

Sun. Sep 5, 2021

ch1

symposium | S1. [Symposium] Spherical concretions –understandings and applications-

[2ch101-09] S1. [Symposium] Spherical concretions
– understandings and applications-

Chair: Nagayoshi Katsuta, Hidekazu Yoshida, Hitoshi Hasegawa
9:30 AM - 12:30 PM ch1 (ch1)

[S1-O-1] (Invited) Gigantic carbonate concretion swarm
with whale bones in Unosaki coast, Oga, Japan

*Shoji Nishimoto¹, Hidekazu Yoshida², Ryusei Kuma²,
Akira Watanabe³, Hiroyuki Sawaki⁴ (1. Aichi
University, 2. Nagoya University, 3. Akita Prefectural
Museum, 4. Oga Peninsula-Ogata Geopark)
9:30 AM - 9:45 AM

[S1-O-2] (Invited) Modes of occurrence of calcareous
concretions containing ammonoids

*Akihiro Misaki¹, Yusuke Muramiya² (1. Kitakyushu
Mus. Nat. Hist. & Hum. Hist., 2. Fukada Geological
Institute)
9:45 AM - 10:00 AM

[S1-O-3] (Invited) The occurrence and formation
process of glendonite concretion

*Yusuke Muramiya¹, Hidekazu Yoshida², Masayo
Minami³, Tomoyuki Mikami⁴, Toshinori Kobayashi⁵,
Kousuke Sekiuchi⁶, Nagayoshi Katsuta⁷ (1. Fukada
Geological Institute, 2. Nagoya University Museum, 3.
Institute for Space-Earth Environmental Research,
Nagoya University, 4. University of Tokyo, 5. Fukushima
Prefectural Board of Education, 6. The Iwaki Regional
Science Association, 7. Gifu University)
10:00 AM - 10:15 AM

[S1-O-4] Formational mechanism of spherical Fe-oxide
concretions in Utah, Gobi, Tatsukushi, and their
possible analogies with Mars

*Hitoshi Hasegawa¹, Saki Asai², Hidekazu Yoshida²,
Minoru Ikehara¹, Masakazu Nara¹, Nagayoshi Katsuta³,
Sin-ichi Sirono² (1. Kochi University, 2. Nagoya
University, 3. Gifu University)
10:15 AM - 10:30 AM

[S1-O-5] (Invited) Formation model of iron concretion

*Sin-iti Sirono¹, Teppei Kajiura¹, Misaki Tamura¹,
Hiroyuki Okamura¹, Nagayoshi Katsuta², Hidekazu
Yoshida³ (1. Graduate School of Environmental
Sciences, Nagoya University, 2. Faculty of Education,

Gifu University, 3. Nagoya University Museum)

10:30 AM - 10:45 AM

[S1-O-6] (Invited) Concretions: Chronicles of
Diagenesis from Earth to Mars

*Marjorie Chan¹ (1. University of Utah)
10:45 AM - 11:15 AM

[S1-O-7] Study on application of strontium isotope
stratigraphy to carbonate concretions

*Yoshihiro Asahara¹, Hidekazu Yoshida¹, Masayo
Minami¹, Koshi Yamamoto¹, Nagayoshi Katsuta² (1.
Nagoya University, 2. Gifu University)
11:30 AM - 11:45 AM

[S1-O-8] (Invited) Application of concretion formation
to concrete engineering

*Ippei Maruyama^{1,2}, Hidekazu Yoshida¹, Koushi
Yamamoto¹, Takafumi Noguchi² (1. Nagoya
University, 2. The University of Tokyo)
11:45 AM - 12:00 PM

[S1-O-9] **Spherical concretion formation - understandings
and applications-**

*Hidekazu Yoshida¹, Koshi Yamamoto¹, Ippei
Maruyama¹, Yoshihiro Asahara¹, Masayo Minami¹, Sin-
iti Sirono¹, Hitoshi Hasegawa², Nagayoshi Katsuta³,
Shoji Nishimoto⁵, Yusuke Muramiya⁴, Ryusei Kuma¹,
Shinji Takeuchi⁶, Hiroya Matsui⁷, Koichi Karukaya⁸,
Richard Metcalfe⁹ (1. Nagoya Univ., 2. Kochi Univ., 3.
Gifu Univ., 4. Fukada Geological Institute, 5. Aichi
University, 6. Nihon University, 7. Japan Atomic Energy
Agency, 8. Sekisui Chemical Co.Ltd., 9. UK Quintessa
Limited)
12:00 PM - 12:30 PM

symposium | S1. [Symposium] Spherical concretions –understandings and applications-

[2ch101-09] S1. [Symposium] Spherical concretions – understandings and applications-

Chair: Nagayoshi Katsuta, Hidekazu Yoshida, Hitoshi Hasegawa

Sun. Sep 5, 2021 9:30 AM - 12:30 PM ch1 (ch1)

[S1-O-1] (Invited) Gigantic carbonate concretion swarm with whale bones in Unosaki coast, Oga, Japan

*Shoji Nishimoto¹, Hidekazu Yoshida², Ryusei Kuma², Akira Watanabe³, Hiroyuki Sawaki⁴ (1. Aichi University, 2. Nagoya University, 3. Akita Prefectural Museum, 4. Oga Peninsula-Ogata Geopark)

9:30 AM - 9:45 AM

[S1-O-2] (Invited) Modes of occurrence of calcareous concretions containing ammonoids

*Akihiro Misaki¹, Yusuke Muramiya² (1. Kitakyushu Mus. Nat. Hist. & Hum. Hist., 2. Fukada Geological Institute)

