

堆積岩の化学組成及び同位体組成より推定した 古日本海海洋環境

木村 進一* 鹿園 直建** 野原 昌人***

Paleoceanographic Environment of Japan Sea Deduced from Chemical and Isotopic Features of Miocene-Pliocene Sedimentary Rocks

Shin-ichi KIMURA *, Naotatsu SHIKAZONO ** and Masato NOHARA ***

Abstract

Chemical and isotopic analyses (Sr isotopic ratio, major element, trace element, rare earth element, total carbon, nitrogen, and sulfur contents) of rock samples collected from middle Miocene to early Pliocene sedimentary rocks, Oga Peninsula, northern Japan were performed to elucidate the paleoceanographic environment of Japan Sea. The rocks studied include shale from Nishikurosawa, Onnagawa, and Funakawa formations in stratigraphically ascending order. The Onnagawa sedimentary rocks in the lower(*ca.* 12.6–11.4 Ma), middle(*ca.* 10.5–9.0 Ma), and upper(*ca.* 8.3–7.0 Ma) horizons are characterized by high Mo/Al, P/Al, and Ba/Al ratios and total organic carbon content. Positive Eu anomaly, K/Ti ratio and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio are also high in the same horizons. These geochemical variations imply that high primary productivity, and reducing condition of deep paleocean, and formation of petroleum source rocks were caused by an upwelling of deep seawater. The upwelling of deep seawater is considered to have been influenced by strong winds from the Asian continent, which was related to the uplift of Himalayan and Tibetan regions.

Key words : paleoceanographic environment , shale , rare earth element, strontium isotopic composition , Miocene , hydrothermal solution , uplift of Himalaya , Japan Sea

キーワード : 古海洋環境 , 頁岩 , 希土類元素 , ストロンチウム同位体組成 , 中新世 , 熱水 , ヒマラヤ隆起 , 日本海

* 三菱マテリアル株式会社

** 慶應義塾大学理工学部応用化学科地球環境化学研究室

*** 産業技術総合研究所 (旧地質調査所)

* Mitsubishi Material Co. Ltd.

** Department of Applied Chemistry (Earth's Environmental Geochemistry), Faculty of Science and Technology, Keio University

*** Geological Survey of Japan

I. 序 論

本研究対象の女川層、及び西黒沢層の堆積環境に関する研究は、これまで堆積学的、古生物学的、地球化学的観点より、いくつかなされている(辻ほか, 1991; 福沢, 1992; Watanabe *et al.*, 1994; 渡部ほか, 1994, 1995; Yamamoto and Watanabe, 1994, 1995; 渡部・山本, 1995)。しかしながら、従来の研究の多くは女川層のある一部の層準を対象とするもので、女川階を通じた根源岩生成時の堆積環境変動のメカニズムについて明らかにされたとは言い難い。

そこで本研究では女川層全体を通じての根源岩生成をもたらした堆積環境を解明することを主目的とし、秋田県男鹿半島の女川層の堆積岩試料について地球化学的・鉱物学的研究を行った。男鹿半島地域を研究対象として選定したのは、(1) 新第三系東北日本油田地域の標識地である本地域には、既に多くの地質学的、古生物学的研究が行われており、堆積環境の経時変化を考察するうえで有利である。(2) 有機物の保存の良い未熟成試料が得られるためである。

なお、従来は女川層のみを扱った研究が多いが、本研究では女川階の堆積環境の変動を理解するためには、その下位、上位試料の解析も不可欠であるという観点から、西黒沢層、船川層の堆積岩試料も研究対象とした(計 38 試料)。さらに本研究では各堆積岩の堆積環境を多角的に解明するため、構成鉱物、帯磁率、主成分元素、微量成分元素、希土類元素、C, N, S 組成、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成の多数の岩石情報を検討した。得られた知見を総合的に考察し、古海洋堆積環境を復元する。

II. 試料採取地点の概要と岩石試料記載

研究対象地域の地質図を図 1 に示した。本地域は北西側に最も古い地層が露出し、東部に向かって新しい地層が累重しており、塩基性-酸性火山岩→陸成-浅海成堆積物→半深海成堆積物→浅海成-陸成堆積物(段丘堆積物, 塩基性-酸性火山岩)と変化している(Hujioka and Takayasu, 1975)。動植物化石群の検討に基づく男鹿半島の新第三

系-更新統の地層は、古いものより門前、台島、西黒沢、女川、船川、北浦、脇本、鮪川、渦西階に区分される(Hujioka and Takayasu, 1975)。

男鹿半島に分布する各地層のうち、本研究で対象としたのは、中期中新統-初期鮮新統の西黒沢、女川、船川層の堆積岩である。それぞれの試料は、半島南部の台島沢(A)、女川(B)、そして半島北部の野村地域(C)から採取された(図 1)。台島沢、女川ルートは沢沿いに良好な露頭が露出しており、野村ルートは海岸露頭である。3 ルートの地質調査より復元された研究対象地域の模式柱状図を図 2 に示す。

本研究地域に卓越する堆積ユニットは、辻ほか(1991)のいう明色ポーセラナイト、暗色ポーセラナイト、珪質頁岩、明色頁岩である。本研究では明色、暗色ポーセラナイトをそれぞれ灰色硬質頁岩、暗灰色硬質頁岩と呼称する。各堆積ユニットは数 mm-数 cm の明瞭な互層を示し、全般的な傾向として、女川層下位-中位では暗灰色硬質頁岩が卓越する灰色/暗灰色硬質頁岩の互層ユニットが分布し、上位において灰色硬質頁岩が卓越する灰色/暗灰色硬質頁岩の互層ユニットに漸移する。あまり明瞭ではないが、上位に向かうにつれ珪質頁岩、明色頁岩の割合が増加する傾向にある。一部の層準には径 10 cm 程度の炭酸塩団塊が認められる。野村ルートの船川層の構成岩石は明灰色を呈す塊状の頁岩である。比較的軟質であり女川層上位に卓越する明色頁岩と類似した岩石学的特徴を有する。炭酸塩団塊は西黒沢層、女川層と比較し小規模である。

本研究では図 2 に示された一連の堆積岩層序のうち 38 試料(西黒沢層頁岩 13 試料、女川層硬質頁岩 21 試料、船川層硬質頁岩 4 試料)を分析した。

III. 分 析

1) 分析手法

堆積岩試料は、帯磁率計(KT-5; 昭和測機株式会社製)により帯磁率を測定した後、粗粉碎後、瑪瑙製乳鉢において粉末とし、以下に示す各種全岩分析を行った。(1) 粉末 X 線回折装置(XRD)を用いた構成鉱物同定、(2) 蛍光 X 線分析法

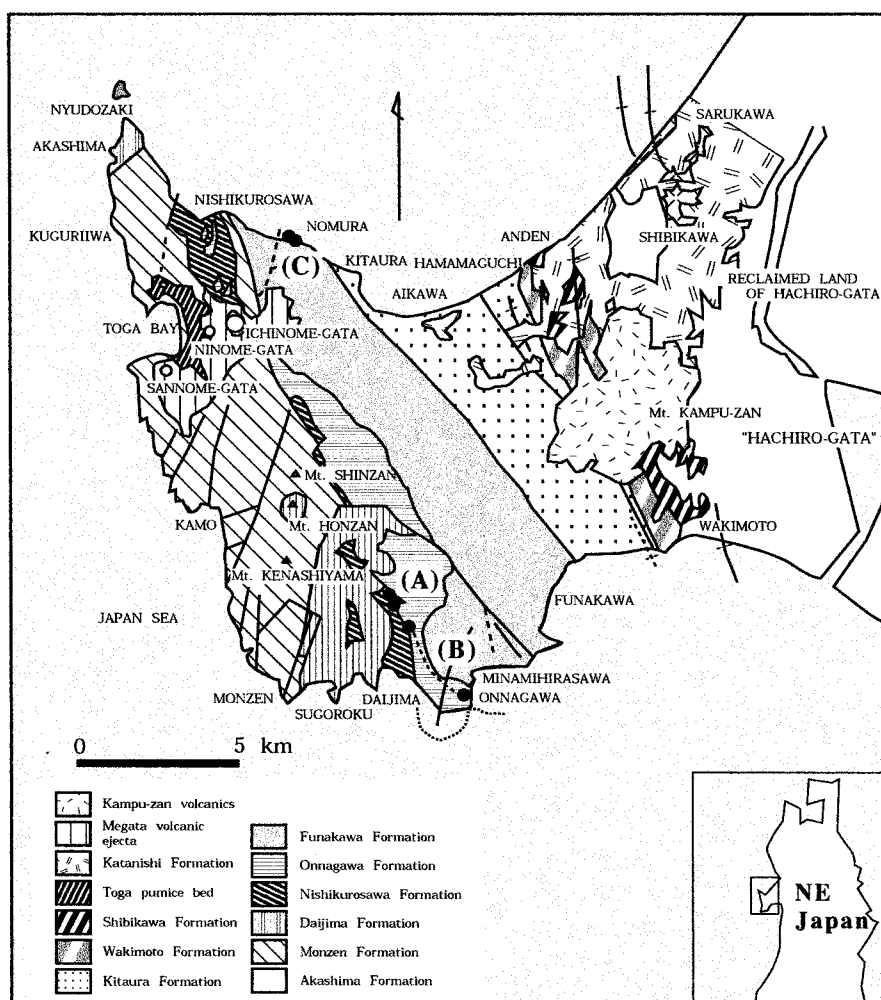


図 1 男鹿半島の地質図 (北里, 1975).
(A) 台島ルート (西黒沢層), (B) 女川ルート (女川層), (C) 野村ルート (船川層).

Fig. 1 Geologic map of the Oga Peninsula (after Kitazato, 1975).
(A) Daijima route (Nishikurosawa Formation), (B) Onnagawa route (Onnagawa Formation), (C) Nomura route (Funakawa Formation).

(XRF) による 10 の主成分元素の定量分析, (3) 誘導結合プラズマ分析法 (ICP-MS) による 18 の微量成分元素, 14 の希土類元素の定量分析, (4) CNS 分析装置を用いた堆積岩中の全炭素 (TC), 全硫黄 (TS), 全窒素 (TN), 全有機炭素 (TOC), 全炭酸塩炭素 (Carbonate Carbon, CC) の定量分析, (5) 表面電離剥離分析装置 (TIMS) を用いた $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の同位体分析。XRF 分析は Irino

(1997), ICP-MS 分析は Imai (1990) に従って行った。

2) 分析結果

西黒沢層頁岩 (NK), 女川層硬質頁岩 (OG), 船川層頁岩 (FK) 典型試料の粉末 X 線回折図形を図 3 に示す。

西黒沢層頁岩, 女川層硬質頁岩, 船川層頁岩の主成分元素, 全炭素 (有機炭素, 炭酸塩炭素), 窒

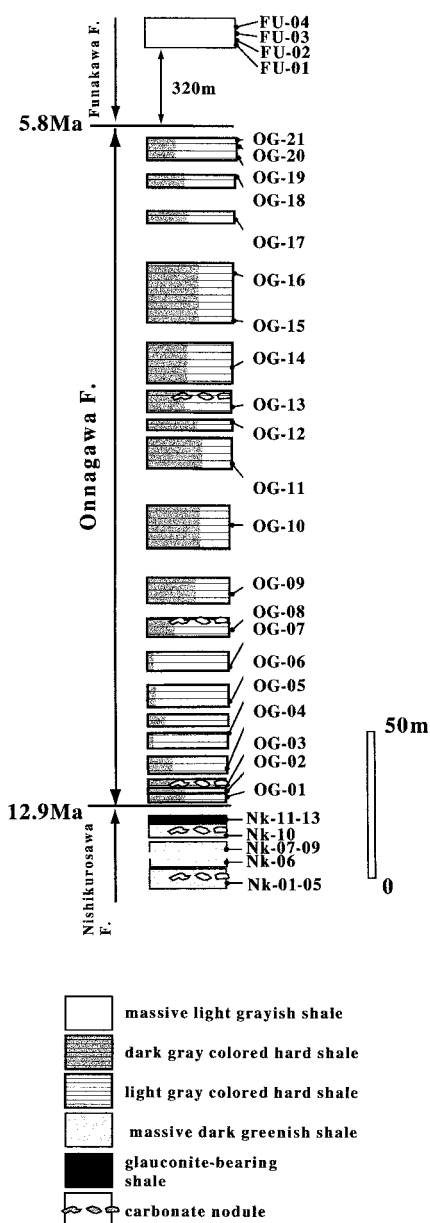


図 2 調査地域の模式柱状図。番号は試料採取点を示す。年代は小泉・的場 (1989) による。

Fig. 2 Schematic stratigraphic and lithologic section of the study area. Numbers in the columnar section indicate sampling points. Age data are from Koizumi and Matoba (1989).

