

海山型石灰岩体のSr同位体組成に関する研究
— 浜名湖西方地域秩父帯石灰岩体を例として —

(Strontium isotope composition of the seamount-type limestone blocks within
the Chichibu Belt to the west of Lake Hamana, central Japan)

鈴木 和博
(SUZUKI, Kazuhiro)

海山型石灰岩体のSr同位体組成に関する研究
— 浜名湖西方地域秩父帯石灰岩体を例として —

(Strontium isotope composition of the seamount-type limestone blocks within the Chichibu Belt to the west of Lake Hamana, central Japan)

鈴木 和博
(SUZUKI, Kazuhiro)

名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻学位論文 博士 (理学)

2011 年

諸言

中部日本、浜名湖西方地域の秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスには石灰岩体が多産する。その石灰岩体は秩父帯に属し、緑色岩・チャート・玄武岩を随伴していることから、異地性・遠洋性の海山型石灰岩と考えられている。しかし、この地の石灰岩体のどれからもこれまで示準化石が検出されず、その堆積年代の詳細はわかっていなかった。本研究の目的は、これら浜名湖西方地域石灰岩体の、豊橋市石巻山石灰岩体と田原市田原（蔵王山・衣笠山）石灰岩体について、堆積年代の決定をすることと、石灰岩堆積環境の考察に Sr 同位体組成を適用することである。

1. コノドント化石による石灰岩体の堆積年代決定

浜名湖西方地域の秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスには黒瀬川帯が見いだされないことから秩父帯の北部か南部かの区別をしないのが通例である。しかし、本研究で扱う石灰岩体を含む地体は北方で三波川変成コンプレックスの御荷鉾緑色岩に接し、混在岩を主体とすることから、これら石灰岩体を含む周辺の地体は北部秩父帯に帰属する可能性が高いと考えられる。

筆者は石巻山石灰岩体の最下部から後期三疊紀前期ノーリアンのコノドントである *Norigondolella navicula* と *Ancyrogondolella quadrata* を、最上部から後期三疊紀中期ノーリアンの *Mockina* 属コノドント (*Mockina* cf. *postera*) を検出した。同様に田原石灰岩体の最下部と中央部下部分から石巻山石灰岩体と同じ *Norigondolella navicula* を、最上部から後期三疊紀前・中期ノーリアンの *Mockina* 属のコノドントを検出した。これらのことから、これまで示準化石が発見されず、全く未解明であった浜名湖西方地域に存する多くの石灰岩体のうちのこれら 2 岩体は三疊系で、ノーリアンの前期から中期にかけての、ほとんど同時期に堆積したことが明らかになった。

この地域の秩父帯が西南日本外帯の包括的なユニット区分のどれに対比されるかについて、広く認知された見解はこれまでのところない。本研究によって、浜名湖西方地域に分布する中期ジュラ紀末期から後期ジュラ紀の珪質泥岩を含む、緑色岩・石灰岩・チャート主体のユニットの石灰岩は少なくとも一部が三疊系であることが明確となった。このことは、今後、この地域の秩父帯ユニットの帰属を特定する上で貴重なデータとなるであろう。

2. 石灰岩堆積環境の考察への Sr 同位体組成の適用

石灰岩の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は、堆積後の変質がなければ、堆積時のどこの海

水の Sr 同位体組成とも等しい。これは、海水の Sr 同位体組成は、開かれた海洋であれば、どこをとっても一様であることと、海棲生物起源の炭酸塩岩と海水との間で Sr の大きな同位体分別を生じないことから説明できる。顕生代海水の Sr 同位体組成は地質時代に応じて穏やかに変動しているが、その変動を規定しているのは、海洋の、異なる Sr 同位体組成を有する物質から供給される Sr の量的変動である。それらの供給源は、海洋における (1) 塩基性火山物質、(2) 大陸起源の碎屑岩、(3) 炭酸塩岩に大別され、その時々地球環境に応じて海洋への Sr 供給量を変化させ、それらのミキシング比変動によって海洋全体の Sr 同位体組成を規定する。

2.1. Sr 同位体組成は初生的か、それとも二次的か？

変質を受けた石灰岩の Sr 同位体組成は堆積時の海水のそれと異なることがある。そのため、石巻山石灰岩、田原石灰岩を使って石灰岩堆積時の海水の Sr 同位体組成を議論するには石巻山石灰岩、田原石灰岩が堆積後の変質を受けていないことを証明する必要がある。一般的に、石灰岩の Sr, Mn, Fe 濃度は、石灰岩の変質程度に応じて変化する。これらの濃度変化に注目した Denison et al. (1994) の基準 (Sr/Mn 比 > 2 または Mn 濃度 < 300 ppm) は、多くの研究者によって、その石灰岩が堆積当時の海水の Sr 同位体組成を留めているかどうかを判別するために利用されている。本研究では Denison et al. (1994) の基準をより厳密に適用し、「Sr/Mn > 2 かつ Mn < 300 ppm」にあてはまる石灰岩試料を堆積時の海水の Sr 同位体組成を保持しているとした。

石巻山石灰岩体と田原石灰岩体から、変質に対する抵抗性が大きいと考えられるミクリティックな石灰岩 45 試料と 32 試料を、それぞれ層準の連続性を考慮して採集し、Sr 同位体組成、Sr, Mn, Fe 濃度を測定した。その結果、上記基準を満たした試料は、石巻山石灰岩 28 試料、田原石灰岩 13 試料で、これらは 10% 酢酸または 6 M 塩酸不溶残さの割合は少なかった。また、石巻山石灰岩、田原石灰岩ともに Mg 濃度は 1% 未満でドロマイト化していなかった。そして、両岩体から検出されたコノドントの CAI (Conodont Alteration Index) 値は 1-2 で、周囲の石灰岩の最高到達温度は 50-140 °C と考えられ、激しい熱的変成作用も受けていないことがわかった。

2.2. 石灰岩堆積環境考察への Sr 同位体組成の適用

堆積後の変質を受けていない石巻山石灰岩 28 試料、田原石灰岩 13 試料の Sr 同位体組成範囲は、石巻山石灰岩; 0.7061-0.7076, 田原石灰岩; 0.7071-0.7079であった。この両石灰岩体堆積時のパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲は 0.7076-0.7080 と考えら

れているが、石巻山石灰岩で、この範囲内の値を示すのはわずか 1 試料、さらに、0.7065 以下を示すのは 7 試料にのぼり、この 7 試料は過去 5 億年のどの時代の海水よりも低い値を示す (cf. 顕生代海水の最小値: 0.7068). このように石巻山石灰岩は当時の開かれたパンサラッサ海水の Sr 同位体組成とほとんど一致していない. 一方、田原石灰岩については、同じく、パンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲 (0.7076-0.7080) 内の値を示す試料が 4 試料、0.7075 以下の試料は 9 試料、0.7081 以上の試料は無かった. 田原石灰岩についても 2/3 以上が当時の開かれたパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲よりも低い値であった.

石巻山石灰岩と田原石灰岩の低い Sr 同位体組成を説明するためには、両岩体の堆積場である海域に、Sr 同位体組成の低い Sr が供給され続けることが不可欠である. その Sr 供給源として考えられるのは海洋底から噴出する低い Sr 同位体組成の海洋熱水である. 石巻山石灰岩体と田原石灰岩体が堆積した海山周辺のパンサラッサ海水に海洋熱水が関与したことを検討するために、それぞれの石灰岩体の堆積場における、当時のパンサラッサ海水と海洋熱水の Sr マスバランスを考えた. その結果、石巻山石灰岩体については、熱水 33%、パンサラッサ海水 67% の混合を考えると、Sr 同位体組成の最小値 0.7061 を説明することが可能である. 一方、田原石灰岩体については、熱水 10%、パンサラッサ海水 90% の混合によって、Sr 同位体組成の最小値 0.7071 が説明できる. 石巻山石灰岩体と田原石灰岩体における混合比の違いは、それぞれの堆積場における海洋熱水の影響の違いに起因すると考えれば十分説明可能である. そして、その場が閉鎖的または半閉鎖的な海域で、海水の滞留があれば、Sr 同位体組成が上記マスバランスに達する可能性はますます高まるであろう.

半閉鎖的な海域は現在の地球上にも実際に存在する. それはバルト海で、その地はヨーロッパ大陸における半閉鎖的な海域である. そこに流れ込む河川は主に先カンブリア時代の堆積岩を後背地としているために、Sr 同位体組成が高くなっている. このことから、バルト海の海水は、広く認められた現世の開かれた海水の Sr 同位体組成に比べて有意に高い. もし、石巻山石灰岩体と田原石灰岩体が半閉鎖的な海域で堆積したのなら、開かれた海洋で堆積した場合よりも海洋熱水の影響を強く受けることになるであろう.

これまで、同じ地質時代の海水の Sr 同位体組成は全海洋で同じ値を示すと考えられていたため、もし、その値と異なる Sr 同位体組成を示す石灰岩が存在すれば、それらは変質していると考えられてきた. しかし、浜名湖西方地域の未変質な石灰岩の Sr 同位体組

成を検討した本研究によって、全海洋の Sr 同位体組成が、常に同じ値を示すわけではないことがわかった。このことは開かれた海洋の海水と、それらと異なる Sr 同位体組成を持つ流体（例えば海洋熱水）が混合する海域で、本研究対象の石灰岩が堆積したことを示唆している。このように石灰岩の Sr 同位体組成を考察する際には、それらが汎世界的な海洋の値を示している場合もあれば、地域的な海洋の値を示す場合もあるということを念頭に置くべきである。

目次

第1章	はじめに	1
第2章	浜名湖西方地域石灰岩体の地質学的背景	4
	第1節 地域全般	4
	第2節 石巻山石灰岩体	6
	第3節 田原石灰岩体	7
	第4節 その他石灰岩体	8
	第1項 神島石灰岩体	8
	第2項 竜ヶ岩洞石灰岩体	9
第3章	コノドントによる浜名湖西方地域石灰岩体の年代・熱履歴，ならびに石灰岩体から検出されたその他の化石	10
	第1節 はじめに	10
	第2節 石巻山石灰岩体	13
	第3節 田原石灰岩体	16
	第4節 その他石灰岩体	18
	第1項 神島石灰岩体	18
	第2項 竜ヶ岩洞石灰岩体	19
	第5節 コノドントのアリザリンレッドS染色	20
	第1項 はじめに	20
	第2項 アリザリンレッドS染色	20
	第3項 コノドント片のアリザリンレッドS染色法	21
	第4項 結果と考察	22
	1. 残さ構成物質の種類と染色	22
	2. 染色時間と検出時間の検討	23
	3. 染色したコノドント片の脱色	24
	第5項 まとめ	24
	第6節 この地域の石灰岩体年代の全国秩父帯ユニット対比への適用	26
	第7節 まとめ	28
第4章	石灰岩試料の化学分析と結果	29
	第1節 はじめに	29

第2節 Sr 同位体組成	30
第1項 分析法	30
第2項 分析結果	31
第3節 Sr, Mn, Fe 濃度	33
第1項 分析法	33
第2項 分析結果	34
第5章 海山型石灰岩体の Sr 同位体組成に関する考察	35
第1節 はじめに	35
第2節 Sr 同位体組成は初生的か、それとも二次的か？	36
第3節 石灰岩堆積環境の考察への Sr 同位体組成の適用	41
第1項 石巻山石灰岩体, 田原石灰岩体の堆積年代	41
第2項 ノーリアンにおけるパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲と 石巻山石灰岩体, 田原石灰岩体の Sr 同位体組成	42
第3項 石巻山石灰岩体, 田原石灰岩体への熱水の関与	44
第4項 石巻山石灰岩体, 田原石灰岩体への河川水の関与	48
第5項 石巻山石灰岩体, 田原石灰岩体の堆積場	49
第6項 結論	51
第6章 まとめ	52
謝辞	54
参考文献	56
図表キャプション(1) Figures	64
図表キャプション(2) Tables	69

第1章 はじめに

石灰岩の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は、堆積後の変質がなければ堆積時の全海洋のどの海水のそれとも等しい (Faure et al., 1965; Hamilton, 1966; Murthy and Beiser, 1968). その理由は、

- (1) 海水は 1000 年程度で全海洋が一様に攪拌されるが、Sr の海洋における滞留時間は 400 万年と長く、海洋の Sr 濃度 ($7.7 \mu\text{g/g}$) は河川水 ($0.068 \mu\text{g/g}$) と比べて顕著に高くなる (Faure, 1986). その結果、開かれた海洋の海水の Sr 同位体組成はどこをとっても同じ値となる.
- (2) 海棲生物起源の炭酸塩岩は海水との間で Sr の大きな同位体分別を生じない (Ito, 1993) から、炭酸塩岩の Sr 同位体組成は堆積時の海水のそれと大きな差異がない.

ということから説明できる.

多くの研究者 (Peterman et al., 1970; Veizer and Compston, 1974) が過去の海水と海棲生物起源の炭酸塩岩の Sr 同位体組成の関係に着目し、精度の高い顕生代海水の Sr 同位体組成変動曲線は Burke et al. (1982) (Fig. 1), DePaolo and Ingram (1985), Elderfield (1986), McArthur (1994), Smalley et al. (1994), Veizer et al. (1997, 1999) などによって発表された. Howarth and McArthur (1997) は、自身が考案した LOWESS 法 (Locally WEighted Scatterplot Smoother) によって、過去の海水の Sr 同位体組成が正確に石灰岩に保持されているかどうかを再評価し、より精度の高い顕生代海水の Sr 同位体組成変動曲線をまとめた (McArthur and Howarth, 1998; McArthur et al., 2001). 彼らはその計算結果は顕生代海水の Sr 同位体組成を 95% の確率で実現しているとしている.

海水の Sr 同位体組成は地質時代に応じて穏やかに変動する. その変動を規定しているのは海洋の異なる Sr 同位体組成を有する物質から供給される Sr の量的変動である. それらの供給源は、海洋における

- (1) 塩基性火山物質 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.704$)
- (2) 大陸起源の碎屑岩 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.720$)
- (3) 炭酸塩岩

(Faure and Mensing, 2005) に大別され、それらは、その時々地球環境に応じて海洋への Sr 供給量を変化させる. そして、それらのミキシング比によって海洋全体の Sr 同位

体組成は規定される。

海洋中に堆積する海棲生物起源の炭酸塩岩はその堆積環境に応じて 2 大別される。それらは海山起源の石灰岩（海山型石灰岩）と大陸棚起源の石灰岩（陸棚型石灰岩）である。開かれた海洋で堆積した同じ時代の未変質の海山型石灰岩と陸棚型石灰岩は Sr 同位体組成が等しくなるはずで（Fig. 1），これまで，同じ地質時代の炭酸塩岩の Sr 同位体組成が等しくならないのは，Sr 同位体組成が高くなるような変質を受けたからだと考えられてきた（Brand et al., 2010）。しかし，わが国の海山型石灰岩体に，その層準に応じて Sr 同位体組成が大きく変動する例があり，広く認められた海水の Sr 同位体組成変動曲線（e.g. Burke et al., 1982; Fig. 1; Faure and Mensing, 2005; Fig. 2）の範囲からはずれる値を示すことがあることがわかった。例えば秋吉台の中部石炭系石灰岩体（Nishioka et al., 1991）の Sr 同位体組成範囲は 0.7073-0.7089 であるが，その時代の開かれた海水の Sr 同位体組成範囲は 0.7076-0.7078（Burke et al., 1982）である。このような石灰岩試料の Sr 同位体組成変動は，前述した Sr 同位体組成を規定する 3 種以外の物質の存在を示唆している。Brand et al. (2010) は，秋吉台石灰岩をはじめとするわが国の石炭-ペルム系海山型石灰岩の Sr 同位体組成変動の原因を石灰岩堆積後の続成作用における海洋熱水関与の変質だと考えた。

開かれた海水の Sr 同位体組成変動曲線範囲から大きくはずれる石灰岩体は中部日本の浜名湖西方地域にも存在する。豊橋市の石巻山石灰岩体，田原市の蔵王山・衣笠山石灰岩体（田原石灰岩体と呼称）は共に中央構造線近くの秩父帯に属するジュラ紀付加コンプレックスである（堀，2008）が，その Sr 同位体組成は広く認められた海水の変動曲線範囲に収まらない（Tanaka et al., 2003; Suzuki et al., 2011）。

この研究の目的は，これまで未知であった浜名湖西方地域のジュラ紀付加コンプレックスに属する石灰岩体（Fig. 3）（石巻山（Fig. 4）石灰岩体と蔵王山・衣笠山（Fig. 5）（田原）石灰岩体）の堆積年代をコノドント化石帯により決定し（Suzuki et al., 2009a, b），石灰岩堆積環境の考察に Sr 同位体組成を適用することである。

本論文の構成は第 1 章で本研究の序論を述べる。第 2 章では浜名湖西方地域石灰岩体の属する地体構造，特に秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスについて，これまでの地質学上の到達点を文献より明らかにする。第 3 章では石巻山石灰岩体と田原石灰岩体のコノドント化石帯による堆積年代決定を論の中心として，両岩体近隣の神島（Fig. 6）石灰岩体（鳥羽市），竜ヶ岩洞（Fig. 7）石灰岩体（浜松市）にまで研究フィールドを広げる。第 4

章, 第 5 章では石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の石灰岩試料の Sr 同位体組成, Sr, Mn, Fe 濃度の測定法とその分析結果を詳述し, 浜名湖西方地域の海山型石灰岩体の堆積環境考察に Sr 同位体組成を適用する. 第 6 章では本論文の議論を総括する.

