

海底環境のタイムカプセル ～泥岩中に形成される石灰質ノジュール～

金沢大学理工研究域自然システム学系教授 長谷川 卓

1. 石灰質ノジュール団塊とは

化石愛好家であれば目の色が変わるだろう。彼らは知っている、それが不思議なタイムカプセルであるという事を。泥岩の発達する地層を調査していくと、しばしば大きな露頭(地層が広く露出する場所)に行き当たる。注意深くみていくと、明らかに周囲の泥岩(以下「母岩」とよぶ)とは異なる物理的、化学的性質をもった、亜球状で大きさ数 cm ～数十 cm の塊をみつけることがある(図 1)。やや軟質な母岩は、地質用のハンマーで掘りこんだり削ったりすることができるが、この石灰質ノジュールに出会うと「カチン」と音がして明らかに母岩よりも硬い何かを掘りあてたことを実感する。新生代の地層であれば、貝化石、カニの爪やエビ、そして中生代白亜紀の地層であればアンモナイト、イノセラムス、そして首長竜なども、このような石灰質ノジュールから非常に良好な保存状態で産出することが多い。いったいなぜノジュールからはこのように良好な化石が産出するのだろうか。

炭酸カルシウムで泥を膠結※1させる型の石灰質ノジュールのほかに、二酸化ケイ素を主成分とするケイ質ノジュールなども存在するが、ここでは石灰質ノジュールのみを話題とし、以下、単に「ノジュール」とよぶことにする。ノジュールは、その約 50 ～ 80% が炭酸カルシウムからでき

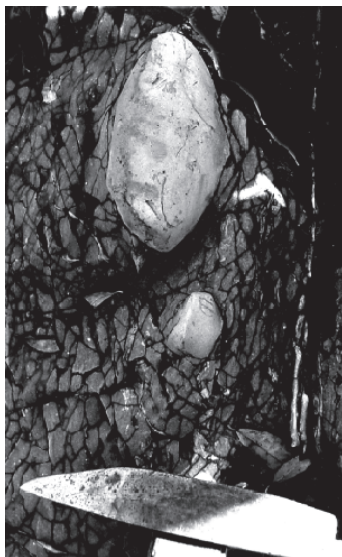


図 1 北海道大夕張の白亜紀の地層中にみられる泥岩中の石灰質ノジュール。下にあるのはハンマーヘッドで、約 17cm。卵形を呈しており、いかにも「タイムカプセル」といった雰囲気だ。

ている。そして母岩よりも間隙(つまり粒子と粒子の間の隙間)が小さいため、重い。泥と泥の粒の間に炭酸カルシウムが詰まっているのだ。この密閉性ゆえに化石が良好に保存される。教科書には「化石から溶け出した石灰分により」固結したと書かれている場合もあるが、じつは化石の炭酸カルシウムは溶け出していない場合もあり、だからこそ化石の保存が良好なのである。

2. ノジュールの成因

ノジュール内部から得られた化石については非常に多くの研究がなされているのに対し、ノジュール本体については研究が少なく、それがどのような成因で形成されたのかについては詳細に理解されているとはいえない。石灰質の化石の周囲に形成されることが多いため、「続成が進むにつれ、化石から炭酸カルシウムが溶け出し、周囲にしみこんで沈殿、再結晶したもの」だと漠然と信じられているのが現状だろう。しかし地質調査を行って細かく観察してやると、少なくとも一部のノジュールは明らかに堆積とほぼ同時に形成されていることがわかる。図 2 は中心部分のやや濃い部分が強く固結したノジュールの「核」であり、その周囲の 3 ～ 6cm 程度がやや炭酸カルシウムの濃度が低い、ノジュールに「なりかけ」の部分である。そこでは相対的に泥の成分が多い箇所と炭酸カルシウムが多い箇所が不均質に分

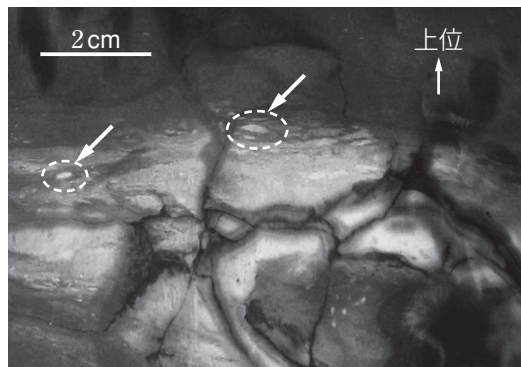
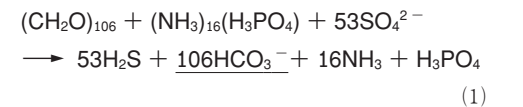