素, 硫黄含有量, 帯磁率, 微量成分元素含有量, 希土類元素含有量, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成の平均値 ($\pm 1\sigma$) を表 1 に示す。

1. 構成鉱物組成

XRD 分析結果 (図 3), 透過偏光顕微鏡観察結果より, 各堆積岩試料の構成鉱物の鉱物学的特徴を記述する。

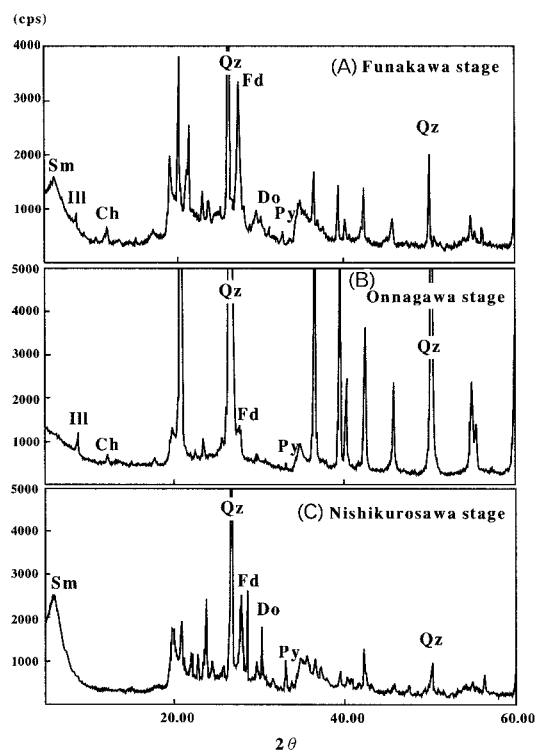


図 3 X線回折パターン。(A) 船川層頁岩 (試料番号 FK-04), (B) 女川層硬質頁岩 (試料番号 OG-08), (C) 西黒沢頁岩 (試料番号 NK-07)。石英と粘土鉱物のピーク強度は, それぞれの試料で異なっていることに注意。

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of representative samples studied.

(A) Funakawa formation shale (Sample No. FK-04), (B) Onnagawa formation hard shale (Sample No. OG-08), and (C) Nishikurosawa shale (Sample No. NK-07). Note that the peak intensities of quartz and clay minerals are different in each sample.

表 1 各岩相組成データの平均値と標準偏差。
 * 12 データの平均, ** 19 データの平均, *** 20 データの平均。

Table 1 Averages and standard deviations (II) of each lithology composition data.
 * 12 data average, ** 19 data average, *** 20 data average.

	NK shale (n = 13)	OG hard shale (n = 21)	FK shale (n = 4)
SiO ₂ (wt %)	57.69 ± 1.94	84.32 ± 3.86	67.50 ± 1.51
TiO ₂	0.92 ± 0.03	0.22 ± 0.06	0.57 ± 0.03
Al ₂ O ₃	16.4 ± 0.6	5.9 ± 1.8	14.9 ± 0.8
Fe ₂ O ₃ *	7.96 ± 0.55	1.83 ± 0.71	4.69 ± 0.48
MnO	0.041 ± 0.042	0.015 ± 0.017	0.056 ± 0.013
MgO	4.22 ± 0.30	0.76 ± 0.30	2.15 ± 0.23
CaO	3.17 ± 1.29	0.31 ± 0.12	1.53 ± 0.40
Na ₂ O	1.05 ± 0.34	0.12 ± 0.08	1.25 ± 0.12
K ₂ O	1.55 ± 0.24	1.04 ± 0.30	2.12 ± 0.11
P ₂ O ₅	0.119 ± 0.047	0.126 ± 0.179	0.076 ± 0.008
LOI	6.91 ± 1.33	5.41 ± 1.31	5.16 ± 0.61
TN (wt %)	0.06 ± 0.07 *	0.13 ± 0.03	0.20 ± 0.22
TS	2.05 ± 0.73 *	0.82 ± 0.63	0.59 ± 0.15
TOC	0.50 ± 0.18 *	2.29 ± 0.80	0.73 ± 0.11
carbonate carbon	0.18 ± 0.31 *	0.06 ± 0.07	0.12 ± 0.10
TOC/TN	11.81 ± 4.50 *	18.09 ± 2.69	6.31 ± 3.20
magnetic susceptibility (10 ⁻³ SI)	0.29 ± 0.30	0.05 ± 0.03 **	0.11 ± 0.03
Sc (ppm)	17.15 ± 1.69	4.24 ± 1.74	6.73 ± 0.64
V	109.15 ± 13.95	53.59 ± 36.74	54.43 ± 4.99
Cr	51.36 ± 9.01	27.64 ± 6.83	21.03 ± 1.04
Co	17.07 ± 2.35	9.84 ± 5.91	6.25 ± 1.12
Ni	29.78 ± 11.26	30.14 ± 17.00	19.59 ± 11.29
Cu	18.84 ± 3.95	65.04 ± 51.00	15.22 ± 1.81
Zn	1160.67 ± 3545.82	120.01 ± 136.04	70.10 ± 12.89
Rb	40.09 ± 6.97	30.86 ± 8.40	49.83 ± 4.83
Sr	228.95 ± 72.69	28.09 ± 7.40	90.14 ± 13.32
Y	27.72 ± 7.90	9.05 ± 5.35	16.16 ± 1.87
Zr	147.18 ± 22.42	42.69 ± 11.18	70.57 ± 6.77
Nb	7.99 ± 0.84	3.09 ± 0.73	5.68 ± 0.30
Mo	4.92 ± 4.51	11.10 ± 5.57	1.81 ± 0.65
Ba	998.65 ± 771.93	1631.13 ± 1245.13	680.80 ± 46.06
Hf	3.21 ± 0.41	1.12 ± 0.33	2.63 ± 0.20
Ta	0.52 ± 0.05	0.29 ± 0.09	0.67 ± 0.01
Th	3.11 ± 0.32	3.45 ± 1.01	6.74 ± 0.32
U	2.09 ± 0.89	6.48 ± 4.17	2.58 ± 0.69
La (ppm)	16.9 ± 2.9	8.5 ± 4.6	18.7 ± 1.5
Ce	41.2 ± 6.5	25.1 ± 13.6	46.0 ± 4.4
Pr	4.6 ± 0.6	2.3 ± 1.3	4.7 ± 0.5
Nd	19.7 ± 2.7	9.2 ± 5.6	18.8 ± 2.1
Sm	4.56 ± 0.60	2.10 ± 1.39	4.06 ± 0.51
Eu	1.26 ± 0.16	0.50 ± 0.32	0.92 ± 0.12
Gd	4.78 ± 0.90	2.04 ± 1.21	4.00 ± 0.55
Tb	0.85 ± 0.15	0.34 ± 0.22	0.73 ± 0.10
Dy	4.53 ± 0.87	1.81 ± 1.07	3.89 ± 0.54
Ho	0.87 ± 0.19	0.36 ± 0.19	0.77 ± 0.10
Er	2.55 ± 0.54	1.07 ± 0.52	2.32 ± 0.25
Tm	0.40 ± 0.10	0.18 ± 0.08	0.39 ± 0.05
Yb	2.45 ± 0.55	1.20 ± 0.50	2.40 ± 0.34
Lu	0.36 ± 0.08	0.18 ± 0.06	0.37 ± 0.03
Total REEs	105.0 ± 15.4	54.8 ± 29.3	108.0 ± 11.0
Ce/Ce *	1.13 ± 0.08	1.38 ± 0.28	1.20 ± 0.01
Eu/Eu *	1.27 ± 0.06	1.15 ± 0.10	1.07 ± 0.05
La/Yb	0.55 ± 0.09	0.56 ± 0.14	0.62 ± 0.04
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.706237 ± 0.000284 *	0.710851 ± 0.001319 ***	0.708068 ± 0.000307

[西黒沢層頁岩 (NK)]

主要構成鉱物は石英、長石、黄鉄鉱、ドロマイト、スメクタイトである。石英は円摩度が良好な楕円型の形状を呈す碎屑性石英であり、20–40 μm の粒径を示す。長石、スメクタイトは10–30 μm の粒径を示し、まれに1 μm 程度の長石片も認められる。炭酸塩鉱物は有孔虫レリックを残存する径100 μm 以上のものがほとんどであり、黄鉄鉱は5–20 μm の自生結晶と、50–100 μm 程度のフランボイダル状のものが認められる。

[女川層硬質頁岩 (OG)]

本層堆積岩は、ほとんどが石英からなり、微量の長石、黄鉄鉱、イライト、クロライト、スメクタイトを含む。石英は5 μm 以下の隠微晶質結晶であるが、しばしば珪藻殻を残存した数–100 μm 程度の円型、紡錘型としても認められる。黄鉄鉱の多くは、径100 μm 以上のフランボイダル状黄鉄鉱である。長石、粘土鉱物は、ほとんど2 μm 以下の微晶質結晶であり、西黒沢層頁岩、船川層頁岩のものより非常に細粒である。これら鉱物間を充填しているのが、微量のドロマイトと、黒色を呈する有機物である。

[船川層頁岩 (FK)]

主要構成鉱物は石英、長石、黄鉄鉱、イライト、スメクタイト、クロライトである。石英は10–40 μm の粒径を示す碎屑性石英であるが、ごくまれに珪藻殻レリックを示す。長石、イライト、スメクタイト、クロライトは2–30 μm 程度の粒径を示す。

[西黒沢階–女川階–船川階における鉱物学的特徴の変化]

各堆積岩の主要構成鉱物を比較すると、最も顕著な相違が見られるのが石英含有量である。西黒沢層頁岩の石英の主要ピーク(1.8 Å)は1000 cps 未満であるが、女川層硬質頁岩では5000–8000 cps 程度まで達する。船川層頁岩では1900–2000 cps 程度にまで減少する。石英の存在形態は、顕微鏡観察により西黒沢層、船川層頁岩中のものが碎屑性であると考えられるのに対し、女川層硬質頁岩中では珪藻殻レリックを保存する生物源と、それが続成作用の過程で再結晶化した

と考えられる微晶質石英である。石英含有量の相違は、女川階で珪藻、放散虫等の生物活動が増加し、シリカ殻が堆積岩に多量にもたらされたことにより生じたと考えられる。一方、西黒沢層頁岩では生物源炭酸塩鉱物が認められる。これは海洋における卓越生物種が、西黒沢階/女川階境界の境に有孔虫から、珪藻に変化したことを意味する (Chinzei, 1991)。

黄鉄鉱は西黒沢層頁岩で顕著に認められ、女川層硬質頁岩、船川層頁岩で減少する。粘土鉱物組合わせはXRD分析結果によると、西黒沢層頁岩にはスメクタイトのみが含まれる。女川層硬質頁岩では、イライト+クロライトを主体とする。船川層頁岩ではスメクタイトが卓越し、スメクタイト+イライト+クロライトとなる。

粘土鉱物の粒径は、西黒沢層(10–30 μm)→女川層(< 2 μm)→船川層(5–30 μm)である。西黒沢/女川階境界で粗粒から細粒へ、そして船川階において再び比較的粗粒なものが混入する。

2. 全炭素、硫黄、窒素含有量

TOC含有量は女川層硬質頁岩で相対的に高く(平均含有量 $\pm 1\sigma = 2.29 \pm 0.80 \text{ wt.}\%$)、西黒沢層頁岩、船川層頁岩で低い(NK: $0.50 \pm 0.18 \text{ wt.}\%$, FK: $0.73 \pm 0.13 \text{ wt.}\%$)。TOC含有量は石油根源岩能力(天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会, 1992)として、女川層のすべての試料がGood以上(TOC含有量1–2 wt.%)であることを示している。ただし試料毎の組成変動が大きく、女川階では時代毎にTOC生成、あるいは保存環境が異なっていたものと推察される。

