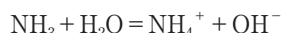
3) 「別所層産団塊の全体としての特徴（第Ⅸ章）」で述べたように、苦灰石と菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  は TCC 値と正の相関がある (Fig. 8a)。また  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図 (Fig. 9) 上で、トレンド 1 と名付けられた左下がりのトレンドが認められた。苦灰石団塊がもともとは方解石団塊として生成し、深所埋没後に苦灰石化したという考えでは、なぜ  $\delta^{18}\text{O}$  と TCC の間で正の相関が生じるのか、またなぜ  $\delta^{18}\text{O}$  値に対応して  $\delta^{13}\text{C}$  値が定まるというトレンド 1 が生じるのか、説明が困難である。苦灰石と菱鉄鉱に関して  $\delta^{18}\text{O}$  と TCC の間で正の相関があること、および  $\delta^{18}\text{O}$  と  $\delta^{13}\text{C}$  との間で正の相関があることは、埋没深度・温度によって定



まる微生物活動や無機化学反応のために、深度に応じて特徴的な  $\delta^{18}\text{O}$  や  $\delta^{13}\text{C}$  を有しながら、苦灰石や菱鉄鉱が間隙水から直接に晶出した、と考えることで最も合理的に説明できる。

## X—8—2. Organogenic dolomite

近年、有機物に富んだ還元性の堆積物中において、硫酸塩還元からメタン発酵の初期続成作用によって苦灰石が間隙水から直接、初生的に晶出する可能性が論じられ、そのような成因の苦灰石は organogenic dolomite と名付けられている (Compton, 1988)。Compton (1988) によれば、organogenic dolomite の晶出要因は、次であるという：①硫酸塩還元によって  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンが消費されるため、間隙水の炭酸塩アルカリ度が上昇し、そのため間隙水が苦灰石成分に対して過飽和になること、②間隙水中に  $\text{SO}_4^{2-}$  が存在すると、それは  $\text{Mg}^{2+}$  イオンとイオン対を形成するので、 $\text{SO}_4^{2-}$  は苦灰石晶出の抑制物となる。しかし、硫酸塩還元の進行により間隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  が消費されると、抑制物がなくなるため、苦灰石晶出が可能となる。(しかし、現在の知見では、現世の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の高い塩湖でも苦灰石の晶出が認められているので、 $\text{SO}_4^{2-}$  が苦灰石晶出の抑制物であるかどうかは議論が多い。) Slaughter and Hill (1991) は、地球表層温度での苦灰石晶出に関する障壁 (苦灰石結晶は Ca と Mg の交互の秩序配列を必要とする) に打ち勝つ条件は、間隙水の高 pH、高炭酸塩アルカリ度、高イオン強度であると論じた。とくに、海洋起源有機物に多く含まれるたん白質の分解により  $\text{NH}_3$  が生成し、それが次の反応



によって間隙水の pH を上昇させることが、苦灰石晶出の大きな要因となると論じた。pH が上昇すれば、間隙水の  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  比が上昇するので、間隙水は炭酸塩鉱物に過飽和となるからである。Mazzullo (2000) は有機物に富む還元性堆積物中での苦灰石晶出は、硫酸塩還元後期からメタン発酵ステージにおいて起こり、間隙水の高 pH と高炭酸塩アルカリ度が、晶出の主要因であることを論じた。

初期続成作用により自生苦灰石 (晶出時はプロトドロマイトであると信じられている) が生成することは、カリフォルニア湾で掘削された DSDP Leg 63 (Pisciotta and Mahoney, 1981) と Leg64 (Kelts and McKenzie, 1982) の掘削コア試料において確かめられた。

別所層は、黒色の泥岩ないし頁岩からなり、地域によっては油徴や天然ガス噴出も認められている (加藤・佐藤, 1983) ので、有機物に富んでいることは疑いない。今回研究した苦灰石団塊の生成ステージはほとんどがメタン発酵ステージであるが、一例 (保福寺峠北東方産苦灰岩薄層, 試料68B; Fig. 5b) だけは硫酸塩還元ステージ生成である。試料68Bのサブサンプル68BA1-3~68BE3の  $\delta^{18}\text{O}$  は  $28.5 \pm 0.3\text{‰}$  とほぼ一定の値を示すが、 $\delta^{13}\text{C}$  は  $-19.9$  (68BB4)  $\rightarrow -11.5\text{‰}$  (68BE3) への上昇を示している。考察5において試料68Bの酸素同位体比は地下水との交互作用によって晶出時の値より変化していると結論されたが、 $\delta^{13}\text{C}$  の  $-19.9 \rightarrow -11.5\text{‰}$  という変化は、 $\delta^{18}\text{O}$  がほぼ一定なので、これが地下水との同位体交換の高低によって生じたとは考えにくい。したがって、試料68Bの  $\delta^{13}\text{C}$  の変化は、晶出時の  $\delta^{13}\text{C}$  を反映していると考えられる。 $\delta^{13}\text{C}$  が  $-25\text{‰}$  前後の低い値から



それより高い値へと変化するの、硫酸塩還元最盛期をすぎメタン発酵期に向かう時である (Fig. 13)。このことから、試料68Bは、硫酸塩還元最盛期からメタン発酵移行期にかけての生成と考えられる。

間隙水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  が消費つくされると、間隙水の炭酸塩アルカリ度は最高となる。別所層での苦灰石の生成ステージが、硫酸塩還元後期とメタン発酵期であること、そしてそれらのステージでは間隙水の炭酸塩アルカリ度が最大となることは、Compton (1988), Slaughter and Hill (1991) や Mazzullo (2000) によって示された organogenic dolomite の生成要因と一致している。そのことから、別所層の苦灰石は organogenic dolomite であると考えられる。

#### X-9. メタン発酵以降において、出現する炭酸塩鉱物種を決める要因

別所層の上位に位置する青木層には、メタン発酵ステージ以降の産物である菱鉄鉱団塊が多産する。菱鉄鉱団塊がメタン発酵ステージ以降の生成と結論されるのは、Bernier (1964) による熱力学的検討から、菱鉄鉱は間隙水中の  $\text{S}^{2-}$  濃度が非常に低い時のみ安定に存在できることが明らかにされているからである。すなわち、堆積物中に反応性の鉄化合物 ( $\text{FeOOH}$  など) があっても、硫酸塩還元ステージでは  $\text{H}_2\text{S}$  が生成し、それが  $\text{Fe}^{2+}$  と反応して硫化鉄となるので、菱鉄鉱は生成できない。したがって、菱鉄鉱団塊の産出は、その事実のみでメタン発酵ステージ以降での生成と考えてよい。筆者および信州大学地質科学科卒研究生は、青木層に産する炭酸塩団塊の鉱物構成を調べた。試料採取した地点は、生坂村生坂ダム下流側の河床 (地点 A1)、安曇野市明科地区俵沢 (地点 A2)、筑北村菖蒲沢 (地点 A3)、松本市四賀地区大沢 (地点 A4)、安曇野市大口沢採石場 (地点 A5)、上田市大明神岳北東 (地点 A6)、青木村管社 (地点 A7)、上田市和合柳原橋河岸 (地点 A8)、千曲市上山田 (地点 A9) である。各地点から採取された団塊の鉱物構成と試料数を Table 9 に示した。松本市一生坂村地域の青木層に産する炭酸塩団塊はほとんどが菱鉄鉱団塊であった。とくに地点 A1, A2, A3, A4, A5, A6 ではおびただしい数の菱鉄鉱団塊が産出する。苦灰石団塊と苦灰岩薄層は地点 A5 の砂質泥岩から、方解石に富む団塊 (苦灰石-方解石 2 相団塊など) は地点 A5 の貝化石密集層から産したのみである。地点 A8 にも方解石の産出が記されているが、それは泥岩中の外来砂岩ブロックの基質をうめっているものである。上田地域の地点 A7, A8, A9 では菱鉄鉱団塊の産出が少なく、また苦灰石や方解石団塊も認められなかった。これら 3 地点では、炭酸塩団塊に代わって、燐灰石や緑泥石からなる団塊が認められた。青木層に産する団塊の鉱物構成や同位体比などの詳細は、別途報告する予定である。

別所層では、メタン発酵ステージ以降では菱鉄鉱団塊も産するけれども、含苦灰石団塊の方が菱鉄鉱よりも多く産出する (Fig. 8, Fig. 9, Table 4)。とくに高  $\delta^{18}\text{O}$ ・高  $\delta^{13}\text{C}$  の性質をもつ苦灰石 1 相団塊が多い。一方、青木層では先に述べたように苦灰石団塊の産出は稀である。このように青木層と別所層では、メタン発酵ステージ以降において産出する団塊種には明確な違い (別所層では苦灰石と菱鉄鉱団塊、青木層ではほとんどが菱鉄鉱団塊) がある。この事実は、メタン発酵ステージ以降において、出現する炭酸塩鉱物の種類を支配している要因を考察する上での、基本データとなる。

Table 9 Nodule types and number of samples obtained from the Aoki Formation.

Locality No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Ikusaka Dam	Tawara-zawa	Shoubu-zawa	Ohsawa	Ohkuchizawa quarry	The east of Dai-myoujin dake	Kansha	Yanagi-hara-bashi	Kami-yamada
Authigenic minerals					Sandy mud-stone	Shell-concentrated bed			
1 phase nodule					14				
Dolomite									
Siderite	21	11	18	9	19	9	3		
Calcite								1	
2 phase nodule					2	10	1		
Dol + Cal									
Dol + Sid					3				
Sid + Cal					3				
Apatite bearing nodule							17	10	12
Sid + Ap							5	2	
Cal + Ap									
Dol + Cal + Ap						25			
Data from	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*

Abbreviation : Sid : siderite ; Dol : dolomite ; Cal : calcite ; Ap : apatite.