9:45 AM - 10:00 AM

[S1-O-3] (Invited) The occurrence and formation process of glendonite concretion

*Yusuke Muramiya¹, Hidekazu Yoshida², Masayo Minami³, Tomoyuki Mikami⁴, Toshinori Kobayashi⁵, Kousuke Sekiuchi⁶, Nagayoshi Katsuta⁷ (1. Fukada Geological Institute, 2. Nagoya University Museum, 3. Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, 4. University of Tokyo, 5. Fukushima Prefectural Board of Education, 6. The Iwaki Regional Science Association, 7. Gifu University)

10:00 AM - 10:15 AM

[S1-O-4] Formational mechanism of spherical Fe-oxide concretions in Utah, Gobi, Tatsukushi, and their possible analogies with Mars

*Hitoshi Hasegawa¹, Saki Asai², Hidekazu Yoshida², Minoru Ikehara¹, Masakazu Nara¹, Nagayoshi Katsuta³, Sin-ichi Sirono² (1. Kochi University, 2. Nagoya University, 3. Gifu University)

10:15 AM - 10:30 AM

[S1-O-5] (Invited) Formation model of iron concretion

*Sin-ichi Sirono¹, Teppei Kajiura¹, Misaki Tamura¹, Hiroyuki Okamura¹, Nagayoshi Katsuta², Hidekazu Yoshida³ (1. Graduate School of Environmental Sciences, Nagoya University, 2. Faculty of Education, Gifu University, 3. Nagoya University Museum)

10:30 AM - 10:45 AM

[S1-O-6] (Invited) Concretions: Chronicles of Diagenesis from Earth to Mars

*Marjorie Chan¹ (1. University of Utah)

10:45 AM - 11:15 AM

[S1-O-7] Study on application of strontium isotope stratigraphy to carbonate concretions

*Yoshihiro Asahara¹, Hidekazu Yoshida¹, Masayo Minami¹, Koshi Yamamoto¹, Nagayoshi Katsuta² (1. Nagoya University, 2. Gifu University)

11:30 AM - 11:45 AM

[S1-O-8] (Invited) Application of concretion formation to concrete engineering

*Ippei Maruyama^{1,2}, Hidekazu Yoshida¹, Koushi Yamamoto¹, Takafumi Noguchi² (1. Nagoya

University, 2. The University of Tokyo)

11:45 AM - 12:00 PM

[S1-O-9] Spherical concretion formation - understandings and applications-

*Hidekazu Yoshida¹, Koshi Yamamoto¹, Ippei Maruyama¹, Yoshihiro Asahara¹, Masayo Minami¹, Sin-iti Sirono¹, Hitoshi Hasegawa², Nagayoshi Katsuta³, Shoji Nishimoto⁵, Yusuke Muramiya⁴, Ryusei Kuma¹, Shinji Takeuchi⁶, Hiroya Matsui⁷, Koichi Karukaya⁸, Richard Metcalfe⁹ (1. Nagoya Univ., 2. Kochi Univ., 3. Gifu Univ., 4. Fukada Geological Institute, 5. Aichi University, 6. Nihon University, 7. Japan Atomic Energy Agency, 8. Sekisui Chemical Co.Ltd., 9. UK Quintessa Limited)

12:00 PM - 12:30 PM

Gigantic carbonate concretion swarm with whale bones in Unosaki coast, Oga, Japan

*Shoji Nishimoto¹, Hidekazu Yoshida², Ryusei Kuma², Akira Watanabe³, Hiroyuki Sawaki⁴

1. Aichi University, 2. Nagoya University, 3. Akita Prefectural Museum, 4. Oga Peninsula-Ogata Geopark

秋田県男鹿半島鵜ノ崎海岸は、中新統の西黒沢層直上にあたる女川層及び西黒沢層が露出する波食台で、女川層にはその上に侵食を免れた球～繭形のコンクリーションが100個以上散在しており(渡部ほか, 2017), 「小豆岩」と呼ばれている。コンクリーションのサイズは、径1～3m程度のものが多いが、中には9mに達するものがある。これまで確認されただけでも、コンクリーションの3分の1程度が鯨骨化石を伴っている。これほど巨大かつ鯨骨のみを有するなコンクリーション群は、世界的にも珍しい。コンクリーション中に確認されているからは鯨骨は化石が見つかり、主にヒゲクジラ類であることは報告されている(長澤ほか, 2018)が、これらコンクリーションの成因との関連について調査・議論した研究は未だなされていない。

この鯨骨コンクリーション群の成因を解明するため、男鹿市ジオパーク推進協議会の協力のもと、調査とともにサンプリングを行い、粉末X線回折(XRD)、炭素同位体比($\delta^{13}\text{C}$)、蛍光X線分析等の分析を行った。その結果、ところ、次のようなことがわかった。(1)コンクリーションを含む母岩は、珧質頁岩で炭酸塩をほとんど含まない。(2)コンクリーション自体は主にドロマイトであり、一部にカルサイトを含むものも認められる。(3)コンクリーションの $\delta^{13}\text{C}$ は-15‰前後と低く、生物起源と考えられる。(4)コンクリーション中に見られる層理や鯨骨の配置は、周囲の層理と調和的である。(5)割れて内部が見えるコンクリーションの中心部に椎骨や下顎骨が認められるが、それ以外の生物化石は確認できない。

これほど巨大なコンクリーションが形成されるためには、炭素を供給するソースとなる生物体(鯨骨)が運搬され、速やかに海底堆積物中に埋もれる必要がある。女川層は海盆に堆積したタービサイトと考えられている(例えば, Tada, 1994)ので、コンクリーションの炭素源である多孔質で油脂等の有機物を豊富に含む鯨骨(椎骨部分が多い)が、混濁流によって埋没したと考えるのが妥当である。その後、有機物の分解によって鯨骨から CO_3^{2-} が放出され、海水中の Mg^{2+} や Ca^{2+} と反応しドロマイトが沈澱したと考えられる。ドロマイトの沈殿には低 SO_4^{2-} 濃度が必要(松田, 2006)で、コンクリーション形成場として SO_4^{2-} が消費されるような環境が想定される。女川層中の珧質頁岩はもともと珧藻の遺骸が主体(鹿野, 1979)で有機物が多く、嫌気的環境で硫酸還元細菌により硫酸イオンが消費されていた可能性が高い。