第2章 浜名湖西方地域石灰岩体の地質学的背景

第1節 地域全般

浜名湖西方（愛知県東部）の豊橋・田原地域の地質概略図を（Fig. 8）に示す．この地域の地質は秩父帯ジュラ紀付加コンプレックス，三波川変成コンプレックス，領家変成コンプレックス，領家深成岩，第四系に大別される．先白亜系の地層・岩石は中央構造線及びこれに平行な断層によって境され，北西から南東へ，領家変成コンプレックスと領家深成岩，三波川変成コンプレックス，秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスの順に配列している．第四系は先白亜系の地層・岩石で構成される山地を埋めるように豊橋平野周辺及びその南の台地に分布する（堀，2008）．

秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスは豊橋・田原地域の東部（弓張山地）及び南西部（蔵王山地）に分布している．この地域の秩父帯は黒瀬川帯に相当する地質体が確認できないため，北部秩父帯・南部秩父帯の区別をせずに，通常，「秩父帯」として一括して記述される．この地方の秩父帯北部には石灰岩体が多産し，それらは緑色岩・チャート・玄武岩を随伴することから異地性・遠洋性の海山型石灰岩と考えられている．石灰岩は一般に白色から灰白色で，塊状または層状である．極細粒の方解石粒子からなるミクリティックな石灰岩も散見され，一部では結晶化している．酸不溶残さは総じて少ない（堀，2008）．

この地域の秩父帯の層序区分は，永らく斉藤（1955）の都田層および井伊谷層が用いられていたが，放散虫化石帯によって，その改訂が求められ，東部については，丹羽・大塚（2001），続いて Niwa（2004）が再定義した．Niwa（2004）は，この浜名湖西方地域東部を

- (1) 塊状砂岩，砂岩泥岩互層および泥岩からなるスラブを主体とするユニット T1，
- (2) 緑色岩類，チャート，石灰岩のスラブおよび混在岩を主体とするユニット T2，
- (3) 混在岩を主体とするユニット T3

の3種に区分した（Fig. 9）．先の井伊谷層は，Niwa（2004）のユニット T1 と T2 に，都田層はユニット T3 にあたる．

堀（2008）は，Niwa（2004）の区分を一部改訂し，ユニット T1 と T2 を嵩山ユニットにまとめ，ユニット T3 を多米ユニットと雲谷ユニットに分割した．そして，石巻山とその周辺の岩石を石巻山ユニットとして，ユニット T2 から分離した（Fig. 9）．石巻山ユニットは玄武岩，凝灰岩および溶岩，石灰岩，チャートからなる．嵩山ユニットは石灰岩およびチャートの大規模岩体を主として，玄武岩，凝灰岩および溶岩，石灰岩，チャートの岩塊を泥質基質中に含む混在岩からなる．多米ユニットは主として走行方向への連続性

のよいチャートの大規模岩体と泥質基質にチャート、砂岩、珪質泥岩などからなる岩塊を含む混在岩からなる。雲谷ユニットは主として破断した砂岩、泥岩互層からなり、走行方向への連続性のよいチャートおよび砂岩の大規模岩体と泥質基質中にチャート、珪質泥岩などの岩塊を含む混在岩を伴う（堀，2008）。

浜名湖西方地域南西部（渥美半島）の秩父帯付加コンプレックスを Ohba（1997）は岩相と放散虫年代よりユニット A, B, C に区分した。ユニット A の南半分およびユニット B の一部は堀（2008）の多米ユニットに、ユニット B, C およびユニット A の北半分は、同じく嵩山ユニットに相当する。

Niwa（2004）によるユニット T1 では、石灰岩から中期ペルム紀の紡錘虫化石が、チャートから中期ペルム紀－中期ジュラ紀の放散虫化石が、珪質泥岩と泥岩から中期ジュラ紀－後期ジュラ紀の放散虫化石が報告されている（磯見・井上，1972；水垣，1985；家田・杉山，1998；丹羽・大塚，2001；堀，2004a, b, c）。同じく、ユニット T2 のチャートと珪質泥岩からは、中期ジュラ紀後期から後期ジュラ紀前期の放散虫化石が報告され（丹羽・大塚，2001），ユニット T3 のチャートからは、ペルム紀および三畳紀の放散虫化石が得られている。また珪質泥岩、泥岩、および酸性凝灰岩からは前期ジュラ紀から中期ジュラ紀の同じく放散虫化石が報告されている（水垣，1985；家田・杉山，1998；丹羽・大塚，2001；堀，2004a, b, c）。

永井・石川（1995）は、渥美半島中央部のチャートと泥岩から、それぞれ中期ペルム紀および三畳紀とジュラ紀の放散虫化石を得た。また Ohba（1997）は、渥美半島西部のチャートから三畳紀から中期ジュラ紀の放散虫化石を、珪質泥岩および泥岩より前期ジュラ紀から中期ジュラ紀の放散虫化石を報告している。蔵王山では山頂付近と中腹のチャートから、ペルム紀の放散虫化石が得られている（堀，2004d）。

付加コンプレックスを構成する岩類の堆積年代と累重関係により、海洋プレート層序は復元できる（Taira et al., 1989; Isozaki et al., 1990）。堀（2008）はこの浜名湖西方地域の泥岩の放散虫年代が最も若い年代で中期ジュラ紀の後期から後期ジュラ紀の前期を示すことからこの秩父帯付加コンプレックスはこの時期に日本列島に付加されたとしている。

第2節 石巻山石灰岩体

豊橋-湖西地域では、ほぼ東西、帯状に秩父帯のジュラ紀付加コンプレックスが分布する。ジュラ紀付加コンプレックスは北縁で三波川変成コンプレックスの変成岩と高角断層で接し、南では第四系に広く覆われる（堀，2008）。

石巻山（Fig. 4）の石灰岩は、第1節で述べたユニット T2（Niwa, 2004）。あるいは石巻山ユニット（堀，2008）に属する。Niwa（2004）による石巻山のユニット T2 は、緑色岩類、石灰岩、およびチャートからなる（Fig. 10）。緑色岩類は主に塩基性溶岩で、少量の塩基性凝灰岩を伴う。一方、堀（2008）による石巻山ユニットのとらえ方は基本的にNiwa（2004）を踏襲している。主として玄武岩、石灰岩、チャートからなり、ユニットを構成する岩類は石巻山周辺と北方の採石場、および本坂峠西方に分布する。石巻山頂付近では下位から玄武岩、石灰岩の順に露出し、採石場内では石灰岩が玄武岩に取り込まれたような産状も観察される。このユニットは構造的低位の嵩山ユニットの分布域に小規模ナップとして認められる（堀，2008）。

石巻山石灰岩体の石灰岩は層状、ところによっては塊状で、結晶質の部分も認められる。色は灰色もしくは白色を呈する。石灰岩中に大型化石を見いだすことはできない。緑色岩類は一部では、石灰岩中にブロックとして含まれ、また緑色岩中に塊状に取り込まれた石灰岩も存在する。

第3節 田原石灰岩体

豊橋-湖西地域の秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスは比較的良好に研究されている（水垣, 1985; 池田, 1990; 家田・杉山, 1998; 丹羽・大塚, 2001; Niwa and Tsukada, 2004; 堀, 2004a, b, c, 2008）が、その西方延長にあたる渥美半島では白亜系以前の地体は第四系によってほとんど覆われており、あまり研究が進んでいない。

田原市蔵王山（Fig. 5）周辺では、三波川変成コンプレックスの御荷鉾ユニットの南に、石灰岩やチャートのスラブを含む混在岩を主体とする秩父帯のジュラ紀付加コンプレックスが分布する。蔵王山南方では、連続性の良いチャート岩体と、緑色岩、石灰岩、チャートの岩塊を含む混在岩が分布するが、蔵王山西方及び北方の採石場では、大規模な石灰岩体と、それに伴う玄武岩を含む混在岩が露出する（堀, 2008）（Fig. 11）。この地域の地層は東西もしくは東北東-西南西走向で、北あるいは南に約 30° 傾斜する（堀, 2008）。堀（2008）は岩相組み合わせや地質構造などから、この地域の秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスを豊橋市東方の嵩山ユニットに対比している。

蔵王山西斜面とそれに隣接する衣笠山の東斜面の山麓には連続した大規模な田原石灰岩体が存在する。この石灰岩体は、石灰岩の採石場として操業され、年々規模を減じているが、厚さ約 60 m、幅約 700 m の層状またはレンズ状の岩体である（Fig. 12）。

第4節 その他石灰岩体

第1項 神島石灰岩体

神島 (Fig. 6) は三重県志摩半島と愛知県渥美半島との間に浮かぶ周囲 3 km の小島である。島の中央部には北東から南西に神島断層が走り、北部の三波川変成コンプレックスの結晶片岩と南部の秩父帯岩類を隔てている。秩父帯岩類は A, B の 2 ユニットに分けられ、ユニット A は非変成堆積岩類で、主にチャート・ケイ質頁岩・砂岩からなる。その南方のユニット B は石灰岩・緑色岩・チャート・砂岩などが頁岩の基質中に存在するメラングジュである。緑色岩は主に緑色および黒色-赤褐色の玄武岩で石灰岩を密接に伴う。石灰岩は一般に白色から灰色で塊状であるが、一部の石灰岩は層状を呈している (Fig. 13) (Ohba, 1997)。

浜名湖西方地域の秩父帯は前述のように北部と南部の区別ができない (堀, 2008)。神島の秩父帯 (ユニット B) も北部秩父帯なのか南部秩父帯なのか不明である。Ohba (1997) は神島断層の南東部の秩父帯岩類を構成するチャート・ケイ質頁岩・頁岩の計 9 試料から放散虫化石を得た。ほとんどが断層南部のユニット A からであるが、ユニット B の石灰岩の基質をなす頁岩 1 試料から後期ジュラ紀の放散虫化石を検出し、ユニット B の付加年代を後期ジュラ紀と推定している。

第2項 竜ヶ岩洞石灰岩体

竜ヶ岩洞石灰岩体 (Fig. 7) がある浜松市北区は中央構造線に沿って三波川変成コンプレックス (御荷鉾ユニット), その南部に秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスが分布する. 秩父帯は南縁では第四系堆積物によって広く覆われる. この地域の秩父帯の北部 (井伊谷層) はチャート・緑色岩・石灰岩を主体とし, その石灰岩からはペルム紀中期の紡錘虫化石が, チャートからはペルム紀中期-ジュラ紀中期の放散虫化石が, ケイ質泥岩からはジュラ紀中期-新生代の放散虫化石が報告されている. 秩父帯の南部 (都田層) は泥岩基質の混在岩を主体とし, チャートからはペルム紀および三畳紀の, 泥岩・凝灰岩からはジュラ紀の放散虫化石が報告されている (Niwa and Tsukada, 2004). 竜ヶ岩洞の石灰岩体はこの地域の秩父帯の北部 (井伊谷層) に位置する.

第3章 コノドントによる浜名湖西方地域石灰岩体の年代・熱履歴，ならびに石灰岩体から検出されたその他の化石

第1節 はじめに

第四系石灰岩の堆積年代は U-Th 法，C14 法などでかなりの精度で決まる．しかし，中生界や古生界石灰岩の堆積年代を Rb-Sr 法などの放射年代測定法で決定することは，放射壊変する元素濃度が圧倒的に低いことから容易ではなく，この時代の石灰岩体の年代特定は示準化石に頼っている．古生界，中生界石灰岩からは腕足類，フズリナ，サンゴ，アンモナイトなどが検出され，それらによって堆積年代が決まる石灰岩体がある一方で，わが国の海山型石灰岩のように化石が発見されにくく，堆積年代が簡単には決まらない例がある．有名な秩父帯の武甲山石灰岩体（秩父市）もコノドント研究会による後期三疊紀コノドント *Epigondolella bidentata* (Mosher) の検出まで示準化石が検出されず，堆積年代が不明であった（コノドント研究会，1972）．

本論文で扱う，石巻山石灰岩体，田原石灰岩体，神島石灰岩体，竜ヶ岩洞石灰岩体（Fig. 3）は，すべて，上記，武甲山同様，明白な示準化石の報告がなく，年代特定ができない石灰岩体であった．本研究で，筆者はこれらすべての石灰岩体からコノドントをはじめとする示準化石の検出を企図し，それによって，堆積年代の特定を試みた（Suzuki et al., 2009a, b）．

コノドントは古生界カンブリア系から中生界三疊系（およそ 6 億年前から 1 億 8 千万年前）の石灰岩，チャートなどの地層から発見される歯状の微化石である（猪郷，1979）．コノドントを含む動物の正体は何なのかはずっと不明のままであったが，1983 年に初めて真のコノドント動物（クリダクナサス）（Fig. 14; Sweet and Donoghue, 2001）の化石が発見され，体長 2-5 cm，細長い円筒形で，頭には大きな目が二つあり，尾にはヒレがあって，現在のヤツメウナギなどと類縁の，脊椎動物につながる脊索をもつ生物であることが明らかになった．そして，その動物の一部がコノドント（conodont element）である（Briggs et al., 1983）．

コノドントの進化の歴史は 4 億年に及び，地球規模で猛烈なスピードの進化をとげ，遊泳性で広く海洋に生息したことから，大部分の堆積岩に含まれ，最も信頼される示準化石のひとつである．しかし，その長い歴史の中でコノドントの種属数は時間の経過とともに常に増加し続けたわけではない．ペルム紀末の P-T 境界では，一時，種の存続も危ぶまれる時期があった．しかし，コノドントは P-T 境界を生き延び，三疊紀に再び種属数を増

加させたが、その末期には完全に絶滅した（猪郷，1979）。

本研究では各石灰岩体の堆積年代特定のため、層位の連続性などを考慮してコノドントを探索する石灰岩を採集した。石灰岩はできうる限り大きい状態（一辺 20 cm 角程度）でポリバケツに入れ、10% 酢酸溶液に 1 週間浸した。その後、酸不溶残さを取り出し、径約 2 mm 以下のものを乾燥後に双眼実体顕微鏡で検鏡した。その際の倍率は 25 倍にした。そして、コノドントらしき小片が検出されたときには 45 倍に倍率を上げた。通常のコノドント探索ではアパタイト（密度：3.1 程度）を分離するためにブROMホルム（密度：2.9）などで重液分離するが、石灰岩の酢酸不溶残さ中にどのような小片が含まれているかを探ることも研究対象としたため、重液分離は行わなかった。その代わりに、結晶中の Ca イオンや Fe イオンと反応しキレートをつくり、結晶を橙色から赤紫色に染色するアリザリンレッド S の酢酸溶液を、石灰岩の酢酸不溶残さに加え、コノドントの主成分であるアパタイトを橙色からうす赤色に呈色させて検出し易くする方法を考案した（Fig. 15; Fig. 16）。このコノドント化石をアリザリンレッド S によって染色する方法については詳細を第 3 章、第 5 節にまとめた。この染色法を採用し、染色の有無でコノドントらしい小片を即時に判断し、形状観察に長い時間を費やすことができるようになった。

酢酸不溶残さ中に検出されたコノドントらしき小片は双眼実体顕微鏡で確認後、デジタルカメラを利用して 45 倍で撮影した。このとき、oral（上方）、aboral（下方）、lateral（側方）の 3 方向から撮影する。コノドントであることが確定できた小片は名古屋大学大学院環境学研究科地球生物学講座、名古屋大学医学系研究科、名古屋大学博物館などの走査型電子顕微鏡（SEM）で試料に金蒸着をした後、デジタル画像を得た。本論文ではデジタルカメラで得られたカラー画像か SEM 画像かを示す。SEM 画像は色の情報が得られないが、双眼実体顕微鏡によるデジタル画像は小片の色情報が得られる。

コノドント片の CAI（コノドント色指数：Conodont Alteration Index）（Fig. 17）は石灰岩が堆積後到達した最高温度を知るのに利用されている。CAI 値はコノドントを含む石灰岩がどの程度の熱的変成を受けたかの尺度となる。コノドント片の色は熱履歴に応じて、うす茶色（CAI 値：1.0-1.5）から茶色、暗灰色（CAI 値：2.0-3.0）、黒（CAI 値：3.0-5.0）、灰色（CAI 値：6.0）と変化し、最終的には不透明な白色となる。コノドント片の色がうす茶色から暗灰色を示す場合は CAI 値、1.0-2.0 で、石灰岩が堆積後到達した最高温度は 50-140 °C と見込まれ、熱的変成をほとんど被っていない（Epstein et al., 1977; Helsen et al., 1995）とされている。

本論文で扱うすべての石灰岩体（石巻山石灰岩体，田原石灰岩体，神島石灰岩体，竜ヶ岩洞石灰岩体）はこれまで示準化石が発見されていなかった．時代を決定するため，何よりもまずコノドント化石の検出を優先したが，岩体によってはコノドント化石を探索する過程において，コノドント以外の化石も検出された．それらの化石によって時代が特定できたわけではないが，それら化石についても節末に若干報告する．

第2節 石巻山石灰岩体

コノドントが検出された愛知県豊橋市の石巻山 (Fig. 4) 石灰岩体は、石巻山北斜面の緑色岩に囲まれた、厚さ約 50 m、幅約 200 m レンズ状岩体である (Fig. 18)。この岩体から採集された 45 試料 (Table 1) のうち、コノドントらしき小片を確認できたのは IS50, IS250, IS400, IS950 の各採集点 (Table 1) である。ここで、IS50 点はこの岩体最下部、IS950 点是最上部である。従って、IS50 点と IS950 点とでコノドント種が同定できれば、その化石帯より、この岩体の堆積年代が特定できる。コノドントらしき小片を確認できたのは上述した採集点であるが、コノドント探索はすべての採集点で行ったわけではない。岩体最上部と最下部から検出することを優先し、岩体中間部は検鏡できていない層準の方が多い。

石巻山石灰岩体において、最初に検出できたコノドント化石は、石灰岩体最下部 IS50 点 (Fig. 18) の、おそらく *Norigondolella* 属の、いくらか損傷した P₁ エレメントであった (Fig. 19)。その後、同じ地点 (IS50 点) から、今度はかなり良質なコノドント化石の P₁ エレメント 2 種が得られ、それらは *Norigondolella navicula* (Huckriede, 1958) と *Ancyrogondolella quadrata* (Orchard, 1991) と同定された (Fig. 20) (Suzuki et al., 2009a)。最初に検出されたコノドント小片 (Fig. 19) も *N. navicula* であることは確実である。

N. navicula はわずかに湾曲した比較的狭いプラットフォームと、低い癒合した小歯 (denticle) をもち、前端部側の小歯がやや高く、後端部近くに明瞭な主歯がある。基底腔の周辺はすり鉢状に、そして basal pit の周りがロート状にへこみ、へこみの外縁と keel 外縁との間隔がやや広がっている (Fig. 20)。これらは、Mosher (1968) や Hornung (2007) が記載した *N. navicula* の P₁ element の特徴と一致する。この種は不完全な個体を含めれば、同じ地点 (IS50 点) から約 20 片が抽出され、この石灰岩体から得られたコノドントのなかでは最も多い。さらに、次節で報告する田原石灰岩もこの *N. navicula* が最多である。おそらく、*N. navicula* は浜名湖西方地域の秩父帯石灰岩体を代表するコノドント種である。この種はヨーロッパの三畳系からはよく検出されるが、わが国の三畳系から一般的に検出されるコノドントではない。浜名湖西方地域の秩父帯の特殊性を示唆しているかもしれない。*N. navicula* は四国における南部秩父帯石灰岩体のコノドント化石帯を研究した Ishida and Hirsch (2001) によれば、下部ノーリアン統の quadrata-spatulata 帯に産出が限られる (Fig. 21)。

一方、*A. quadrata* は、後端部が長方形の形状で、広いプラットフォームを持ち、その側面近くに小歯が観察され、keel の後端は二叉に分枝している (Fig. 20). この種は *E. abneptis* (Huckriede) と近縁で、*N. navicula* と同様に quadrata-spatulata 帯 (下部ノーリアン統) に産出が限られる (Fig. 21; Ishida and Hirsch, 2001).