Data from : 1\* : Naito (2006MS), Shimojima (2007MS) ; 2\* : Morikiyo unpublished ; 3\* : Shimojima (2007MS) ; 4\* : Morikiyo unpublished ; 5\* : Yokoyama (2010MS), Kouketsu (2013MS), Ishihara (2015MS) ; 6\* : Morikiyo unpublished ; 7\* : Kishi (2009MS), Koide (2010MS), Kouketsu (2013MS) ; 8\* : Shima (2010MS), Kobayashi (2013MS) ; 9\* : Shima (2010MS), Shimizu (2015MS).

菱鉄鉱団塊が形成されるには、続成反応がメタン発酵であることに加え、堆積物中に還元されると  $\text{Fe}^{2+}$  となる  $\text{FeOOH}$  などの反応性鉄が残存していることが必要である。そのことから、菱鉄鉱に代わって苦灰石が晶出するのは、堆積物中において反応性鉄が枯渇していたことに原因があると推測することができる。では、メタン発酵ステージに至るまで、堆積物中での反応性鉄の枯渇はどのような要因によって生じるのだろうか。海成堆積物からの反応性鉄の除去をもたらす主機構は、硫酸塩還元ステージでの、黄鉄鉱の形成である。別所層は半深海～遠洋性堆積物なので、泥質物の堆積速度は陸に近い海域での砂質物の堆積に比べ遅かったと考えてよい。そのため、堆積物表層は堆積後ただちに閉鎖系とはならず、かなりの期間、海水  $\text{SO}_4^{2-}$  の堆積物内部への拡散が続いたと考えられる。間隙水への  $\text{SO}_4^{2-}$  の供給が続いたので、硫酸塩還元が持続し、堆積物に含まれていた反応性鉄が  $\text{H}_2\text{S}$  と反応し消費つくされたと推測される。このあと、堆積物の埋没がすすみメタン発酵ステージになると、堆積物中に反応性鉄がないので菱鉄鉱は形成されず、かわって間隙水中に海水由来の  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  が存在することから、高  $\delta^{13}\text{C}$  の苦灰石が生成した。方解石ではなく苦灰石が生成するのは海水の  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  イオン数比が5.4と高いため、そのような組成の水溶液に対して熱力学的に安定な炭酸塩は苦灰石であるからである (Stumm and Morgan, 1981)。これが別所層におけるメタン発酵ステージ以降での苦灰石団塊の形成理由である。同様なことは、苦灰石団塊を多産し (Watanabe, 1970)、一部に高  $\delta^{13}\text{C}$  苦灰石を産する (安東ほか, 2015) 秋田県の中新世中～後期の女川層においても生じたと考えられる。

一方、青木層は、砂岩—砂質泥岩互層からなるフリッシュ型互層 (タービダイト) である。砂岩を含むことから青木層の堆積場は陸域に近かったことがいえ、青木層堆積物の堆積速度は別所層に比べて速かったと推測される。別所層の層厚は松本付近では1500～2000 m と見積もられている (加藤, 1980)。本論文では2000 m の値を採用する。別所層の Blow 区分 N9-N12 (日本の地質「中部地方 I」編集委員会, 1988) を斎藤 (1999) の化石年代尺度図からよみとり堆積期間を求めると3Ma となる。一方、青木層では層厚は1670 m (この数値は加藤 (1980) に記述されている、青木層各部層の最大層厚の和である)、青木層の Blow 区分は N13-N15 で、その期間は1.2Ma である。これらのデータから堆積速度を計算すると、別所層に対しては670 m/Ma、青木層では1390 m/Ma となり、別所層では堆積速度が遅かったという先の推測が裏付けられる。青木層におけるような速い堆積速度では、表層にある堆積物は短期間に次の堆積物に覆われるので、堆積物内部は速やかに閉鎖系になる。そのような堆積物中で生じる硫酸塩還元においては、閉鎖系間隙水に含まれている限られた量の  $\text{SO}_4^{2-}$  しか使えないため、間隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  が消費つくされて枯渇し、そのため  $\text{FeOOH}$  などの反応性鉄が堆積物中に残存することになる。 $\text{SO}_4^{2-}$  の枯渇により続成作用がメタン発酵となると、残存していた反応性鉄が還元されて  $\text{Fe}^{2+}$  となり、菱鉄鉱が生成する。青木層に多産する菱鉄鉱団塊は、このようにして形成されたと考えられる。

#### X—10. トレンド1の左下端に位置する苦灰石

$\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図 (Fig. 8a) をみると、苦灰石が高  $\delta^{18}\text{O}$  側、菱鉄鉱が低  $\delta^{18}\text{O}$  側に分布し

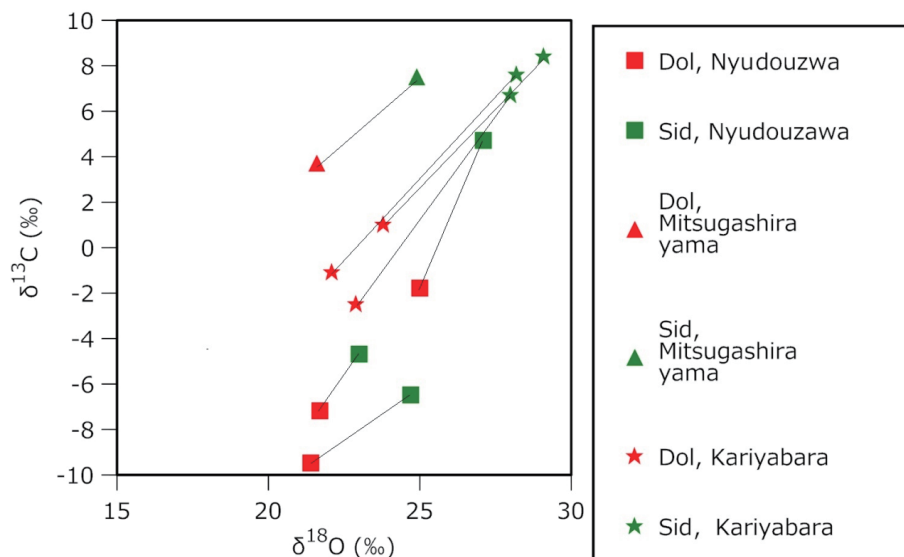


Fig. 17 Isotopic composition of coexisting siderite and dolomite at the vicinity of lower end of trend 1.

ている。このことから、別所層のメタン発酵ステージ以深では、埋没進行とともに晶出鉱物が苦灰石→菱鉄鉱へと変化するように見える。しかし、Fig. 8a は苦灰石と菱鉄鉱それぞれ 1 相団塊のみを用いて作成された図である。1, 2 および 3 相団塊中の苦灰石や菱鉄鉱の  $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図 (Fig. 10a) をみると、卓越する鉱物種は  $\delta^{18}\text{O}$  低下とともに、 $\delta^{18}\text{O}=34\sim30\%$  の値域では苦灰石のみ存在→ $\delta^{18}\text{O}$  が  $30\sim22\%$  値域では苦灰石と菱鉄鉱の両方→ $\delta^{18}\text{O}$  が  $22\sim19\%$  値域では苦灰石が卓越し、菱鉄鉱はごく少数、のように変化していることが読み取れる。

すでに考察 7 で記したが、入道沢、三ツ頭山、刈谷原地点では、苦灰石のほうが菱鉄鉱よりも  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  ともに低い苦灰石—菱鉄鉱 2 相団塊が産する。それらは、入道沢の試料 14072410 (TCC=37.1%), 三ツ頭山では 10050206 (同 28.6%), 刈谷原では 09103108b (同 34.0%), 10041102 (同 37.6%), 09103108a (同 58.0%) などである。すべて TCC 値が低い。入道沢産の 3 相団塊である、試料 NN1 と NN2 においても、苦灰石と菱鉄鉱の同位体比は、同様な関係を示す。 $\delta^{13}\text{C}$  対  $\delta^{18}\text{O}$  図において、これらの試料の苦灰石—菱鉄鉱結線は、トレンド 1 と同じ左下がりである (Fig. 17)。トレンド 1 を構成している苦灰石と菱鉄鉱に関しては、酸素同位体比の改変はなかったと考えられるので、菱鉄鉱より  $\delta^{18}\text{O}$  が低い共存苦灰石は、菱鉄鉱晶出時より高い温度、すなわちより深く埋没した深度での晶出と結論される。このことから、埋没の深部においては、埋没進行とともに菱鉄鉱→苦灰石という晶出鉱物種の変化が生じていたことが明らかである。これは、次のように説明される。メタン発酵ステージでの反応性鉄の還元と菱鉄鉱晶出の結果、堆積物中の反応性鉄はやがて枯渇する。その結果  $\text{Fe}^{2+}$  が存在しなくなるので、これ以降晶出する炭酸塩は再び苦灰石となった。

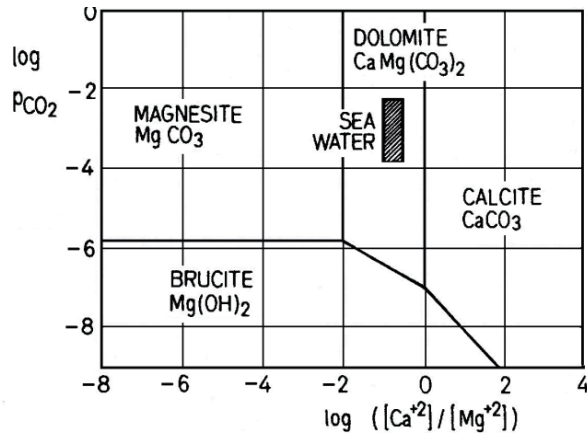


Fig. 18 Stability relations in the system  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .  
After Stumm and Morgan (1981).