CC平均含有量は、NK: $0.18 \pm 0.31 \text{ wt.}\%$, OG: $0.06 \pm 0.07 \text{ wt.}\%$, FK: $0.12 \pm 0.10 \text{ wt.}\%$ である。

TS含有量は西黒沢層頁岩で最も高く($2.05 \pm 0.73 \text{ wt.}\%$)、女川層硬質頁岩、船川層頁岩で減少する傾向が認められる(OG: $0.82 \pm 0.63 \text{ wt.}\%$, FK: $0.59 \pm 0.15 \text{ wt.}\%$)。これは西黒沢層頁岩が黄鉄鉱に富むというXRDの分析結果及び顕微鏡観察結果と整合的である。

TN含有量は、女川層硬質頁岩で相対的に高く、西黒沢層頁岩、船川層頁岩で低い。有機炭素と同

様の組成変化が認められる。各層堆積岩の TN 平均含有量は, NK: 0.06 ± 0.07 wt.%, OG: 0.13 ± 0.03 wt.%, FK: 0.20 ± 0.22 wt.%である。

3. 主成分元素組成

西黒沢層頁岩, 女川層硬質頁岩, 船川層頁岩の平均主成分元素組成を, 顕生代以降の頁岩の平均化学組成を近似する PAAS (Post-Archean Australian Shale Average: Taylor and McLennan, 1985) で規格化したものを図 4 に示す。図 4 中のエラーバーは各堆積岩試料の組成範囲を示す。

西黒沢層頁岩の平均組成は PAAS 規格値 1 付近にプロットされ, 両者がほぼ同様の主成分元素組成を示すことがわかる。しかしいくつかの元素については組成の相違が認められ, CaO, MgO は西黒沢層頁岩に富む。逆に MnO, K₂O は西黒沢層頁岩で枯渇する。

女川層硬質頁岩の SiO₂ 平均含有量は 89.12 ± 3.28 wt.%である。PAAS (SiO₂ 含有量: 62.8 wt.%) , 西黒沢層頁岩と比較し, 約 30%程度高い含有量を示す。このため SiO₂ 以外の主成分元素は PAAS より低い含有量となるが, 試料によっては, P₂O₅ が PAAS より多量に含まれる。

船川層頁岩の平均組成は, PAAS 規格値 1 付近にプロットされ, PAAS とほぼ同様の主成分元素組成を示すことがわかる。

4. 微量元素組成

西黒沢層頁岩, 女川層硬質頁岩, 船川層頁岩の平均微量元素組成を, PAAS で規格化したものと合わせ図 5 に示す。図 5 中のエラーバーは各堆積岩試料の組成範囲を示す。

西黒沢層頁岩平均組成と PAAS のそれを比較した場合, 多くの元素は PAAS 規格値 1 付近にプロットされるが, Zn は西黒沢層頁岩で極めて高い濃度を示す。Mo 濃度も PAAS と比較し約 0.8–10 倍程度の高濃度である。

女川層硬質頁岩の微量元素濃度は, PAAS と比較すると全般的に低濃度である。先に述べたように女川層硬質頁岩は, SiO₂ 平均含有量 89.12 ± 3.28 wt. %にも達する珪質堆積岩である。一般的に, 石英を主体とするチャート等の珪質堆積岩の

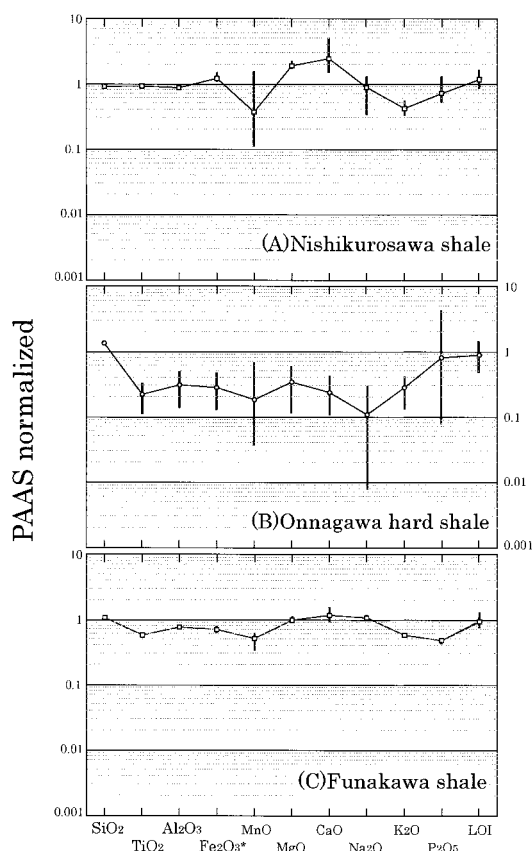


図 4 PAAS 規格化主化学成分組成。(A) 西黒沢層頁岩, (B) 女川層硬質頁岩, (C) 船川頁岩。エラーバーは含有量の幅を示す。PAAS の主成分元素組成は Taylor and McLennan (1985) による。

Fig. 4 PAAS-normalized major element compositions of studied rock samples.

(A) Nishikurosawa shale, (B) Onnagawa hard shale, and (C) Funakawa shale. Error bar represents the ranges of contents. Major element data of PAAS obtained by Taylor and McLennan (1985).

微量元素濃度は, 頁岩等の碎屑性堆積岩と比較し低濃度である (Murray *et al.*, 1991a)。これは, 石英自体の微量元素濃度が低く, なおかつ石英, オパール等の溶存元素に対する吸着能が低いためであろう (Langmuir, 1997)。したがって, SiO₂ が多量に含まれる硬質頁岩では, シリカの希釈効

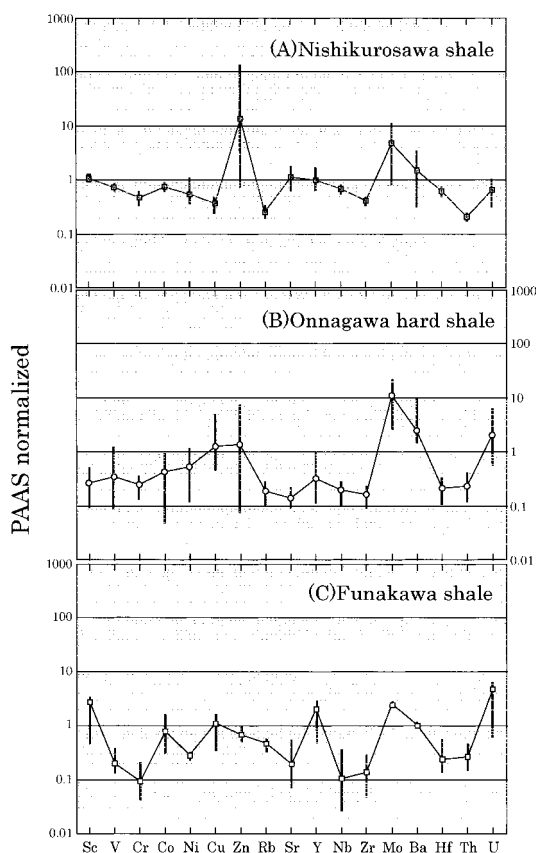


図 5 PAAS 規格化微量元素組成。(A) 西黒沢層頁岩, (B) 女川層硬質頁岩, (C) 船川頁岩。エラーバーは含有量の幅を示す。PAAS の微量元素組成は Taylor and McLennan (1985) による。

Fig. 5 PAAS-normalized trace element compositions of rock samples studied. (A) Nishikurosawa shale, (B) Onnagawa hard shale and (C) Funakawa shale. Error bar represents the ranges of contents. Trace element data of PAAS obtained by Taylor and McLennan (1985).

果により微量元素は低濃度となる。しかし Mo, Ba, U, 試料においては Cu, Zn は, PAAS より硬質頁岩で多量に含まれる。この女川層硬質頁岩の特異な微量元素組成については後述する。

船川層頁岩の微量元素組成は, PAAS 規格値 0.1–1.2 付近にプロットされる。

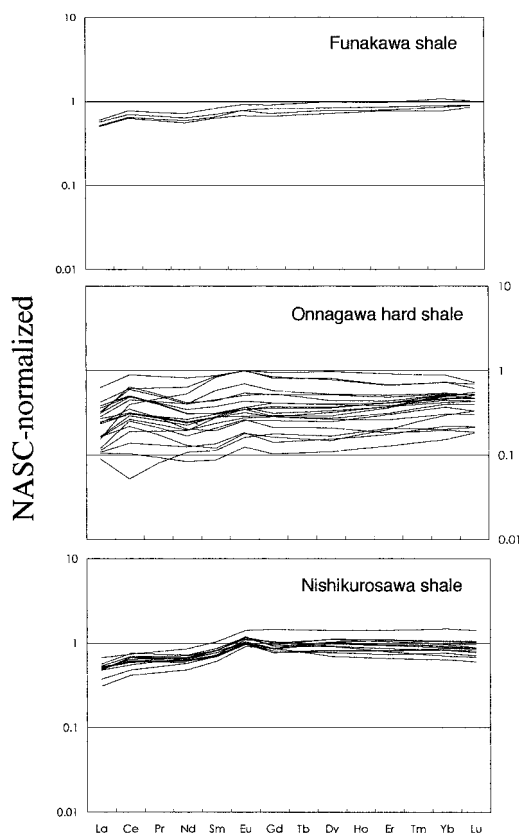


図 6 NASC 規格化希土類元素パターン。NASC の REE データは Goldstein and Jacobsen (1988) による。

Fig. 6 NASC-normalized REE patterns. REE data of NASC obtained by Goldstein and Jacobsen (1988) are used as normalized values.

5. 希土類元素 (REE) 組成

西黒沢層頁岩, 女川層硬質頁岩, 船川層頁岩の REE 組成を, 顕生代以降の上部大陸地殻の平均組成を示すと考えられる NASC (REE 濃度: Goldstein and Jacobsen, 1988) で規格化した REE パターンを図 6 に示す。

堆積環境 (混入物質, 酸化-還元状態など) を解明するうえで有用な情報を提供してくれる Eu 異常 (Eu anomaly, Eu/Eu^*), Ce 異常 (Ce anomaly, Ce/Ce^*), La/Yb 比は, それぞれ以下の式より算出した。

$$\begin{aligned} \text{Eu}/\text{Eu}^* &= (2\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{NASC}}) \times (\text{Sm}/\text{Sm}_{\text{NASC}} + \text{Gd}/\text{Gd}_{\text{NASC}}) \\ \text{Ce}/\text{Ce}^* &= (3\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{NASC}}) \times (2\text{La}/\text{La}_{\text{NASC}} + \text{Nd}/\text{Nd}_{\text{NASC}}) \\ \text{La}/\text{Yb} &= (\text{La}/\text{La}_{\text{NASC}}) \times (\text{Yb}/\text{Yb}_{\text{NASC}}) \end{aligned}$$

図 6 によると西黒沢層頁岩の REE パターンは、若干軽希土類元素 (La-Nd, LREE) に枯渇する緩やかな左下がりのパターンを示す (La/Yb: 0.55 ± 0.09)。正の Ce 異常 (Ce/Ce*: 1.13 ± 0.08), Eu 異常 (Eu/Eu*: 1.27 ± 0.06) が認められる。

女川層硬質頁岩の REE パターンは、NASC 規格値の 0.1-1 の範囲にプロットされ、REE 濃度は試料毎に大きくばらつくことがわかる (Total REE: 54.8 ± 29.3 ppm)。Ce 異常, Eu 異常についても試料毎に変動が認められ、前者は負から正の異常 (Ce/Ce*: 1.38 ± 0.28), 後者はほぼ異常のないものから正の異常 (Eu/Eu*: 1.15 ± 0.10) が認められる。La/Yb は 0.56 ± 0.14 である。

船川層頁岩の REE パターンは、NASC 規格値の 1 付近にプロットされる (Total REE: 108.0 ± 11.0 ppm)。ごく弱い正の Ce 異常, Eu 異常も認められる (Ce/Ce*: 1.20 ± 0.01 , Eu/Eu*: 1.07 ± 0.05)。