図 2 ノジュール形成過程で底生生物擾乱を受けた証拠。北海道羽幌の白亜紀の地層。写真の上方が地層の上位にあたる。右下のやや濃い色は、ノジュールの中心部分。

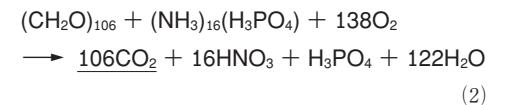
布しているようすがみられる。図の矢印部分でははっきりと泥の成分が多い箇所に、炭酸カルシウム成分が「注入された」ようすがみてとれる。このような筒状の注入様式(図 2 は圧縮後の断面をみているのでだ円形にみえる)は、海底に生息する生物の排泄物である。このことは、炭酸カルシウムが濃集すると同時に底生生物が活動していたことを意味している。すなわち、ノジュール形成は生物が活動するような海底浅部で始まっていたのである。

ノジュールは石灰質の化石を包みこむように発達する場合ばかりではない。よく目にする型としては、木片や生痕化石など、炭酸カルシウムを伴わない有機質の化石の周囲にもよく発達する。海底に達した有機物は遊離酸素を電子受容体とした酸化分解により失われていくが(図 3 の海底面と硫酸還元帯上面の間の範囲)、生物遺骸など大きな有機物の塊が泥の中に埋もれてしまうと、周囲の間隙水に溶けこんでいる酸素を使いきってしまってもまだ有機物が分解しきれずに残ることがある。そうなると、有機物は酸素ではなく海水に豊富に含まれている硫酸イオンを電子受容体として使って分解されていく。海水中では塩化物イオンが最も含有率の高い陰イオンだが、その塩化物イオンの約 14 % の濃度で硫酸イオンが含まれている。そのとき有機物と硫酸イオン

の反応により、硫化水素と重炭酸イオンとアンモニアとリン酸が生じる(下式(1))。この際重要なことは、二酸化炭素ではなく重炭酸イオンが供給されることだ(Froelich et al., 1979)。



酸化的に有機物が分解されると、式(2)のように二酸化炭素が供給される。



式(3)～式(6)に、二酸化炭素、炭酸、重炭酸イオン、炭酸イオンおよび炭酸カルシウムの平衡状態を示す式をあげる。二酸化炭素が供給されると、平衡状態は式(3)と式(4)では右へ移動するが、式(4)の右辺にある水素イオンが増加すると緩衝効果が生じて式(5)は左へ、そして式(6)も左へ平衡状態が移る。したがって炭酸カルシウムはむしろ溶脱することになり、結果、重炭酸イオンの濃度が増加する。一方、重炭酸イオンが供給される場合の平衡状態は、式(5)も式(6)も右に移動し、炭酸カルシウムの形成を促進する。式(5)で生じる水素イオンの増加は式(3)、式(4)の状態が左へ移動することで緩衝される(川幡, 2008 を参

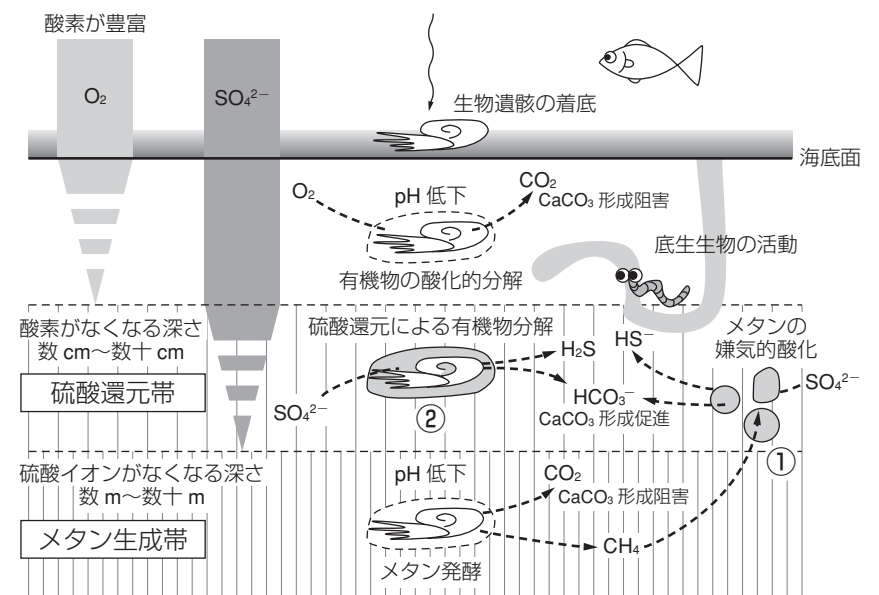
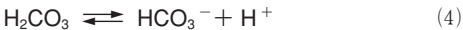