#### X-11. 硫酸塩還元ステージにおける方解石の晶出

別所層産団塊中の方解石の炭素・酸素同位体比は、地下水の浸透をうけて初生的値から改変されているものの、考察5と6によって、大多数の方解石は硫酸塩還元ステージでの晶出と結論された。一方、保福寺峠北東の谷に産した苦灰岩薄層（試料68BA1-3～68BE3）も、高いTCC値および低 $\delta^{13}\text{C}$ と高 $\delta^{18}\text{O}$ という性質から、硫酸塩還元ステージ生成と結論された。そうすると、別所層においては、硫酸塩還元ステージで生成した炭酸塩鉱物には、方解石と苦灰石の二つの場合があることになる。

硫酸塩還元ステージにおいて、晶出する炭酸塩鉱物が苦灰石であるか、あるいは方解石となるかはどのような要因によって支配されているのであろうか。海水の $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 濃度は $5.40 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。海水はCaよりもMgに富み、Mg/Caイオン数比は5.4と高い。Stumm and Morgan (1981) および Morse and Mackenzie (1990) は、苦灰石や方解石の溶解度積定数を用いて、系 $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ における相関係を求めた。Fig. 18に示したのが、Stumm and Morgan (1981) による相図である。この図から、1気圧、25℃、通常の塩濃度の海水組成に対して安定な炭酸塩鉱物は苦灰石であることが読み取れる。したがって、水溶液との平衡が成立している場合、海水起源間隙水から晶出する炭酸塩鉱物は苦灰石であって方解石ではない。方解石が晶出するためには、間隙水の $\log (\text{Ca}/\text{Mg})$ が0以上（すなわちMg/Caイオン数比が1以下）である必要がある。間隙水のMg/Ca比を海水値である5.4より低下させる有力なメカニズムは、堆積物中に含まれる、有孔虫やコッコリスなどの石灰質生物遺骸の溶解である。したがって、一部の研究者、たとえばCurtis and Coleman (1986) は、方解石団塊のCaの由来を堆積物中に含まれる石灰質生物遺骸に求めている。

浅海堆積物の表層は一般に酸化しており、そこでは有機物は溶存 $\text{O}_2$ により酸化される（酸素還元）。その結果 $\text{CO}_2$ が生成し水に溶解して炭酸となるので、間隙水のpHは海水値より低下する。堆積物が埋没によって溶存 $\text{O}_2$ のない還元環境になると、硫酸塩還元が



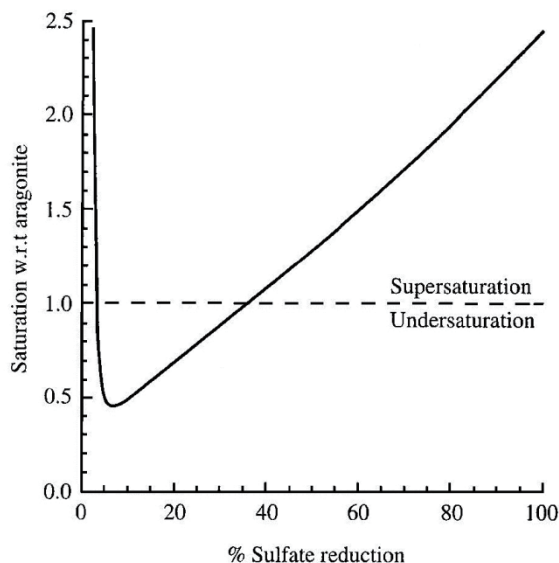


Fig. 19 Degree of saturation with respect to aragonite versus progress of sulfate reduction (%). After Morse and Mackenzie (1990).

始まり  $\text{H}_2\text{S}$  が生成するため、間隙水の pH は低下する。Morse and Mackenzie (1990), Morse (2005) は、硫酸塩還元初期 ( $\text{SO}_4^{2-}$  の還元率が約 35 % まで) では、 $\text{SO}_4^{2-}$  消費によるアルカリ度上昇よりも pH 低下の効果の方が大きいため、間隙水は炭酸塩に関して不飽和になることを示した。Morse (2005) による炭酸塩飽和度対硫酸塩還元進行度の図を、Fig. 19 に示した。以上の研究から、堆積物中での石灰質生物遺骸の溶解は、埋没初期の酸素還元の時から硫酸塩還元初期において生じると推測される。

安曇野市の大口沢採石場では、別所層の上位層である青木層の砂岩泥岩互層が採石されている。大口沢採石場の位置を Fig. 20 に示した。採石によって形成された崖（法面；Fig. 20 で数本の斜線を引いた位置）の東部（Fig. 21a）には、厚さ 60～80 cm ほどの二枚貝化石（貝種は主にサルボウ；Fig. 21d）密集層 1 枚が露出し（Fig. 21b），その中からおびただしい数（ある場所では 80 cm 四方中に約 40 個）の大小（直径 5～20 cm）の燐灰石含有方解石—苦灰石 2 相団塊が産出する（Fig. 21b, c）。貝化石密集層のうちの上部約 15～20 cm は明灰色を呈し、碎屑物からなる基質の固結が進み、露頭表面より上方にでて（Fig. 21b の上部，および Fig. 21e）。基質の固結は、内部が繊維状方解石からなる、幅 1～2 mm，長さ 5～15 mm の方解石細脈が基質に多数存在しているからである（Fig. 21f）。貝化石密集層以外の地層から産出する炭酸塩鉱物は、苦灰石（中～大型の団塊およびレンズ状薄層）と菱鉄鉱（小型の団塊）であり、方解石は菱鉄鉱団塊中の少量成分として認められるのみで、方解石を主とする団塊は産出しない。大口沢採石場の貝化石密集層の産状と炭素・酸素同位体比の詳細は、森清（投稿中）に報告されているが、以下に本論文の議論に必要な事柄を記す。

大口沢採石場に産する団塊の炭素・酸素同位体比を Table 10 と Fig. 22 に示した。 $\delta^{13}\text{C}$

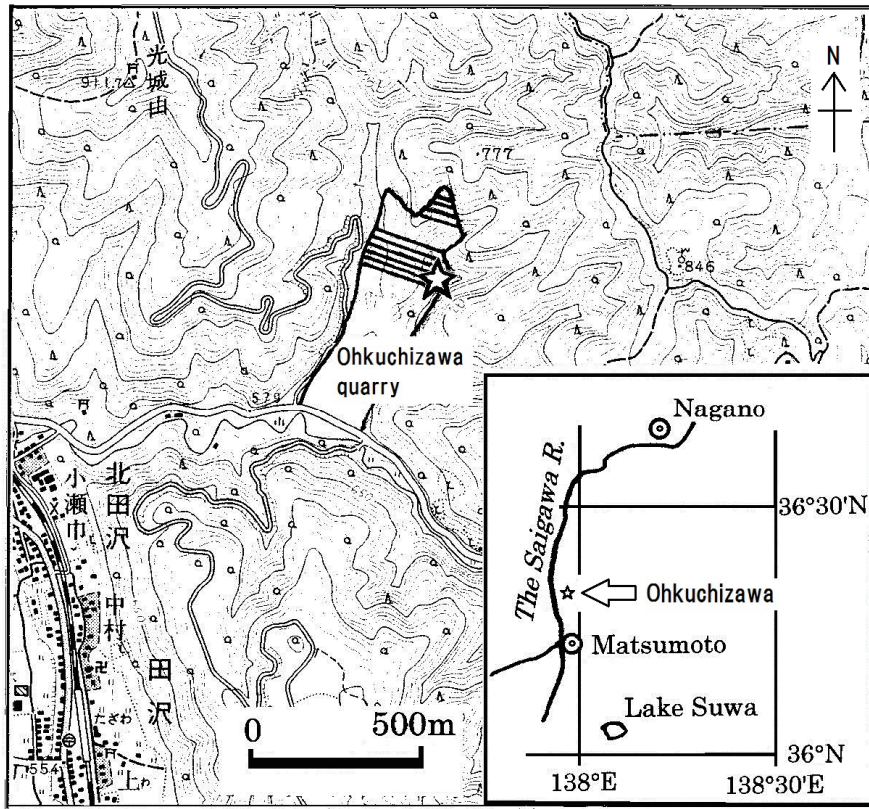


Fig. 20 Location of the Ohkuchizawa quarry.

対  $\delta^{18}\text{O}$  図上で、苦灰石と菱鉄鉱は  $\delta^{18}\text{O}$  低下とともに  $\delta^{13}\text{C}$  が低下する傾向が明瞭である。菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  は 31~33 ‰,  $\delta^{13}\text{C}$  は 10~12 ‰ と、酸素・炭素同位体比がともに高いので、菱鉄鉱はメタン発酵ステージの生成である。方解石のデータ点は  $\delta^{18}\text{O}$  が 19~29 ‰,  $\delta^{13}\text{C}$  が -11~0 ‰ の範囲に散在しているが、それらは GR、貝化石、p-SR を結んだ三角形内にほぼ入る (Fig. 22b)。貝化石の  $\delta^{18}\text{O}$  は 28~29 ‰ であり、その値は生息時の値より 4~5 ‰ 低い。貝化石の  $\delta^{18}\text{O}$  が生息時の値から低下していることと、試料 09042602 などの高 TCC (74.8 %) 含燐灰石 3 相団塊 (鉱物の量比は  $\text{Cal} > \text{Dol} > \text{Ap} = \text{Sid}$ ) の方解石  $\delta^{18}\text{O}$  (24.2 ‰) から計算される水温 (47 °C) が、堆積物表層の温度としては考えにくい温度であることから、大口沢採石場の団塊方解石の炭素・酸素同位体比も、別所層におけるのと同様、地下水との同位体交換によって改変されていることが明らかである。また方解石のデータ点の約半数 (森清 (投稿中) により方解石質団塊タイプ 2 と名付けられた団塊) が GR-p-SR 帯中に入ることから、それらはもともと p-SR の同位体比を有していて、硫酸塩還元最盛期の晶出であることが推測される。

方解石優勢の方解石-苦灰石団塊が貝化石密集層の中にだけ産し、かつその産出が大量であるという事実、方解石の炭素・酸素同位体比が GR、貝化石、p-SR を結んだ三角形