Eu 異常, Ce 異常の時代的変動に着目すると、Eu 異常は、すべての試料が正の異常値を示す。Eu の正異常は西黒沢層の上位試料で急激に増加し、NK-10 試料で 1.38 にまで達する。その後、女川層で数回の増減を経て減少し、船川層で 1 付近 (Eu 異常はなし) に収束する傾向が認められる。

Ce 異常は、OG-12 を除くすべての試料が正の Ce 異常値を示す。正の Ce 異常は西黒沢層-女川層境界付近から女川層下位試料で急激に増加し、船川層において減少する。

6. 帯磁率

帯磁率は西黒沢層頁岩、船川層頁岩で相対的に高い値を示し、女川層硬質頁岩で低い。西黒沢層では層序学的下位より上位にかけて帯磁率は増加し、最上位 2 試料 (NK-11, NK-12) で 0.92, 0.98 にまで達する。

7. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 組成は女川層硬質頁岩で相対的に高く、西黒沢層頁岩、船川層頁岩で低い。女川層硬質頁

岩において $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 組成は試料毎に大きく変動し、OG-09 (0.713542), OG-16 (0.714244) で高い値を示す。

IV. 古日本海海洋堆積環境

表 2 には、堆積岩 38 試料の Al_2O_3 とその他の主成分元素、微量成分元素、希土類元素との相関係数を示した。本表において Al_2O_3 との相関係数が 0.70 以上ある化学成分については太字で示している。表 2 から明らかなように本研究で扱った堆積岩試料中の TiO_2 , K_2O , Sc, Nb, Hf, Zr, Sr 等の多くの化学成分は Al_2O_3 と高い正の相関関係を有することがわかる。一般に陸域から海洋堆積物に含まれる陸源砕屑物は、普遍的にアルミナ珪酸塩鉱物を含む。そして海洋中の平均 Al 濃度は極めて低い濃度 (1 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 野崎, 1985) であり、かつ堆積物に固定された Al は溶脱したとしても溶解度が極めて低い $\text{Al}(\text{OH})_3$ や Al を含む粘土鉱物 (例えばカオリナイト) を形成し、堆積後の続成作用でもほとんど溶脱されない。したがって堆積物中の Al はそのほとんどが陸源砕屑物として供給したと考えられ、 Al_2O_3 と高い正相関を示す TiO_2 , K_2O , Sc, Nb, Hf, Zr, Sr (あるいは $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成) も陸源砕屑物として堆積岩中に混入したものと推測される。これらの元素組成の時代的変遷を検討することで、陸源砕屑物の供給量や組成変化の情報を得ることができると推測される。

なお表 2 によると Al_2O_3 と明瞭な相関関係を示さない元素群もある (例えば P, Mo, TOC, Ba など)。これらの元素は陸源砕屑物の混入というより、海洋環境の変化等の影響を強く被った元素と推測される。これら元素からは海洋環境の変遷についての情報を得ることができると推測される。

図 7 に陸源砕屑物の供給に関し有用な情報を提供すると推測される K/Ti 比、海洋の酸化-還元状態に関する Mo/Al 比、生物生産性に関する P/Al 比、Ba/Al 比、熱水活動に関する Eu/Eu* を示した。

1) 陸源砕屑物

Al_2O_3 含有量と TiO_2 , Sc, Nb, Hf, Zr, Rb 等の元素含有量の関係図は、西黒沢層と女川層、船川層とで異なる組成を有する陸源砕屑物がもたら

表 2 堆積岩試料 (38 試料) の元素間の相関係数 .
相関係数 0.70 以上は太字 , * 37 データの平均 .

Table 2 Correlation coefficients between Al_2O_3 elements for all 38 samples.
Values greater than 0.70 are presented as bold. * 37 data average.

	Al_2O_3		Al_2O_3		Al_2O_3
TiO₂	0.96	Sc	0.89	La	0.81
Fe₂O₃ *	0.94	V	0.53	Ce	0.70
MnO	0.45	Cr	0.66	Nd	0.80
MgO	0.94	Co	0.49	Sm	0.77
CaO	0.82	Ni	- 0.04	Eu	0.82
Na₂O	0.91	Cu	- 0.42	Gd	0.81
K₂O	0.80	Zn	0.20	Tb	0.82
P₂O₅	0.00	Rb	0.68	Dy	0.83
		Sr	0.84	Ho	0.83
TN	- 0.15 *	Y	0.79	Er	0.84
TS	0.55 *	Zr	0.88	Tm	0.83
TOC	- 0.80 *	Nb	0.94	Yb	0.81
carbonate C	0.30 *	Mo	- 0.59	Lu	0.83
		Ba	- 0.31	Ce/Ce *	- 0.44
		Hf	0.96	Eu/Eu *	0.31
		Ta	0.90		
		Th	0.23		
		U	- 0.47		

されたことを示す。例として TiO_2 含有量と Rb , Al_2O_3 含有量の関係図を示す (図 8) 。 TiO_2 を見ると Al_2O_3 に対する含有量は女川層硬質頁岩と船川層頁岩ではほぼ同一である。しかし西黒沢層頁岩では前 2 者の堆積岩より TiO_2 に富む。図示はしないが MgO , Sc , Zr 等も西黒沢層で富む。これらの相違は、西黒沢層では、女川層、船川層と比較し相対的に塩基性の陸源碎屑物が混入したことを示すと考えられる。 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 同位体組成も上記の推論を支持する。西黒沢層頁岩の $^{87}Sr/^{86}Sr$ 同位体組成は 0.710851 ± 0.001319 であり、これは島弧安山岩領域 (0.720–0.710) である。これに対し女川層硬質頁岩、船川層頁岩は 0.710851 ± 0.001319 , 0.708068 ± 0.000307 であり、より酸性岩側にプロットされる。

ところで日本海における陸源碎屑物の主要な供給源として、アジア大陸と古日本列島の 2 つが挙げられる。以下では西黒沢層、女川層、船川層の陸源碎屑物の供給源について考察する。第四系日

本海表層堆積物の鉱物学的研究 (Liu, 1985 ; 殷ほか, 1987 ; Inoue and Naruse, 1987) によると、(A) アジア大陸からもたらされた陸源碎屑物の粘土鉱物組成はイライトが卓越するのに対し、(B) 日本列島からもたらされた島弧起源碎屑物はスメクタイトが卓越することが明らかにされている。この粘土鉱物の相違はアジア大陸と日本列島の気候条件 (乾湿度など) の相違を反映したものと推測されている。本知見が新第三系にも成り立っていたと仮定した場合、各時代の陸源碎屑物の主要供給源は、西黒沢階では島弧 (主要粘土鉱物 : スメクタイト) , 女川階ではアジア大陸 (イライト + クロライト) , そして船川階で島弧 (スメクタイト) であると推測される。続成作用を被った堆積岩の場合、しばしばスメクタイトは間隙水中の K^+ イオンと反応し、イライトに変換される場合がある。しかし、本研究試料の Kubler Method (Kubler, 1968) より得たイライト半価幅は 0.31–0.38 である。このイライトは、English (1999)

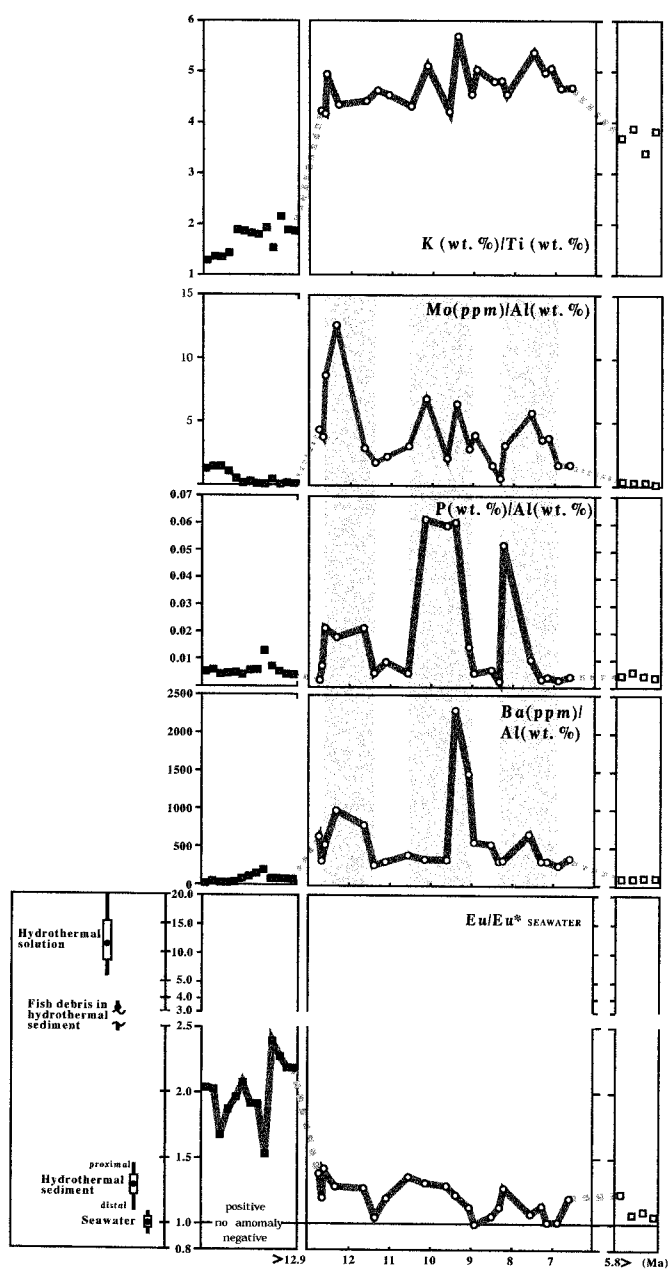


図 7 K/Ti 比, Mo/Al 比, P/Al 比, Ba/Al 比, Eu/Eu^* の変化 .

熱水溶液の Eu/Eu^* は Michard and Albarede (1986), 海水は De Baar *et al.* (1985), フィッシュデブリスは Oudin and Cocheria (1988), 熱水性堆積物は Ruhlin and Owen (1986) による .

Fig. 7 The variations of K/Ti, Mo/Al, P/Al, Ba/Al, and Eu/Eu^* values of rock samples studied. Data sources : Hydrothermal solution (Michard and Albarede, 1986); seawater (De Baar *et al.*, 1985); fish debris in the Atlantic II deep (Oudin and Cocheria, 1988), hydrothermal sediment (Ruhlin and Owen, 1986).

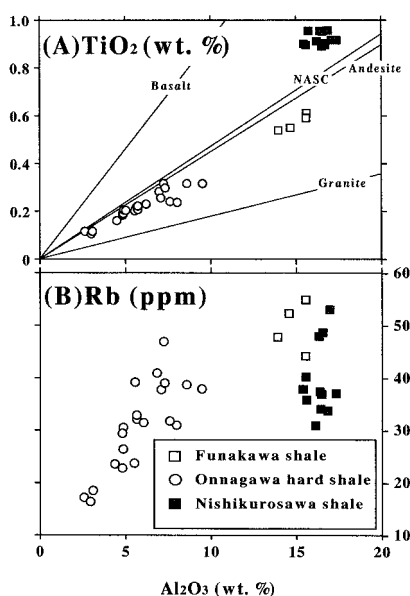


図 8 Al_2O_3 含有量と TiO_2 含有量 (A), Rb 濃度 (B) の関係図。

NASC の組成は Gromet *et al.* (1984), 玄武岩 (JB-1a), 安山岩 (JG-2), 花崗岩 (JG-1a) の組成は Ando *et al.* (1989) による。

Fig. 8 Al_2O_3 (wt. %) vs TiO_2 (wt. %; A) and Rb (ppm; B).

Data sources: NASC (Gromet *et al.*, 1984), Basalt (JB-1a), Andesite (JG-2) and Granite (JG-1) (Ando *et al.*, 1989).