Krystyn (1980) と Hornung (2007) は北米ならびにヨーロッパでの検討より、*N. navicula* の初出はノーリアン最初期であるとした。さらに Orchard (2007) はカナダの British Columbia での検討をもとに、*N. navicula* はカーニアンとノーリアンの境界付近からその産出が始まるとしている。しかし四国の南部秩父帯での研究によれば、*N. navicula* はノーリアン最初期からその産出が始まるわけではなく、前期ノーリアンの後半に産出が限られている (Fig. 21; Ishida and Hirsch, 2001) . 以上のように *N. navicula* の詳細な時代についてはいくつかの見解があるが、本種が前期ノーリアンを示すということでは一致している。また *A. quadrata* も前期ノーリアン中期に産出が限られている (Fig. 21; Ishida and Hirsch, 2001). したがって、この 2 種のコノドントの共産を考慮すると、石巻山石灰岩体 IS50 点の石灰岩の堆積年代は前期ノーリアン中頃と考えられる。

石巻山石灰岩体から検出されたコノドントは上記 IS50 点からだけではない。IS50 点から 17 m 上位の IS250 点、そこから 4 m 上位の IS400 点 (Fig. 18) からはコノドントの一部らしき小片が検出された。これらは *Mockina* 属か、*Ancyrogondolella* 属の一部と考えられ、それらは前期-中期ノーリアンを示す。そして、本研究で扱った石巻山石灰岩体の最上部 IS950 点 (高度 113 m) からもコノドント片が検出された (Fig. 22). この小片は分裂し、若干損傷を受けているがおそらく *Mockina cf. postera* (Kozur and Mostler, 1971) で中期ノーリアンを示す (Ishida and Hirsch, 2001; Fig. 21). この *Mockina cf. postera* は *Ancyrogondolella* 属に比べていくらか小型で、プラットフォームの後端部先端は丸形である。カーリーナには小歯が何本もあるが多くは確認できない。Basal cavity はプラットフォームの中央に位置している。

IS50 点と IS950 点で年代が特定できるコノドントが検出されたことで石巻山石灰岩体全体の堆積年代がわかる。すなわち、この層厚 50 m の石灰岩体は三疊紀前期ノーリアンから中期ノーリアンにかけて堆積した。ICS (International Commission on Stratigraphy) の International Stratigraphical Chart (2009) (Fig. 23 (一部)) によれば、三疊紀前期ノーリアンから中期ノーリアンは 219 Ma から 207 Ma にあたる。もっとも長い時間が経過したとして、IS50 点から IS950 点までの堆積には 1200 万年程度経過していることに

なる。この石灰岩体が層状で、かつ堆積方向が垂直方向だとすれば 50 m/ 1200 万年であるから最も遅く見積もって、5 mm/ 1200 yrs の堆積速度である。一般的には、第四系の海山型石灰岩の堆積速度は 50 mm/1000 yrs 近辺であるから (e.g., Ohde and Elderfield, 1992), それよりはるかに古い時代の三畳系石灰岩として、この値は妥当であろう。

Figure 20 には 2 種 (*N. navicula*, *A. quadrata*) のコノドント小片の実体顕微鏡のカラー画像も示した。これらコノドント小片の CAI (Fig. 17) は 1.0-2.0 で堆積後の最高到達温度は 50-140 °C と見込まれ、石巻山石灰岩体が堆積後大きな熱変成を被っていないことがわかる (Epstein et al., 1977; Helsen et al., 1995)。

第3節 田原石灰岩体

愛知県田原市の蔵王山 (Fig. 5; Fig. 12) 西斜面とそれに隣接する衣笠山 (Fig. 5; Fig. 12) の東斜面の山麓には連続した大規模な石灰岩体 (田原石灰岩体) が存在する. コノドントを産出したのは, 厚さ約 60 m, 幅約 700 m の層状またはレンズ状石灰岩体の蔵王山西斜面の低位の位置 (田原石灰岩体全体としては中央部下部) と最上部の 2 地点, 衣笠山東斜面の最下部の 1 地点の計 3 地点である (Fig. 12). 田原石灰岩体から採集された石灰岩試料は計 32 試料 (Table 2) で, この中から石巻山石灰岩体と同じように岩体の最下部と最上部を優先して酢酸不溶残さを検鏡し, 田原石灰岩体全体の堆積年代確定を試みた.

検鏡の結果, 蔵王山側低部 THR200 点 (Table 2) と衣笠山側最下部から石巻山石灰岩体最下部と同種のコノドント, *Norigondolella navicula* (Huckriede, 1958) が検出された (Fig. 12; Fig. 15; Fig. 24). この蔵王山側 (THR200 点) で検出された *N. navicula* は比較的狭いプラットフォームを持ち, 湾曲がほとんどみられない. 保存が悪く確認が難しいが, 低い癒合した小歯 (denticle) と, 後端部近くには主歯がある. 基底腔の周辺はすり鉢状に, そして basal pit の周りがロート状にへこみ, へこみの外縁と keel 外縁との間隔が石巻山の試料ほどではないが, やや広がっている (Fig. 24). 一方, 衣笠山側最下部から検出した *N. navicula* は蔵王山側から検出された個体よりも変質が大きい, 形態はよく似ている. 長いプラットフォームを有し, 若干湾曲している. 主歯と小歯がわずかに保存されている. これらは, Mosher (1968) や Hornung (2007) が記載した *N. navicula* の P₁ element の特徴と一致する (Fig. 15). この種は不完全な小片を含めれば, THR200 点から 5 片, 衣笠山側最下部から 1 片が抽出され, 田原石灰岩体から得られた不完全なコノドント片群のなかでは最多であった. *N. navicula* は Ishida and Hirsch (2001) によれば, ノーリアン前期の quadrata-spatulata 帯に産出が限られる (Fig. 21). そして, 蔵王山側最上部からは *Mockina* 属と考えられるコノドント片も検出された (Fig. 16).

前節でも述べたように, *N. navicula* の産出は三疊紀の前期ノーリアンに限られる. 田原石灰岩体の衣笠山側最下部, 蔵王山側低部 (THR200 点) は三疊系下部ノーリアン統であると考えられる. 蔵王山側最上部の *Mockina* 属と思われる小片は, 種まで到達できず, 化石帯による詳細な年代決定は困難であるが, 三疊紀前期-中期ノーリアンと考えるのが妥当である. 従って, 石巻山石灰岩体と同様に田原石灰岩体の堆積年代も三疊紀前期ノーリアンから中期ノーリアンにかけての年代であると考えられる.

田原石灰岩体から検出された *N. navicula* は石巻山から検出されたコノドント片と同じように、実体顕微鏡下でうす茶色 (Fig. 24) で CAI 値は 1.0-2.0 である。堆積後にこの石灰岩が被った熱履歴は最高 140 °C 以下 (Epstein et al., 1977; Helsen et al., 1995) と考えられ、ほとんど熱変成は受けていないといえる。衣笠山側最下部、蔵王山側最上部から検出したコノドント片は検出効率を高めるためのアリザリンレッドS染色を施しているため CAI 値の算出は行わなかった (第 3 章, 第 4 節参照)。

第4節 その他石灰岩体

第1項 神島石灰岩体

三重県鳥羽市神島 (Fig. 6) 南部のカルスト地形の石灰岩塊からコノドント抽出を試みた。採集に際しては市教育委員会へ市指定天然記念物の現状変更許可申請書を提出し、認可され、市教委係官の立ち会いのもとで注意深く採集した。石灰岩は石巻山石灰岩、田原石灰岩と同じように、酢酸不溶残さが少なく、炭酸塩以外の成分は少ない。酢酸不溶残さから損傷を受けた *Gondolellid* の一部らしき小片はいくつか検出できるが、種特定にまで至らなかった (Fig. 25)。須槍ほか (1980) は四国の三波川帯より検出した三畳紀の傷んだコノドントらしき小片に特定部位が確認できたことから種特定に至った経緯を報告している。しかし、本研究における神島の例では現時点でコノドントらしき小片から特徴的な部位の検出にまで至っていない。

Gondolellid は石炭紀から三畳紀まで化石年代が広がり、コノドント片が *Gondolellid* であったとしても、種の特特定無くして化石年代を狭めることができない。また、石灰岩体上部から *Norigondolella navicula* の basal pit らしき形状が認められた小片があったが、標本がもろく SEM 撮影まで持ち込めず、種特定できなかった。一方、石灰岩体下部の緑色岩・チャート・石灰岩のメランジュの石灰岩塊から *Gladigondolellid* をうかがわす小片が得られた (Fig. 26; Ishida and Hirsch, 2010)。この種は三畳紀中期-後期 (Ladinian から Early Carnian; 約 237-224 Ma; Fig. 23) にテチス海に生息したコノドントで、もし、この種と特定できれば、わが国初検出、石灰岩体の年代は中期三畳紀-後期三畳紀となり、石巻山石灰岩体、田原石灰岩体より堆積年代は古くなる。しかし、この小片も種特定にまでは至っていない。

コノドント以外の化石が神島石灰岩体からいくつか見つかっている。一つは石灰岩体最下部より検出された、径数 cm、外見的にはイソギンチャクのような化石である (Fig. 27)。ウミユリの断面であるという非公式な鑑定もあるが確定できていない。ウミユリはウニの仲間の棘皮動物で、出現は古生代オルドビス紀、P-T 境界で絶滅の危機に瀕したが、一部が生き延び現在に至っている。従って、この化石がウミユリだとしても堆積年代が特定できるかどうか未定である。その他、魚の歯のような針状化石があった (Fig. 28)。これについても種特定には至っていない。

これまで、この神島石灰岩体から年代を特定できる化石の報告はない。Ohba (1997) は東海岸石灰岩ブロックからサンゴ破片と思われる化石を得ているが年代特定できなかった。

第2項 竜ヶ岩洞石灰岩体

竜ヶ岩洞石灰岩体 (Fig. 7) の商業利用されている鍾乳洞近くから石灰岩試料 7 点を採集しコノドント化石を探索した。一部の竜ヶ岩洞石灰岩を酢酸溶出すると溶出液が黒色になる。黒色物質の希土類元素パターンは玄武岩などの塩基性岩に類似している。竜ヶ岩洞石灰岩の一部は塩基性岩の細粒を巻き込んだ泥質石灰岩と考えられる。

酢酸不溶残さは上述したように泥粒を多く含み、実体顕微鏡でコノドント片を探索するのに大きな障害となる。注意深く検鏡したが、コノドントらしき小片は検出できなかった。魚類の歯と思われる小片がいくつか検出された (Fig. 29) が時代特定には至らなかった。

第5節 コノドントのアリザリンレッドS染色

第1項 はじめに

コノドントは、古生代カンブリア紀から中生代三畳紀の世界中の海成層に産出する微化石である。コノドントは主成分がアパタイト（主に $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ）で、変質作用に対して抵抗性があり、種の生存期間が短いことから、有力な示準化石の一つとなっている。石灰岩中のコノドントは酢酸処理することで溶け残るため、その酢酸不溶残さから採集される。そのため、他の石灰質の示準化石と比べ、多量の石灰岩を酢酸処理することで化石の存在度が極端に低い試料からも採集し易いという利点がある。しかしながら、わが国の中生界三畳系石灰岩体にはコノドントでさえも検出されにくい岩体があり、それらについては堆積年代の詳細な特定が困難であった。

三畳系石灰岩体からコノドントが検出されにくい場合、その原因の一端は、石灰岩に含まれる酢酸不溶残さの多様性にある。酢酸不溶残さに存在するケイ酸塩の不定形小片はコノドントと色・形状・大きさが似ており、コノドント検出に非常に長い時間がかかる。そのため、コノドントの主成分であるアパタイトの密度（ $3.05\text{--}3.2\text{ g/cm}^3$ ）が大きいことを利用して、検出のための検鏡に先立ち、残さをプロモホルム（ CHBr_3 、密度： 2.9 g/cm^3 ）などで重液分離することが通例である。確かに、重液分離後、重い画分のみを検鏡すれば、密度が小さい残さは容易に排除され、コノドント検出までの時間が短縮される。しかし、プロモホルムなどの蒸気が人体に及ぼす健康被害を避けるために、その使用には高価で精巧なドラフトチェンバーが必要不可欠となる。さらに、石灰岩中のパイライトなどの重鉱物はプロモホルムによっても重い画分から分離することはできない。

本節の目的は、示準化石が見出しにくい石灰岩試料から少量のコノドント片をプロモホルムの使用なしに、効率よく検出する方法を開発し、石灰岩体の堆積年代特定に資することである。筆者は石灰岩の酢酸不溶残さをアリザリンレッド S（Alizarin Red S; $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$ ）処理することで、コノドントが橙色―薄赤色に変色して同定作業が容易になり、重液を使用せずとも効率的なコノドント検出が可能であることを確認した。

第2項 アリザリンレッド S 染色

アリザリン（Fig. 30 (a)）はセイヨウアカネ（*Rubia tinctorum*）の根から採集される赤色の色素に含まれる化合物で、媒染染料の一種である。わが国在来種のアカネとともに、古来、染色に用いられた。現在では、アントラセンから人工的に合成されている。アリザ

リン分子のヒドロキシル基 (-OH) に隣接した水素をスルホ基 (-SO₃H) で置換した化合物の Na 塩がアリザリンレッド S (Fig. 30(b)) である。アリザリンレッド S は水溶性で多くの金属イオンとキレートをつくり (Meyers, 1968), その金属イオンを媒染剤として, 赤色 (Al イオンとのキレート), 暗紫色 (Fe イオン), 橙色 (Ca イオン) に着色する。また, アリザリンレッド S の溶液は酸塩基指示薬としても使用され, pH= 5.5-6.8 で黄色から紫色に, pH= 10.1-12.1 で紫色から赤紫色に変色する。

アリザリンレッド S は生体染色も可能で, 生物体内の組織に沈着した Ca イオンの検出や, 透明骨格標本作成における硬骨染色に利用される。硬骨にはアパタイトの結晶が沈着しているため, この Ca とアリザリンレッド S とが結合し染色される。また, Fu and Somasundaran (1986) はカルサイトとアパタイトの選択的吸着と選択浮選効果を比較し, アリザリン・レッド S がカルサイトよりもアパタイト表面によく吸着することを報告した。さらに, 藤貫ほか (1968) は琉球石灰岩の試料採集時に野外でアリザリンレッド S の染色実験を行い, 試料の構成鉱物について同定が可能であることを報告している。それによると, 0.2% 冷塩酸のもと, アリザリンレッド S で染色されるのはアラゴナイトとカルサイトと高マグネシウムカルサイトで, 無水石膏, 石膏, ドロマイト, マグネサイトなどは染色されない。これは, アラゴナイト, カルサイト, 高マグネシウムカルサイトは希塩酸と直ちに反応し, 溶け出た Ca イオンが媒染剤となって染色されるからである。無水石膏, 石膏, ドロマイト, マグネサイトは希塩酸とは反応しにくいいため, 短時間であれば染色されない。以上のような特性を生かし, 炭酸塩岩を薄片にして, ドロマイトを判別する手法として使われている (Tucker, 1988)。

第3項 コノドント片のアリザリンレッド S 染色法

石灰岩中のコノドントを抽出するには, まず, 10% 酢酸を用いて, 時間をかけて石灰岩を処理する。これによって, 石灰岩中のカルサイト, アラゴナイトなど炭酸塩の大部分が溶解される。残さを多量の水で洗い, 溶出された Ca イオンを除去した後, アリザリンレッド S 溶液に残さを浸して染色する。アパタイトは Ca を含むため, アリザリンレッド S によって穏やかに染色される。一方, アリザリンレッド S はほとんどのケイ酸塩や重鉱物を染色しない。これらのことから石灰岩の酢酸不溶残さにおいてアリザリンレッド S 染色される物質は多くはなく, 残さ中のコノドント片を含むアパタイトを効果的に選別できる。

コノドント片の染色, 検鏡, 同定は, 次の手順で行なう。

1) 10 L (㊤)ポリバケツに収められる 20 cm 角程度の石灰岩片を採集し、十分に水洗して、付着した有機物、土壌などの汚れを落とす。石灰岩片はコノドントの損傷を避けるため細粒に粉碎しない。

2) 10 L ポリバケツに収めた石灰岩片に試料全体が浸る量の 10% 酢酸を注ぎ、1 週間溶解させる。

3) 1 週間後、残さを十分な量の水道水で洗浄し、残さを回収する。コノドント片は数 100 μm から 1 mm 程度の大きさで、密度は 3 g/cm^3 以上あるから、長時間沈積しない浮遊物中には残留していないものと考え、浮遊物は流し去る。

4) ふるいを使って、径 2 mm 以下の残さを 1 L ビーカーに回収する。1 kg 程度の石灰岩から回収される残さは、総計 100 g に満たないことが多い。

5) アリザリンレッド S 粉末 1 g を 10% 酢酸溶液 1 L (pH=2.4) に溶解し (0.1%)、上記回収された残さに 200 mL 注ぐ。アリザリンレッド S は 強酸では染色能力を十分発揮できず、アパタイトも溶けてしまうため 10% 酢酸がアリザリンレッド S 溶液の溶媒として好適である (この時の溶液の色は黄色)。残さとアリザリンレッド S 溶液の入ったビーカーを 5 日間静置し、染色固定する。

6) 残さを多量の水で洗浄して、シャーレに分取し、乾燥機で 110 $^{\circ}\text{C}$, 数時間乾燥する。

7) 双眼実体顕微鏡で、残さをまず 25 倍、続いて 45 倍と倍率を高くして検鏡する。

8) コノドントと思われる小片の画像を、上方・下方・側方の 3 方向からデジタルカメラで撮影する。特徴を記載しつつスケッチを描く。種特定が可能なコノドント片は金蒸着して走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影、高倍率の画像を得る。

第4項 結果と考察

1. 残さ構成物質の種類と染色

前項の手順で 10% 酢酸不溶残さをアリザリンレッド S 染色し、双眼実体顕微鏡で検鏡した。採集した石灰岩体に応じて、石灰岩試料の酢酸不溶残さ構成物質の構成比は変化するが、構成物質の種類は限られる。酢酸不溶残さとして次のような物質がある。

a) 石英片 (Fig. 31a) : 石英片は粒状、塊状など形状はさまざまであるがアリザリンレッド S に全く染色されない。透明の石英片は無色、不透明のものは白色に見える。