図 3 ノジュール形成場の概念図。海底付近には酸素が満たされているが、堆積物中に入ると有機物の分解により失われていく。遊離酸素がなくなると、硫酸還元帯になる。硫酸還元帯が主要なノジュールの形成場と考えられている。硫酸イオンが消費されつくすと、メタン生成帯に入る。反応生成物としての H₂O は省略されている。

※1 堆積物粒子間の隙に鉱物等が沈殿して粒子を結合させ、固結させること

照)。



以上に示すように、海底である程度の規模の有機物の塊が存在し、海水の供給が制限されるような場では重炭酸イオンが供給されるため、炭酸カルシウムが形成されやすくなる。では具体的にはどのような状況でその条件が整うのだろうか。

3. ノジュール形成の場

ノジュール形成に関与する有機物とはどのようなものだろうか。有機物の塊とは具体的には生物の遺骸である。小規模なものであれば、酸化作用により残らず分解されてしまう。よって、結果的に残るのは、白亜紀の例でいえば首長竜やカメなどの大型脊椎動物や大型のアンモナイト、イノセラムスなどである。木片や、底生生物の糞などの密集も残る。泥が堆積する海底では、海水と泥が混じりあって密度が高くなり、周囲の海水との混合が制限された状態となる。泥に浅く埋もれた程度でも、生物遺骸の周囲の水は、酸素に富む海水との混合が制限された状態になる。するとその遺骸の周囲は準閉鎖的環境となって酸素は消費しつくされ、硫酸還元によって生じた重炭酸イオンがどんどん濃集することで、上述の反応が進行し炭酸カルシウムの沈殿が生じていく。少なくとも一部のノジュールはこのような(図3の②の過程)プロセスで形成されていることは明らかである。このような嫌氣的な有機物の分解は、泥質な海底の場合、海底面直下数 cm ～数十 cm の遊離酸素がなくなる深さで始まり、硫酸イオンがなくなる深さ(数 m ～数十 m 程度)まで続く(硫酸還元帯：平朝彦, 2004 に詳述されている)。

有機物が生物遺骸ではない場合もある。地中深くから湧き出るメタンなどの炭化水素の分解が原因で形成されるノジュールがあることが知られているのだ。海底で堆積する泥に含まれる有機物は、硫酸還元帯で分解されなければ、海底の泥深くに閉じこめられていく。そこでは、海水から硫酸イオンが供給されないため、有機物を分解するためにバクテリアによるメタン発酵が発生する(図3のメタン生成帯)。次々と積もっていく泥の重さと地下熱の影響で有機

物が分解して、メタンを発生させることもある。地層中は圧力がかかっているため、そのようなメタンは堆積物の隙間をすり抜けて搾り出され、堆積物表面へ向かって上方に移動する。海底面に到達する前に硫酸還元帯に到達すると、そこでメタンの嫌氣的分解が生じ、重炭酸イオンが供給され、ノジュールが形成されることになる(図3)。

4. 化石硬組織の保存の場としてのノジュール

ノジュールが海底付近で(堆積初期に)形成される場合は、重炭酸イオンの供給源になった生物に由来する有機物とその生物がもっていた硬組織を包みこむように発達する。この過程で化石となる硬組織が未破壊の状態で「カプセル」に封入される。化石を取りこんだノジュールは炭酸カルシウムの膠結作用によって「セメントに埋めこまれたような状態」になる。こうなると、たとえ周囲の地層が圧密を受けて変形するような場合でも、「カプセル」の内側の化石は変形や破壊から守られる。海底直下のノジュールが形成される場合は、まだ堆積物の粒子間の空隙が 80% 程度あり、そこを海水と同じ組成の間隙水が満たしている。ノジュールが形成されるときは、その隙間が炭酸カルシウムで置換される。一方、ノジュールができない場所では、泥がどんどん上に堆積していき、その重さで圧密を受けるため間隙水は搾り出され、堆積物の体積は圧縮されて最終的には 1/3 ～ 1/4 もの厚さになってしまう。その際にノジュールに守られていない化石は細かく破碎されてしまう可能性が高い。ノジュールでは炭酸カルシウムが満たされているため間隙水が浸入しにくく、酸性間隙水による化学的続成作用(溶解等)の影響も最小限に抑えられることになる。多くの海生生物の化石はこのようにしてノジュールに守られてきたものである。

5. 海底環境の化学データ保存の場としてのノジュール

さて、海洋で生成される炭酸カルシウムとしては、二枚貝などの軟体動物やサンゴ、有孔虫などがよく知られ、保存のよいものは化学分析の対象となっている。それらの化石をリン酸と反応させ、二酸化炭素ガス(CO₂)に変換したうえで安定炭素・酸素同位体比質量分析装置^{※2}を用いて分析し、酸素や炭素