の指摘する続成の影響をほとんど被っていないものである。また DSDP 日本海試料の検討 (Fagel *et al.*, 1991) から、西黒沢層-船川層相当層の中の粘土鉱物は陸源碎屑物起源であることは指摘されており、西黒沢層-女川層-船川層堆積岩に認められる粘土鉱物組成の変化は、陸源碎屑物の供給源の変化を反映した可能性が高い。Rb 濃度も粘土鉱物組成の変化から得られる推論を支持する。Rb も大陸起源物質で富む元素である。本研究試料の Rb 組成と Al_2O_3 組成の関係 (図 8) を見てみると、大陸起源の碎屑物の混入が顕著であったと考えられる女川層硬質頁岩に Rb が濃集していることがわかる。

以上の古日本海に供給された碎屑物組成をまとめると、西黒沢階では島弧起源の塩基性 (中性岩)

陸源碎屑物、女川階ではアジア大陸起源の中性 (-酸性岩) 陸源碎屑物が主にもたらされたと推測される。船川階では中性 (-酸性岩) の島弧及び大陸起源の陸源碎屑物と推測される。図 7 には K/Ti 比も示しているが、K は大陸起源碎屑物であるイライトを構成する主要元素である。したがって大陸起源碎屑物の寄与が増加するほど K/Ti 比は増加するものと考えられる。これによると K/Ti 比は 10.5–9.0 Ma と 8.0–7.0 Ma に極端に増加する。大陸起源の碎屑物には風成塵としてもたらされるものと、河川水よりもたらされるものがあるが、女川層には大規模河川の流入の有無についての一つの判断材料となる淡水性化石は認められない (辻ほか, 1991)。鉱物観察から得られた粘土鉱物の粒径 ($< 2 \mu\text{m}$) は、女川階の陸源碎屑物が風によって運搬された細粒な風成塵であることを示すと推測される。すなわち K/Ti 比は女川階における風成塵変動を表すと推測される。

2) 海洋環境

[酸化-還元状態]

V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, U は、深層海水の酸化-還元状態の指標となりうる元素群である。これらの元素の含有量は、実際、還元環境下で形成された堆積物ほど多く (Holland, 1984; Dean *et al.*, 1997), 堆積物へは硫化鉱物, 硫化鉄あるいは有機物に伴われ沈殿すると考えられている。U の場合は、酸化的海水では U^{VI} 炭酸錯体 ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) として溶存しているが、還元的海水では、難溶の U^{IV} 化合物 (UO_2) を形成し堆積岩にもたらされと考えられている (Wright *et al.*, 1984)。V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, U の元素群のなかでも、特に Mo は陸源碎屑物中にほとんど含まれないため、泥岩など海成堆積岩における良好な酸化-還元指標として用いられる元素である (例えば, Dean *et al.*, 1997)。

図 7 には Mo 濃度を Al 含有量で規格化した Mo/Al 比が示している。Al で規格化した理由は次のとおりである。量は少ないとは言え堆積岩中には陸源碎屑物よりもたらされた Mo も存在する。このため単純に Mo 濃度の変動をみた場合、酸化-還元状態を反映した Mo 濃度変化が、陸源碎屑物

としてもたらされた Mo 濃度変化により打ち消される場合もある。この影響を軽減するために、ほぼ陸源碎屑物由来と考えられる Al 含有量で Mo 濃度を規格化している。

図 7 によると Mo/Al 比は、西黒沢階 / 女川階境界で急激に上昇し、女川 / 船川階境界で再び減少する。このことは、女川期には極度に還元的な深層水が生成され、船川期で再び相対的に酸化的な深層水に変化したことを示唆する。Mo/Al 比は、女川層を通じて激しく変動し、12.6–11.4 Ma, 10.5–9 Ma, 8.3–7 Ma に、特に還元的な深層水が生じたことを示す。

なお TOC/Al 比は、Mo/Al 比と良好な正の相関関係を有する ($r = 0.91$)。堆積岩中の TOC 含有量は、海洋の酸化–還元条件、海洋の生物生産性、陸から海にもたらされた有機炭素変動量などの様々な要因に支配されるが (Pedersen and Calvert, 1990; Demaison, 1991; Ramanampisoa and Disnar, 1994), これについては後述する。

[生物生産性]

P は如何なる生物体にも含まれる必須元素の一つである。

Ba ははっきりしたことはわかっていないが、例えば Bishop (1988) は、珪質生物体からなる懸濁物質において、生体硬質部位が消失することで生成される SO_4^{2-} と Ba が反応し、重晶石 (BaSO_4) が生成されると推測している。そして珪質プランクトンの生物生産性の高い海域で生成された堆積物ほど、Ba 含有量が増加することが報告されている (Paytan and Kastner, 1996)。

以上の理由から、堆積岩中の P, Ba 含有量は、過去の海洋表層水の生物生産性の指標として用いられる元素群である (例えば, P: Arthur and Dean, 1998, Ba: Elderfield, 1990; Dean *et al.*, 1997)。

図 7 の P/Al, Ba/Al 比変動と Mo/Al 比変動を比較すると、海洋が還元になったと考えられる時期 (すなわち Mo/Al 比が高い時期) に、同様に P/Al 比, Ba/Al 比が増加したことがわかる。いくつかの試料 (例えば Ba/Al の 10.5–9.5 Ma 区間, 8–7 Ma 区間試料) では、元素が溶脱したことも否

定できないが、Mo/Al 比の変動パターンと P/Al 比, Ba/Al 比の変動パターンの類似は、生物生産性の増加と、引き続く還元的深層水の生成による生物源物質の保存によると解釈される。

[熱水活動]

REE は、全般的に Al_2O_3 と相関係数 0.8 程度の良好な正相関を示しており、そのほとんどが陸源碎屑物由来の元素と推測される。しかし Eu を、それぞれ隣り合う元素で規格化し求めた Eu 異常は、 Al_2O_3 含有量との正相関が認められない。今後、堆積岩中の長石・粘土鉱物の REE 組成を明らかにし、引き続き詳細に検討する必要もあるが、 Al_2O_3 と正相関を示さない正の Eu 異常は、バックグラウンド海水の“正の Eu 異常”を反映したものと考えられる。

La から Lu までの 14 の REE は通常、天然水溶液中では +3 価である。しかし Eu と Ce は、酸化–還元状態の変化において異なった価数を取る。Eu () は、還元的水溶液で Eu () に変化する (Brookins, 1988)。なお 2 価の Eu が支配化学種となるのは、厳密には還元的かつ 100 以上の高温の水溶液であることが熱力学的計算より求められている (Sverjensky, 1984)。Eu () は、+3 価で存在する他の REE と比較し、溶解度が高い (De Baar *et al.*, 1988)。このため高温かつ還元的な性質を持つ熱水、あるいはこの熱水を含んだ海水は顕著な正の Eu 異常を示す (Michard *et al.*, 1983; Klinkhammer *et al.*, 1983; Michard, 1989)。すなわち Al_2O_3 と有意な相関を有さない本堆積岩の Eu 異常値は、熱水活動の程度 (実際には熱水溶液の影響を受けた海水組成) を反映した可能性が高い。

ところで堆積岩の Eu 異常値から、当時の海水の Eu 異常の程度を知るためには、(1) 続成作用での移動がないことを確認し、なおかつ (2) 陸源碎屑物としてもたらされる REE の影響を除去しなければならない。(1) については近年、堆積物に保存された REE が、続成作用の還元環境下で間隙水中に溶脱、あるいは付加することが指摘されている (Elderfield and Sholkovitz, 1987; Murray *et al.*, 1991a, b)。しかし、間隙水中の

REE 濃度は、最も富むもので岩石の 10^{-6} にしか過ぎず (Elderfield and Sholkovitz, 1987), 堆積岩の REE 組成に有意な変化をもたらすほどのものではないと解釈した。(2) については以下のマスバランス計算より堆積岩中に保存された“海水(熱水の影響を受けた海水)の Eu 異常値”を求めた。

$$\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{ROCK}} = (n \times \text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{TERRIGENOUS}}) + (1 - n) (\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SEAWATER}})$$

上式の n は堆積岩に含む陸源碎屑物の割合、下付き文字の ROCK は堆積岩試料の異常値、TERRIGENOUS は陸源碎屑物の異常値、SEAWATER はその堆積岩が生成された時の海水の異常値である(異常値はすべて NASC 規格化値)。 n は堆積岩試料の Zr 濃度(西黒沢層、船川層頁岩の場合は、それぞれの平均 Zr 濃度を使用した)から算出し、碎屑成分が 100% である時 $\text{Zr} = 160 \text{ ppm}$ (NASC の Zr 濃度)と設定した。 $\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{TERRIGENOUS}}$ は 1 と設定し、堆積岩の Eu 異常値を代入することで、当時の“海水の Eu 異常値”を知ることができる。

図 7 には、西黒沢階から女川階、船川階の“海水の Eu 異常値($\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SEAWATER}}$)”を、現世の様々な環境下で生成された堆積物、そして海水、熱水の Eu 異常値とともに示した。図 7 から、西黒沢階の日本海海水は極めて高い正の Eu 異常を有していたことがわかる。熱水活動は、西黒沢層上位で極端に強くなり($\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SEAWATER}} = 2.4$)、その後、西黒沢階 / 女川階境界を経て減少する。そして船川階では熱水活動は収束する。女川階では、12.6 Ma, 10.5 Ma, 8.2 Ma にピークを持つ周期的な熱水活動が生じている。

Ce 異常については、酸化-還元指標や Eu 異常値と逆相関を示す熱水活動指標として用いられる場合があるが、本研究試料においては、Ce 異常と Mo/Al, TOC/Al との正相関や Ce 異常と Eu 異常との負相関は認められなかった。本堆積岩試料の Ce 異常の有する意味については、続成作用による移動 (Murray *et al.*, 1991b) などを考慮し今後検討する予定である。

3) 西黒沢階-女川階-船川階の海洋堆積環境

今までのデータ(図 7)より女川階の海洋は、西黒沢階、船川階と比較し、相対的に高い生物生産性を示し還元的であったと推測される。こうした海洋環境であった女川階では、Mo, Ba, U 等のいくつかの元素群に富む珪質堆積岩が形成された。女川階海洋で特に生物生産性が高く、還元的深層海水が生じたのは、12.6–11.4 Ma, 10.5–9 Ma, 8.3–7.0 Ma であり、この時期に根源岩ポテンシャルに優れた岩石が生成されている。また同時期には風成塵により大陸起源の陸源碎屑物が相対的に多く供給されているようである (K/Ti 比)。

以下では従来の研究より得られている地質学的背景と、上記までの元素・同位体解析より推論された環境変動、さらにはいくつかの補足データを示しながら、西黒沢-女川-船川階日本海の堆積環境を復元する。

[西黒沢階]

従来の研究によると西黒沢階(16–12.9 Ma)は、酸性火成活動と塩基性火成活動が同時に生じるバイモダル火成活動によって特徴づけられる。活発な火成活動に起因するアセノスフェアの上昇は古日本海の水深を浅いものに保っていたと推測されている(例えば、長谷川ほか, 1989)。こうした西黒沢階の浅い海には、島弧由来の多量の陸源碎屑物が供給されたと考えられる。この島弧由来の陸源碎屑物は、 Al_2O_3 と良好な正の相関を示す微量元素組成、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成から塩基性-中性岩であることが示唆されるが、これは西黒沢期のバイモダル火成活動により露出したであろう島弧の塩基性火成岩、中性火成岩からなる後背地によると推測される。

西黒沢階の古日本海堆積環境を特徴づけるのは、Eu 異常から推測される強い熱水活動である。西黒沢階の海洋の Eu 異常値は、すべての試料が顕著な正異常($\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SEAWATER}} > 1$)を示し、西黒沢階 / 女川階境界付近では最大 2.4 にも達する。 $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.4$ は、熱水プールを形成する紅海の堆積物 (Fish debris, $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.4 - 4.9$; Oudin and Cocherie, 1988) の値に近い。バイモダル火成活動が生じた西黒沢階の日本列島は伸張性テ