- b) 岩石片 (Fig. 31b) : 岩石片は石灰岩堆積時に巻き込まれた周囲の岩石起源ケイ酸塩と考えられる。長石片はコノドント片と誤りやすいが、アリザリンレッド S によって染色されないことから容易に区別できる。泥質石灰岩の場合、灰色から黒色の岩石片がコノドント検出にとって、大いに障害となる。一般的にはこれらの岩石片はアリザリンレッド S によって染色されないが、風化を受けたものは染色されることがあり、元素に応じて色調はさまざまである。しかし、Figure 31b に示される岩石片の色はアパタイトの Ca による橙色-薄赤色とは容易に区別できる。
- c) パイライト (黄鉄鉱) (Fig. 31c) : パイライトの形状は立方体または立方体が一部くずれた形状で、黄金色または褐色である。アリザリンレッド S によって染色されない。ただし、これが風化することによって生成した褐鉄鉱は黄色から褐色を呈し、アリザリンレッド S によって染色された色と混同することがある。
- d) アパタイト片 (Fig. 31d) : 残さ中のアパタイト片はすべてコノドント片とは限らない。生物起源のアパタイト片としては、排泄物を起源としたペレットが挙げられ、コノドントの形状と類似しているため、コノドントと見誤ることがある。また、造岩鉱物中の非生物的に生成したアパタイトにもコノドントと似ているものがある。これらは当然のことながらアリザリンレッド S で橙色-薄赤色に染色される。形状でコノドントと区別する必要がある。

酢酸不溶残さの大部分は上記のうちのどれかである可能性が高い。アリザリンレッド S で染色されるものはアパタイト片か一部の岩石片で、多くの石灰岩試料について平均すると、染色される小片数の割合は全体の 5%-10% 程度である。

2. 染色時間と検出時間の検討

本研究では、コノドント検出に最適な染色時間も検討した。2-3 日間染色後の検鏡では、アパタイトにも目立った染色がなく、残さ全体について染色がほとんどなかった。一方、7-10 日間染色では残さ全体が橙色-赤紫色に濃く染色して、コノドント検出はかえって困難となった。これらの実験からアリザリンレッド S の染色期間は 5 日間が最も適当と判断できる。

コノドント片が Al イオンを含む鮮やかな赤色、Fe イオンを含む暗紫色に染色されることはないため、橙色-薄赤色に染色したアパタイトのみを速やかに認定することができる。ペレットや非生物起源のアパタイトを形状により除外して、コノドントの特徴的な部位を有している小片を探し出した。これでコノドント検出に要する時間はこれまでの手法

に比べて明らかに短縮された。Figure 32 (a), (b) にはアリザリンレッド S 染色法によって検出したコノドント片の実体顕微鏡画像を掲げた。橙色－薄赤色に染色された小片は他の残さと容易に区別でき、重液分離しない手法では検出困難だった田原石灰岩体からコノドントを見出すことができた。

3. 染色したコノドント片の脱色

堆積したコノドントがたどった熱履歴が、検出されたコノドント片の色調 (CAI; Conodont Alteration Index) からわかる (Epstein et al., 1977)。アリザリンレッド S 染色したコノドント片の色は橙色－薄赤色に変化しているため、染色された状態では CAI 値を厳密に読みとることは困難である。しかし、アリザリンレッド S はアパタイト表面でのみ反応している (Meyers, 1968) から、薄い強酸溶液 (筆者は 0.2 M 塩酸溶液使用) にコノドント片を短時間浸すことで簡単に脱色し、CAI 値を読みとることができる。

CAI 値の決定は種を判定できないような不完全個体であっても可能である。確かな熱履歴情報が必要な場合、コノドント片が検出された層準から、アリザリンレッド S 染色していない別の不完全個体を含めたコノドント片を見つけることも考えたい。種を判別できるコノドント片の検出に至るまでに、その何十倍という不完全個体が見い出されることが常である。

第5項 まとめ

石灰岩の 10% 酢酸不溶残さ中のアパタイトはアリザリンレッド S 粉末 1 g を 10% 酢酸溶液 1 L に溶解した溶液によって橙色－薄赤色に染色されるが、それ以外の構成物の大部分は染色しなかった。アパタイトにはコノドント以外に生物起源の不定形アパタイト (ペレットなど) と非生物起源のアパタイトなどがあるが、これらはアリザリンレッド S によって変色するため、その形状によってコノドントと区別する必要がある。

アリザリンレッド S 染色法を用いるとアパタイト片を効率よく認定でき、コノドントの検出に要する時間が短縮した。さらに、吸入による健康被害が明らかなブロモホルムなどの重液の使用も要らない。これによって、重液分離に必須なドラフトチェンバーを設備していないことで、コノドント探索を断念していたアマチュア研究者、初等・中等教育現場の学生・職員にまでコノドント研究の場が広がることが期待される。また、この手法は文部科学省が推進する SSH (スーパーサイエンスハイスクール) 事業でも実施可能であり、地質学を目指す若い人材発掘の一助になるであろう。

筆者のコノドント検出の最終目的は、示準化石が見いだされない石灰岩体の、コノドントによる堆積年代確定である。これまで検出が困難であった石灰岩体からこの染色法を用いてコノドントの検出が相次ぎ、未解明な部分が多いわが国石灰岩体の堆積の全容が明らかになることを期待したい。

第6節 この地域の石灰岩体年代の全国秩父帯ユニット対比への適用

秩父帯について、四国および関東山地における岩相層序や地質構造、放散虫化石層序をもとに、西南日本全体の包括的なユニット区分が提案されている (e. g. 松岡ほか, 1998; 山北・大藤, 2000). しかし, 中部地方の秩父帯に関しては, 既述した丹羽・大塚 (2001), Niwa (2004), 堀 (2004a, b, c, 2008) などの研究があるものの, 松岡ほか (1998) が提案したユニット区分との対比は未だ行われていない. この対比を困難にしている原因の一つに, 豊橋市石巻山周辺 (Fig. 10) の岩石の時代と区分が確立していないことがあげられる. 例えば, これまで石巻山に分布する石灰岩・緑色岩主体層からは, Suzuki et al. (2009a) によるコノドント検出まで有力な示準化石が全く見つかっておらず, さらに, 石巻山を含む地質体の分布範囲, 構造的な位置, ユニット区分についても, Niwa (2004) と堀 (2008) とで見解の相違が見られる (Fig. 9).

第2章, 第1節で述べたように, この地域の秩父帯には黒瀬川帯が見つからないことから北部・南部の区分をしないことが常であるが, 本論文では, 豊橋-湖西地域の秩父帯のジュラ紀付加コンプレックスは, 混在岩を主体とし, また北縁で三波川変成コンプレックスと接する (堀, 2008) ことから, 北部秩父帯に帰属すると考え, 論を進めている. 松岡ほか (1998) は, 岩相組み合わせとその構造的な位置により, 西南日本全体の北部秩父帯構成岩類を, 包括的に, 沢谷ユニット, 遊子川ユニット, 住居附ユニット, 上吉田ユニット, 柏木ユニットの5つの地質体に区分することを提唱した. 北部秩父帯に属する石灰岩は大部分が石炭系-ペルム系であるが, 四国中央部の赤良木ユニットと関東山地の武甲層・橋立層群 (いずれも柏木ユニット相当) からは, 三畳紀の化石が報告されている (河戸ほか, 1991; 久田, 1984). このように北部秩父帯から三畳系石灰岩の報告は決して多くはなく, またその分布の大部分は柏木ユニットに限られている.

柏木ユニットはチャート, 緑色岩, 泥岩基質混在岩および酸性凝灰岩からなり, 一部, 中部石炭系のドロマイト質石灰岩や三畳系石灰岩体を伴う. このユニットは北部秩父帯の構造的な最下位を占め, 松岡ほか (1998) は, ドロマイト質石灰岩と緑色岩を随伴する厚層チャートを, 柏木ユニットの特徴としてあげている. また, 遊子川・住居附・上吉田ユニット (三畳系-下部ジュラ系のチャートと下部-中部ジュラ系の砕屑岩) と柏木ユニット (上部ジュラ系のチャートと白亜系の砕屑岩) の間で, チャート・砕屑岩の年代に大きなギャップがあることが指摘されている (松岡ほか, 1998).

石巻山石灰岩，田原石灰岩から三畳紀のコノドントが発見され，その堆積年代が特定されたことはこの章の第 2，3 節に詳述した．三畳系石巻山石灰岩を含むユニット T2 ならびに田原石灰岩は，緑色岩類，チャート，石灰岩のスラブおよび泥岩基質混在岩を主体とするという点で，岩相上，柏木ユニットとの類似点も見られる．しかし，砕屑岩を主体とするユニット T1 の上位に位置し (Niwa, 2004) ，他地域における柏木ユニットの構造的な位置 (松岡ほか，1998) とは一致しない．さらにユニット T2 のチャートと珪質泥岩からは，それぞれ中期ジュラ紀末期と中期ジュラ紀末期－後期ジュラ紀の放散虫化石が産し，柏木ユニットのそれらよりも若干古い (丹羽・大塚，2001) ．

もしジュラ紀の大陸縁において連続的に付加体が形成されていたとするならば，遊子川・住居附・上吉田ユニットと柏木ユニットの時代ギャップを埋める地質体が，西南日本のどこかに存在していても不思議ではない．三畳系石巻山石灰岩を含むユニット T2 ならびに田原石灰岩は，そのような，従来は識別されていない“遊子川・住居附・上吉田ユニットと柏木ユニットの時代ギャップ”を埋める地体の可能性もある．

ユニット T2 ならびに田原石灰岩体が，松岡ほか (1998) が提唱したどのユニットに相当するのか，あるいはどれにも相当しない地質体なのか，現時点で断定することはできない．しかし少なくとも本研究によって，三畳系石灰岩と中期ジュラ紀末期－後期ジュラ紀の珪質泥岩を含む，緑色岩・石灰岩・チャート主体ユニットが豊橋－湖西地域に分布することが明らかとなった．他地域との比較検討を行うためには，今後さらに，浜名湖東方を含む中部地方の秩父帯について詳細な地質構造解析を行う必要がある．

第7節 まとめ

浜名湖西方地域の石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の堆積年代が，コノドント化石帯により明らかになった．それらを下記にまとめる．

1. 石巻山石灰岩体の最下部の堆積年代は三畳紀前期ノーリアン，最上部のそれは三畳紀中期ノーリアンである．岩体全体としては三畳紀前期ノーリアンから中期ノーリアンの期間に堆積した．年代確定のために利用したコノドントは *Norigondolella navicula* (Huckriede, 1958), *Ancyrogondolella quadrata* (Orchard, 1991), *Mockina* cf. *postera* (Kozur and Mostler, 1971) である．
2. 田原石灰岩体の最下部と中央部下部の堆積年代は三畳紀前期ノーリアン，最上部のそれは三畳紀前期ノーリアンから中期ノーリアンである．岩体全体としては三畳紀前期ノーリアンから中期ノーリアンの期間に堆積した．年代確定のために利用したコノドントは *Norigondolella navicula* (Huckriede, 1958), *Mockina* 属である．
3. 神島石灰岩体の一部は後期三畳紀に堆積した可能性がある．
4. 竜ヶ岩洞石灰岩体の堆積年代は不明である．

酢酸不溶残さをアリザリンレッド S 染色すると残さ中の多様な構成物からコノドント片の検出が容易になることが明らかになった．10% 酢酸溶液にアリザリンレッド S を溶解して 1000 ppm とし，その溶液に残さを 5 日間懸濁して染色するとコノドント片は橙色～薄赤色に染色される．健康被害が懸念される重液分離を経ずに効率よくコノドント探索が可能となった．

第4章 石灰岩試料の化学分析と結果

第1節 はじめに

石巻山石灰岩体，田原石灰岩体の石灰岩試料について，Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) と Sr, Mn, Fe の濃度を測定した．両岩体ともすべての化学分析について，分析法と分析手順は統一した．

豊橋市石巻山石灰岩体を Figure 18 に示す．その面構造は北東走向，約 15° で西へ傾斜している．この岩体より，鉛直方向，水平方向に層準を考慮し 45 地点の石灰岩試料を採集した．採集点の北緯・東経は GPS 受信機を利用して精度良く測定した．採集点の高度は地形図，写真などから読み取った (Table 1; Fig. 33)．同様に田原市の蔵王山・衣笠山にまたがる田原石灰岩体 (Fig. 12) からも層準・高度を考慮して 32 地点の石灰岩試料を採集した．ここでも，採集点の北緯・東経は GPS 受信機を利用し，高度は地形図，写真などから読み取った (Table 2; Fig. 34)．

第2節 Sr 同位体組成

第1項 分析法

石灰岩の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は Asahara et al. (1999, 2006) の手順 (Fig. 35) で測定された。前もって、数 cm 角の小片に粉碎された 45 点の石巻山石灰岩全岩試料, 32 点の田原石灰岩全岩試料は注意深く水洗, 乾燥された。粉碎に際して, 石灰岩以外の岩石・脈などが混合していることが目視される場合は, それらの部分は分析試料としなかった。明らかに再結晶しているような部分, 風化が認められるような部分も分析試料からは除外した。紛粒化された 0.1-0.2 g の各試料は 10% 超特級酢酸 (TAMAPURE AA-100) 5 ml で室温において 3-5 時間溶出した。石巻山石灰岩の 15 試料については, 蒸留 6 M 塩酸 5 ml でも同じように溶出し, 異なる溶出酸で Sr 同位体組成が異なるかを検討した。酸不溶残さは溶出後, 3500 rpm で 10 分間遠心分離して回収した。酸不溶部分を除去した後, 溶液部分は AG50W-X8, 200-400 mesh の陽イオン交換樹脂に 2.4 M 塩酸を溶離液として展開し, Sr を分離した。残さは 95 °C で半日乾燥し, 正確に秤量, 残さの重量% を決定した。

Sr 同位体組成は名古屋大学の表面電離型磁場型質量分析器 (TIMS; VG Sector 54-30; Fig. 35) を使って測定した。その際, $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ によって規格化した。

第2項 分析結果

石巻山石灰岩全岩 45 試料と田原石灰岩全岩 32 試料の採集位置（緯度，経度，高度），Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)（溶出酸は酢酸，一部の試料（15 試料）は塩酸でも溶出），測定誤差 (2σ)，残さの重量% をそれぞれ Table 1, Table 2 に示した．本測定に際して NIST SRM 987 の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は石巻山石灰岩の場合は 0.710254 ± 0.000015 (2σ , $n=12$)，田原石灰岩の場合は 0.710248 ± 0.000030 (2σ , $n=14$) であった．一方，石巻山石灰岩体の IS301 点 (Table 1) の Rb 濃度は 0.088 ppm（名古屋大学に於いて表面電離型四重極型質量分析装置 (Finnigan MAT THQ) で測定) で，この場合，その Rb/Sr 比は 0.005 程度となり， ^{87}Rb の放射壊変（半減期=488 億年）による $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ への影響の割合は 0.0001 以下である．それゆえ，測定された Sr 同位体組成の年代による補正は行わなかった．また，田原石灰岩体は石巻山石灰岩体と隣接し，その堆積年代は三疊紀ノーリアンで石巻山石灰岩体とほぼ等しい．岩相も類似していて，Rb 濃度も石巻山石灰岩と大きく変わらないと見込まれる．従って，田原石灰岩についても石巻山石灰岩と同様に，測定された Sr 同位体組成の年代による補正は行わなかった．

本研究で測定された 45 試料の石巻山石灰岩の Sr 同位体組成の範囲は 0.7055–0.7077（平均値：0.7069；Table 1）であった (Fig. 36)．Burke et al. (1982) による顕生代海水の Sr 同位体組成変動曲線の最小値はペルム紀末またはジュラ紀末のおおよそ 0.7068 であるが (Fig. 1)，石巻山石灰岩の 17 地点の試料がそれよりも低い値を示した．10% 酢酸で溶出後，一部の試料は酸溶出残さの重量% が高かったが，同じ試料を 6 M 塩酸で溶出するとすべての残さの重量% が 10% 以下になり，ほとんどの試料は 2% 未満となった (Table 1)．高度に応じて採集された 15 試料 (Table 1 の Nos. 1–15) は，10% 酢酸溶出後と 6 M 塩酸溶出後とで，Sr 同位体組成は小数点以下第 4 桁以内で差異がなかった (Fig. 37)．Ito (1993) は石灰岩を異なる酸で溶出しても酸可溶成分の Sr 同位体組成は大きく変わらないと論じているが，それが裏付けられた．

一方，田原石灰岩 32 試料の Sr 同位体組成変動範囲は，0.7071–0.7083 (Table 2) で，平均値 0.7076 であった (Fig. 38)．

Figure 39 (a) には 10% 酢酸で溶出された石巻山石灰岩 45 試料の Sr 同位体組成等値線を石灰岩体の北緯方向の位置と高度(海拔)を x y 座標として描いた．同じく Figure 39 (b) には同じデータについて東経方向の位置と高度(海拔)を x y 座標として等値線を描いた．

Figure 39 に示されるように、石巻山石灰岩体の Sr 同位体組成は、概ね下部が低く、上部が高い。Figure 39 の緑色部は Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) = 0.7066 に相当し、これは石巻山南登山道の石灰岩の Sr 同位体組成を測定した Tanaka et al. (2003) による石巻山石灰岩の最も低い Sr 同位体組成と同じ値である。さらにこの値は Burke et al. (1982) による顕生代海水の Sr 同位体組成変動曲線の最小値 (0.7068) とも近い値である (Fig. 1)。Figure 39 の青色部は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0.7066 より低い Sr 同位体組成に相当する。もし、石灰岩の堆積後の変質が起こっていなければ、石巻山石灰岩体を堆積した海水は顕生代を通じて、かつてなかったような低い Sr 同位体組成を保持しているということになる。

田原石灰岩 32 試料についても同様に石灰岩体の北緯方向の位置と高度（海拔）を x y 座標として Figure 40 (a) に Sr 同位体組成等値線を、また、同じデータについて東経方向の位置と高度（海拔）を x y 座標として Figure 40 (b) に Sr 同位体組成等値線を描いた。田原石灰岩体の Sr 同位体組成も、概ね、下部（高度：10 m- 45 m）が低く (0.7071-0.7079)、上部（高度：45 m- 70 m）が高い (0.7075-0.7083)。そして、下部から上部に向けて Sr 同位体組成が緩やかに上昇する傾向がある (Fig. 40)。

第3節 Sr, Mn, Fe 濃度

第1項 分析法

石巻山石灰岩, 田原石灰岩の Sr, Mn, Fe 濃度は原子吸光分析によって測定された.