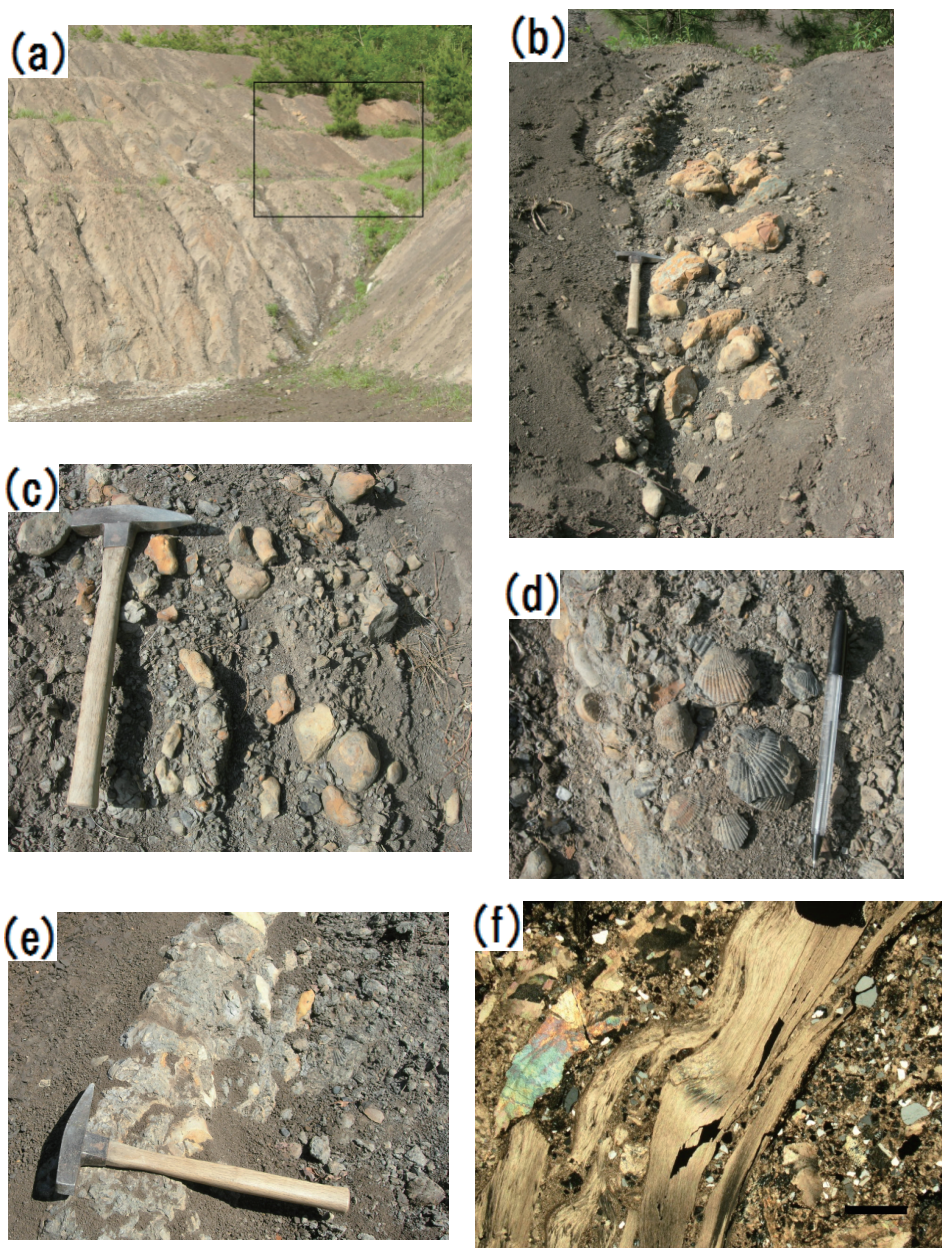


Fig. 21 Mode of occurrence of calcite-rich nodules in the Ohkuchizawa quarry.  
 (a) The location of shell-concentrated bed (inside the frame); (b) Shell-concentrated bed; (c) Lower portion of the shell-concentrated bed. The other colored lumps are entirely calcitic nodules; (d) Bivalve fossils; (e) Upper portion of the shell-concentrated bed; (f) A photomicrographs of tiny veins of calcite in the upper portion of the shell-concentrated bed. scale bar : 1mm.

Table 10 Carbon and oxygen isotopic composition of carbonate minerals from the Ohkuchizawa quarry, Azumino City.  $\delta^{13}\text{C}$  values are presented on the PDB scale, and  $\delta^{18}\text{O}$  values are on the SMOW scale in permil (‰).

	Sample No.	Nodule type	TCC (%)	Calcite		Dolomite		Siderite		Mineral proportion
				$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	
Sandy mudstone and sandstone	09042604a	3 phase nod	0.463	n.d.		n.d.		11.0	31.5	Sid > > Dol = Cal
	09042608a	3 phase nod	n.d.	1.0	20.5	10.4	32.6	11.8	33.2	Sid > Cal > Dol
	09060701a	3 phase nod	0.573	n.d.		n.d.		11.6	32.7	Sid > > Dol = Cal
	TM12042210	Dol nod	n.d.			5.6	25.3			Dol
	14041310	Sid nod	0.510					9.6	30.9	Sid
	14041311	Sid nod	n.d.					10.7	32.5	Sid
	14041315	Dol thin bed	n.d.			3.4	25.1			Dol
	14041317	Dol thin bed	0.659			4.9	26.1			Dol
	14050409	Sid nod	n.d.					10.7	31.4	Sid
	14050411	Sid-Dol nod	0.560			9.0	30.6	10.9	32.3	Sid > > Dol
	14050413	large dol nod	0.709			3.0	25.7			Dol
	14050414	large dol nod	0.591			6.8	26.2			Dol
	14101914	Dol thin bed	0.697			6.4	25.9			Dol
Shell-concentrated bed	09041802a	Ap-bearing 3 phase nod	0.516	0.1	20.9	4.7	23.2	n.d.		Ap > Cal = Dol > Sid
	09041802c	Ap-bearing Cal-Dol nod	n.d.	-4.8	25.3	3.5	21.8			Cal > Dol > Ap
	09042602	Ap-bearing 3 phase nod	0.748	-2.6	24.2	7.0	27.7	7.3	28.1	Cal > Dol > Ap = Sid
	09060711b	Ap-bearing 3 phase nod	0.702	-4.2	28.5	4.9	24.6	6.7	27.2	Cal > Dol > Ap > Sid
	09060712	Ap-bearing Cal-Dol nod	n.d.	-1.0	23.8	n.d.				Ap > Cal > Dol
	12042201	Ap-bearing Cal-Dol nod	n.d.	-5.8	25.0	-2.7	22.0			Cal > > Dol > Ap
	SK12042203	bioclast-bearing ms		0.2	22.5					Cal
	14042701d	bivalve fossil		1.6	28.2					Cal
	14042701f	bivalve fossil		0.8	29.4					Cal
	14042702a	Cal-Dol nod	0.648	-4.2	20.3	1.7	17.9			Cal > Dol
	14042702b	Cal-Dol nod	n.d.	-8.2	21.8	n.d.				Cal > Dol
	14042702c	Cal-Dol nod	0.652	-10.8	22.7	1.8	18.1			Cal > Dol
	14042702d	Cal-Dol nod	0.646	-11.4	25.0	1.9	17.9			Cal > Dol
	14101907	Ap-bearing 3 phase nod	0.662	-5.6	26.3	8.9	29.4	9.2	28.4	Cal > Dol = Ap > Sid
	14101910	Cal-Dol nod	0.662	-2.4	19.1	1.8	18.1			Cal = Dol

Abbreviation : Ap : apatite ; Cal : calcite ; Dol : dolomite ; Sid : siderite ; nod : nodule ; ms : mudstone ; n.d. : not determined.

の中に入ること、および方解石の  $\delta^{13}\text{C}$  が貝化石の  $\delta^{13}\text{C}$  値を越えないこと、は貝化石密集層に産する方解石団塊の炭酸イオンが、有機物酸化起源  $\text{HCO}_3^-$ 、貝化石の溶解起源  $\text{HCO}_3^-$ 、地下水に溶存している  $\text{HCO}_3^-$  に由来することを強く示唆している。すなわち、貝化石密集層中の方解石団塊は貝化石の溶解によって生じたと結論される。貝化石密集層の固結部分（上部約20 cm）に存在する、生碎物とは明瞭に異なる方解石細脈（Fig. 21f）の存在も、 $\text{CaCO}_3$  に飽和した水溶液の生成を表している。

大口沢採石場から得られた結果からの類推により、別所層における硫酸塩還元ステージでの方解石晶出も、堆積物中に含まれていた石灰質生物遺骸の溶解に根本原因がある、と考えられる。

第Ⅵ章の「鉱物構成」の項において、「採取した全試料数に対する含方解石団塊の割合」

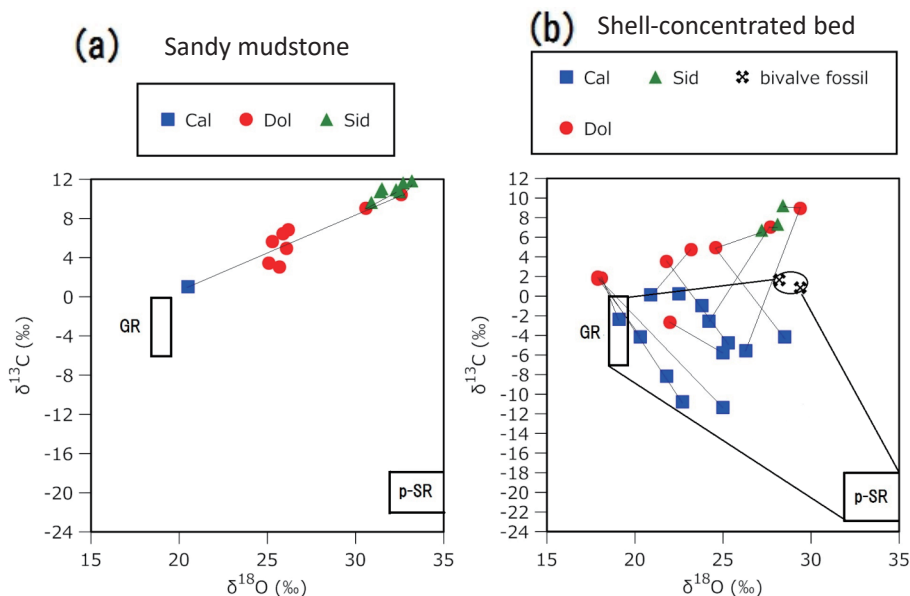


Fig. 22 Plot of  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  for the samples from the Ohkuchizawa quarry. (a) Nodules from sandy mudstone outside of the shell-concentrated bed. (b) Calcite-rich nodules from the shell-concentrated bed. Tie-line shows that the two minerals coexist in a nodule.