クトニクスの際にあった(堀越, 1983)。伸張テクトニクスにある古日本海洋底で正断層が発達し、高温熱水(250–350 °C)循環が活発となり黒鉱鉱床が生成されたと考えられており(鹿園, 1988)、既存の研究からも西黒沢階の海洋が強い熱水活動の影響下にあったことが支持される。ただし、熱水活動の産物である黒鉱鉱床の生成年代は約 14–15 Ma に集中する。一方、本研究で最も高い正の Eu 異常を示す試料は、西黒沢層 / 女川層境界直下から得られたものである。この試料の詳細な堆積年代は不明であるが、試料採取位置から考慮すると、西黒沢階 / 女川階境界である 12.9 Ma に極めて近い年代を示すと考えられる。さらに、西黒沢階ほど顕著ではないが、女川階にも熱水活動は周期的に起こっている。果たしてこのような若い時代に熱水活動は生じていたのだろうか。これについては歌田ほか(1983)は、北鹿地域の西黒沢–船川階変質火成岩の粘土鉱物解析を行い、変質鉱物組合わせから、女川階後期まで熱水活動が継続していた可能性を示唆した。また、東北日本の黒鉱鉱床は黒鉱層準だけでなく、女川階にも比較的多く形成されていることが指摘されている(堀越, 1983)。すなわち本研究試料の Eu 異常により推測されるように西黒沢階末期から女川階に熱水活動が生じていたとしてもなら矛盾はないだろう。

上記の Eu 異常の他、いくつかの組成変動も熱水活動の痕跡を示す。

ひとつは帯磁率である。帯磁率は西黒沢層 / 女川層境界付近で極端に高い値を示す。図 9 には帯磁率と Fe_2O_3^* 含有量の関係図を示した。堆積岩中の帯磁率はフェリ磁性鉱物(磁鉄鉱、磁硫鉄鉱など)、アンチフェリ鉱物(赤鉄鉱)、含 Fe 粘土鉱物などの含有量に応じて変化するため一般的に帯磁率と Fe_2O_3^* 含有量は良好な正の相関関係を有する。しかし図 9 から明らかなように、強い熱水活動が生じた可能性がある西黒沢層の 2 試料は、 Fe_2O_3^* 含有量から予測される帯磁率の 5 倍程度も高い値を有する(西黒沢層最上位 2 試料を除く堆積岩試料の帯磁率と Fe_2O_3^* 含有量の相関係数(r)は 0.82)。帯磁率は磁性鉱物の含有量以外にも粒径にも大きく影響される。仮に磁性鉱物含有量が同

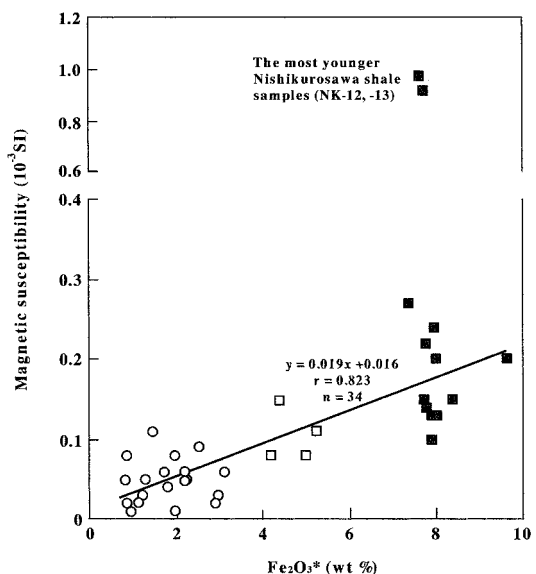


図 9 帯磁率と ΣFe 含有量。
凡例は図 8 と同一。

Fig. 9 Magnetic susceptibility vs ΣFe content.
The symbols are the same as those in Fig. 8.

一であっても、微小な磁性粒子(磁鉄鉱の場合は $0.03 \mu\text{m}$ 以下)より構成される堆積岩の帯磁率は大きくなる(井岡・山崎, 1994)。こうした微小磁性鉱物は自然界ではほとんど認められず、その存在が確認されているのは、走磁性細菌や鉄酸化細菌によって細菌体内外に生成された生体鉱物であることが多い(Yamazaki *et al.*, 1991)。辻ほか(1991)は女川層最下位層準より、熱水噴出孔等の特殊な環境で生息する二枚貝群集を発見しているが、熱水噴出孔付近ではバクテリア活動によりしばしば高い帯磁率をもたらす超微小磁性鉱物が形成される。こうした観点より、西黒沢層 / 女川層境界の高い帯磁率は、熱水活動の痕跡との関連から興味深いデータである。

また西黒沢階の炭酸塩炭素含有量は海水の正の Eu 異常値が大きい時期、すなわち熱水活動が激しい時期ほど、極端に低い。海洋深層水の pH は 8 前後であるのに対し、熱水の pH は 3–6 である。熱水活動が激しい時期ほど両者の混合により pH は低下し、弱酸性–強酸性環境で、溶解度の高い炭

酸塩鉱物が分解されたのかもしれない。

この他に硫黄含有量-炭素含有量の関係、及び Zn の異常濃集も熱水が関与したことを示す間接的証拠としてあげられる。Zn、硫黄とも熱水溶液に富む元素であるが、西黒沢層の 1 試料 (NK-12) の Zn 含有量は 12956 ppm にも達する。女川層は通常の黒色頁岩の硫黄-炭素含有量関係 (Holland, 1984) を示すが、西黒沢層は炭素に比べて硫黄が相対的に濃集しており、なんらかの海水、陸源碎屑物とは別の起源の硫黄が付加されたことを示す。

[女川階-船川階]

西黒沢層堆積岩では炭酸塩質微化石が卓越する。これに対し女川層堆積岩では珪質微化石が卓越する。このことより、1) 西黒沢階古日本海では流入する海流は暖流 (古黒潮) であり、北に閉じた海盆、2) 女川階古日本海では太平洋起源の寒流 (古親潮) が流入し、北に開いた海盆であったことが示唆されている (Chinzei, 1991)。女川階では、西黒沢階のバイモータル火成活動に特徴づけられる大規模火成活動は鎮静化し、冷却沈降期 (13–8 Ma : Sato and Amano, 1991) に入る。このため相対的に深い深度の海洋が形成された。西黒沢階 / 女川階境界付近で、海洋深度は急激に深くなり、女川階では中部斬深海帯とされている (上限深度 1000–2000 m : 長谷川ほか, 1989)。女川階で急激に変化した海洋深度は、それまでの島弧起源陸源碎屑物の混入から、大陸風成塵起源の碎屑物の混入へと堆積場を変化させたと考えられる。

西黒沢階まで酸化のあった古日本海が、なぜ女川階で還元になるのかについて、梶原 (1983)、Chinzei (1991) は、それまで暖水塊が卓越していた古日本海に太平洋起源寒冷水塊が流入し、成層水系が形成されることで解釈した。さらに Tada (1991) は女川層下部層準から得られた堆積岩連続試料の堆積相、主成分元素組成から、海水準上昇による太平洋寒冷海水 (酸素極小帯水) のシルを通じての海盆への流入が、深層海洋を還元化させたとするモデルを提案した。本研究から得られた海洋の酸化-還元指標 (Mo/Al 比) も、西黒沢階 / 女川階境界付近で著しく増大しており

(ca. 12.6–11.4 Ma)、テクトニクスの変化に伴う太平洋起源寒冷海水 (酸素極小帯水) の流入が、女川階日本海を顕著に成層化し、還元的深層水を形成させたという従来の説から説明が可能である。ただし Mo/Al 比が増加し、成層水系が生成されたと推測される西黒沢 / 女川階境界付近では、同様に生物生産性の指標である P/Al 比、Ba/Al 比も同様に増加する。このことは、単純に太平洋起源酸素極小水の流入のみが還元的深層水を形成したわけではなく、表層海水での生物生産活動も、還元的深層海水の生成に寄与したことが示唆される。西黒沢階の古日本海では暖流が卓越し、女川階では寒流が侵入したことは既に述べたが、こうした温度の異なる水塊が接触した場合、湧昇域が生じる。湧昇域においては栄養塩に富む深層水が表層にもたらされるため植物プランクトンの活動が活発になる。西黒沢階の海洋は熱水の影響を受けた海水であった可能性は前述したが、熱水溶液は深層海水と比較し、Mn や Fe (Martin *et al.*, 1990) 等の重金属元素、さらには珪藻殻の構成元素である Si にも富む。こうした深層海水が表層海水にもたらされることで、生物生産活動も誘起され、深層海水の還元化はさらに促進されたのかもしれない。

ところで Mo/Al 比の変動から推察されるように、顕著な成層水系は、12.6–11.4 Ma に認められる短期的なものである。11.4 Ma 以降は相対的に酸化的な海水へと回復していく。そして再び海洋が還元的となるのは 10.5–9.0 Ma、8.3–7.0 Ma である。この時期の深層水は、12.6–11.4 Ma に認められるものほど還元的 (高い Mo/Al 比) ではなく、上述した太平洋起源還元的海水の流入と、熱水に満たされた深層水の湧昇による成層水系とは、異なるメカニズムより生成されたと推察される。さらに特徴的なのは生物生産性 (P/Al 比、Ba/Al 比) である。通常、海洋においては生物生産性が高いほど、深層海水に多量の有機物がもたらされ還元的となる。しかし と を比較すると、相対的に高い生物生産性を示す の方が、より酸化的な深層海水であるというパラドックスが認められる。Yamamoto and Watanabe (1994) は、秋田県矢

島地域の女川層層準 (10–6 Ma) の高い C27/C29 Steranes 比と低い Homohopane index データを示した。さらに渡部ほか (1994) の古日本海二次元モデリング多変量解析結果によると、高いリン酸塩鉱物因子が認められるものの、低い金属硫化物因子を示す男鹿半島の海洋環境が明らかにされた。以上の研究結果は、本研究と同様に、高い生物生産性にも関わらず、酸化的な深層水であったという女川階の特異な海洋環境の存在を示唆する。

ではこうした特異な海洋環境はどのように要因で生じたのだろうか。

前述したように の層準にのみ、顕著に濃集する化学成分があることがわかる。アジア大陸からの風成塵寄与を示す K/Ti 比は に極端に増加し、この時期の海洋表層水は強い風 (モンスーン・偏西風) に晒されたと推測される。Nair *et al.* (1989) は、強い風に海洋表層水が晒された場合、風の攪拌により混合層の深度が深くなり、躍層以深の深層水が湧昇して、栄養塩が表層水にもたらされること、その結果、高い生物生産性が誘起されることを示した。そして強い風に誘起される湧昇海域の特徴の一つに、風により運搬された多量の陸源砕屑物が表層海水にもたらされることが挙げられる。砕屑物中の粘土鉱物は、イオン交換反応、極性結合により有機物を吸着する (須藤, 1974)。この有機物-鉱物複合体は、微生物分解を阻害すると共に、粒子が大きいため水中での沈降速度を速め、深層水での酸化分解を受ける時間を短縮する (Huc, 1980)。すなわち強い風に誘起される湧昇海域には“高い生物生産性にも関わらず、比較的酸化的な深層水”が存在することとなる。さらに以下のデータからも、女川階において“強い風によって引き起こされた高生物生産性の海洋”が生じたことを示唆する。まず有機物の起源である。 の時代には Mo/Al 比, Ba/Al 比, P/Al 比と同様に TOC/Al 比が増加していることは述べたが、図 10 には TOC/TN 比を示した。堆積物岩中の有機物の起源として海棲生物に由来するものと陸源砕屑物としてもたらされる陸生植物などに由来するものがあるが、TOC/TN 比から有機物起源物質に関する情報を得ることができる

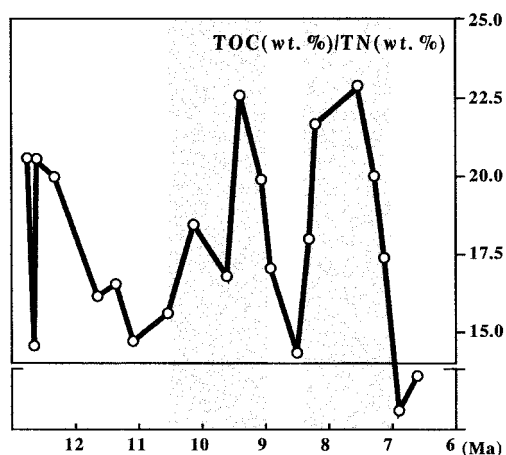


図 10 TOC/TN の変化。

Fig. 10 The variation of TOC (wt. %) / TN (wt. %).