の同位体比(¹⁸O/¹⁶O および ¹³C/¹²C)を知ることにより、当時の海水温度や海洋環境などさまざまな情報を得ることができる(炭酸カルシウムの ¹⁸O/¹⁶O は、形成された時の海水の水温と、周囲の水 H₂O の ¹⁸O/¹⁶O に依存することが知られている。詳細は川幡, 2008 を参照)。化石を用いた分析研究は進んでいるのだが、ノジュールを用いた同様の研究はあまり行われていなかった。筆者の研究室で卒論・修論研究を行う学生が丹念にノジュールの記載と分析を行った結果、ノジュール表面に底生生物活動の痕跡が残るなど、明らかに硫酸還元帯(図3)の最上部付近で形成されたという証拠があるノジュールがみつかり、それらの酸素同位体比を分析したところ、海底の水温を反映していることがわかった。すなわち、一部のノジュールは「過去の海底水温計」として機能するのである。一方、硫酸還元帯の中でも深部(メタン生成帯に近い深さなど)で形成されるような場合は、分解有機物由来の酸素がノジュール周囲の水(H₂O)中に蓄積してしまい、海水とは異なる ¹⁸O/¹⁶O 値をもつ水の中でノジュールが形成されることになるため、海水の水温推定はできないこともわかってきた。

また、炭素同位体比からもおもしろいことがわかる。メタン生成帯でバクテリアが生成するメタンは、¹³C/¹²C の値がきわめて低い(－ 60 ～－ 100 ‰:標準試料より 6 ～ 10% 程度 ¹³C に乏しい状態)ことが知られているが、いくつかのノジュールからはそのようなメタンの存在を示す炭素同位体比が得られている。そのようなノジュールは図3の①のようなプロセスを経て形成されたものであると考えられる。¹³C/¹²C の分析により①で形成されたと確認されたノジュールの表面には、生物活動の痕跡が残ることが多い。①のプロセスは硫酸還元帯の最上部付近で生じたと考えられ、ほとんどのノジュールの酸素同位体が過去の海水温情報を保持している。

図3の②のように、生物遺骸が硫酸還元によって分解してできるノジュールの炭素同位体比は、分解した生物(有機物)の ¹³C/¹²C と、もともと水に溶けていた HCO₃[－]の ¹³C/¹²C の中間的な値(約－ 20 ‰程度)を示し、メタンに由来するノジュールとは大きく異なるのが普通である。新生代のクジラ類や中生代の首長竜など生物遺骸が巨大である場合は、堆積物に埋没する前に生物遺骸内部で遊離酸素が消費

されつくし、硫酸還元が生じて硫化水素が発生することがある。遺骸表面では遊離酸素が存在している場所があり、そこは硫黄細菌(硫化水素や硫黄を酸化させることによって得られる化学エネルギーを利用する)の活動の場となる。実際に、硫黄細菌を体内に共生させることで知られる二枚貝の化石が、大型生物遺骸とセットで発見される例もあり、「鯨骨群集」「竜骨群集」などとよばれることもある。さらに、それらのノジュールを粉にして有機溶媒で抽出すると、ノジュール中に残っている生物指標有機物(バイオマーカー)が得られる。これをガスクロマトグラフ質量分析装置^{※3}で分析すれば、どのような種類の微生物がノジュール形成に関与したかを調べることができる。

あとがき

このように、ノジュールを化石だけではなく化学分析の方面からも調べていくことで、過去の海底環境についてさまざまなことがわかってくる。大学の地球科学分野では、高等学校の「地学」と比べてはるかに広範囲の視野を必要とする。「地学」では学習しないが、その原理を「物理」や「化学」で学習している、という内容は多く、「生物」で学習する生命の進化については、大学では「地球科学」の一分野として研究が進められている。ノジュールの研究もまさにそのような学際的なテーマの一つである。10 cm ほどの亜球状の岩石に、過去の海底の出来事の情報が満ちている。化石、有機化学、無機化学、生物学の知識を総動員して理解する。そして分析装置の運用には物理の知識が生きてくる。ノジュールは理科好きな高校生にはとても魅力的な材料ではないだろうか。ぜひ教材として一考していただきたいものである。

参考文献

- 1) 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: suhoxic diagenesis, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
- 2) 川幡徳高, 2008, 海洋地球環境学, 東京大学出版会, p.269
- 3) 平朝彦, 2004, 地層の解説, 岩波書店, p.441

※2 CO₂ 分子に負電荷を与えて電気的に加速し、電磁石でつくった磁界の中を飛ばす。一つ一つの荷電粒子にかかる力は同じだが、例えば ¹²CO₂ と ¹³CO₂ では質量数が違う(それぞれ 44 と 45)ため、飛行経路がわずかにずれる。このことを利用して ¹²C と ¹³C の比率などを調べる。

※3 気体をクロマトグラフィーの原理で分離して個別分子を取り出し、各々の個別分子に衝撃を与えて分解し、どのようなパーツからできているかを調べることで物質を同定する方法。