は、地点ごとに0.13から0.95までの多様な値をとる (Fig. 6) ことを記した。含方解石団塊の方解石は、成因が不明な一部試料 (保福寺峠産低 TCC 方解石質砂岩薄層など) を除いたほとんどが硫酸塩還元ステージでの生成である。したがって「含方解石団塊の産出割合」の高い地点は、硫酸塩還元中期に至るまでの間に石灰質生物遺骸が多く溶解した地点、「含方解石団塊の産出割合」の低い地点は石灰質生物遺骸の溶解が少なかった地点、と考えることができる。

堆積物中に石灰質生物遺骸が含まれていない場合は、石灰質生物遺骸の溶解はありえないので、間隙水の  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  比は海水値と変わらず高いままである。硫酸塩還元初期では間隙水は低 pH, したがって炭酸塩に関して不飽和となるが、硫酸塩還元が進行すると、 $\text{SO}_4^{2-}$  の消費により炭酸塩アルカリ度が上昇するため、間隙水は炭酸塩に関して飽和しないし過飽和となる (Berner, 1971; Morse and Mackenzie, 1990; Canfield and Raiswell, 1991)。このとき、間隙水が高  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  であるために、苦灰石が晶出するものと考えられる。保福寺峠北東の苦灰岩薄層 (68BA1-3~68BE3) はこのような条件 (母岩に石灰質生物遺骸が含まれておらず、硫酸塩還元中~後期である埋没深度) において生成したと考えられる。

以上の推測を定式化すると、「硫酸塩還元ステージにおいて、方解石が晶出するか、苦灰石が晶出するかは、堆積物中に石灰質生物遺骸が含まれるか否かによって決まる」となる。この仮説は、日本の新第三系における苦灰石団塊産出の不思議および、青木層における方解石団塊の稀産を説明できる。苦灰石団塊産出に関する不思議を表す例として、新潟



県長岡市栃尾地域に分布する中新世後期の荒谷層がある。荒谷層は岩質から、黒色泥岩相、凝灰質砂岩相、火砕岩相の3タイプに区分されている(野村ほか, 1993)。黒色泥岩相に産出する団塊は玄能石包有および玄能石を伴わない方解石団塊で、苦灰石団塊はみいだされていない(森清ほか, 2018)。一方、凝灰質砂岩相に産する団塊は苦灰石団塊である(森清ほか, 2019; 野村ほか, 1993)。考察5で記したが、黒色泥岩相に産する玄能石を伴う方解石団塊の炭素・酸素同位体比は p-SR ( $\delta^{18}\text{O}=32\sim35\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-23\sim-18\%$ ) である。一方凝灰質砂岩相から産した苦灰岩(試料 AR-2)の同位体比は  $\delta^{18}\text{O}=29.3\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-24.4\%$  であり(森清ほか, 2019)、硫酸塩還元最盛期の生成を示している。このように同じ荒谷層であり、炭素・酸素同位体比から同じ硫酸塩還元最盛期での生成を示していても、団塊母岩の岩質によって、団塊を構成している炭酸塩鉱物種が違っている。この事実は、「荒谷層の黒色泥岩相は石灰質生物遺骸に富むので、その溶解により間隙水の Mg/Ca が低下し、方解石団塊が生成した。しかし凝灰質砂岩相では石灰質生物遺骸に乏しかったので、その溶解が生じることがなく、間隙水の Mg/Ca 比は海水値のまま推移し、生成する団塊は苦灰石となった」と考えれば説明できる。

青木層の砂質泥岩中に産する団塊の種類は、Table 9 に示したように、菱鉄鉱団塊が卓越している。方解石団塊の産出は、大口沢採石場の貝化石密集層以外では、ほとんど認められなかった。この理由は、次のように説明される。青木層はタービダイト堆積物であるので、堆積物には生物遺骸があまり含まれていなかった。そのため、硫酸塩還元初期において、生物遺骸の溶解が生じることがなく、そのため間隙水は中和されず低 pH のまま推移した。そのため、方解石団塊は形成されなかった。青木層には方解石を伴わない燐灰石 1 相団塊の産出が別所層に比べて多い(Table 9)。Nathan and Sass (1981) は、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 燐酸塩、炭酸塩からなる系において、方解石と燐灰石の共存は、間隙水中の全炭酸イオン含有量対 pH 図上での一曲線で表され、その曲線より低 pH 側では燐灰石だけが安定、高 pH 側では方解石だけが安定となることを明らかにした。この結果に基づくと、青木層での方解石を伴わない燐灰石 1 相団塊の産出は、燐灰石晶出時の間隙水が、方解石が晶出できないような低 pH であったことが結論される。

以上の考察から、堆積物に含まれる石灰質生物遺骸の溶解の有無が、間隙水の pH と  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  を支配し、出現する続成起源の炭酸塩鉱物種を決めている、と考えられる。

#### X-12. TCC 値についての若干の考察

ここまでの考察では、「堆積物の初期続成作用によって晶出した炭酸塩鉱物は、その深度において堆積物が有していた間隙(それは海水由来の間隙水によって充填されている)を埋めた」という仮定のもとで、議論を進めてきた。すなわち分析により求められた TCC vol. % を、炭酸塩鉱物が沈殿したときに堆積物が有していた間隙率に相当する、と考えてきた。

しかし、この仮定が堆積物のどの深度においても成り立つかどうかは、疑う余地がある。そのように考える理由の一つは、本研究において求められた大型苦灰石団塊の TCC 値が、全般に高い、という事実があるからである。Fig. 2 から TCC が 90 % を超える試料は、三ツ頭山産試料が 2 (Fig. 2b), 越戸産が 3 (Fig. 2f, このうちの 1 試料は本研究で

の最高値95.6 vol. %), 明科産が1 (Fig. 2k) あった。Einsele (1992) の間隙率対埋没深度図によると, 埋没深度0 m での間隙率は, 遠洋性粘土で82 %, 粘土質シルトで78 % であった。したがって, 本研究で得られた90 % 以上に達する TCC 値は高すぎるように思える。この事実は, 次のように考えると説明可能である: 海水/堆積物境界付近では, 細粒の碎屑粒子が海水中に浮かんだようになっていて, 海水部分が碎屑物の間隙とはいええない状況にあると推測される。そのような深度において晶出する炭酸塩鉱物は, 浮遊している細粒碎屑粒子を包有しながら成長する場合と, 碎屑粒子を包有せずに, 碎屑粒子を結晶表面に載せながら炭酸塩が粗大化・成長する場合もあると推測される。炭酸塩鉱物が後者のような成長のしかたをすれば, 炭酸塩団塊の碎屑物含有量は低くなる。TCC が非常に高い大型苦灰石団塊は, このようにして成長したものと推測される。したがって, 堆積物のごく表層付近で生成した団塊については, その TCC 値は団塊生成時に堆積物が有していた間隙率を正しく表していない可能性がある。

もう一つは, 2 相, 3 相団塊の存在からである。2 相団塊の TCC 値は, 2 種の炭酸塩鉱物の一つが, 埋没進行によってはじめて晶出した時に堆積物が有していた間隙率に相当している。2 相団塊においては, その深度で第一鉱物の晶出が終わったあとも, 堆積物の間隙は完全には埋まらずに残されている。そして2相団塊は, より深所晶出である第二鉱物が残されていた間隙を埋めることにより生成した。しかし, 第二鉱物晶出前に, 圧密によりその間隙がつぶされれば, 結果として1相団塊となる。そのようにして生成した1相団塊の TCC 値は, 第一鉱物晶出時に堆積物が有していた間隙率とは少し違った値となる。すなわち, 碎屑物体積を  $a$ , 晶出した炭酸塩体積を  $b$  とし, 晶出時にまだ炭酸塩によって埋められていない間隙を  $c$  とすると, 第一鉱物晶出時の堆積物の間隙率は  $(b+c)/(a+b+c)$  である。しかし試料の分析によって求められる1相団塊の TCC 値は  $b/(a+b)$  である。TCC 値から堆積物の間隙率を推定する場合, このような問題があることに注意する必要がある。

## XI. まとめ

今回得られた結果は, 次のようにまとめられる。

1. 別所層に産する炭酸塩団塊には, 苦灰石, 菱鉄鉱, 方解石を1種のみ, 2種, さらに3種含むものまであり, 鉱物構成は非常に多様である。これらの多種の炭酸塩団塊のなかでも, 苦灰石1相団塊の産出が卓越し, 一方, 方解石1相団塊の産出は稀である。
2.  $\delta^{18}\text{O}$  対 TCC 図上で, 苦灰石1相団塊は TCC 60 % 以上がほとんどで, 一方, 菱鉄鉱1相団塊は TCC 60 % 以下がほとんどである。直径が1 m を超える大型苦灰石1相団塊のほとんどが高 TCC, 高  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\sim 34\text{‰}$ ) であり, 中には TCC が90 % を超える団塊もあった。
3. 苦灰石1相団塊と菱鉄鉱1相団塊の  $\delta^{18}\text{O}$  は, TCC 低下とともに低下する。一方, 方解石1相団塊には, そのような傾向は認められない。苦灰石及び菱鉄鉱団塊の TCC 値から求められる埋没深度と,  $\delta^{18}\text{O}$  から求められる晶出温度は, 掘削試料において実測された間隙率—埋没深度曲線と調和している。したがって, 苦灰石と菱鉄鉱の  $\delta^{18}\text{O}$  は, 炭酸塩を晶出させた間隙水の  $\delta^{18}\text{O}$  が海水値より大きくは変化していない状況下での, 晶出温