石巻山石灰岩試料 Nos. 1-15 (Table 1) については試料 0.1 g を 6 M 塩酸で溶出し, その溶離液を一旦乾固し, 1 M 硝酸に溶解して, 名古屋大学の原子吸光分析器 (日立 A2000) で Sr, Mn 濃度を測定した (Table 3). それ以外の石巻山石灰岩試料, すべての田原石灰岩試料 (Table 1; Table 2) については試料 0.1 g を 10% 酢酸で溶出し, その溶離液を一旦乾固させて 0.24 M HCl に溶解し, 同じく, 名古屋大学の原子吸光分析器 (日立 A2000) で Sr, Mn, Fe 濃度を測定した. 各元素の濃度は 1 試料について 2 回測定し, その平均値を各元素濃度とした (Table 3; Table 4).

第2項 分析結果

Table 1 に示す 45 点の石巻山石灰岩試料の Sr, Mn 濃度と, Table 1 の Nos. 16-45 の 30 点の Fe 濃度を Table 3 に示した. Sr 濃度は 73.1-378 ppm, Mn 濃度は 19.0-508 ppm, Fe 濃度は 42.5-495 ppm の範囲内の値を示した.

同じく Table 2 の 28 点の田原石灰岩試料 (Nos. 1-28) の Sr, Mn, Fe 濃度を Table 4 に示した. Sr 濃度は 124-426 ppm, Mn 濃度は 43.0-258 ppm, Fe 濃度は 78.4-1670 ppm の範囲内の値を示した. 田原石灰岩試料の Nos. 29-32 については Sr, Mn, Fe 濃度の測定ができなかった.

石巻山石灰岩体と田原石灰岩体を比べると, Sr, Mn, Fe 濃度について両石灰岩体で顕著な差異はない. しかし, 石巻山石灰岩よりも田原石灰岩の方が, これらすべての元素についてその濃度が若干高い傾向がある.

第5章 海山型石灰岩体の Sr 同位体組成に関する考察

第1節 はじめに

本論文のテーマは、「海山型石灰岩体の Sr 同位体組成に関する研究」である。この論文において扱う海山型石灰岩体は浜名湖西方地域に存する石巻山石灰岩体、田原石灰岩体、神島石灰岩体、竜ヶ岩洞石灰岩体の 4 岩体であるが、Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) に関する考察は、石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の石灰岩試料の化学分析結果に基づいておこなう。

本研究における石灰岩体の Sr 同位体組成についての考察は、分析した石灰岩試料が当時の海水の Sr 同位体組成を正確に保持して現在に至っていることが絶対条件である。従って、本章の議論において、冒頭で石巻山石灰岩と田原石灰岩が過去の海水の Sr 同位体組成を保持しているかどうかを検討し、その後、保持されていると考えられる石灰岩試料の測定データを用いて、その Sr 同位体組成について考察する。

第2節 Sr 同位体組成は初生的か、それとも二次的か？

陸上の石灰岩の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は、石灰岩堆積時の海水の Sr 同位体組成か、堆積後の続成作用・変質作用などによってそれが変化した値かのどちらかである。このように、石灰岩中の Sr 同位体組成は堆積後の変質によって堆積時の海水の値に比べて変化することがある。この場合は、石灰岩の現在の Sr 同位体組成から当時の海水の Sr 同位体組成を読み取ることができない。石巻山石灰岩、田原石灰岩を使って、堆積時の海水の Sr 同位体組成を議論するためには石巻山石灰岩体、田原石灰岩体が全体として堆積後の変質を受けていない、または、たとえ一部でも、変質していない試料が存在することを検証する必要がある。

海水の Sr 同位体組成を保持して堆積した石灰岩がその値を変化させるためには、異なった Sr 同位体組成を有する外来の Sr の流入か、元の石灰岩のそれとは異なった Sr 同位体組成の Sr の流出が不可欠である。石灰岩の Sr 同位体組成を変化するような変質作用には続成作用、ドロマイト化、地域的な変成作用、炭酸塩鉱物の選択的な溶出 (Faure, 1986)、石灰岩化した後の外来鉱物のコンタミなどが考えられる。

堆積した石灰岩の Sr 同位体組成を変化させる変質作用のほとんどにおいて、Sr, Mn, Fe 濃度は、それら変質作用の程度を知る尺度となる (Denison et al., 1994)。石灰岩中の微量元素濃度と堆積後の変質程度の大きさとの関係を追究した Denison et al. (1994) は $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ か、Mn 濃度 < 300 ppm の石灰岩は海水の Sr 同位体組成を高い確度 (90% 程度) で留めていると報告している。この Denison et al. の基準 ($\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ または $\text{Mn} < 300$ ppm) は Mn 濃度が石灰岩の変質程度に比例するということがその基準の骨格である。さらに Denison et al. (1994) は石灰岩の Fe 濃度 < 3000 ppm ならば海水の Sr 同位体組成を留めている可能性が高いとした。昨今では炭酸塩岩の Mn/Sr 比が 2 または 3 以内ならば海水の Sr 同位体組成を留めているとして、過去の海水の Sr 同位体組成変動を議論している報告もある (Jacobsen and Kaufman, 1999; Yoshioka et al., 2003)。この Mn/Sr 比は Sr/Mn 比の逆数であるから Denison et al. (1994) の $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ は $\text{Mn}/\text{Sr} < 0.5$ にあたり、 $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ という基準はかなりきびしい制限であることがわかる。

Table 3 には石巻山石灰岩 45 試料の Sr, Mn 濃度とそのうちの 30 試料の Fe 濃度を示した。Denison et al. の基準 ($\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ または $\text{Mn} < 300$ ppm) を満たしていないのは IS504, IS900, IS950, ISB20, ISB23 の 5 地点のみであり、残りの 40 地点の試料は Denison et al. の基準 ($\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ または $\text{Mn} < 300$ ppm) から考えれば、堆積後変質して

いないことになる。この 5 地点の Sr 同位体組成は IS504 (0.7070), IS900 (0.7070), IS950 (0.7076), ISB20 (0.7068), ISB23 (0.7068) で、変質した試料の Sr 同位体組成がある値に収束するような傾向はみられない。

Tanaka et al. (2003) は、石灰岩が海水の Sr 同位体組成を留めているかどうかを Denison et al. (1994) の基準をより厳しく適用して「 $Sr/Mn > 2$ または $Mn < 300$ ppm」でなく「 $Sr/Mn > 2$ かつ $Mn < 300$ ppm」とした。この基準「 $Sr/Mn > 2$ かつ $Mn < 300$ ppm」を本論文の石巻山石灰岩 (Table 1) の 45 試料についてあてはめ、堆積後変質していないと考えられる石灰岩試料を抽出すると、Table 1 の Nos. 1-15 (Fe の測定がない) の 15 試料のうち 6 試料と、それ以外の Nos. 16-45 の 30 試料のうち、22 試料が該当した。Nos. 16-45 の内の 22 試料は「 $Sr/Mn > 2$ かつ $Mn < 300$ ppm」と同時に「 $Fe < 3000$ ppm」も満たしている。上記、6 試料の Sr, Mn 濃度と Sr/Mn 比 (Mn/Sr 比), 22 試料の Sr, Mn, Fe 濃度と Sr/Mn 比 (Mn/Sr 比) を Table 5 にまとめた。Table 5 には Sr 同位体組成, 残さの割合 (%), 採集点の高度 (m) も付記した。

Table 4 には田原石灰岩 32 試料中の 28 試料の Sr, Mn, Fe 濃度, Sr/Mn 比 (Mn/Sr 比) をまとめた。すべての試料について Mn 濃度が 300 ppm を超えることはなく, Sr/Mn 比は 2 を下まわる試料はあるものの, Denison et al. (1994) の基準「 $Sr/Mn > 2$ または $Mn < 300$ ppm」はすべての試料において満たしている。同様に「 Fe 濃度 < 3000 ppm」もすべての試料が満たしている。ここでも石巻山石灰岩のように Denison et al. (1994) の基準をより厳しく適用して「 $Sr/Mn > 2$ かつ $Mn < 300$ ppm」を満たす, 変質を受けていない試料をピックアップすると 13 試料が抽出された。石巻山石灰岩と同様に, それらを Table 6 にまとめた。

Figure 41 にはすべての石巻山石灰岩 45 試料と, 上記, 田原石灰岩 28 試料の, Mn 濃度 (ppm) vs. Sr/Mn 比をプロットした。「 $Sr/Mn > 2$ または $Mn < 300$ ppm」を満たすのか, 「 $Sr/Mn > 2$ かつ $Mn < 300$ ppm」を満たすのかで変質を受けていないとされる試料数は異ってくるが, 「 $Sr/Mn > 2$ かつ $Mn < 300$ ppm」の基準であっても, 全体の半数近くの試料は変質を受けていないグループに属する。また, Figure 42 には同じく, 石巻山石灰岩 45 試料と, 同じく, 田原石灰岩 28 試料の Mn 濃度 (ppm) vs. Sr 同位体組成と Sr/Mn 比 vs. Sr 同位体組成をプロットした。ここでも, 変質していると考えられる「 $Sr/Mn < 2$ かつ $Mn > 300$ ppm」(または, 「 $Sr/Mn < 2$ または $Mn > 300$ ppm」) の領域に属する試料の Sr 同位体組成が高低どちらかに偏る傾向はないことがわかる。このことは石巻山石灰岩も田原石

灰岩も全体として堆積後の変質を受けていないということを示唆している。

Burke et al. (1982) による顕生代海水の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 変動曲線を (Fig. 1) に示す。Figure 1 中の小さなドット(●)は各試料の測定値を示す。この変動曲線は、一定年代に、多くの採集地点の分析値があれば、より低い Sr 同位体組成の測定値を結んで描かれているように見える。このように、石灰岩の Sr 同位体組成は何らかの変質によって Sr 同位体組成が高くなる方向に変化することが一般的である。Brand (2004) は腕足類の化石が当時の海水の Sr 同位体組成を保持している可能性が高く、それらと石灰岩中の他の部分との Sr 同位体組成とを比較することによって、陸棚型石灰岩については、変質（彼は続成作用と記述）を受けて、全岩の Sr 同位体組成は高くなる傾向があると報告している。

上記に反して、石灰岩試料の Sr 同位体組成が堆積時より低下したとすれば、その低下の原因は Sr 同位体組成が低い物質（例えば、海洋熱水や海洋地殻起源緑色岩など）と、石灰岩との何らかの相互作用が考えられる。Palmer and Edmond (1989) は海洋熱水の Sr 濃度、Sr 同位体組成をそれぞれ、 $50\text{--}350\ \mu\text{mol}/\text{kg}$ 、 $0.702\text{--}0.706$ と報告した。海洋熱水は海洋地殻から海水への Sr 流入の一形態であり、海水に拡散することによって、海水の Sr 同位体組成を一部規定している。Brand et al. (2010) は堆積した石灰岩が、続成作用の過程で、この海洋熱水を取り込んで Sr 同位体組成を低下するメカニズムを提唱している。彼らは、わが国の古生界の海山型石灰岩中の変質を受けにくい腕足類の低 Mg-カルサイトがもっとも忠実に堆積時の海水の Sr 同位体組成を保持していると主張し、そのうえで、海洋熱水が石灰岩堆積時の続成作用で関与したような海山型石灰岩は、試料中の Sr、Mn 濃度で変質程度を推定することが困難なことがあると注意を促している。わが国における化石が見つかりにくい一部三畳系石灰岩では低 Mg-カルサイトの腕足類化石を探すことはきわめて困難である。彼らの論に忠実に従えば、わが国の化石が見つかりにくい三畳系石灰岩から当時の海水の Sr 同位体組成は読み取れないということになってしまう。

一般的にミクリティックな石灰岩は続成作用に抵抗性があるといわれている (Kani et al., 2008)。本論文で分析した石灰岩試料は石巻山石灰岩体、田原石灰岩体のそれぞれミクリティックな部分から採集した。そして、両石灰岩体とも酸溶出残さは多くない (Table 1; Table 2)。特に石巻山石灰岩の「 $\text{Mn} < 300\ \text{ppm}$ かつ $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ ($\text{Mn}/\text{Sr} < 0.5$)」の 28 試料 (Table 5) についていえば、すべての試料の酸不溶残さの重量% は 6% 未満、平均 1.2% である。

Tanaka et al. (1979) は西南日本の四国地方および紀伊半島の古生界地向斜玄武岩の Sr 濃度, Rb 濃度と Sr 同位体組成を報告した. それによると, 緑色岩の Sr 同位体組成 (0.703-0.707) はかなり低い. そして, 緑色岩の Sr 濃度 (45-75 ppm) も石巻山石灰岩, 田原石灰岩のそれより低い (Table 3; Table 4). 石灰岩堆積後, それと接した緑色岩から石灰岩への Sr 同位体組成を変化させるほどの Sr のコンタミは残さの割合の少なさから考えにくい. 両石灰岩体とも石灰岩堆積後における外来物質のコンタミは少ないと考えられる.

石巻山石灰岩体の IS301 点 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7067$; Table 1) 試料の名古屋大学における XRF による主要元素分析結果から得られた Fe, Mg 濃度は $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.02\%$ (重量%), $\text{MgO} = 0.65\%$ (重量%) であった. 同様に, 石巻山の南登山道から採集した石灰岩の測定をした Tanaka et al. (2003) は $\text{MgO} = 0.27 \pm 0.11\%$ (2σ , $n=14$; 重量%) であった. これらの分析結果は石巻山石灰岩体には全体としてドロマイト化が起きていないことを示している. 一方, 田原石灰岩はコノドントの化石帯から石巻山石灰岩体と堆積年代もほぼ等しく, 岩相も類似していることが分かっている (Suzuki et al., 2009b). 加えて, 田原鉱産(株)の会社案内パンフレット (2008) によれば, 田原石灰岩の $\text{MgO} = 0.95\%$ (重量%) である. さらに, 前述の Tanaka et al. (2003) は田原石灰岩の $\text{MgO} = 0.18\%$ と報告している. これらの事実は田原石灰岩体にもドロマイト化が起きていないことを示している.

CAI (Conodont Alteration Index) は石灰岩堆積後の温度履歴を表す指標であり, 第 3 章, 第 1 節で既述した. 石巻山石灰岩体の IS50, IS250, IS400, IS950 各点から検出されたコノドント, ないしはその不完全小片の CAI は 1.0-2.0 であり, 最高到達温度は 50-140 °C と見込まれる (Fig. 17; Fig. 20; Fig. 22). また, 田原石灰岩体, THR200 点, 蔵王山側最上部, 衣笠山側最下部から検出されたコノドント, ないしは不完全小片も CAI は 1.0-2.0 程度であり, 同じく, 最高到達温度は 50-140 °C と見込まれる (Fig. 17, Fig. 24) (第 3 章, 第 2 節, 第 3 節参照).

これらの事実から石巻山石灰岩体, 田原石灰岩体は堆積後, 地域的な熱変成作用を被っていないと考えられる.

石巻山石灰岩体と田原石灰岩体が堆積後, Sr 同位体組成を変化させるような大きな変質を受けていないであろうと考えられる事項を, 以下に列記する.

1. 両石灰岩体の大部分の試料 (石巻石灰岩 : 36/45, 田原石灰岩 : 18/28) が酸溶出残さ (重量%) 3% を超えない. 続成作用時や堆積後における外来物質の関与は低い.

2. 両石灰岩体から検出されたコノドントの CAI は 1.0-2.0 である。最高到達温度は 50-140 °C で顕著な熱変成の履歴はない (Epstein et al., 1977; Helsen et al., 1995)。
3. 両石灰岩体の石灰岩試料の Mn 濃度, Sr/Mn 比から考えられる変質を受けていない (Denison et al., 1994) 割合は
「Sr/Mn > 2 または Mn < 300 ppm」を満たす試料：石巻石灰岩：39/45, 田原石灰岩：28/28
「Sr/Mn > 2 かつ Mn < 300 ppm」を満たす試料：石巻石灰岩：28/45, 田原石灰岩：13/28
である。
4. 両石灰岩体の石灰岩試料の Fe 濃度はすべて 3000 ppm を下回り (Denison et al., 1994), 変質を受けていない。
5. 両石灰岩体の石灰岩試料は低 Mg-石灰岩でドロマイト化は起きていない (Tanaka et al., 2003)。さらに採集に際してはミクリティックな試料を意識的に得ている。そして, Brand et al. (2010) が指摘する海洋熱水の影響を強く受けた Sr 同位体組成の低い脈の分析試料への混入は試料の調整段階で十分注意して回避している。

これらのことから両石灰岩体は岩体全体としてみても, 変質を受けていないと考えられる。Denison et al. (1994) の基準をより厳密に適用しても石巻山石灰岩の 60% 以上 (28/45 試料), 田原石灰岩の約半数 (13/28 試料) は堆積当時の海水の Sr 同位体組成を保持しているといえる。

本論文の今後の議論は, ここでまとめた, 「両岩体とも岩体全体として当時の海水の Sr 同位体組成を大きく変化するような変質を受けていない」を踏まえつつ, 考察に際して参照する石灰岩試料は Denison et al. (1994) の基準を厳密に適用した「Sr/Mn > 2 かつ Mn < 300 ppm」を満たす試料 (石巻石灰岩：28/45, 田原石灰岩：13/28), すなわち, 石巻山石灰岩の 28 試料と田原石灰岩の 13 試料のみとする。

第3節 石灰岩堆積環境の考察への Sr 同位体組成の適用

石巻山石灰岩体の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) と、田原石灰岩体のそれとはよく似た傾向を示すのであろうか？もし、大きく相違するとしたら、それは何に起因するのであろうか？石灰岩体の Sr 同位体組成とその堆積場との間にはどのような関係があるのだろうか？

この節では、両岩体の Sr 同位体組成を石灰岩堆積環境の考察に適用可能かどうかについて検討する。

第1項 石巻山石灰岩体、田原石灰岩体の堆積年代

すでに述べたように、石巻山石灰岩体の最下部 IS50 点 (Table 1) から前期ノーリアンのコノドント (*Norigondolella navicula*) が検出され (Fig. 18; Fig. 19; Fig. 20), さらに, 最上部の IS950 点からは中期ノーリアンを示すコノドント (*Mockina cf. postera*) が検出された (Fig. 22). これらは石巻山石灰岩体の堆積年代が前期ノーリアンから中期ノーリアンであることを示している. 一方, 田原石灰岩体の中央部下部である THR200 点 (Table 2) から石巻山石灰岩体最下部と同種のコノドント (*Norigondolella navicula*) が検出された (Fig. 24). 田原石灰岩体からはこれ以外にも最下部から *Norigondolella navicula* が、最上部からは *Mockina* 属が検出されている. このことは、石巻山石灰岩体と同様に田原石灰岩体の堆積年代も前期ノーリアンから中期ノーリアンであることを示している. 即ち、石巻山石灰岩体も田原石灰岩体も三疊紀前期ノーリアンから中期ノーリアンのほぼ同時期に堆積したと考えられる.