(Stevenson and Cheng, 1972)。典型的な海成有機物の TOC/TN 比は 8–9 である (Redfield *et al.*, 1963)。一方、陸源有機物の TOC/TN 比は 20–200 である (Hedges and Parker, 1976; Hedges *et al.*, 1986)。仮に の時代に風成塵が多くもたらされていたならば、TOC/TN 比も高くなることが予測される。図 10 から明らかなように 10.5–9.0 Ma, 8.3–7.0 Ma 付近では TOC/TN 比が増加する。

次に の時代 (10.5–9 Ma, 8.3–7.0 Ma) に着目する。日本海域のみならず、アジア全域の風系 (モンスーン) を駆動させる主要因は、ヒマラヤ・チベット山塊である。対流圏の半分の高度に達するヒマラヤ・チベット山塊は、南側の暖気団と北側の寒気団の障壁となると同時に、夏は大気を加熱する熱源として、冬は大気を冷却する冷源として働き、その結果モンスーン気候が生成される。日本海周辺の乾燥アジアでは、ヒマラヤ・チベット山塊の障壁効果が特に重要である。成瀬・小野 (1997) によると、ヒマラヤ・チベット山塊の障壁効果は中国大陆への熱帯域湿潤大気の進入を妨げ、乾燥気候をもたらす。さらに冬季のシベリア高気圧の発達をもたらす、冬のモンスーンを強化し、先カンブリア系被覆岩由来の風成塵を中部日本に多量にもたらす。なお偏西風ジェットも、ヒ

マラヤ・チベット山塊が存在しないと日本海周辺にもたらされることはない (Hahn and Manabe, 1975)。つまり日本海に強い風がもたらされたかどうかは、ヒマラヤ・チベット山塊が充分隆起していたかを論ずることに等しい。1980 年代にヒマラヤ・チベット山塊周辺の前縁盆堆積物の古地磁気層序が確立し、フィッシュトラック年代による時間目盛りが入れられて以来 (Johnson *et al.*, 1985), ヒマラヤ・チベット山塊隆起に関する情報は数多く提示されている。例えば、湿潤アジアのインド洋堆積物の研究からも 10 Ma と 8 Ma に、モンスーン気候の発生に起因すると見なされる微化石群集の変化が多数報告されている (Prell and Kurtzbuck, 1992)。

また、モンスーン、ヒマラヤ・チベット山塊の隆起による陸源碎屑物寄与の指標として、しばしば用いられるのが $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成である (例えば, Derry and France-Lanord, 1996; Quade *et al.*, 1997)。高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成を持つ山塊周辺の先カンブリア系被覆岩由来の風成塵が堆積岩に混入した場合、これより低い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成を持つ陸源碎屑物と容易に区別されると推察される。島弧に産する火成岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成は、例えば東北日本弧では 0.7032–0.7055 程度である (Notsu, 1983)。一方, Rb に富む大陸地殻の火成岩は、0.71–0.8 程度の高い値を示す (Derry and France-Lanord, 1996)。図 11 に女川層堆積岩中の陸源碎屑物の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成を示した。陸源碎屑物の Sr 同位体組成は、以下のマスバランス式より求めた。

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{ROCK}} = (n) \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{TERRIGENOUS}} + (n-1) \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_{\text{SEAWATER}}$$

ここで下付き文字 ROCK, TERRIGENOUS, SEAWATER は、それぞれ岩石試料、陸源碎屑物、海水の Sr 同位体組成である。n は堆積岩中に含まれる陸源碎屑物の割合であり、岩石試料の Zr 濃度 / NASC の Zr 濃度 (160 ppm: Gromet *et al.*, 1984) から求められた。女川層堆積岩生成時の海水の Sr 同位体組成を 0.708812 (15 Ma 太平洋海

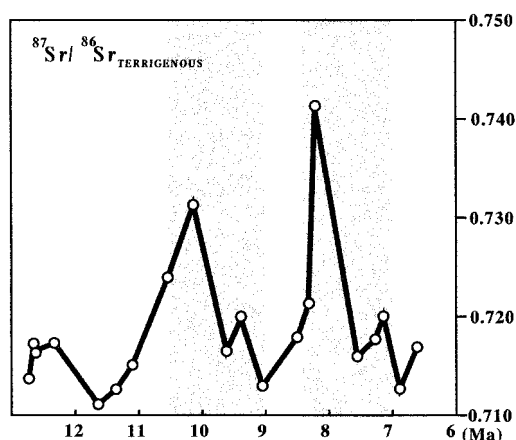


図 11 陸源碎屑物の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{TERRIGENOUS}}$ の変化。

Fig. 11 Variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{TERRIGENOUS}}$ with time.

水: Ito *et al.*, 1998) と設定し、岩石試料の Sr 同位体組成を代入すると、陸源碎屑物の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体値が推測できる。図 11 から、シャドーで示されたの時代には高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成を示す陸源碎屑物がもたらされているのは明らかで、この時期、風成塵によってもたらされた高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成を持つアジア大陸からの陸源碎屑物が多量に混入したことが示唆される。島弧起源の陸源碎屑物からでも、この高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成を説明することも可能である。例えば北上“島”地域に露出していたであろう古期花崗岩や変成岩、島弧に部分的に露出したであろう古期堆積岩が混入することで、高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成がもたらされたのかもしれない。しかし島弧の陸源碎屑物供給量が急激に増加するような現象が、この時代にあったかが問題である。この可能性として、(1) 気温変動、(2) 海水準変動が考えられる。(1) は、気温が増加するほど風化が促進される。細粒となった陸域構成岩石は容易に海洋に運び込まれる。しかし山野井 (1993) による花粉化石から復元された日本列島周辺の古気温変化には、10.5–9.0 Ma あるいは 8.3–7.0 Ma に気温が上昇したという証拠はない。(2) は海水準が低下することで陸域面積が拡大し、多量の陸源碎屑物が認められることもある。しかしこれについても海水準

が、10.5–9.0 Ma, 8.3–7.0 Ma に顕著に上昇したということは認められない。すなわち図 11 による高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成は、島弧起源の陸源碎屑物の混入によるものではなく、大陸起源の陸源碎屑物の混入の増加を示すと推察される。

船川階海洋では、女川層堆積岩と比較し、碎屑成分 (Al_2O_3) に富む堆積岩が再び生成された。なおこの時期の陸源碎屑物はアジア大陸起源のものだけでなく、島弧の陸源碎屑物が再び卓越する。Sato and Amano (1991) によると、東北日本弧の構造場は 8 Ma を境に冷却沈降サブステージから弱圧縮サブステージに移行し、背弧地域の隆起が開始し、徐々に陸域が拡大したことが指摘されている。山本 (1995) は女川階上部以降の碎屑物の増加を認め、東方の脊梁弧の形成とそこからの火山性碎屑物の流入に求めた。本研究試料からは、火山性碎屑物の混入は認められない。しかし船川階の島弧由来陸源碎屑物 (スメクタイト) の増加は、酸性–中性岩が露出した島弧陸域の隆起による陸源碎屑物の流入に帰せられると推測される。隆起した東方の脊梁弧は、太平洋起源の栄養塩に富む海水の進入を阻害する。こうした環境下で海洋深層水は酸化的海水へと回復していったと推測される。

V. ま と め

本研究では、堆積岩の多数の主成分、微量成分、希土類元素組成、Sr 同位体組成、及び帯磁率を明らかにし、相互の解析から、古日本海堆積環境を次のように復元した。

西黒沢階の日本海は、主として島弧起源の陸源碎屑物がもたらされ、熱水溶液の影響を受けた ($\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SEAWATER}} < 2.4$) 浅海であったと推測される。

西黒沢階 / 女川階境界を境に構造場は冷却沈降サブステージへと移行し、相対的に深い海洋が生成された。このため女川階日本海には、太平洋起源の酸素極小海水 (貧酸素, 寒冷, 栄養塩に富む) が流入し、有機物に富む堆積岩 (TOC 含有量 $< 3.5 \text{ wt.}\%$) の生成に適した還元的な深層水 (Mo/Al 比 < 12.5) が拡大した ($\text{ca.} 12.6\text{--}11.4 \text{ Ma}$)。ただしこの時期の深層水の還元化は、従来、提案され

てきた還元的海水の流入だけではなく、それまで日本海に存在していた栄養塩に富む深層水が表層水に湧昇することでの生物生産性の増加 (P/Al 比 < 0.02) も重要な役割を果たしていたと推測される。11.4 Ma 以降、還元的海洋の生成は、成層水系モデルから湧昇流モデルに移行する。再び極端に有機物に富む堆積岩が生成されるのは、10.5–9.0 Ma, 8.3–7.0 Ma である。この時期に日本海周辺で強い風が吹き、風の攪拌により混合層深度が深くなり、躍層以深の深層水が湧昇して、栄養塩が表層水にもたらされる。これにより高い生物生産性 (P/Al 比 < 0.06) が誘起され、有機物–鉱物複合体が生成される。有機物–鉱物複合体は、微生物分解を阻害すると共に、粒子が大きいため水中での沈降速度を速め、深層水での酸化分解を受ける時間を短縮し、比較的、酸化的な深層水 (Mo/Al 比 > 7) にも関わらず極端に有機物に富む堆積岩 (TOC 含有量 $< 4 \text{ wt.}\%$) が生成された。高い TOC/TN 比, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体組成からも、強い風による湧昇流モデルは支持される。なお同時期には熱水活動 ($\text{Eu}/\text{Eu}^*_{\text{SEAWATER}} < 1.38$) も認められ、太平洋起源の栄養塩に富む海水と、さらには陸域からもたらされる元素 (例えば, P, Fe, N 等) と同時に、熱水活動によりもたらされた化学成分が生物生産性を支えた栄養塩であったのかもしれない。

船川階以降、再び島弧起源の陸源碎屑物の混入が顕著となる。これはおそらく構造場が、冷却沈降サブステージから弱圧縮サブステージに変化した際の脊梁弧の隆起に起因するものと推測される。脊梁弧の隆起は、栄養塩に富む太平洋起源海水の日本海への流入を妨げ、船川階の日本海では有機物に富む堆積岩は生成されなくなったのだろう。

本研究では、女川階日本海の根源岩分布については、12.6–11.4 Ma, 10.5–9.0 Ma, 8.3–7.0 Ma に特に有機物に富む堆積岩が生成されたという新知見を得た。そして 11.4 Ma 以前は成層水系モデル、そして 11.7 Ma 以降は、強い風系の攪拌による湧昇流モデルによって有機物に富む堆積岩が生成された可能性を導きだした。従来、説明がなされていなかった “高い生物生産性にも関わらず、比

較的酸化的な深層水”が存在するというパラドックスについては、粘土鉱物組成， $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比解析より、生物生産性、酸化-還元状態とヒマラヤ・チベット山塊隆起に起因する風成塵の関連から、本地域の根源岩生成がカルフォルニア湾型の湧昇流モデルではなく、強い風に起因する湧昇流モデルによるためであることを示唆した。

ところで未知石油・天然ガス資源探査への示唆という点では、根源岩相が 12.6–11.4 Ma，10.5–9 Ma，8.3–7.0 Ma 層準に存在するということは極めて重要と推測される。これは言い換えれば、東北日本に広く分布するある特定の第三系層準（12.6–11.4 Ma，10.5–9 Ma，8.3–7.0 Ma）に有望な根源岩相が存在する可能性を示唆する。

さらに本研究によって指摘されるヒマラヤ・チベット山塊の隆起による大気循環の強化に伴う湧昇流モデルは、わが国のみではなく、少なくともモンスーン、偏西風が及ぶ世界各地の堆積盆の 10.5–9.0 Ma，8.3–7.0 Ma 層準に同様の根源岩が生成された可能性を示唆するものではないだろうか。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、川幡穂高氏（産業技術総合研究所）、今井 登氏（産業技術総合研究所）、渡部芳夫氏（産業技術総合研究所）、今井宏明氏（慶應義塾大学）、柘植秀樹氏（慶應義塾大学）、森 康彦氏（慶應義塾大学）、石井輝秋氏（東京大学海洋研究所）より、貴重なコメントをいただいた。また査読者からのコメントにより本論文が改善された。なお石油公団からの研究助成金を研究資金の一部に充てた。以上、記して感謝の意を表します。