以上のことから、この巨大鯨骨コンクリーション群は、深海に沈んだ複数の鯨骨が混濁流によって埋没した後、鯨骨を中心に主にドロマイトが沈澱して形成されたものと考えられる。

謝辞

現地調査にあたり、男鹿市ジオパーク推進班並びに男鹿半島・大湊ジオパークガイドの会ご協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

文献

渡部 晟・澤木博之・渡部 均 (2017) 秋田県男鹿半島鵜ノ崎の中・上部中新統(西黒沢層・女川層)に含まれる炭酸塩コンクリーション中の脊椎動物化石の産状. 秋田県立博物館研究報告 42, 6～17.

長澤一雄・渡部晟・澤木博之・渡部均 (2018) 秋田県男鹿半島鵜ノ崎海岸の中新統コンクリーションより多数の鯨類化石を発見. 日本古生物学会2018年年会.

鹿野和彦 (1979) 女川層珧質岩の堆積作用と続成作用. 東北大学博士論文 291p. 松田博貴 (2006) ドロマイトの形成過程とドロマイト化作用. Jour. Soc. Inorg. Mater. Japan. 13, 245-252.

Tada, R. (1994) Paleooceanographic evolution of the Japan Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 108, 487-508.

Keywords: concretion, carbonate, dolomite, whalebone

Modes of occurrence of calcareous concretions containing ammonoids

*Akihiro Misaki¹, Yusuke Muramiya²

1. Kitakyushu Mus. Nat. Hist. & Hum. Hist., 2. Fukada Geological Institute

コンクリーションの中にはしばしば保存の良い化石が含まれるため、古生物の研究を行う上で、コンクリーションの形成メカニズムに関する理解は重要である。例えば、化石化過程のどのタイミングでコンクリーションが形成され、どのような情報が保存され、どのような情報が失われたのかを把握することは、詳細な古生態復元にとって不可欠となる。したがって、古生代～中生代の海成層より多産するアンモノイド類に関しても、その化石化過程とコンクリーション形成との関係について、これまで多くの研究が行われてきた。一方、アンモノイド類を含むコンクリーションの産状は、コンクリーションが方解石で形成されている場合と菱鉄鉱で形成されている場合、アンモノイドがコンクリーション中に一個体のみ含まれる場合と多数の化石が密集して含まれる場合、殻全体がコンクリーションに含まれる場合と殻の一部だけが含まれる場合など様々で、それらに応じて形成過程を検討する必要がある。

演者らは、北海道に分布する白亜系蝦夷層群から、上部に平らな形態のアンモノイド類やイノセラムス類が横たわる産状の石灰質コンクリーションを多数発見し、その形成メカニズムに注目して研究を行っている。主な調査地域は、北海道北西部の羽幌川上流域で、この地域には蝦夷層群の佐久層上部と羽幌川層が分布する。対象とするコンクリーションの多くは、カンパニアン階下部に対比される羽幌川層最上部の岩相ユニットUi-jより産出した。岩相ユニットUi-jは、主に暗灰色泥岩からなり、イノセラムス類の*Inoceramus* (*Platyceramus*) *japonicus*や、*Sphenoceras naumanni*, アンモノイド類の、*Phyllopachyceras ezoense*や、*Gaudryceras tenuiliratum*, *Hauericeras angustum*, *Yokoyamaoceras ishikawai*, *Polyptychoceras* (*Subptychoceras*) *yubarensense*など、多様な化石を含む。羽幌地域の岩相ユニットUi-jのコンクリーション中に含まれるこれらの化石は、一般に保存が極めて良く、殻のアラレ石が残されているものも多い。この層準より産出するコンクリーションは、しばしば上部が平らになっており、そこに*I. (P.) japonicus*の離弁殻や、*H. angustum*などの化石が層理面と平行に含まれる。なお、二枚貝の*I. (P.) japonicus*は殻の膨らみがそれほど強くない比較的扁平な殻を持ち、殻高は大きいものでは20 cmを超える。また、*H. angustum*は大きいものでは直径が20 cmに達する正常巻アンモノイドであるが、直径に対する殻の幅が6分の1程度しかなく、極端に厚みの小さい円盤状の殻を持つ。これらのコンクリーションの下部には、他のアンモノイド類や二枚貝類、ウニ類、植物片などの多くの化石が含まれる。露頭では、コンクリーション下部の生物片の多い部分は、側方にコンクリーション周辺の堆積物まで伸びるのが観察できる。コンクリーションを層理面に垂直に切断した研磨面を観察すると、コンクリーションの中央に周辺よりも色の濃い部分があり、この色の濃い部分が下部の生物片を多数含む部分から上部に横たわる化石に向かって伸びている。上部の*H. angustum*などの化石は、中央の色の濃い部分よりも外側では圧密の影響で変形し折れ曲がっていることもある。炭素同位体比分析の結果、コンクリーションは全体として、およそ-20～-5‰ (VPDB) の低い値で特徴づけられることが分かった。走査型X線分析顕微鏡による元素分布分析の結果、中央の色の濃い部分と周辺部分では元素分布に差が見られ、中央部では周辺部に比べて、Caは多く、Si, Mn, Feは少なかった。また、炭素・酸素同位体比においても、中央部と周辺部で値に差が見られ、相対的に中央部は炭素同位体比は低く、酸素同位体比は高い傾向があった。