第2項 ノーリアンにおけるパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲と石巻山石灰岩体、田原石灰岩体の Sr 同位体組成

Koepnick et al. (1990) は中生代三畳紀からジュラ紀の期間に限定して Burke et al. (1982) が作成した顕生代海水の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 変動曲線 (Fig. 1) に供した試料の再評価を行い、修正した海水の Sr 同位体組成変動曲線を発表した (Fig. 43). これによると三畳紀ノーリアンの海水のすべての試料の Sr 同位体組成は 0.7075-0.7078 の範囲に含まれていた. Burke et al. (1982) 以降, Sr 同位体組成変動曲線として広く参照されている Faure and Mensing (2005) による, ペルム紀から三畳紀にかけての Sr 同位体組成データ (Fig. 2) は, この Koepnick et al. (1990) の測定データをもとにして, McArthur et al. (2001) が LOWESS 法 (Locally WEighted Scatterplot Smoother; Howarth and McArthur, 1997) によって統計的処理を施した変動曲線である. Burke et al. (1982) の変動曲線より当時の実際の海水に近い変動曲線であることが見込まれる. それによると三畳紀ノーリアンの海水の Sr 同位体組成は 0.7076-0.7080 の範囲である (Fig. 44). Koepnick et al. (1990) の範囲 (0.7075-0.7078) よりわずかに高めであるが, 本論文では当時の海水の Sr 同位体組成範囲として, この McArthur et al. (2001) による 0.7076-0.7080 を採用する.

第1章で述べたように Sr は海洋中における滞留時間が 400 万年と長い一方, 1000 年で海洋全体が攪拌されるから, もし, 石巻山石灰岩体と田原石灰岩体が, これまで述べてきたように, 同じ時代に, 共に開かれた海洋 (パンサラッサ海) で堆積し, 堆積後の変質がなければ, ほとんど同じ Sr 同位体組成となるはずである. これまで, 石巻山石灰岩体も田原石灰岩体も, 赤道に比較的近いパンサラッサ海西方の海山頂部に堆積し, プレート運動によって, ジュラ紀に日本列島に付加されたと考えられてきた. 本来なら石巻山石灰岩も田原石灰岩も Sr 同位体組成範囲は 0.7076-0.7080 の範囲内の値を示すはずである.

ところが実際に石巻山石灰岩体と田原石灰岩体で, 堆積場周辺の海水の Sr 同位体組成を保持していると考えられる (Denison et al. (1994) による 「 $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ かつ $\text{Mn} < 300$ ppm」の基準に適合した) 石灰岩試料 (石巻山石灰岩: 45 試料中 28 試料, 田原石灰岩: 28 試料中 13 試料) の Sr 同位体組成範囲は石巻山石灰岩で 0.7061-0.7076 (Table 5), 田原石灰岩で 0.7071-0.7079 (Table 6) であった.

石巻山石灰岩の 28 試料について, その内の 7 試料は Sr 同位体組成が 0.7065 以下

であった（最小値は 0.7061）. この 0.7065 という値は顕生代海水の Sr 同位体組成変動の最小値（0.7068）（Burke et al., 1982）を大きく下回っている. そして、堆積時の開かれた海水（パンサラッサ海水）の Sr 同位体組成（0.7076-0.7080）範囲内の試料はわずか 1 試料であり、石巻山石灰岩の Sr 同位体組成はパンサラッサ海水と全く異なっている（Table 5; Fig. 42）.

田原石灰岩 13 試料については、堆積時のパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲（0.7076-0.7080）内の試料が 4 試料、Sr 同位体組成が 0.7075 以下は 9 試料、0.7081 以上の試料はなかった（Table 6; Fig. 42）. パンサラッサ海水と比べて、石巻山石灰岩ほどの隔たりはないが、試料の 2/3 以上が当時のパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲よりも低い値であった.

第 4 章, 第 2 節, 第 2 項で報告した Denison et al. (1994) 基準での制限を加えていない各岩体のすべての石灰岩試料の Sr 同位体組成範囲は、石巻山石灰岩, 0.7055-0.7077（平均値: 0.7069）、田原石灰岩, 0.7071-0.7083（平均値: 0.7076）であった.

第3項 石巻山石灰岩体、田原石灰岩体への熱水の関与

堆積後変質していない石巻山石灰岩体のほとんどすべての試料、ならびに田原石灰岩体の 2/3 以上の試料が、当時のパンサラッサ海水の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 範囲、0.7076-0.7080 より低い値を示すのはなぜであろうか？

石巻山石灰岩試料と田原石灰岩試料が低い Sr 同位体組成を示すためには、両岩体の堆積場である海域に、Sr 同位体組成の低い Sr が供給され続けることが不可欠である。その Sr 供給源の可能性として考えられるのは次の 2 ケースで、それらは、

- (1) 海洋底から噴出する Sr 同位体組成が低い海洋熱水の関与
- (2) 塩基性岩を後背地とする Sr 同位体組成が低い河川水の関与

である。この項ではまず両石灰岩体への低い Sr 同位体組成を持つ海洋熱水の関与の可能性について考察する。

海山・海嶺近傍の海洋熱水については海洋探査技術の向上に伴い、急速に知見が広がっている (Tivey, 2007)。海洋熱水は熱水ブルームとなって海水との間に不連続面的な境界ができ、熱水成分は容易に海水に拡散しない (Kawahata, 2008) ことがある。現在の海洋熱水の Sr 同位体組成は 0.702-0.706 (Palmer and Edmond, 1989) 程度、Sr 濃度は 50-350 μM (Palmer and Edmond, 1989) 程度である。具体的な熱水の Sr 濃度測定値には、ホットスポット起源の Loihi 海山の 100 μM 、海嶺起源の Rainbow 熱水 (Mid-Atlantic Ridge) の 200 μM (Douville et al., 2002) がある。一方、現在の開かれた海水の Sr 濃度は全海洋について 87 μM (およそ 8 ppm) で一定 (Douville et al., 2002) である。

このように低い Sr 同位体組成を有する海洋熱水は、石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の堆積時にどのように関与したのであろうか。三疊紀ノーリアンの開かれた海洋パンサラッサに海底からの熱水が流入し、パンサラッサ海水と海洋熱水との混合が起きれば、熱水と混合した海水の Sr 同位体組成は開かれた海洋とは異なっていた可能性がある。

田原石灰岩の希土類元素 (REE) 存在度パターンは、石灰岩堆積に際して海洋熱水が関与したことを示唆している。田原石灰岩の希土類元素 (REE) 存在度パターン (コンドライトで規格化) は Ce, Eu の負のアノマリーを持ち、Eu の負のアノマリーは大きくない (Tanaka et al., 2003)。海洋熱水は通常、正の Eu アノマリーを持つ (Douville et al., 2002) から、田原石灰岩の堆積場において海水が石灰岩堆積の主役であったことは確かであろう。ところが、田原石灰岩に Eu の負のアノマリーを持たない試料が存在し (Tanaka et al., 2003)、その Sr 同位体組成は 0.7073 と低かった。このことは低い Sr 同位体組

成の田原石灰岩試料は海洋熱水の影響を受けていることを示唆している。

石巻山石灰岩体と田原石灰岩体が堆積した海山周辺のパンサラッサ海水に海洋熱水が関与したことを検討するために、石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の堆積場における、パンサラッサ海水と海洋熱水の Sr マスバランスを考える。熱水プルーム中の海洋熱水の Sr 同位体組成を 0.7030 (Loihi 海山) (Palmer and Edmond, 1989), 三畳紀ノーリアンのパンサラッサ海水の Sr 同位体組成を 0.7078 と仮定する (McArthur et al., 2001)。この時、海洋熱水の Sr 濃度は $100 \mu\text{M}$ (Loihi 海山), 当時のパンサラッサ海水の Sr 濃度を現代の海洋と同一の $87 \mu\text{M}$ とすれば (Douville et al., 2002), 石巻山石灰岩体は熱水 33%, パンサラッサ海水 67% の混合 (体積比) によってマスバランスし、石巻山石灰岩の Sr 同位体組成の最小値 0.7061 (Table 5) が説明可能である。同じように、田原石灰岩体は海洋熱水 10%, パンサラッサ海水 90% の混合 (体積比) によってマスバランスし、田原石灰岩の Sr 同位体組成の最小値 0.7071 (Table 6) が説明可能である。石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の海洋底からの海洋熱水の流入量に差があれば、海洋熱水とパンサラッサ海水との混合比は石巻山石灰岩体と田原石灰岩体とで異なるであろう。そして、その場が閉鎖的または半閉鎖的な海域で、海水の滞留があれば Sr 同位体組成が上記マスバランスに達する可能性はますます高まるであろう。

純海水から生成したと考えられている南大東島環礁の第四系カルサイトの Mn 濃度, Fe 濃度は 9.1 ppm, 33.1 ppm (Aizawa and Akaiwa, 1988) である。さらに、南大東島から 10 数 km 離れたところにある北大東島は南大東島と全く同じ成因の第四系石灰岩で、ドロマイト化されていない純粋な石灰岩の Sr 同位体組成は大洋のそれと同一であった (Ohde and Elderfield, 1992)。このことから、純海水でできた珊瑚起源の石灰岩の Mn 濃度, Fe 濃度はおよそ 9.1 ppm, 33.1 ppm 程度と考えられる。

一方、石巻山石灰岩の Mn 濃度, Fe 濃度の平均値 (28 試料) はそれぞれ 46.3 ppm, 109 ppm (Table 5), 田原石灰岩の Mn 濃度, Fe 濃度の平均値 (13 試料) はそれぞれ 79.2 ppm, 498 ppm (Table 6) であった。ここで、海洋熱水の Mn 濃度, Fe 濃度はそれぞれ 3~120 ppm, 0~1300 ppm (Douville et al., 2002), 現代の海水の Mn 濃度, Fe 濃度はそれぞれ 0.033 ppb, 0.1 ppb (Douville et al., 2002) である。Denison et al. (1994) によれば、石灰岩中の Mn 濃度と Fe 濃度がそれぞれ、300 ppm, 3000 ppm であれば堆積後変質を受けていないから、

石巻山石灰岩の Mn 濃度は

9.1 ppm (海水のみ) < Mn= 46.3 ppm (石巻山) < 300 ppm (堆積後変質)

石巻山石灰岩の Fe 濃度は

33.1 ppm (海水のみ) < Fe= 109 ppm (石巻山) < 3000 ppm (堆積後変質)

となり、海水だけからできたにすれば高濃度で、堆積後変質を受けたにすれば低濃度である。このことは、石巻山石灰岩の堆積時に海洋熱水が関与した可能性を窺わせる。

同様に、田原石灰岩体について、

田原石灰岩の Mn 濃度は

9.1 ppm (海水のみ) < Mn= 79.2 ppm (田原) < 300 ppm (堆積後変質)

田原石灰岩の Fe 濃度は

33.1 ppm (海水のみ) < Fe= 498 ppm (田原) < 3000 ppm (堆積後変質)

となり、ここでも海洋熱水の関与が窺われる。

海洋熱水と当時のパンサラッサ海水との Sr マスバランスと、石灰岩中の Mn, Fe 濃度の検討によって、石巻山石灰岩と田原石灰岩が海洋熱水とパンサラッサ海水が共存した堆積場で生成したと考えても大きな矛盾がないことがわかった。このミキシングのエンドメンバーは堆積時のパンサラッサ海水と海山近傍の熱水プルーム中の海洋熱水である。パンサラッサ海水の Sr 同位体組成は全海洋にわたって一様で、時間の経過に応じてなだらかな変動しかしないが、熱水プルームの規模は地域限定的で常時安定だとは限らない。炭酸塩殻を形成する生物は時々刻々とカルサイトを結晶化しているから、それぞれの石灰岩体の堆積場における Sr 同位体組成は熱水プルームのパンサラッサ海水への関与の程度に応じて大きく変動する。海山型石灰岩の Sr 同位体組成が堆積時のパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲を含んで、大きく変動する例の多くはこの理由で説明が可能である。

一方、葛生石灰岩の Sr 同位体組成は堆積時の Sr 同位体組成変動曲線の範囲内に収まり (Miura et al., 2004), Sr 同位体組成変動が小さいペルム系石灰岩であるが、

葛生石灰岩 (calcite) の Mn 濃度は

9.1 ppm (海水のみ) < Mn= 16.7 ppm (葛生) < 300 ppm (堆積後変質)

葛生石灰岩 (calcite) の Fe 濃度は

33.1 ppm (海水のみ) < Fe= 302 ppm (葛生) < 3000 ppm (堆積後変質)

で、Mn 濃度は石巻山石灰岩、田原石灰岩に比べて、南大東島石灰岩に近く、海水の関与が大きいことを窺わせる。Mn 濃度が低い (<30 ppm) 葛生石灰岩、南大東島石灰岩は Sr 同位体組成が、開かれた (パンサラッサ) 海水の変動曲線上の値であるのは主に開かれた (パ

ンサラッサ) 海水だけでできたからだと考えられる. Mn 濃度が若干高い (30 ppm< 50-100 ppm<< 300 ppm) 田原石灰岩, 石巻山石灰岩は Sr 同位体組成が開かれた (パンサラッサ) 海水の変動曲線より低く推移する. これは, 堆積に際して, 低い Sr 同位体組成の海洋熱水が開かれた (パンサラッサ) 海水に対して関与した結果であると考えられる.

第4項 石巻山石灰岩体、田原石灰岩体への河川水の関与

豊橋市の石巻山北部と田原市の蔵王山・衣笠山北部には三波川変成コンプレックスの御荷鉾緑色岩が小規模に分布している (Fig. 10; Fig. 11). その Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は 0.703-0.707 (Tanaka et al., 1979) で、このような塩基性岩を後背地とする河川水の Sr 同位体組成は低くなる (Goldstein and Jacobsen, 1987). 石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の低い Sr 同位体組成は塩基性岩を後背地とする河川水に影響された海水の可能性も考えられる. この場合は堆積時の海山周辺のパンサラッサ海水と低い Sr 同位体組成の河川水とのミキシングによって Sr 同位体組成が低下することになる. しかし、河川水の Sr 濃度は海洋水に比べればはるかに低く、一例をあげれば、現代の北上川で 0.03 ppm (Goldstein and Jacobsen, 1987) 程度である.

田原石灰岩堆積時の Sr マスバランスを、河川水として北上川の Sr 同位体組成と Sr 濃度、海洋水として堆積時の三畳紀ノーリアンパンサラッサ海水の Sr 同位体組成と現代の海洋水 Sr 濃度をあてはめると、

河川水	Sr 同位体組成	0.7063 (北上川)	海水	Sr 同位体組成	0.7078
	Sr 濃度	0.03 ppm (北上川)		Sr 濃度	8 ppm

となり、河川水 99.6%、海水 0.4% (体積比) でマスバランスして田原石灰岩の Sr 同位体組成の最小値 0.7071 が説明できる.

石巻山石灰岩について同じように Sr マスバランスを考えると、Sr 同位体組成の最小値は 0.7061 であるから、もっと多量な河川水量が必要で、ほとんど河川水単独でないと Sr 同位体組成 0.7061 は説明できない. このことは、海山型石灰岩でありながら、淡水下で堆積したことになり現実的でない.

本章、第3項、第4項で、Sr 同位体組成が標準的な海水に比べて大きく低下する海山型石灰岩の成因について2種の可能性を提起し、検討した. その結果、低い Sr 同位体組成の河川水だけの関与は考えにくいことがわかった. 石巻山石灰岩体、田原石灰岩体の低い Sr 同位体組成の主因は熱水関与の可能性が強いと考えられる.

第5項 石巻山石灰岩体、田原石灰岩体の堆積場

石巻山石灰岩体、田原石灰岩体の堆積場として、三畳紀ノーリアンのパンサラッサ海水に海底から低い Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) の海洋熱水が流入している半閉鎖的領域の可能性が高いことがわかった。

このような閉鎖的あるいは半閉鎖的領域が現代のヨーロッパに存在する。スカンジナビア半島に隣接したバルト海は、ヨーロッパ大陸における半閉鎖的領域である。この領域に流れ込む河川は後背地である先カンブリア時代の堆積岩の影響で Sr 同位体組成が高くなっている (例えば, Kemi 河; 0.7330, Kalix 河; 0.7316)。これら河川水の流入によってバルト海やボスニア湾の海水の Sr 同位体組成 (0.70933-0.70972) は現代の広く認められた開かれた海洋水 (0.70915) に比べて有意に高くなっている (Andersson et al., 1992)。

一般的に海山は海洋地殻の玄武岩からできている。海山型石灰岩体下部の玄武岩の Sr 同位体組成は 0.704 ± 0.002 (Faure, 1986) で、これらの値は Tanaka et al. (1979) による西南日本、四国および紀伊半島の緑色岩の Sr 同位体組成, 0.703-0.707 とよく符合している。塩基性火山岩を後背地とする河川水の Sr 同位体組成は現代の海洋の値, 0.7092 より明らかに低くなる。Goldstein and Jacobsen (1987) は河川水と開かれた海洋水の Sr 同位体組成の関係について考察し、日本・フィリピンの多くの河川水の Sr 同位体組成が海洋水より有意に低い (例えば、日本の北上川; 0.70633, 最上川; 0.70711, フィリピンの Agno 河; 0.70452, Cagayan 河; 0.70622) ことを報告している。これらの地域に現在、閉鎖的領域はなく、フィリピンのシブヤン海など半閉鎖的領域の海水の地球化学的データも報告されていない。しかし、もし、この地域にバルト海やボスニア湾などのような半閉鎖的領域があれば、その領域の Sr 同位体組成は低くなるであろう。そして、そこに生息する生物の炭酸塩殻も低い Sr 同位体組成を持ち、それらが堆積した炭酸塩岩の Sr 同位体組成も現代の開かれた海水のそれよりも低くなるはずである。

Scotese (2001) の古地理図によれば、後期三畳紀にパンゲア大陸が分裂を始めた。ちょうどこの時期に石巻山石灰岩体や田原石灰岩体を堆積した海山はパンサラッサ海西方のパンサラッサ海から半閉鎖的に隔離した領域にあったのであろう。日本列島の南には後期古生代から中生代にかけて列島または海の中に高まりがあったとされ、黒瀬川—大船渡列島と称されている (Kimura et al., 1975; Kimura, 2002)。この列島により区切られた領域または半閉鎖的領域は、Sr 同位体組成が低い海洋熱水の影響を受けて低い Sr 同位体