度によって定まった。 $\delta^{18}\text{O}$ の低下は、炭酸塩晶出時の温度上昇、埋没深度増大を表している。

4. 本研究で得られた団塊試料の炭素・酸素同位体比を $\delta^{13}\text{C}$ 対 $\delta^{18}\text{O}$ 図にプロットすると、二つのトレンドが認められた。トレンド1は、 $\delta^{18}\text{O}$ 低下とともに $\delta^{13}\text{C}$ も低下する傾向で、苦灰石と菱鉄鉱からなる。方解石にはトレンド1は認められない。トレンド2は、トレンド1のほぼ左下端を起点として、 $\delta^{18}\text{O}$ 上昇とともに $\delta^{13}\text{C}$ は低下する右下がりのトレンドで、おもに方解石からなるが少数苦灰石も含まれる。

5. トレンド1の右上端の苦灰石 $\delta^{13}\text{C}$ は+18‰に達し、海成石灰岩の値より著しく高い。そのことは、高 $\delta^{13}\text{C}$ 苦灰石を生じさせた初期続成作用がメタン発酵であることを表す。トレンド1右上端の苦灰石 $\delta^{18}\text{O}$ は34‰前後と最も高い。その付近の値を起点として $\delta^{18}\text{O}$ 低下とともに $\delta^{13}\text{C}$ が低下するトレンド1は、炭酸塩を晶出させた初期続成作用が、埋没深度増大とともにメタン発酵から、有機物の無機的熱分解へと変わっていったことを表している。

6. 玄能石や貝化石の $\delta^{18}\text{O}$ は、晶出時の $\delta^{18}\text{O}$ より6～7‰低い。方解石を含む様々な団塊試料について、方解石の $\delta^{18}\text{O}$ が改変されていないという仮定の下で、酸素同位体温度から導かれる埋没深度とTCC値から推定される埋没深度を比較すると、それらの間に矛盾が生じる。方解石の酸素同位体比は、晶出時の初生的性質を保持しておらず、改変されている。

7.  $\delta^{13}\text{C}$ 対 $\delta^{18}\text{O}$ 図におけるトレンド2は、地下水と同位体平衡にある方解石炭素・酸素同位体比（GR）と硫酸塩還元最盛期生成の方解石炭素・酸素同位体比（p-SR）を結んだ帯状域、と一致する。トレンド2は硫酸塩還元ステージ生成の方解石が、別所層の陸化後に地下水の浸透をうけ、団塊中の方解石の炭素・酸素同位体比が晶出時の値（p-SR）からGRに向かって変化したことにより形成された。

8. 方解石は、そのすべてが硫酸塩還元最盛期の生成ではなく、硫酸塩還元末期・メタン発酵移行期にも生成している。とくに、菱鉄鉱一方解石2相団塊中の方解石は改変前の $\delta^{13}\text{C}$ 推定値が-3～0‰と高いので、メタン発酵移行期での生成である。

9. 苦灰石団塊は、方解石団塊の苦灰石化作用の産物ではなく、メタン発酵ステージにおいて、間隙水から直接晶出したものである。ただし、保福寺峠北東の苦灰岩薄層（試料68B）だけは硫酸塩還元ステージでの生成である。別所層の苦灰石は、有機物に富む還元性の堆積物中で、初期続成作用により生成したorganogenic dolomite (Compton, 1988)である。

10. 一般にメタン発酵ステージで形成される炭酸塩鉱物は菱鉄鉱であることが多く、その一例は青木層に産する菱鉄鉱団塊である。しかし別所層ではメタン発酵ステージ生成の団塊として菱鉄鉱団塊より苦灰石団塊が卓越する。そのことは、別所層堆積物の堆積速度が遅かったことに原因がある。別所層では堆積速度が遅かったため、海水 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが堆積物内に拡散し、その結果硫酸塩還元が長期にわたって続き、堆積物中に含まれていた反応性鉄が黄鉄鉱として系から除去された。そのために、メタン発酵ステージで晶出する炭酸塩が苦灰石となった。

11. 別所層の団塊を構成する炭酸塩鉱物は、堆積物の埋没深度増大とともに、次の順序で

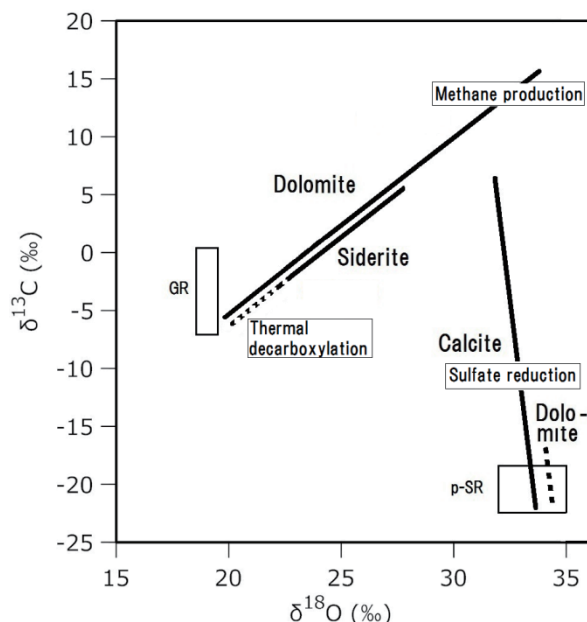


Fig. 23 A summary of mineral and isotopic change with increasing sediment burial in the Bessho Formation.

生成した。方解石と試料68B 苦灰岩薄層（硫酸塩還元ステージ）→苦灰石（メタン発酵ステージ浅所）→苦灰石と菱鉄鉱（メタン発酵ステージ中深所）→苦灰石（有機物熱分解ステージ）。別所層において、堆積物埋没にともなって有機物分解反応のタイプ、鉱物種、炭素・酸素同位体比がどのように変化したかを Fig. 23に模式的に示した。

12. 方解石晶出は、堆積物中に含まれる石灰質生物遺骸が溶解したために生じた。別所層では地点ごとに「含方解石団塊の産出割合」が異なるが、それは地点ごとに、堆積物中に含まれる石灰質生物遺骸の存在度に違いがあったためと推測される。

## 謝辞

本論文は小関（1995MS）及び石田（2017MS）の信州大学修士論文を土台として、以下の方々の信州大学卒業論文に記載されたデータを加え、まとめたものである。別所層については、岸友美（2009MS）、小出徳大（2010MS）、小林哲朗（2011MS）、島千明（2011MS）、神長正堯（2014MS）、板橋幹（2015MS）、宮澤端希（2016MS）、渡部晃太郎（2016MS）の諸氏、青木層については内藤良彦（2006MS）、下島有希子（2007MS）、横山和也（2010MS）、小林裕一（2013MS）、瀧瀬翔大（2013MS）、清水智貴（2015MS）、石原広貴（2015MS）の諸氏である。同位体分析に用いた試料には、上記方々の卒研時に採取された試料も含まれている。松本市平瀬産の二枚貝化石は、信州大学大塚勉教授より提供していただいたものである。XRF 分析の際には、信州大学津金達郎氏にお世話になった。

本研究の後期は、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, 16B001, 19A004, 19B003）のもとで実施された。同センターで行った同位体分析の際には、高知大学村山雅史教授、JAMSTEC 井尻暁博士ほか技官の皆様にお世話になった。

本論文の査読者である信州大学山田桂教授および紀要編集委員の山田昌樹博士からは、原稿の不備を指摘していただき、論文の改善に有益であった。記して以上の方々に厚く御礼申し上げます。

## 引用文献

- Adams, A. Ee, MacKenzie, W.S. and Guilford, C. (1984) Atlas of sedimentary rocks under the microscope. Longman, 104p.
- Al-Asam, I.H., Taylor, B.E. and South, B. (1990) Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sec.)*, **80**, 119-125.
- 安東大輝・西川 治・内田 隆・石山大三・松葉谷治（2015）秋田県新第三系に発達する炭酸塩コンクリーションの同位体地球化学的特徴. 日本地質学会第122年学術大会講演要旨 R9-P-3, p.251.
- Andrews, J. Ee, Brimblecombe, P., Jickells, T.D., Liss, P.S., Reid, B. (2003) An Introduction to Environmental Chemistry, 2nd ed. Wiley, 318p.
- 青木村誌編纂委員会（1993）青木村誌自然編. 青木村誌刊行会, 415p.
- 浅野有希・森清寿郎・日下部智也（2017）石狩炭田地域に産する菱鉄鉱質岩の成因(2)—前駆物質の還元過程. 地球科学, **71**, 3-16.
- Berner, R.A. (1964) Stability fields of iron minerals in anaerobic marine sediments. *J. Geol.*, **72**, 826-834.
- Berner, R.A. (1968) Calcium carbonate concretions formed by the decomposition of organic matter. *Science*, **159**, 195-197.
- Berner, R.A. (1971) Principles of chemical sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240p.
- Berner, R.A. (1980) Early diagenesis. Princeton University Press, 241p.
- Blow, W. H. (1969) Late Middle Eocene to Recent planktonic foraminiferal biostratigraphy. *Proc. 1st Inter. Conf. Plankt. Microfossils*, **1**, 199-422.
- Bray, C.J. and Karig, D.E. (1985) Porosity of sediments in accretionary prisms and some implications for dewatering processes. *Jour. Geophysical Res.*, **90**, 768-778.
- Canfield, D.E. and Raiswell, R. (1991) Carbonate precipitation and dissolution. Its relevance to fossil preservation. In: Allison, P.A. and Briggs, D.E.G. (eds.), *Taphonomy: Releasing the data locked in the fossil record*, 411-453, Plenum Press.
- Carothers, W.W., Adami, L.H. and Rosenbauer, R.J. (1988) Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO<sub>2</sub>-siderite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2445-2450.
- Chacko, T., Cole, D.R. and Horita, J. (2001) Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon fractionation factors applicable to geologic systems. *Rev. Mineral. Geochem.*, **43**, 1-81.
- Claypool, G.E. and Kaplan, I.R. (1974) The origin and distribution of methane in marine