以上の観察結果より、これらのコンクリーションは、下部の生物片が多い層準に含まれる有機物が分解されて発生した重炭酸イオンの移動が、その上に埋没する*I. (P.) japonicus*や、*H. angustum*の殻によって遮られることによりその部分での濃度が高くなり、間隙水中のカルシウムイオンとの過飽和反応が局所的に生じることによって形成されたと考えられる。また、少なくとも中央の色の濃い部分は圧密の影響を受ける前に形成されたと考えられるが、中央部と周辺部の形成には、時間的なギャップがあった可能性がある。

The occurrence and formation process of glendonite concretion

*Yusuke Muramiya¹, Hidekazu Yoshida², Masayo Minami³, Tomoyuki Mikami⁴, Toshinori Kobayashi⁵, Kousuke Sekiuchi⁶, Nagayoshi Katsuta⁷

1. Fukada Geological Institute, 2. Nagoya University Museum, 3. Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, 4. University of Tokyo, 5. Fukushima Prefectural Board of Education, 6. The Iwaki Regional Science Association, 7. Gifu University

玄能石は、長さ数cm～十数cmの双角錐型、またはそれが複数組み合わせることができるX字型や金平糖型をした、イカイト (ikaite: $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の方解石 (CaCO_3) 仮晶である。海底堆積物中では、低温 ($<7^\circ\text{C}$) かつ高リン酸イオン濃度の条件下で、イカイトは双角錐型などの結晶を形成する。この条件が崩れると、イカイト結晶は安定に存在することができず、粒状方解石の集合体へと変化し、その結果、玄能石が形成する。イカイトが持つこの特徴から、玄能石は特に低温環境を示す指標として用いられ、古環境復元に活用されてきた。玄能石は、地層中に直接胚胎されることもあれば、球状～長球状の方解石質コンクリーションに内包された状態 (= 玄能石コンクリーション) で産することもある。玄能石および玄能石コンクリーションは、ともに、世界中の様々な時代の堆積岩から産出する。また、国内では、玄能石は始新世～更新世の少なくとも35の地層で確認され、玄能石コンクリーションのタイプは、そのうち少なくとも19の地層から産出する (村宮・吉田, 2020, 深田地質研究所年報, 21号, 47-58.)。このように、玄能石および玄能石コンクリーションの分布は時間的にも空間的にも広く、このことは決して特殊な地質現象ではないことを示している。しかし、その形成プロセスは、未だ不明な点が多く、特に次のような疑問が残されていた。(1) イカイトとコンクリーションの炭素源は何か。(2) なぜ、ある時点でイカイト結晶の形成から方解石質コンクリーションの形成に切り替わるのか。(3) なぜ、玄能石の周囲にコンクリーションが形成する場合としない場合があるのか。本研究では、この疑問を解決し、玄能石および玄能石コンクリーションの形成プロセスを明らかにするため、国内の複数の地層を対象に、両者の産状調査・断面観察・薄片観察・各種分析を行った。その結果、多くの玄能石コンクリーションには合併の二枚貝化石、スナモグリ化石、*Chondrites*様の生痕化石群集が含まれることが分かった。また、合併の二枚貝化石を含む玄能石も発見された。二枚貝化石が含まれる玄能石および玄能石コンクリーションでは、二枚貝の殻口部がちょうど玄能石の中心部に位置し、この部分から形成が始まったことを示唆する。玄能石コンクリーションには親生元素であるリン (P) が周辺母岩の数倍以上濃集している。玄能石内部を詳しく調べると、リンはイカイトに由来する粒状方解石には含まれず、粒状方解石の間隙を埋める方解石セメント部分にリン酸カルシウムとして濃集していることが分かった。また、玄能石およびコンクリーションは、ともに負の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) で特徴づけられる。この一連の証拠は、玄能石の先駆物であるイカイト結晶とそれを覆うコンクリーションの両方が、生物遺骸起源の炭素がソースとなり形成されたことを示している。これに加えて、玄能石の微細な構造と、元素分布の特徴から、玄能石コンクリーションは次のようなプロセスで形成したと考えられる。1) 堆積物中に埋没した生物遺骸が分解し、周辺堆積物中に重炭酸イオンとリン酸イオンを供給する。この時、分解に伴う腐食酸の生成によって間隙水pHが低下し、リン酸イオンは間隙水に溶解する。2) この高リン酸イオン濃度環境下で、生物遺骸起源の重炭酸イオンからイカイトが形成する。3) 分解の進行に伴って腐植酸の生成量が低下し、間隙水pHが上昇すると、リン酸イオンがリン酸カルシウムとして沈殿して間隙水から取り除かれる。これ以降は、生物遺骸起源の重炭酸イオンは方解石としてイカイトの周辺に沈殿して、コンクリーションが急速に形成される。4) その後の埋没・続成過程でイカイトは粒状方解石に変化し、玄能石となる。この玄能石コンクリーションの形成プロセスは、コンクリーションを伴わない玄能石および、玄能石を伴わないコンクリーションの形成も矛盾なく説明できる。つまり、2) の段階までにすべての炭素がイカイトの形成に消費されると、コンクリーションは形成せず、イカイトのみが形成する。こうしてコンクリーションを伴わない玄能石が形成する。一方、間隙水のpHが十分に低下せず、高リン酸イオン環境が整わなかった場合、あるいは間隙水温度がイカイトの沈殿には高すぎた場合、すべての炭素は方解石として沈殿し、結果として玄能石を伴わないコンクリーションが形成される。本研究で明らかになったこの一連の形成過程は、玄能石コンクリーションの産状が、初期続成過程における間隙水pHの指