組成を有していたのかもしれない。

Sugitani and Mimura (1998) は美濃帯の層状放散虫チャートの地球化学的検討によって、その堆積場が開かれた海洋ではないと主張している。彼らは半閉鎖的の海域でそれらが堆積したと考えている。Kunimaru et al. (1998), Shimizu et al. (2001) は美濃帯と秩父帯における層状放散虫チャートは大陸近傍で生成したと報告している。これらの報告は石巻山石灰岩体や田原石灰岩体が開かれたパンサラッサ海で堆積したのではなく、半閉鎖的の海域でできたと考える私たちの主張と軌を一にしている。

Figure 39, Figure 40 に示すように、石巻山石灰岩体も田原石灰岩体も概ね下部は低い Sr 同位体組成を持ち、上部は高い Sr 同位体組成を持つ。最も高度の高い採集点は最も高い Sr 同位体組成を有している (Table 1; Table 2)。共に Denison et al. (1994) の厳しい基準では変質として除外されるが、もし、岩体全体が変質を受けていないとすると、石灰岩体の Sr 同位体組成は、熱水活動の程度に応じて大きく変動し、岩体最上部で最も大きな Sr 同位体組成となっている。

第6項 結論

ほぼ同時期に堆積した石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 変動の原因が種々検討によって明らかになってきた。現在考えられる、最も確からしいシナリオは次の通りである。

石巻山石灰岩体と田原石灰岩体が堆積した三疊紀前期ノーリアンから中期ノーリアンの海山近傍の海底には熱水噴出口があった。そこから噴出する海洋熱水は海山を構成する塩基性岩の影響で Sr 同位体組成が低かった。それらの海山はパンサラッサ海西方に位置していたが、海山を取り巻いて陸地が存在し、パンサラッサ海から隔絶することもあった。海水が滞留しがちなその海域で海底から噴出する海洋熱水とパンサラッサ海水は混合し、周囲の開かれたパンサラッサ海水に比べて Sr 同位体組成が低い海域となった。

その海域で生活する生物の炭酸塩殻は、低い Sr 同位体組成の海水に影響されて、低い Sr 同位体組成の石灰岩となった。石巻山石灰岩体と田原石灰岩体はほとんど同時期に堆積したが、堆積場の周囲の環境は全く同じであったわけではない。海洋熱水の影響をより強く受けた石巻山石灰岩体は Sr 同位体組成がパンサラッサ海水に比べて顕著に低い石灰岩となり、田原石灰岩体も石巻山石灰岩ほどではないがパンサラッサ海水に比べて Sr 同位体組成がわずかに低くなった。

Sr マスバランスは、石巻山石灰岩は最も海洋熱水の関与が強いときで熱水：パンサラッサ海水 = 1 : 2 (体積比)、田原石灰岩で最も海洋熱水の関与が強いときは熱水：パンサラッサ海水 = 1 : 9 (体積比) であった。このように両石灰岩体の Sr 同位体組成の変動はパンサラッサ海水への海洋熱水関与の程度に比例している。

第6章 まとめ

本研究において以下のことが明らかになった。

1. 浜名湖西方地域に多産する秩父帯石灰岩体のうち、豊橋市石巻山石灰岩体上部と田原市田原石灰岩体上部から三畳紀前期ノーリアンから中期ノーリアンを示す *Mockina* 属コノドントが、両岩体下部からは、同じく三畳紀前期ノーリアンを示す *Norigondolella navicula* が検出された。この地域の石灰岩からの明確なコノドント種検出の報告は初めてである。

コノドント化石帯により、石巻山石灰岩体ならびに田原石灰岩体の堆積年代はともに三畳紀前期ノーリアンから中期ノーリアンと考えられる。さらに、これら 2 石灰岩体の近隣の鳥羽市神島石灰岩体からは後期三畳紀のコノドントを想起させる小片が検出されている。

2. 浜名湖西方地域の石灰岩体のうち、豊橋市石巻山石灰岩体、田原市田原石灰岩体の堆積年代は両岩体とも上記 1 のように三畳紀前期ノーリアンから中期ノーリアンである。この地域の秩父帯が西南日本各地の秩父帯のどのユニットに該当するかについては未知の部分が多く、北部秩父帯と南部秩父帯の区分けも明確でない。

筆者は三波川変成コンプレックスの御荷鉾緑色岩に近接する、この地方の石巻山石灰岩体、田原石灰岩体を含むチャート、緑色岩、混在岩、石灰岩を主体とするユニットはその地質学的特徴から北部秩父帯であると考えている。本研究によって、三畳系石灰岩と中期ジュラ紀末期から後期ジュラ紀の珪質泥岩を含む、緑色岩・石灰岩・チャート主体ユニット (Niwa, 2004) が豊橋・田原の浜名湖西方地域に分布することが明らかになった。

3. 豊橋市石巻山石灰岩体、田原市田原石灰岩体の堆積年代は両岩体とも上記 1 のように三畳紀前期ノーリアンから中期ノーリアンの間である。石灰岩の Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) は堆積後の変質がなければ堆積当時の周囲の海水の Sr 同位体組成と同一で、両石灰岩体が堆積した時代のパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲は 0.7076-0.7080 (McArthur et al., 2001) と報告されている。

一般的に、堆積した石灰岩の Sr 同位体組成を変化させるような変質作用があると石灰岩の Sr, Mn, Fe 濃度は、変質程度に応じて変化する。本研究では「 $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ かつ $\text{Mn} < 300$ ppm」の石灰岩試料を当時の海水の Sr 同位体組成を保持していると考え (Denison et al., 1994), その他の地質学的特徴も勘案し、石巻山石灰岩は 28/45 試

料, 田原石灰岩は 13/28 試料が堆積後の変質を受けていないと考えた.

海水の Sr 同位体組成を保持していると考えられる石灰岩の Sr 同位体組成範囲は石巻山石灰岩, 0.7061-0.7076, 田原石灰岩, 0.7071-0.7079 であった. 石巻山石灰岩には当時のパンサラッサ海水の Sr 同位体組成範囲 (0.7076-0.7080) 内の試料がほとんどなく, それよりも低い値を示した. 田原石灰岩についても 2/3 以上が低い値であった. 石巻山石灰岩と田原石灰岩の低い Sr 同位体組成を説明するためには, 両岩体の堆積場である海域に低い Sr 同位体組成の Sr が供給され続けることが不可欠である. その Sr 供給源の可能性として考えられるのは海洋底から噴出する低い Sr 同位体組成の海洋熱水である. これら両岩体は周囲のパンサラッサ海水と海山近傍の海洋熱水との混合によるパンサラッサ海水よりも低い地域的な Sr 同位体組成の海水で生育した海棲生物の炭酸塩殻によって生成した石灰岩であると考えられる.

石巻山石灰岩体と田原石灰岩体の堆積場における, 当時のパンサラッサ海水と海洋熱水の Sr マスバランスを考えると, 石巻山石灰岩体はおよそ熱水 33%, パンサラッサ海水 67% の混合 (体積比) でマスバランスし, 石巻山石灰岩体の Sr 同位体組成の最小値 0.7061 が説明できる. 同じく, 田原石灰岩はおよそ熱水 10%, パンサラッサ海水 90% の混合 (体積比) でマスバランスし, 田原石灰岩体の Sr 同位体組成の最小値 0.7071 が説明できる. 石巻山石灰岩と田原石灰岩の混合比の違いは, それぞれの堆積場における海洋熱水の影響の違いに起因すると考えれば十分説明可能である. そして, その場が閉鎖的または半閉鎖的な海域で, 海水の滞留があれば, Sr 同位体組成が上記マスバランスに達する可能性はますます高まるであろう.

これまで, 同じ地質時代の海水の Sr 同位体組成は全海洋で同じ値を示すと考えられていたため, もし, その値と異なる Sr 同位体組成を示す石灰岩が存在すれば, それらは変質していると考えられてきた. しかし, 浜名湖西方地域の未変質な石灰岩の Sr 同位体組成を検討した本研究によって, 全海洋の Sr 同位体組成が, 常に同じ値を示すわけではないことがわかった. このことは開かれた海洋の海水と, それらと異なる Sr 同位体組成を持つ流体 (例えば海洋熱水) が混合する海域で, 本研究対象の石灰岩が堆積したことを示唆している. このように石灰岩の Sr 同位体組成を考察する際には, それらが汎世界的な海洋の値を示している場合もあれば, 地域的な海洋の値を示す場合もあるということを念頭に置くべきである.

謝辞

研究活動全般にわたり格別なるご指導とご高配を賜りました指導教官である三村耕一博士に甚大なる謝意を表します。私が県立高等学校教員を兼務しつつ4年間で博士論文をまとめることができたのは、先生が研究者に必要な研究対象への真摯さ、厳しさを常に私に示してくださり、私の至らなさにも辛抱強く付き合っていたからに他なりません。

同じく、博士前期課程の指導教官である田中剛博士にも格別なるご指導、ご高配とご援助を賜りました。先生からは研究の面白さ、やりがいをお示しいただきました。また、スイスにおける国際会議にも参加させていただき、私にとって、一生の宝となりました。厚くお礼申し上げます。

名古屋大学の浅原良浩博士、川邊岩夫博士、山本鋼志博士、南雅代博士、東田和弘博士、井龍康文博士、林誠司博士、吉田英一博士、藤田芳和氏、宮崎大学教育文化学部の山北聡博士、徳島大学総合科学部の石田啓祐博士、自然史科学研究所の猪郷久義博士、新潟大学理学部の松岡篤博士、応用地質(株)の丹羽耕輔氏には地球化学、地質学、古生物学の理論と実験について貴重なご教示をいただきました。心より感謝申し上げます。これら先生方のご指導、ご助言をいただき、本論文の本旨を固めることができました。本当にありがとうございました。

また、この研究は石灰岩の採集が不可欠でした。一介の学生であり、高等学校教員である私にも親切な対応をいただき、快く貴重な試料を提供していただいた、豊橋市の三嶽鉦山(有)社長の中瀬博康氏(石巻山石灰岩)、田原市の田原鉦産(株)常務取締役の原菌義秀氏(田原石灰岩)、三重県鳥羽市教育委員会の豊田祥三氏(鳥羽市神島石灰岩)、浜松市竜ヶ岩洞支配人の小野寺秀和氏(竜ヶ岩洞石灰岩)に厚く感謝申し上げます。石灰岩試料の採集なくして、この研究は到底成り立ちませんでした。

学生生活においては、名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻地球化学講座の多数の研究室仲間との良き出会いに恵まれ、大いに励まされました。学生諸氏にとっては各人のご父母様と同世代の私を普通のクラスメイトとして受け入れていただき、楽しい学生生活を送ることができました。逐一お名前は記しませんが、研究生活を共有したすべての研究室の仲間に厚くお礼申し上げます。

研究活動費においては、平成22年度、日本学術振興会科学研究費補助金奨励研究「浜名湖西部の秩父帯ジュラ紀付加コンプレックスの石灰岩から産するコノドントの研究」からご支援をいただきました。国民の貴重な税金から経済的支援をいただいでこの研究の一

部は成り立ちました。

愛知県立明和高等学校定時制課程の教頭，金子 悟先生をはじめとする管理職ならびに同僚の皆さんには，常に，私の研究活動を深く理解し，励まし続けていただきました。心よりお礼申し上げます。

参考文献

- Aizawa, S. and Akaiwa, H., 1988. Geochemical behavior of transition metals during the formation of protodolomite in Minamidaitojima Island, Japan. *Chem. Geol.* 67, 275-284.
- Andersson, P.S., Wasserburg, G.J. and Ingri, J., 1992. The sources and transport of Sr and Nd isotopes in the Baltic Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 459-472.
- Asahara, Y., Tanaka, T., Kamioka, H., Nishimura, A. and Yamazaki, T., 1999. Provenance of the north Pacific sediments and process of source material transport as derived from Rb-Sr isotopic systematics. *Chem. Geol.* 158, 271-291.
- Asahara, Y., Ishiguro, H., Tanaka, T., Yamamoto, K., Mimura, K., Minami, M. and Yoshida, H., 2006. Application of Sr isotopes to geochemical mapping and provenance analysis: the case of Aichi Prefecture, central Japan. *Appl. Geochem.* 21, 419-436.
- Brand, U., Azmy, K., Tazawa, J. Sano, H. and Buhl, D., 2010. Hydrothermal diagenesis of Paleozoic seamount carbonate components. *Chem. Geol.* 278, 173-185.
- Brand, U., 2004. Carbon, oxygen and strontium isotopes in Paleozoic carbonate components: an evaluation of original seawater-chemistry proxies. *Chem. Geol.* 204, 23-44.
- Briggs, D.E.G., Clarkson, E.N.K. and Aldridge, R.J., 1983. The conodont animal. *Lethaia* 16, 1-14.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F. and Otto, J.B., 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516-519.
- Denison, R.E., Koepnick, R.B., Fletcher, A., Howell, M.W. and Callaway, W.S., 1994. Criteria for the retention of original seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in ancient shelf limestones. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 112, 131-143.
- DePaolo, D.J. and Ingram, B.L., 1985. High resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science* 277, 938-941.
- Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvu, P., Colon, C.F.J., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D. and Appriou, P., 2002. The rainbow vent fluids (36 14 , MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 184, 37-48.
- Elderfield, H., 1986. Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 57, 71-90.
- Epstein, A. G., Epstein, J. B. and Harris, L. D., 1977. Conodont color alteration: an index to

- organic metamorphism. U.S. Geol. Surv. Profess. Pap. 995, 1-27.
- Faure, G., Hurley, P. M. and Powell, J. L., 1965. The isotopic composition of strontium in surface water from the North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 209-220.
- Faure, G., 1986. Principles of isotope geology, second edition. John Wiley & Sons, New York.
- Faure, G. and Mensing, T.M., 2005. Isotope: principles and applications, third edition. John Wiley & Sons, New York.
- Fu, E. and Somasundaran, P., 1986. Alizarin red S as a flotation modifying agent in calcite-apatite systems. *Int. J. Miner. Proc.* 18, 287-296.
- 藤貫 正・渡部美南子・富樫 幸雄 (Fujinuki, T., Watanabe, M., Togashi, Y.). 1968. 炭酸塩鉱物の染色法. *地質ニュース (Chishitsu News)* 171, 35-39.
- Goldstein, S. J. and Jacobsen, S. B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 66, 245-272.
- Hamilton, E. I., 1966. The isotopic composition of strontium in Atlantic Ocean water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1, 435-436.
- Helsen, S., David, P., Fermont and W.J.J., 1995. Calibration of conodont color alteration using Color Image Analysis. *Jour. Geol.* 103, 257-267.
- 久田健一郎, 1984. 関東山地南部芦ヶ久保-鴨沢地域の中・古生層. *地質雑.* 90, 139-156.
- 堀 常東, 2004a. 5万分の1地質図幅「豊橋」地域の秩父帯チャートから産するペルム紀放射虫化石. *地質調査研究報告* 55, 287-301.
- 堀 常東, 2004b. 5万分の1地質図幅「豊橋」地域の秩父帯チャートから産する三疊紀放射虫化石. *地質調査研究報告* 55, 303-334.
- 堀 常東, 2004c. 5万分の1地質図幅「豊橋」地域の秩父帯チャートから産するジュラ紀放射虫化石. *地質調査研究報告* 55, 335-388.
- 堀 常東, 2004d. 愛知県田原市蔵王山に分布するチャートから産するペルム紀放射虫化石. *大阪微化石研究会誌, 特別号* 13, 1-11.
- 堀 常東, 2008. 豊橋及び田原地域の地質, 第3章, 秩父帯ジュラ紀付加コンプレックス. *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, 7-37.
- Hornung, T., 2007. Multistratigraphy of the Draxllehen quarry near Berchtesgaden (Tuvalian-Lacian2): Implications for Hallstatt Limestone sedimentation and

- palaeoclimate in the aftermath of the 'Carnian Crisis'. *Austrian Jour. of Earth Sci.* 100, 82-99.
- Howarth, R.J. and McArthur, J.M., 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: a robust LOWESS fit to the marine strontium isotope curve for the period 0 to 206 Ma, with look-up table for the derivation of numerical age. *J. Geol.* 105, 441-456.
- Huckriede, R., 1958. Die conodonten der Mediterranen Trias und ihr stratigraphischer wert. *Paläontol. Z.* 32, 141-175.
- 家田健吾・杉山和弘, 1998. 豊橋市東部地域の秩父帯から産出する三疊紀放射虫化石. 豊橋市自然史博物館報告 No. 8, 17-21.
- 猪郷久義, 1979. 古生物コノドントー四億年を刻む歴史. NHKブックス, 日本放送出版協会.
- 池田芳雄, 1990. 葦毛湿原調査報告書. 豊橋市教育委員会, 豊橋市, 14p.
- International Commission on Stratigraphy, 2009. International Stratigraphical Chart. <http://www.stratigraphy.org/upload/ISChart2009.pdf>.
- Ishida, K. and Hirsch, F., 2001. Taxonomy and faunal affinity of Late Carnian-Rhaetian conodonts in the southern Chichibu Belt, Shikoku, SW Japan. *Riv. Italiana Paleontol. Stratigr.* 107, 227-250.
- Ishida, K. and Hirsch, F., 2010. The Triassic conodonts of the NW Malayan Kodiang Limestone revisited: Taxonomy and paleogeographic significance. *Gondwana Research* 19, 22-36.
- 磯見 博・井上正昭, 1972. 浜松地域の地質. 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅), 地質調査所, 35p.
- Isozaki, Y., Maruyama, S. and Fukuoka, F., 1990. Accreted oceanic materials in Japan. *Tectonophysics* 181, 179-205.
- Ito, T., 1993. Sr isotope stratigraphy of Cenozoic seawater: An evaluation of published seawater Sr isotopic data. *Jour. Geol. Soc. Japan* 99, 739-753 (in Japanese with English abstract).
- Jacobsen, S.B. and Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 37-57.
- Kani, T., Fukui, M., Isozaki, Y. and Nohda, S., 2008. The Paleozoic minimum of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the Capitanian (Permian) mid-oceanic carbonates: A critical turning point in the

- Late Paleozoic. *Jour. Asian Earth Sci.* 32, 22-33.
- Kawahata, H., 2008. *Global marine environments*. Univ. Tokyo Press, Tokyo, 224p (in Japanese).
- 河戸克志・磯崎行雄・板谷徹丸, 1991. 四国中央部における三波川帯・秩父累帯間の地体構造境界. *地質雑.* 97, 959-975.
- Kimura, T., Yoshida, S. and Toyohara, F., 1975. Paleogeography and earth movements of Japan in the Late Permian to Early Jurassic Sambosan stage. *Jour. Facul. Sci., Univ. Tokyo Sect. II* 19, 149-177.
- Kimura, T., 2002. Diastrophism of Japanese archipelago: from a new point of view (*Nihon rettou no chikaku hendou*). Aichi Shuppan. p.p. 76-83 (in Japanese).
- Koepnick, R. B., Denison, R.E., Burke, W. H., Hetherington, E. A. and Dahl, D. A., 1990. Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 80, 327-349.
- コノドント研究会, 1972. 武甲山石灰岩から三疊紀後期のコノドント発見. コノドントによる秩父山地の地質学的研究会サーキュラー 4, 4.
- Kozur, H. and Mostler, E., 1971. Probleme der Conodontenforschung in der Trias. *Geol. Pal. Mitt. Innsbruck* 1, 1-19, Innsbruck.
- Krystyn, L., 1980. Stratigraphy of the Hallstatt region. *Guidebook, Abstracts, Second European Conodont Symposium-ECOS II*. *Abh. Geol. B. -A.* 35, 69-98.
- Kunimaru, T., Shimizu, H., Takahashi, K. and Yabuki, S., 1998. Differences in geochemical features between Permian and Triassic cherts from the Southern Chichibu terrane, southwest Japan: REE abundances, major element compositions and Sr isotopic ratios. *Sediment. Geol.* 119, 195-217.
- 松岡 篤・山北 聡・榊原正幸・久田健一郎, 1998. 付加体地質の観点に立った秩父累帯のユニット区分と四国西部の地質. *地質雑.* 104, 634-653.
- McArthur, J.M., 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy. *Terra Nova* 6, 331-358.
- McArthur, J.M. and Howarth, R.J., 1998. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS V 2. A revised best-fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with a revised look-up table for derivation of numerical age. *Am. Assoc. of Petrol. Geologist Annual Meeting, Tulsa, Okla., AAPG*.