- sediments. In : Kaplan, I.R. (ed), Natural gases in marine sediments, 99-139, Plenum Press, New York.
- Compton, J.S. (1988) Degree of supersaturation and precipitation of organogenic dolomite. *Geology*, **16**, 318-321.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133-149.
- Curtis, C.D., Petrowski, C. and Ortel, G. (1972) Stable carbon isotope ratios within carbonate concretions : a clue to place and time of formation. *Nature*, **235**, 98-100.
- Curtis, C.D. and Coleman, M.L. (1986) Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequences. *SEPM Spec. Pub.* 38, Roles of organic matter in sediment diagenesis, 23-33.
- Einsele, G. (1992) *Sedimentary Basins, Evolution, Facies and Sediment Budget*. Springer-Verlag, 628p.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., and Urey, H.C. (1953) Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **64**, 1315-1326.
- Epstein, S., Graf, D.L. and Degens, E.T. (1964) Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. In : Craig, H, Miller, S.L. and Wasserburg, G.J. (eds), *Isotopic and Cosmic Chemistry*, 169-180, North Holland Publ Comp.
- フォッサ・マグナ研究グループ (1958) フォッサ・マグナの構造的意義. *地球科学*, **37**, 29-33.
- Friedman I. and O'Neil, J.R. (1977) Data of Geochemistry 6th edition. Chapter KK. Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest. Geological survey Professional paper 440-KK.
- Fritz, P., Binda, P.L., Folinsbee, F.E. and Krouse, H.R. (1971) Isotopic composition of diagenetic siderites from Cretaceous sediments in western Canada. *Jour. Sed. Geol.*, **41**, 282-288.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R, Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. and Maynard, V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic : suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1075-1090.
- 原山智・大塚勉・酒井潤一・小坂共栄・駒沢正夫 (2009) 松本地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅). 産総研地質調査総合センター, 63p.
- Hennessy, J. and Knauth, L.P. (1985) Isotopic variations in dolomite concretions from the Monterey formation, California. *Jour. Sed. Petr.*, **55**, 120-130.
- 東筑摩郡松本市誌編纂会 (1957) 東筑摩郡松本市の地形地質. 東筑摩郡松本市誌, 第1巻, 25-191.
- 本間不二男 (1931) 信濃中部地質誌. 古今書院, 573p.
- Horita J. (2014) Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite-water-CO<sub>2</sub> to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **129**, 111-124.
- Irwin, H., Curtis, C. and Coleman, M. (1977) Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, **269**, 209-213.
- Kanno, S., Tanaka, K., Koike, H., Narita, K. and Endo, T. (1998) *Adulomya uchimuraensis* Kuroda (Bivalvia) from the Miocene Bessho Formation in Shiga-mura, Nagano Prefecture, Japan.

- Res. Rep. Shinshushinmachi Fos. Mus., **1**, 17-28.
- 加藤碩一 (1980) 坂城地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 図幅). 地質調査所, 57p.
- 加藤碩一・佐藤岱生 (1983) 信濃池田地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 図幅). 地質調査所, 93p.
- Kelts, K. and McKenzie, J.A. (1982) Diagenetic dolomite formation in Quaternary anoxic diatomaceous muds of deep sea drilling project Leg 64, Gulf of California. Initial Rep. DSDP, **64**, 553-569.
- 小林祐一 (2006) 13.2別所層の黒色泥岩 (頁岩). 日本地質学会 (編) 日本地方地質誌 4 中部地方, 318-319, 朝倉書店, 564p.
- 小坂共栄・田口泰雄 (1983) 北部フォッサマグナ地域, 別所層からの Argonautinae 化石の発見とその地史学的意義. 地球科学, **37**, 187-193.
- 小関和輝・森清寿郎 (1997) 長野県, 鹿教湯地域の別所層で認められた, 炭酸塩ノジュールの成長の 2 タイプ. 日本地質学会104年学術大会 (福岡) 講演要旨 **79**, p.143.
- 松本良 (1978) 炭田地域における自生炭酸塩鉱物及び炭酸塩岩の生成段階とその起源. 地質学論集, 15号, 35-52.
- Matsumoto R. (1992) Causes of the oxygen isotopic depletion of interstitial waters from sites 798 and 799, Japan Sea, Leg 128. Proc. ODP, Scientific Results, **127/128**, 697-703.
- Mazzullo, S.J. (2000) Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments. Jour. Sediment. Res., **70**, 10-23.
- McCrea, J.M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. Jour. Chem. Phys., **18**, 849-857.
- 三宅康幸・津金達郎・金井哲男・池元壮彦 (1996) 珪酸塩岩石試料の主成分の蛍光 X 線分析—低希釈率ガラスビードの作成と迅速分析の精度—. 信州大学理学部紀要, **31**, 105-117.
- Mizota, C. and Kusakabe, M. (1994) Spatial distribution of  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  values of surface and shallow groundwaters from Japan, south Korea and east China. Geochem. J., **28**, 387-410.
- 森清寿郎 (2016) 中新世の青木層と須川層から産した, 累帯構造を示す燐酸塩ノジュール. 地球科学, **70**, 21-26.
- 森清寿郎 安曇野市大口沢採石場の貝化石密集層に産する方解石団塊の成因. 地球科学, 投稿中
- 森清寿郎・岸友美 (2009) 長野県の第三紀層に産する燐酸塩ノジュール. 日本堆積学会大阪大会講演要旨, O-30.
- Morikiyo, T., Matsunaga, K., Iwamasa, K., Kanisawa, S. and Morishita, Y. (2012) The genesis of phosphatic and carbonate rocks in the Toyoma Formation, Northeastern Japan. Jour. Fac. Sci. Shinshu Univ., **44**, 1-57.
- 森清寿郎・神谷佑亮 (2018) 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. 信州大学理学部紀要, **47**, 1-8.
- 森清寿郎・森田亮・古橋奨汰 (2018) 新潟県栃尾地域の荒谷層泥岩に産する, 玄能石を核にもつ石灰質団塊. 地球科学, **72**, 195-211.
- 森清寿郎・岡田勇希・神谷佑亮・木村晃介・筆脇伸紘 (2019) 砂岩層に産する方解石団塊における, 酸素同位体比の改変—新第三系からの数例. 地球科学, **73**, 113-137.
- Morse, J.W. (2005) Formation and diagenesis of carbonate sediments. In: Mackenzie, F.R. (ed), Sediments, Diagenesis, and Sedimentary rocks. Treatise on Geochemistry 7, Elsevier, 67-85.

- Morse, J.W. and Mackenzie, F.T. (1990) *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier, Amsterdam, 706p.
- 村宮悠介・吉田英一・山本鋼志・南雅代 (2017) 初期続成過程における巨大炭酸塩コンクリーション形成. 地質雑, **123**, 939-952.
- Nathan, Y. and Sass, E. (1981) Stability relations of apatites and calcium carbonates. *Chem. Geol.*, **34**, 103-111.
- 日本の地質「中部地方 I」編集委員会編 (1988) 日本の地質 4 中部地方 I. 共立出版, 332p.
- 延原尊美・大捕由貴 (2009) 長野県の中部中新統下部別所層に挟在するメタン湧水性石灰岩 (穴沢石灰岩) のボーリングコア試料の岩相記載. 静岡大地球科学研報, **36**, 9-26.
- 野村正弘・村松敏雄・小林巖雄・岩本広志 (1993) 新潟魚沼丘陵北部の新第三系および更新統の層序と年代. 地球科学, **47**, 31-51.
- Pisciotta, K.A. and Mahoney, J.J. (1981) Isotopic survey of diagenetic carbonates, Deep Sea Drilling Project Leg 63. Initial Rep. DSDP, **63**, 595-609.
- Raiswell, R. and Fisher, Q.J. (2000) Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanism and their influence on chemical and isotopic composition. *Jour. Geol. Soc. London*, **157**, 239-251.
- Rosenfeld, W.D. and Silverman, S.R. (1959) Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. *Science*, **130**, 1658-1659.
- 斎藤常正 (1999) 最近の古地磁気層序の改訂と日本の標準微化石層序. 石油技術協会誌, **64**, 2-15.
- 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, p.108.
- 佐藤友紀・小坂共栄 (1993) フォッサマグナ中央部, 内村累層の層序と地質構造. 地球科学, **47**, 533-547.
- 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.
- 新版地学事典編集委員会 (1996) 新版地学事典. 平凡社, 1468p.
- Slaughter, M. and Hill, R.J. (1991) The influence of organic matter in organogenic dolomitization. *Jour. Sediment. Petrol.*, **61**, 296-303.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry* (2nd ed.) John & Wiley, 780p.
- Suess, E., Hesse, K.F., Muller, P.J., Ungerer, C.A. and Wefer, G. (1982) Calcium carbonate hexahydrate from organic-rich sediments of Antarctic shelf: Precursor of Glendonites. *Science*, **216**, 1128-1131.
- 田中邦雄 (1958) 長野県中部・会田川上流の地質. 藤本治義教授還暦記念論文集, 267-276.
- 田中邦雄・関全寿 (1966) 松本市北方の第三紀層. 信州大学教育学部研究論集, **18**, 139-163.
- 上田小県誌刊行会編 (1963) 上田小県誌 4 巻自然編. 910p.
- Veizer, J. and Hoefs, J. (1976) The nature of  $O^{18}/O^{16}$  and  $C^{13}/C^{12}$  secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1387-1395.
- Watanabe, M. (1970) Carbonate concretion in the Neogene Tertiary, Northeast Japan. *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, Ser 3, **11**, 69-123.