標になりうることを示している。（引用文献：村宮・吉田, 2020, 日本の玄能石と玄能石コンクリーション：産出地層の堆積環境. 深田地質研究所年報, 21号, 47-58.）

Keywords: concretion, glendonite, early diagenesis, marine sediments

Formational mechanism of sperical Fe-oxide concretions in Utah, Gobi, Tatsukushi, and their possible analogies with Mars

*Hitoshi Hasegawa¹, Saki Asai², Hidekazu Yoshida², Minoru Ikehara¹, Masakazu Nara¹, Nagayoshi Katsuta³, Sin-ichi Sirono²

1. Kochi University, 2. Nagoya University, 3. Gifu University

球状コンクリーションは様々な地質時代の地層中に見られ、カルサイト、ドロマイト、シデライトといった炭酸塩鉱物を主体とし、多様な環境で形成されています。また酸化鉄で構成された球状鉄コンクリーションもあり、火星で見つかった球状物体と類似の特徴を持つことも分かってきました。本発表では、米国ユタ州やモンゴル・ゴビ砂漠、高知県竜串海岸に見られる球状鉄コンクリーションの産状や成因を示し、それらと火星メリディアニ平原の鉄小球（ブルーベリー）やゲールクレーターの球状コンクリーションとの比較から分かってきた、太古の火星環境変遷史や火星コンクリーションの起源についての知見を紹介します。

ユタ州とゴビ砂漠の鉄コンクリーション

米国ユタ州Spencer Flatに分布するジュラ紀の風成砂岩層（ナバホ砂岩）には、ゲーサイト（ $\text{FeO}(\text{OH})$ ）の殻を持つ数cm大の球状鉄コンクリーションが多量に含まれています（現地ではモキ・マーブル *Moqui marble* と呼ばれます）。このユタ州に見られる鉄コンクリーションが、*Opportunity*により火星メリディアニ平原で発見された数mm大の鉄小球（ブルーベリー *Blueberries*）と形状・産状的に類似することが、ユタ大学Chan教授らの研究により示されました [1]。我々は2016年～2018年に、鉄コンクリーションが含まれるユタ州とモンゴル・ゴビ砂漠の調査を行い、その成因究明を試みました。その結果、球状鉄コンクリーションの先駆物質が風成砂岩中に無機的に形成された炭酸カルシウムの球状コンクリーションであり、そして地層中を浸透した酸性流体との中和反応によって鉄コンクリーションが形成されたことが明らかになりました。さらに、火星メリディアニ平原の地層にも酸性流体浸透の影響が見られることから、ユタ州やゴビ砂漠の鉄コンクリーションと同様に、ブルーベリーの先駆物質も炭酸塩の小球である可能性を示唆しました。このことは、約40～38億年前の厚い CO_2 大気的环境下で炭酸塩が沈殿し、それが約37～35億年前の火山活動起源の酸性流体により溶解したとする火星環境史の既存仮説とも整合的です。すなわち、ブルーベリーが現在の火星表層には炭酸塩岩が殆ど分布しないという謎を解く鍵（遺物）であることが明らかになりました [2]。

竜串海岸の鉄コンクリーション

高知県西部竜串海岸に分布する中新統竜串層は、ハンモック斜交層理（HCS）砂岩を主体とした浅海成堆積物からなり、数十cm大の球状鉄コンクリーションを多量に含みます。また竜串層のコンクリーションは、数cm大の小型球状が連なったものや、板状のものなど、多様な形状を示します。この竜串層に見られる多様なコンクリーションと類似形状のものが、最近になって *Curiosity* の探査より火星ゲールクレーターの地層から見つかりました。そこで我々は、竜串層の多様な形状のコンクリーションの成因究明と、ゲールクレーターのものとの比較検討を試みました。竜串層で採取したコンクリーションの内部構造や元素分布を観察した結果、大型の球状コンクリーションの内部には、酸化鉄化した生痕化石オフィオモルファや、ウニ化石、石灰岩片起源の偽礫を内包することが分かりました。また炭素同位体比測定を行った結果、基質砂岩部は-5～-6%の重い値なのに対し、板状や小型球状のコンクリーションは-6～-7%のやや軽い値、そして化石を内包する大型の球状コンクリーションは-8～-9%前後の最も軽い値を示す顕著な傾向が見られました。これは先行研究で示された有機物起源コンクリーションの $\delta^{13}\text{C}$ 値の関係性とも整合的であり、竜串層中の大型球状コンクリーションは生物遺骸から炭素を得て形成されたと解釈しました。さらに、竜串層と火星ゲールクレーターのコンクリーションの形状と産出岩相との関係を比較した結果、大型球状のものは砂層中に、板状は泥層や砂泥互層に見られるという共通性が見られました。これは地球と火星の両方でコンクリーション形状が基質物質の透水性や均質性に依存するためと解釈されます。また、竜串層の大型球状コンクリーションは有機物起源であることが本研究で示されましたが、もし同様な傾向が他の地層でも普遍的に見られる特徴ということが示されれば、火星ゲールク

レーターに見られる十数cm大の球状コンクリーションの炭素由来も有機物起源である可能性を示唆します。今後は、世界各地のコンクリーションの調査・検討を行っていくと共に、火星の探査ローバーによるコンクリーション探査やサンプルリターン分析による検証が求められます。

文献 [1] Chan et al. (2004) Nature; [2] Yoshida et al. (2018) Science Advances

Keywords: Spherical concretion, Mars, Carbonate, Inorganic origin, Organic origin

Formation model of iron concretion

*Sin-iti Sirono¹, Teppei Kajiura¹, Misaki Tamura¹, Hiroyuki Okamura¹, Nagayoshi Katsuta², Hidekazu Yoshida³