文 献

- Ando, A., Mita, N. and Matsumoto, A. (1989) 1987 compilation of K_2O concentrations in seventeen GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Bull. Geol. Surv. Japan*, **40**, 19–45.
- Arthur, M.A. and Dean, W.E. (1998) Organic-matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea. *Paleoceanography*, **13**, 395–411.
- Bishop, J.K.B. (1988) The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, **332**, 341–343.
- Brookins, D.G. (1988) *Eh-pH diagram for Geochemistry*. Springer-Verlag.
- Chinzei, K. (1991) Late Cenozoic zoogeography of the Sea of Japan area. *Episodes*, **14**, 231–234.
- Dean, W.E., Gardner, J.V. and Piper, D.Z. (1997) Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4507–4518.
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G. and Bruland, K.W. (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1943–1959.
- De Baar, H.J.W., German, C.R., Elderfield, H. and Van Gaans, P. (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1203–1219.
- Demaison, G. (1991) Anoxia vs productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks?: discussion. *A.A.P.G. Bull.*, **75**, 499.
- Derry, L.A. and France-Lanord, C. (1996) Neogene Himalayan weathering history and river $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: impact in the marine Sr record. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 59–74.
- Elderfield, H. (1990) Traces of ocean paleoproductivity and paleochemistry: An introduction. *Paleoceanography*, **5**, 711–717.
- Elderfield, H. and Sholkovitz, E.R. (1987) Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **82**, 280–288.
- English, L.T.P. (1999) The use of magnetic susceptibility and trace element geochemistry for the correlation of fine-grained siliciclastic sequences: A late glacial example from northwest England. *Geol. Mag.*, **136**, 437–451.
- Fagel, N., Andre, L., Chamley, H., Debrabant, P. and P. and Jolivet, L. (1991) Clay sedimentation in a back-arc environment: The Japan Sea. *ODP Leg 27, Terra Abstr.*, **3**, 283.
- 福沢仁之 (1992) 新第三紀生物源珪質岩の堆積作用と古海洋環境の関係について(予報). 地質学論集, **37**, 219–226.
- Goldstein, S.J. and Jacobsen, S.B. (1988) Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 35–47.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. and Krotov, R.L. (1984) The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2469–2482.
- 長谷川四郎・秋元和実・北里 洋・的場保望 (1989) 底生有孔虫にもとづく日本の後期新生代古水深指標. 地質学論集, **32**, 新生代東北本州弧のジオテクトニクス, 241–253.
- Hahn, D.G. and Manabe, S. (1975) The role of mountains in the south Asian monsoon circulation.

- tion. *J. Atmos. Sci.*, **32**, 1515–1545.
- Hedges, J.I. and Parker, U.D.M. (1976) Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1019–1029.
- Hedges, J.I., Clark, W.C., Quay, P.D., Richey, J.E., Devol, A.H. and Santos, U. de M. (1986) Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, **31**, 717–738.
- Holland, H.D. (1984) *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Ocean*. Princeton Univ. Press.
- 堀越 勲 (1983) 大館市北部, 新生代火山体のカルデラ地質と黒鉱鉱床. 鉱山地質特別号, **11**, 183–196.
- Huc, A.Y. (1980) Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In Durand, B. ed.: *Kerogen*. Technip, 445–474.
- Hujioka, K. and Takayasu, M. (1975) *Geological Guidebook of the Oga Peninsula*. Akita Univ., Mining Geol., 1–42.
- Imai, N. (1990) Multielement analysis of rocks with use of geological certified reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, **6**, 389–395.
- 殷 建華・岡田博有・Labeyrie, L. (1987) 日本列島周縁陸棚斜面泥質堆積物の粘土鉱物. 静岡大学地球科学研究報告, **13**, 41–65.
- Inoue, K. and Naruse, M. (1987) 日本海沿岸の土壌および古土壌中に堆積したアジア大陸起源の広域風成塵. 第四紀研究, **29**, 209–222.
- 井岡 昇・山崎俊嗣 (1994) 堆積物中の磁性鉱物と環境変動. 地質ニュース, No.475, 48–53.
- Irino, T. (1997) *Quantification of Kosa (eolian dust) Contribution to the Sediments and Reconstruction of its Flux Variation at ODP Site 797, the Japan Sea during the Last 200 ky*. Doctoral thesis, Univ. Tokyo.
- Ito, T., Usui, A., Kajiwar, Y. and Nakano, T. (1998) Strontium isotopic compositions and paleoceanographic implication of fossil manganese nodules in DSDP/ODP cores, Leg 1-126. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1545–1554.
- Johnson, N.M., Stix, J., Tauxe, L., Cervený, P.F. and Tahirkheli, R.A.K. (1985) Paleomagnetic chronology, fluvial processes, and tectonic implications of the Sewalik deposits near Chinji village. *Pakistan. J. Geol.*, **93**, 27–40.
- 梶原良道 (1983) 黒鉱鉱床生成時間帯の生層序学的指標. 鉱山地質特別号, **11**, 305–309.
- 北里 洋 (1975) 男鹿半島上部新生界の地質および年代. 東北大学理学部地質古生物学教室研究邦文報告, **75**, 17–49.
- Klinkhammer, G., Elderfield, H. and Hudson, A. (1983) Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature*, **305**, 185–188.
- 小泉 格・的場保望 (1989) 西黒沢階の上限について. 地質学論集, **32** (新生代東北本州弧のジオテクトニクス), 187–195.
- Kubler, B. (1968) Évaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de lillite. *Bulletin. du Centre de Recherches de Pau.*, **2**, 385–397.
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall Inc.
- Liu, T. (1985) *Loess and the Environment*. China Ocean Press.
- Martin, J.H., Gordon, R.M. and Fitzwater, S.E. (1990) Iron in Antarctic waters. *Nature*, **345**, 156–158.
- Michard, A. (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 745–750.
- Michard, A. and Albarede, F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, **55**, 51–60.
- Michard, A., Albarede, F., Michard, G., Minster, J.F. and Charlous, J.L. (1983) Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 N). *Nature*, **303**, 795–797.
- Murray, R.W., TEN Brink, M.R.B., Gerlach, D.C., Russ, G.P. III. and Jones, D.L. (1991a) Inter-oceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositinal chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1897–1913.
- Murray, R.W., TEN Brink, M.R., Brumsack, H.J., Gerlach, D.C. and Russ, G.P. III. (1991b) Rare earth elements in Japan Sea sediments and diagenetic behaviour of Ce/Ce*: Results from ODP Leg 127. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2453–2466.
- Nair, R.R., Ittekkot, V., Manganini, S.J., Ramaswamy, V., Haake, B., Degens, E.T., Desai, B.N. and Honjo, S. (1989) Increased particle flux to the deep ocean related to monsoons. *Nature*, **338**, 749–751.
- 成瀬敏郎・小野有五 (1997) レス・風成塵からみた最終氷期のモンスーンアジアの古環境とヒマラヤ・チベット高原の役割. 地学雑誌, **106**, 205–217.
- Notsu, K. (1983) *Arc Volcanism*. Elsevier.
- 野崎義行 (1985) 海洋化学の最近の進展. 地球化学, **19** (1/2), 59–64.
- Oudin, E. and Cocherie, A. (1988) Fish debris record the hydrothermal activity in the Atlantic II Deep sediments (Red Sea) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 177–184.
- Paytan, A. and Kastner, M. (1996) Benthic Ba fluxes in the central Equatorial Pacific, implications for the oceanic Ba cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 439–450.
- Pedersen, T.F. and Calvert, S.E. (1990) Anoxia vs productivity: What controls the formation of

- organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *A.A.P.G. Bull.*, **74**, 454–466.
- Prell, W.L. and Kurtzback, J.E. (1992) Sensitivity of the Indian monsoon to forcing parameters and implications for its evolution. *Nature*, **360**, 647–652.
- Quade, J., Roe, L., DeCelles, P.G. and Ojha, T.P. (1997) The late Neogene $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of lowland Himalayan Rivers. *Science*, **276**, 1828–1831.
- Ramanampisoa, L. and Disnar, J.R. (1994) Primary control of paleoproduction on organic matter preservation and accumulation in the Kimmeride rocks of Torkshire (UK) *Org. Geochem.*, **21**, 1153–1167.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A. (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. In Hill, M.L. ed.: *The Sea*. John Wiley, 26–77.
- Ruhlin, D.E. and Owen, R.M. (1986) Rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 393–340.
- Sato, H. and Amano, K. (1991) Relationship between tectonics, volcanism, sedimentation and basin development, Late Cenozoic, central part of Northern Honshu, Japan. *Sed. Geol.*, **74**, 323–343.
- 鹿園直建 (1988) 地の底のめぐみ—黒鉱の化学—。裳華房。
- 須藤俊男 (1974) 粘土鉱物学。岩波書店。
- Stevenson F.J. and Cheng, C.N. (1972) Organic geochemistry of the Argentine Basin sediments; Carbon-nitrogen relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 653–671.
- Sverjensky, D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70–78.
- Tada, R. (1991) Origin of rhythmical bedding in middle Miocene siliceous rocks of the Onnagawa Formation, northern Japan. *J. Sedim. Petrol.*, **61**, 1123–1145.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell.
- 天然ガス鉱業会・大陸棚石油開発協会 (1992) 改訂版日本の石油・天然ガス資源。天然ガス・大陸棚石油開発協会。
- 辻 隆司・増井泰裕・早稲田 周・井上洋子・栗田裕司・甲斐邦男 (1991) 秋田県矢島町周辺の女川層の岩相区分と堆積環境、およびその根源岩特性。石油資源開発研究報告, **7**, 45–99。
- 歌田 実・石川洋平・高橋敏夫・橋口博宣 (1983) 北鹿西部 (花岡・松峯・釈迦内地区) における変質帯の分布。鉱山地質特別号, **11**, 125–138。
- 渡部芳夫・山本正伸 (1995) 地球環境の変遷と石油天然ガス根源岩の形成。地質ニュース, **487**, 7–16。
- Watanabe, Y., Yamamoto, M. and Imai, N. (1994) Sedimentary environment of the Onnagawa Sea: Middle Miocene Japanese backarc trough. In Iizima, A., Abed, A.M. and Garrison, R.E. eds.: *Proceedings of the 29th International Geological Congress. Part C: Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic*. VSP., 31–51.
- 渡部芳夫・山本正伸・今井 登 (1994) 堆積盆モデル評価による炭化水素資源ポテンシャル—新第三紀層石油根源岩相の堆積環境。地質調査所月報, **45**, 509–525。
- 渡部芳夫・山本正伸・渡辺真人 (1995) 無機地球化学組成から見た女川珪藻質石油根源岩相の堆積物組成と古海洋環境。石油技術協会誌, **60**, 15–26。
- Wright, J., Seymour, R.S. and Shaw, H.F. (1984) REE and Nd isotopes in conodont apatite: Variations with geological age and depositional environment. *GSA Spec. Paper*, **196**, 325–340.
- 山本正伸 (1995) 東北日本新第三系石油根源岩の堆積と古海洋環境変動。名古屋大学理学部博士論文。
- Yamamoto, M. and Watanabe, Y. (1994) Biomarker geochemistry and paleoceanography of Miocene Onnagawa diatomaceous sediments, northern Honshu, Japan. In Iizima, A., Abed, A.M. and Garrison, R.E. eds.: *Proceedings of the 29th International Geological Congress. Part C: Siliceous, Phosphatic and Glauconitic Sediments of the Tertiary and Mesozoic*. VSP, 53–74.
- Yamamoto, M. and Watanabe, Y. (1995) Molecular geochemical approach to the paleoceanographic assessment of Neogene sediments of Yashima area, Akita Basin, Japan. *J. Japanese Assoc. Petrol. Technol.*, **60**, 27–38.
- 山野井 徹 (1993) 新第三紀における日本島の古植生。月刊地球, **16**, 181–190。
- Yamazaki, T., Katsura, I. and Marumo, K. (1991) Origin of stable remnant magnetization of siliceous sediments in the central equatorial Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **105**, 81–93。

(2002年7月22日受付, 2003年6月2日受理)