本論文に記載したデータの出典（信州大学卒業論文，修士論文）

（信州大学理学部理学科地球学コース（改組前は地質科学科）の学生・院生の卒業論文，修士論文は製本され理学部図書室に保存されており，地球学コースの了解のもとに閲覧可能）

石田朋志（2015MS）別所層と青木層に産する大サイズ苦灰石ノジュールの成因．信州大学2014年度卒業論文，83p.

石田朋志（2017MS）中部中新統別所層に産する炭酸塩ノジュールの成因．信州大学理工学研究科2016年度修士論文，60p.

石原広貴（2015MS）安曇野市大口沢採石場に産する炭酸塩ノジュールについて．信州大学2014年度卒業論文，65p.

板橋幹（2015MS）別所層に産する磷酸塩ノジュール．信州大学2014年度卒業論文，55p.

神長正堯（2014MS）松本・上田地方の別所層に産する炭酸塩ノジュール．信州大学2013年度卒業論文，64p.

岸友美（2009MS）長野県の新第三系に産する磷酸塩ノジュールの鉱物学的・地球化学的研究．信州大学2008年度卒業論文，36p.

小林哲朗（2011MS）別所層に産するノジュールの研究．信州大学2010年度卒業論文，31p.

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.

小出徳大（2010MS）上田市西方の新第三系に産するノジュールの研究．信州大学2009年度卒業論文，34p.

小関和輝（1993MS）鹿教湯地域別所層に産する菱鉄鉱団塊の炭素・酸素同位体比．信州大学1992年度卒業論文，60p.

小関和輝（1995MS）長野県，水内地域の別所層に産する炭酸塩団塊のC・O・S同位体による研究．信州大学理学研究科1994年度修士論文，183p.

瀬瀬翔大（2013MS）安曇野市柏沢採土場に産するノジュールについて．信州大学2012年度卒業論文，47p.

宮澤端希（2016MS）別所層における赤怒田および穴沢石灰岩の鉱物構成．信州大学2015年度卒業論文，27p.

内藤良彦（2006MS）中信地域青木層の菱鉄鉱ノジュールの研究．信州大学2005年度卒業論文，25p.

大堀基己（1986MS）長野県丸子町保福寺峠東方の別所層における海緑石層の地球化学的研究．信州大学1985年度卒業論文（指導教員 渡辺晃二），69p.

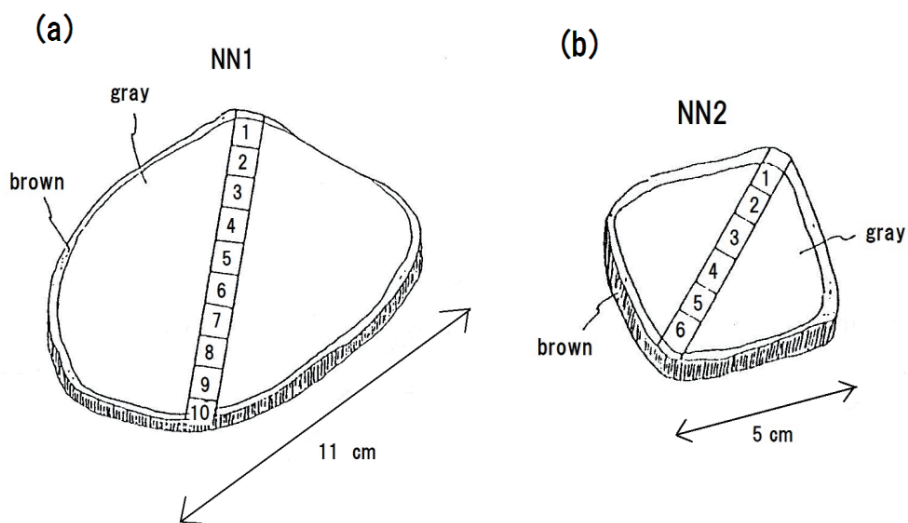
島千明（2011MS）上田市の室賀地域の青木層に産するノジュールの研究．信州大学2010年度卒業論文，49p.

清水智貴（2015MS）上田市地域に産する方解石欠如磷酸塩ノジュールについて．信州大学2014年度卒業論文，58p.

下島有希子（2007MS）中信地域青木層に産する菱鉄鉱ノジュールの研究．信州大学2006年度卒業論文，78p.

横山和也（2010MS）安曇野市柏沢採土場に産するノジュールについて．信州大学2009年度卒業論文，16p.

渡部晃太郎（2016MS）長野県別所温泉地域の別所層に産するノジュールについて．信州大学2015年度卒業論文，36p.



Appendix-1 Position of subsamples in nodules NN1 and NN2.



## Appendix-2 Carbon and oxygen isotopic composition of carbonate minerals from subsamples.

Note : Subsample isotopic composition for the samples 94-26, 94-27, NN1 and NN2 are presented in Table 7.

## Nyudouzawa, Loc. 1

Sample No.	Sub-sample No.	Type of nodules	TCC (vol. %)	Dolomite		Siderite	
				$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Yaki1	1	Sid nod	70.1			2.8	28.3
	2		70.7			0.8	27.8
	3		72.8			-1.6	26.7
	4		72.2			-2.5	26.4
	5		71.3			-2.9	26.1
	6		68.9			-3.5	25.9
	7		71.1			-2.9	26.2
	8		73.1			-1.7	26.7
	9		72.6			1.7	28.1
	10		69.3			2.7	28.3
	av.		71.2			-0.7	27.1
Yaki2	1	Sid nod	75.5			3.9	28.5
	2		76.9			3.4	28.8
	3		76.6			2.9	28.6
	4		76.5			2.3	28.5
	5		75.2			1.7	28.2
	6		73.9			2.3	28.3
	7		73.3			2.8	28.4
	8		76.4			2.4	28.3
	9		77.4			2.5	28.5
	10		71.6			3.1	28.6
	11		69.4			1.9	28.0
	av.		74.8			2.7	28.4
Sekitan	1	Sid nod	69.0			2.6	28.0
	2		66.6			1.5	27.8
	3		69.8			-0.1	27.3
	4		70.3			-1.0	26.8
	5		71.5			-1.1	26.7
	6		70.7			-1.7	26.5
	7		69.2			-1.0	26.9
	8		70.4			2.6	28.3
	av.		69.7			0.2	27.3
	1		46.1			0.0	26.4
	2		54.8			2.3	27.6

Mac	3	Sid nod	52.6		2.4	28.1
	4		56.0		3.7	28.8
	5		64.3		3.0	28.2
	6		63.6		3.1	28.3
	7		60.1		2.9	28.3
	8		62.0		2.7	28.1
	av.		57.4		2.5	28.0
Cheese	1	Sid nod	n.d.		1.9	27.7
	2		42.7		1.4	27.0
	3		56.8		1.8	27.7
	4		58.0		1.8	27.3
	5		59.3		1.9	27.7
	6		62.7		2.0	27.8
	7		59.8		1.7	27.7
	8		60.3		1.6	27.0
	9		56.3		1.4	27.1
	10		n.d.		1.1	26.8
	av.		57.0		1.7	27.4

## Nyudouzawa, Loc. 1 (continued)

Sample No.	Sub-sample No.	Type of nodules	TCC (vol. %)	Dolomite		Siderite	
				$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Bo	1	small Dol nod	31.5	-5.2	25.4		
	2		41.3	-5.0	25.6		
	3		47.0	-4.6	25.9		
	4		58.0	-3.9	26.9		
	5		68.7	-3.1	28.0		
	6		71.7	-3.8	28.2		
	7		73.1	-4.1	28.1		
	8		74.4	-3.8	28.2		
	9		74.4	-3.7	28.4		
	10		72.2	-4.0	28.4		
	11		71.8	-4.2	28.3		
	av.		62.2	-4.1	27.4		
53	mantle center av.	large Dol nod	78.8	8.8	27.6		
			78.0	6.6	26.8		
			78.4	7.7	27.2		
71	A B av.	large Dol nod	84.6	5.9	32.9		
			74.2	8.1	29.8		
			79.4	7.0	31.4		

58	1 2 av.	large Dol nod	74.1 69.8 72.0	10.8 12.1 11.5	29.5 30.0 29.8	
94-1AB	A B av.	large Dol nod	52.7 61.6 57.2	−9.9 −10.3 −10.1	25.9 26.2 26.1	
94-20AB	A B av.	large Dol nod	74.0 71.4 72.7	8.6 4.7 6.7	28.7 26.5 27.6	
94-1	center mantle av.	large Dol nod	57.3 46.2 51.8	−9.2 −10.0 −9.6	26.4 25.0 25.7	
BOYN	center mantle av.	large Dol nod	69.7 68.9 69.3	7.8 5.3 6.6	29.6 29.0 29.3	
58A-E	A B C D E av.	large Dol nod	73.3 69.9 72.0 81.6 75.1 74.4	10.1 11.7 12.2 13.9 10.9 11.8	29.8 30.6 30.8 31.6 29.6 30.5	

## Hofukuji Pass, Loc. 9

Sample No.	Sub-sample No.	Type of nodules	TCC (vol. %)	Dolomite		Siderite	
				$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
68B A1-3	A-1	Dol thin bed	66.1	−15.0	27.7		
	A-3		75.4	−18.8	29.0		
	av.		70.8	−16.9	28.3		
68B B4	B-4	Dol thin bed	75.2	−19.9	28.8		
68B C1-5	C-1	Dol thin bed	66.5	−15.2	27.9		
	C-3		71.4	−14.4	28.5		
	C-5		75.8	−19.4	29.0		
	av.		71.2	−16.3	28.5		
68B D2-4	D-2	Dol thin bed	70.7	−13.3	28.2		
	D-4		71.0	−14.5	28.5		
	av.		70.9	−13.9	28.3		
68B E3	E-3	Dol thin bed	71.1	−11.5	28.1		

Abbreviations : Dol : dolomite ; Sid : siderite ; nod : nodule ; n.d. : not determined.