1. Graduate School of Environmental Sciences, Nagoya University, 2. Faculty of Education, Gifu University, 3. Nagoya University Museum

アメリカ、ユタ州のエスカランテステアケース国定公園、モンゴルのゴビ砂漠において球殻状に酸化鉄が沈殿したコンクリーション（以下、鉄コンクリーション）が発見されている。火星のメリディアニ平原においても同様の球状物体が発見されたため、その起源に注目が集まっている。Yoshida et al. (2018)において、鉄コンクリーションの形成メカニズムが 1: 炭酸塩コンクリーションの形成 2: 炭酸塩コンクリーションの周囲に水酸化鉄が沈殿 3: 残った炭酸塩コンクリーションが溶解、鉄の殻が残る と明らかになった。現在観察されている鉄コンクリーションのサイズ、殻の厚さ、形状などの情報とこれらのプロセスを数値シミュレーションした結果とを比較することで鉄コンクリーション形成当時の環境（鉄イオンの濃度、pH、地下水の流速）などに制約を与えることが可能となる。この発表では、我々のグループがこれまで行ってきた数値シミュレーションを紹介し、その結果から得られた形成当時の環境について議論を行う。以下の2つのシミュレーションを紹介する。

1: 炭酸塩コンクリーション表面における水酸化鉄の沈殿

鉄コンクリーションの半径、および鉄の殻の厚みは計測値が存在する。これらの数値を再現するために必要な条件として、鉄イオンの濃度 $\times$ 溶存酸素濃度 の積がある範囲に入っていること および $4.5 < \text{pH} < 6$ となっている必要があることがわかった

2: ツイン炭酸塩コンクリーションの形成

多くの鉄コンクリーションは単独の球であるが、一部には2つもしくは3つの球が連結しているものが発見される。同一サイズの二つの球からなるコンクリーションを考えると、結合部の半径とコンクリーション本体の半径 と二つの計測値が得られる。計測値を再現するために最も重要なパラメータが、初期に形成される沈殿物の間隔であることがわかった。また、炭酸塩コンクリーションの形成時にはイオンの拡散が重要でないことがわかった。

参考文献: Yoshida et al. (2018) Science Advances, 4, eaau0872

Keywords: Iron concretion , Calcium carbonate concretion

Concretions: Chronicles of Diagenesis from Earth to Mars

*Marjorie Chan¹

1. University of Utah

There is an amazing array of concretions throughout the sedimentary record of Earth, and now iron oxide examples (“blueberries”) have been found in several regions of Mars. Two questions address the current state of knowledge on these cemented mineral masses as well as coloration patterns. Collectively the authigenic cements and patterns chronicle past diagenetic conditions, particularly in clastic rocks.

What do we know? Concretions occur in many sizes, spanning three orders of magnitude (mm, cm, and m scales). Spheroidal forms are most common, as a minimum free energy shape dominated by diffusive processes. There are multiple cement mineralogies even within single concretions, reflecting different water compositions in open systems. Other concretionary geometries can be affected by primary textures such as bedding, grain size, and porosity/permeability, or later textures such as fractures, joints, and faults. Iron cycling is readily apparent where visual coloration patterns indicate histories of early iron reddening, secondary bleaching (removal of iron), and iron replacement or reprecipitation. Interfingering colors may indicate a possible interface of immiscible fluids.

What don’ t we know? Non-unique pathways or processes may produce similar-looking end products. Thus, it can be difficult to determine exact histories, as well as the fluid compositions and environmental conditions that initiate concretion formation, particularly if an obvious nucleus is lacking. Microbial life may enhance nucleation and precipitation, and geochemical gradients are potential places to search for biosignatures. Timing and events are mostly relative relationships in these open systems, but newer developments in U-Th/He dating may provide age constraints for iron oxide cements. Continued explorations, field studies, modeling approaches, analytical advances, and instrument precision will enlighten our understanding on the diagenetic histories of both Earth and Mars.

Keywords: Concretion, Iron-oxide, Diagenesis, Earth to Mars

Study on application of strontium isotope stratigraphy to carbonate concretions

*Yoshihiro Asahara¹, Hidekazu Yoshida¹, Masayo Minami¹, Koshi Yamamoto¹, Nagayoshi Katsuta²

1. Nagoya University, 2. Gifu University

炭酸カルシウム (CaCO_3) を主成分とする炭酸塩コンクリーションは海成堆積岩に普遍的に産出する。炭酸塩の炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}$)、コンクリーション周辺の堆積構造、コンクリーション成長モデルなどから、これらの炭酸カルシウムは、内包される生物の軟体組織部分を起源とする炭酸 (HCO_3^-) と堆積物中の間隙水に含まれる海水中的カルシウムイオン (Ca^{2+}) が反応し、堆積後数ヶ月～数年の短期間に急速に形成されたことが明らかになっている^{1,2}。この炭酸カルシウムは、海底下の地層中で成長する際、Caと化学的挙動が類似したストロンチウム (Sr) も海水中から取り込む。一般に、海成炭酸塩 (岩) に含まれるSrの同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は、過去の海水のSr同位体比の変動曲線³との対比に基づき、堆積年代を推定することに利用されている (Sr同位体層序年代)。コンクリーション中の炭酸塩に含まれるSrは、続成作用や変質作用の影響が小さければ、堆積当時の海水中的Sr同位体比を保持することとなり、年代指標に成り得ると考えられる。本研究では、石灰岩層などの堆積年代の決定に用いられているSr同位体層序を、炭酸塩コンクリーションに適用し、その有効性について検討した。

試料は、富山県八尾地域と宮崎県の宮崎平野～鶴戸山地に広がる宮崎層群に産出するコンクリーションである。八尾地域の中新統黒瀬谷層に産出するツノガイ (*Fissidentalium* spp.) 化石を含むコンクリーション (6試料) と化石を含まないコンクリーション (5試料)、ツノガイの貝殻部分 (4試料)、新第三紀中新世 (約1100万年前)～第四紀更新世 (約150万年前) の海成層 (宮崎層群) に産出するコンクリーション (13試料) を分析に供した。コンクリーション中のカルサイトを希酢酸で溶出させ、カルサイトフラクションから陽イオン交換樹脂カラムでSrを単離した。Sr同位体比は名古屋大学の表面電離磁場型質量分析計VG Sector 54-30で測定した。

分析の結果、八尾地域のツノガイ化石を含むコンクリーションのカルサイト部分の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.70865–0.70867 とほぼ一定であり、ツノガイの貝殻部分の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70865\text{--}0.70868$ と一致した。また、化石を含まないコンクリーションのカルサイト部分の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.70865–0.70868 であり、これらもツノガイの貝殻部分の値と一致した。Sr同位体層序年代を求めたところ、ツノガイの貝殻部分の年代は 16.86 ± 0.34 Ma であり、ツノガイ化石を含むものと含まないものの両グループの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の平均値から求めた年代は 17.02 ± 0.27 Ma であった⁴。このコンクリーションのSr同位体層序年代は、珪藻化石層序・古地磁気層序 (15–17 Ma)⁵ や凝灰岩層のジルコンのU–Pb, FT年代 (16.4 ± 1.2 Ma– 17.6 ± 0.3 Ma)⁶ などから得られている堆積年代とも一致している。これは、炭酸塩コンクリーションが地層の堆積直後に形成されたことを示しており、堆積直後に急速にコンクリーションが形成されたというこれまでの研究結果とも矛盾しない。

一方、宮崎層群のコンクリーションのSr同位体層序年代は、化石層序などから得られている堆積年代と大きく異なる年代値となった。すなわち、宮崎層群の炭酸塩コンクリーション中のSrは堆積当時の海水のSr同位体比を反映していない。また、八尾地域のコンクリーションの $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 値は $-19.2\text{--}-15.9\%$ と低く、生物の軟体組織部分を起源とする炭素成分を示唆しているが¹、宮崎層群のコンクリーションの $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 値は $-6.5\text{--}+1.1\%$ と高く、海水の無機炭酸を起源とする炭素成分を示唆している。ストロンチウムと炭素の同位体組成の結果は、宮崎層群のコンクリーションのカルサイト部分の起源物質が八尾地域のコンクリーションとは異なっていることを示しており、コンクリーション形成時の間隙水の性質の違い、形成後の変質の程度の違いなどを反映している可能性がある。

本講演では、炭酸塩コンクリーションの産状、微量元素組成のデータも併せて、Sr同位体による年代決定が可能な炭酸コンクリーションの選別についてさらに議論する。

¹ Yoshida *et al.*, *Sci.Rep.* 5, 14123 (2015); ² Yoshida *et al.*, *Sci.Rep.* 8, 6308 (2018); ³ McArthur *et al.*, In: *The Geologic Time Scale* 1, 127–144 (2012); ⁴ Yoshida *et al.*, *Sci.Rep.* 9, 1003 (2019); ⁵ 柳沢, *地調月報* 50,

139-165 (1999); ⁶ 中嶋ほか, *地質雑* 125, 483-516 (2019)

Keywords: concretion, carbonate, strontium, chronology, isotope

Application of concretion formation to concrete engineering

*Ippei Maruyama^{1,2}, Hidekazu Yoshida¹, Koushi Yamamoto¹, Takafumi Noguchi²

1. Nagoya University, 2. The University of Tokyo

コンクリートは、地球上で工業製品として、工業用水について大量に利用されている物質であり、高い生産性を有する都市構築において必要不可欠な材料である。コンクリートは、（ポルトランド）セメント、水、砂、砂利、および化学混和剤等からなる材料で、高い圧縮強度、耐久性、耐火性、可塑性、などの観点から有益な材料である。水和して硬化するためには、もとの鉱物と水の体積に対して、低密度な物質をつくるなどの一定の条件を満たす必要があるが、Ca系の水和物は、この条件を満たすものを作りやすい。そのため、炭酸カルシウムより、カルシネーションしてCaを取り出して用いることが一般的に行われ、ポルトランドセメントはこの恩恵を大きく受けている。そのため、近年の脱炭素の流れの中でポルトランドセメントは、大きな分岐点に立たせられている。

1. 炭酸カルシウムコンクリートへの応用可能性

コンクリートの生成プロセスを工業的製造プロセスに応用することを目的として考えると、いくつかの工業的応用可能性が考えられる。本発表では、炭酸カルシウムコンクリートの生成プロセスから学んだカルシウムとCO₂を濃集するという観点から見た応用の事例として、NEDO・ムーンショット事業において、廃コンクリートを模擬したセメント硬化体粉末に対して、重炭酸カルシウムを用いて粉末間に炭酸カルシウムを析出させて硬化させることに成功した。

2. 鉄コンクリート生成メカニズムの応用可能性

既往研究[1]において、炭酸カルシウムコアと酸性の2価の鉄を有する溶液を接触させて、炭酸カルシウムコンクリートの周囲に酸化鉄皮膜を生成し、ユタで発見された鉄コンクリートの似た性状のものを人工的に生成することに成功した。この概念を応用し、閉山を目論む鉱山から出される酸性の水について、岩石の亀裂等をシーリングする手法、ならびに、岩石の亀裂等をシーリングする手法、ならびに、pH変化を用いた鉄等の沈殿作用を用いた鉱山の閉山を想定した重金属固定や鉄酸化物沈殿による流水制御の可能性を明らかにした[2]。これらは、セメントの新たな用途展開ならびに先の炭酸カルシウムコンクリートの応用展開につながる成果である。

[参考文献]

[1]Yoshida et al. (2018) Science Advances, [2]吉田ら、名古屋大学博物館報告2021, in press

Keywords: Concrete, Concretetion, Engineering applicaton, Calcium carbonate concrete

Spherical concretion formation - understandings and applications-

*Hidekazu Yoshida¹, Koshi Yamamoto¹, Ippei Maruyama¹, Yoshihiro Asahara¹, Masayo Minami¹, Sin-iti Sirono¹, Hitoshi Hasegawa², Nagayoshi Katsuta³, Shoji Nishimoto⁵, Yusuke Muramiya⁴, Ryusei Kuma¹, Shinji Takeuchi⁶, Hiroya Matsui⁷, Koichi Karukaya⁸, Richard Metcalfe⁹

1. Nagoya Univ., 2. Kochi Univ., 3. Gifu Univ., 4. Fukada Geological Institute, 5. Aichi University, 6. Nihon University, 7. Japan Atomic Energy Agency, 8. Sekisui Chemical Co.Ltd., 9. UK Quintessa Limited

球状コンクリーションには、カルシウム、鉄、シリカを主成分とするものがあり、多くは球状をなす[1~4]。鉄コンクリーションについては、火星のコンクリーション（ブルーベリー）のアナログとして[3]、またシリカコンクリーションについては、石油の熟成過程で形成されることなどが明らかとなっている[4]。とくにカルシウムを主成分とするコンクリーションについては、数億年～完新世の海性堆積岩中から発見され、保存良好な生物遺骸（化石など）を内包するなど1900年代初頭から知られていたものの、詳細な成因については不明のままであった。その成因や形成速度について国内外の数百に及ぶ試料を調査・分析し、それらの共通性質として、コンクリーション内部のCa濃度がほぼ一定で $\delta^{13}\text{C}$ が低く有機物炭素由来であること、元素プロファイルから CaCO_3 の濃集・沈殿が、コンクリーションの縁（反応縁; Reaction Front）で生じつつ、炭素起源の生物を取り巻くように内部から外へと急速に成長すること、を明らかにした[1,2]。このプロセスは、コンクリーションの縁（反応縁）の幅（L cm）と、堆積物中の炭素（重炭酸イオン）の拡散係数（ $\text{D cm}^2/\text{s}$ ）及び反応速度（ V cm/s ）が ' $\text{D} = \text{LV}$ ' という単純化した関係式で示され、「拡散成長速度ダイアグラム」として表すことができる。このダイアグラムから、全てのコンクリーションの形成速度を見積もることが可能であり[2,5,6]、直径1メートルサイズでも形成速度は数年程度と見積もられる。これは、コンクリーションが未固結海底堆積物中で形成されたとする堆積学的証拠と矛盾しない[2,6]。またコンクリーションは非常に緻密で、露出した後も風化に強く、内部化石の保存状態も良好である。これは、炭酸カルシウムが堆積物中の空隙をシーリングし、後世的な風化プロセスの進行を抑制するためである[5]。このプロセスを工学的に応用できれば、非常に短期間で長期的なシーリングが実施可能となる。

コンクリーションのシーリング状態・工学的評価

球状コンクリーションは、周辺地層の約10~20倍の50~60wt%の CaCO_3 を含む。この割合は、海底堆積物の初期空隙率に近い値を示し、コンクリーションが未固結堆積物中で形成されたことと整合的である。コンクリーションの空隙率は、その多くが5%以下と非常に緻密で、透水係数も 10^{-12}m/s オーダーと花崗岩に匹敵するものも認められる。このような緻密なシーリング状態が、コンクリーション中の化石の長期保存を可能にすると考えられる[2,5,7]。

コンクリーション化剤の開発

コンクリーション化プロセスの応用として、地下岩盤中での水みちなどの空隙をシーリングさせるための‘コンクリーション化剤(コンクリーションシード(略称コンシード))’を積水化学工業と共同で開発してきた（特許第6889508号）。このコンクリーション化剤の利点は、1) 従来の物理的圧入法と異なり、元素の拡散・沈殿によりミクロンオーダー以下の微細な空隙もシーリングが可能。2) 元素の拡散によるシーリングであることから、地下水の(高)間隙水圧の影響を受けない。3) 地下水中の自然由来の重炭酸イオンやカルシウムイオンも活用可能であり、持続的かつ長期的なシーリングが可能、という点である。

応用化のための原位置実証試験

開発したコンクリーション化剤を用いた実証試験を、北海道幌延深地層研究センターにおいて実施中である。最新の結果として、地下坑道周辺の掘削に伴う緩み領域(EDZ)岩盤の透水性が、コンクリーション化剤の注入により数ヶ月で約2オーダー低下し、周辺母岩とほぼ同様の透水性にまで改善されつつあることが示されている。今後、コンクリーション化剤の注入孔をオーバーコアリングし、コンクリーション化の進行度合いを

各種実験/分析によって検証する。将来的には、岩盤中の割れ目帯や断層破碎帯などの大規模水みちのほか、既存トンネルの修復、さらにはCCSや石油廃孔の長期シーリングなどへも応用する計画である。

文献[1] Yoshida et al. (2015) Scientific Reports, [2] Yoshida et al. (2018) Scientific Reports, [3] Yoshida et al. (2018) Science Advances, [4] Yoshida et al. (2021) Scientific reports, [5] Muramiya et al. (2020) Sedimentary Geology, [6] Yoshida et al. (2019) Scientific Reports, [7] Yoshida et al. (2020) Geochemical Journal.

Keywords: Spherical concretion, Formation process, Long-term sealing, Synthetic concretion material