- McArthur, J.M., Howarth, R.J. and Bailey, T.R., 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *J. Geol.* 109, 155-170.
- Meyers, H. M., 1968. Alizarin and tetracycline binding by bone mineral. *Am. J. Phys. Anthropol.* 29, 179-182.
- Miura, N., Asahara, Y. and Kawabe, I., 2004. Rare earth element and Sr isotopic study of the Middle Permian limestone-dolostone sequence in Kuzuu area, central Japan: Seawater tetrad effect and Sr isotopic signatures of seamount-type carbonate rocks. *Jour. Earth Planet. Sci., Nagoya Univ.* 51, 11-35.
- 水垣桂子, 1985. 浜名湖北西地域の秩父系に産する放散虫化石. 瑞浪市化石博物館研究報告 12, 171-181.
- Mosher, L. C., 1968. Triassic conodonts from western North America and Europe and their correlation. *Journal of Paleontology* 42, 895-946.
- Murthy, V. R. and Beiser, E., 1968. Strontium isotopes in ocean water and marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 1121-1126.
- 永井ひろ美・石川輝海, 1995. 渥美半島から産出する中期二畳紀放散虫. 名古屋大学古川総合研究資料館報告 11, 7-21.
- Nishioka, S., Arakawa, Y. and Kobayashi, Y., 1991. Strontium isotope profile of Carboniferous-Permian Akiyoshi Limestone in southwest Japan. *Geochem. Jour.* 25, 137-146.
- 丹羽耕輔・大塚 勉, 2001. 浜名湖西方地域の秩父帯付加コンプレックスから産出した後期古生代および中生代放散虫化石. 信州大学理学部紀要 36, 77-93.
- Niwa, K., 2004. Re-division of the Chichibu belt of the western area of Lake Hamana, central Japan. *Bull. Nagoya Univ. Mus.* 20, 71-78 (in Japanese with English abstract).
- Niwa, K. and Tsukada, K., 2004. Jurassic radiolarian fossils from the Miyakoda Formation in the Lake Hamana area, Shizuoka Prefecture, central Japan. *Jour. Earth Plan. Sci. Nagoya Univ.* 51, 1-10.
- Ohba, H., 1997. Mesozoic radiolarians from the western part of the Atsumi Peninsula, Southwest Japan. *Jour. Earth Planet. Sci. Nagoya Univ.* 44, 71-87.
- Ohde, S. and Elderfield, H., 1992. Strontium isotope stratigraphy of Kita-daito-jima Atoll,

- North Philippine Sea: implications for Neogene sea-level change and tectonic history. *Earth Planet. Sci. Lett.* 113, 473-486.
- Orchard, M.J., 1991. Upper Triassic conodont biochronology and new index species from the Canadian cordillera. *Bulletin, Geol. Surv. Canada* 417, 299-335.
- Orchard, M.J., 2007. A proposed Carnian-Norian Boundary GSSP at Black Bear Ridge, northeast British Columbia, and a new conodont framework for the boundary interval. *Albertiana* 36, 130-141.
- Palmer, M. R. and Edmond, J. M., 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 92, 11-26.
- Peterman, Z. E., Hedge, C. E., Tourtelot and H. A., 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 105-120.
- 斉藤正次, 1955. 5万分の1地質図幅「三河大野」および同説明書. 地質調査所, 36p.
- Scotese, C. R., 2001. Atlas of Earth History, Volume 1, Paleogeography. PALEOMAP Project, Arlington, Texas, 52 p.
- Shimizu, H., Kunimaru, T., Yoneda, S. and Adachi, M., 2001. Sources and depositional environments of some Permian and Triassic cherts: Significance of Rb-Sr and Sm-Nd isotopic and REE abundance data. *Jour. Geol.* 109, 105-125.
- Smalley, P.C., Higgins, A.C., Howarth, R.J., Nicolson, H., Jones, C.E., Swinburne N.H.M. and Bessa, J., 1994. Seawater Sr isotope variations through time: A procedure for constructing a reference curve to date and correlate marine sedimentary rocks. *Geology* 22, 431-434.
- Sugitani, K. and Mimura, K., 1998. Redox change in sedimentary environments of Triassic bedded cherts, central Japan: possible reflection of sea-level change. *Geol. Mag.* 135, 735-753.
- 須槍和巳・桑野幸夫・石田啓祐, 1980. 四国西部三波川帯主部よりの後期三疊紀コノドントの発見. *地質雑.* 86, 827-828.
- Suzuki, K., Yamakita, S., Niwa, K., Tsukada, K. and Tanaka, T., 2009a. Late Triassic conodonts from 'Ishimaki-yama limestone' in the Northern Chichibu Belt, Toyohashi City, central Japan. *Bull. Nagoya Univ. Mus.* 25, 1-7 (in Japanese with English abstract).

- Suzuki, K., Tsukada, K. and Tanaka, T., 2009b. Late Triassic conodonts from a limestone in the Northern Chichibu belt at Mt. Zao, Tahara City, central Japan. *Bull. Nagoya Univ. Mus.* 25, 9-13 (in Japanese with English abstract).
- Suzuki, K., Asahara, Y., Mimura, K. and Tanaka, T., 2011. Another sea area separated from the Panthalassic Ocean in the Norian, the Late Triassic: the lowest Sr isotopic composition of the Ishimaki limestone in central Japan. *Chem. Erde-Geochem.*
doi:10.1016/j.chemer.2011.06.004.
- Sweet, W. C. and Donoghue, P. C. J., 2001. Conodonts: Past, Present, Future. *J. Paleont.* 75, 1174-1184.
- 田原鋳産株式会社, 2008. 自然環境を守り地域と共に歩む田原鋳産. 田原鋳産株式会社, 愛知県田原市.
- Taira, A., Tokuyama, H. and Soh, W., 1989. Accretion tectonics and evolution of Japan. In Ben-Avraham, Z. eds., *The evolution of the Pacific Ocean Margins*, Oxford Univ. Press, New York, p.p. 100-123.
- Tanaka, K., Miura, N., Asahara, Y. and Kawabe, I., 2003. Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestones in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane, central Japan: Implication for incorporation process of seawater REE into limestones. *Geochem. Jour.* 37, 163-180.
- Tanaka, T., Sugisaki, R., Shibata, K. and Kurasawa, H., 1979. Strontium isotopes in Paleozoic geosynclinal basalt in Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan* 85, 489-496.
- Tivey, M. K., 2007. Generation of seafloor hydrothermal vent fluids and associated mineral deposits. *Oceanography* 20, 50-65.
- Tucker, M., 1988. *Techniques in sedimentology*. Blackwell Science Ltd., Oxford.
- Veizer, J. and Compston, W., 1974. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1461-1484.
- Veizer, J., Buhl, D., Diener, A., Ebner, S., Podlaha, O. G., Bruckschen, P. and Jasper, T., 1997. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 132, 65-77.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. and Strauss,

H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 59-88.

山北 聡・大藤 茂, 2000. 白亜紀左横すべり断層系としての中央構造線－黒瀬川断層系による日本列島先白亜紀地質帯の再配列過程の復元. *地質学論集* 56, 23-38.

Yoshioka, H., Asahara, Y., Tojo, B. and Kawakami, S., 2003. Systematic variations in C, O, and Sr isotopes and elemental concentrations in Neoproterozoic carbonates in Namibia: implications for a glacial to interglacial transition. *Precam. Res.* 124, 69-85.

図表キャプション(1)

Figures

- Fig. 1. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve throughout the Phanerozoic seawater. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve by Burke et al. (1982) was slightly modified.
- Fig. 2. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve throughout the Phanerozoic seawater. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve by Faure and Mensing (2005) was slightly modified.
- Fig. 3. A simplified map of the four limestone blocks within the Chichibu Belt to the west of Lake Hamana, central Japan.
- Fig. 4. A photograph of Mt. Ishimaki, Toyohashi City, Aichi Pref., central Japan.
- Fig. 5. A photograph of Mt. Zao and Mt. Kinugasa, Tahara City, Aichi Pref., central Japan.
- Fig. 6. A photograph of the Kamishima limestone block, Toba City, Mie Pref., central Japan.
- Fig. 7. A photograph of the Ryugashi limestone block, Hamamatsu City, Shizuoka Pref., central Japan. Seven Ryugashi limestone samples were collected from the block.
- Fig. 8. A simplified geological map to the west of Lake Hamana, central Japan. Modified from the Seamless Digital Geological Map of Japan 1: 200,000, 2005 version published by Geological Survey of Japan, AIST.
- Fig. 9. Maps of the tectonic unit divisions to the west of Lake Hamana, central Japan. They were modified from (a) Niwa (2004), and (b) Hori (2008).
- Fig. 10. (a) (b) Index maps and (c) a simplified geological map of the area surrounding Mt. Ishimaki, Toyohashi City, central Japan. The geological map was modified from Niwa (2004).
- Fig. 11. (a) An index map, and (b) a simplified geological map of the area surrounding Mt. Zao and Mt. Kinugasa, Tahara City, central Japan. The geological map was modified from Hori (2008).
- Fig. 12. Photographs of the Tahara limestone block, (a) the western side slope of Mt. Zao and (b) the eastern side slope of Mt. Kinugasa, Tahara City. The

thickness and width of the block are approximately 60 m and 800 m, respectively. Thirty-two Tahara limestone samples were collected from the block. Triassic conodonts were found at three points as below.

Fig. 13. A simplified geological map of the area surrounding Kamishima Island, Toba City, Mie pref., central Japan, modified from Ohba (1997).

Fig. 14. Specimens of *Clydagnathus windsorensis* quoted from Sweet and Donoghue (2001).

Fig. 15. Photomicrographs of a conodont element collected from the lowest site of Mt. Kinugasa in the Tahara limestone block. This conodont is *Norigondolella navicula* (Huckriede). (a) An upper view. (b) A lower view. This conodont element is stained with Alizarin Red S solution. See Fig. 32.

Fig. 16. Photomicrographs of a conodont element collected from the highest site of Mt. Zao in the Tahara limestone block. Probably, this conodont is a *Mockina* genera. Oral; an upper view. Aboral; a lower view. Lateral; a side view. This conodont element is stained with Alizarin Red S solution. See Fig. 32.

Fig. 17. CAI (Conodont Alteration Index) ranges from 1 to 6.
Quoted from the wab site;

http://en.wikipedia.org/wiki/Conodont_Alteration_Index

Fig. 18. A photograph of the Ishimaki limestone block. The thickness and width of the block are approximately 60 m and 200 m, respectively. Forty-five Ishimaki limestone samples were collected from the block. Two species of conodont elements were extracted from the IS50 site. A species of a conodont element was extracted from the IS950 site. Several fragmented pieces of conodonts were also extracted from the IS250 and IS400 sites.

Fig. 19. SEM micrographs of the first detected two conodont elements.
The species of them is *Norigondolella navicula* (Huckriede) extracted from the IS50 site. (a) An upper view. (b) A lower view. A basal pit is seen.

Fig. 20. Two species of Norian conodonts at the IS50 site in the Ishimaki limestone block.

Upper: *Norigondolella navicula* (Huckriede) extracted from the IS50 sample.

1a is a binocular micrograph. 1b and 1c are SEM micrographs. 1a, is an oblique upper view. This CAI value is 1.0-2.0. 1b, oblique lower view. 1c, lateral view.

Lower: *Ancyrogondolella quadrata* (Orchard) extracted from the IS50 sample. 2a, is a binocular micrograph. 2b and 2c are SEM micrographs. 2a, upper view. This CAI value is 1.0-2.0. 2b, lower view. 2c, lateral view.

Fig. 21. The Upper Triassic conodont biostratigraphy in the southern Chichibu Belt in Shikoku region, Japan, modified from Ishida and Hirsh (2001).

Fig. 22. Photomicrographs of a conodont element collected from the IS950 site in the Ishimaki limestone block. This conodont is *Mockina cf. postera* (Kozur and Mostler, 1971). Oral; an upper view. Aboral; a lower view. Lateral 1 and 2; side views.

Fig. 23. The latest version (Sept., 2010) of International Stratigraphic Chart published by International Commission on Stratigraphy. Reprinted from the website;

<http://www.stratigraphy.org/column.php?id=Chart/Time%20Scale>.

Fig. 24. A conodont element collected from the THR200 site in the Tahara limestone block. *Norigondolella navicula* (Huckriede) extracted from the THR200 sample. (a) and (c), SEM micrographs. (b) A binocular micrograph. (a) A oblique lower view. (b) An upper view. (c) A lateral view.

Fig. 25. Photomicrographs of a conodont element extracted from the Kamishima limestone sample. Oral; an upper view. Aboral; a lower view. Lateral; a side view.

Fig. 26. SEM micrographs of a conodont element extracted from the Kamishima limestone sample. (a) A lower view. (b) A lateral view.

Fig. 27. A photograph of a crinoids-like fossil collected from the Kamishima limestone block.

Fig. 28. A fossil extracted from the Kamishima limestone sample. This is probably a part of fish.

Fig. 29. A fossil extracted from the Ryugashi limestone sample.

This is probably a tooth of a fish.

- Fig. 30. (a) Structural formula of Alizarin and (b) Alizarin Red S.
- Fig. 31. Several minerals found in an acid insoluble residue of the Triassic Tahara limestone. (a) Quartz pieces, (b) rock pieces, (c) pyrite crystals, and (d) apatite pieces stained orange with Alizarin Red S solution.
- Fig. 32. Conodont elements stained with Alizarin Red S solution.
- Fig. 33. Sampling points in the Ishimaki limestone block with east longitude vs. north latitude.
- Fig. 34. Sampling points in the Tahara limestone block with east longitude vs. north latitude.
- Fig. 35. An experimental flow chart on the measurement of the Sr isotopic compositions of limestones.
- Fig. 36. A histogram of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ classes interval of 0.0001 for the 45 Ishimaki limestone samples.
- Fig. 37. A comparison of the Sr isotopic compositions of 15 Ishimaki limestone samples by 10% acetic acid leaching and 6 M HCl leaching. The fifteen samples were collected in proportion to elevation (see Table 1, Nos. 1-15).
- Fig. 38. A histogram of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ classes interval of 0.0001 for the 32 Tahara limestone samples.
- Fig. 39. (a) A distribution map of the Sr isotopic compositions of the 45 Ishimaki limestone samples leached with 10% acetic acid at a position of the north latitude and elevation as an xy coordinate and (b) a distribution map of the Sr isotopic compositions of the same data at a position of the east longitude and elevation as an xy coordinate.
- Fig. 40. (a) A distribution map of the Sr isotopic compositions of the 32 Tahara limestone samples leached with 10% acetic acid at a position of the north latitude and elevation as an xy coordinate and (b) a distribution map of the Sr isotopic compositions of the same data at a position of the east longitude and elevation as an xy coordinate.
- Fig. 41. Plots of (a) Sr/Mn ratios vs. Mn concentrations of the 45 Ishimaki limestone

samples and (b) Sr/Mn ratios vs. Mn concentrations of the 32 Tahara limestone samples. Denison et al. (1994) showed that the limestone samples with Mn < 300 ppm or Sr/Mn > 2 retained the original $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios.

Fig. 42. Plots of (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Mn concentrations and (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Sr/Mn ratios of the 45 Ishimaki limestone samples, (c) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Mn concentrations and (d) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Sr/Mn ratios of the 32 Tahara limestone samples. Denison et al. (1994) showed that the limestone samples with Mn < 300 ppm or Sr/Mn > 2 retained the original $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios.

Fig. 43. A plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of seawater vs. age from the Late Permian to Early Cretaceous. The variation curve by Koepnick et al. (1990) was slightly modified. Each dot is an analysed $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. The upper and lower lines define a band that encloses 90% of the Triassic and Jurassic data.

Fig. 44. A plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of seawater vs. age from the Carnian to Hettangian. The variation curve by McArthur et al. (2001) was slightly modified.

図表キャプション(2)

Tables

- Table 1. Data for the 45 Ishimaki limestone samples. The sampling points (latitude N, longitude E and elevation), the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid and 6 M-HCl leachates and weight % of residues are listed.
- Table 2. Data for the 32 Tahara limestone samples. The sampling points (latitude N, longitude E and elevation), the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid leachates and weight % of residues are listed.
- Table 3. Sr, Mn and Fe concentrations of the 45 Ishimaki limestone samples.
- Table 4. Sr, Mn and Fe concentrations of the 28 Tahara limestone samples.
- Table 5. Data for the 28 Ishimaki limestone samples with $Mn < 300$ ppm, $Sr/Mn > 2$ ($Mn/Sr < 0.5$) and ($Fe < 3000$ ppm). The sampling points, the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid leachates, Sr, Mn, Fe concentrations, Sr/Mn, Mn/Sr ratios, weight % of residues and sampling elevations are listed.
- Table 6. Data for the 13 Tahara limestone samples with $Mn < 300$ ppm, $Sr/Mn > 2$ ($Mn/Sr < 0.5$) and $Fe < 3000$ ppm. The sampling points, the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid leachates, Sr, Mn, Fe concentrations, Sr/Mn, Mn/Sr ratios, weight % of residues and sampling elevations are listed.

Fig. 1. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve throughout the Phanerozoic seawater.
The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve by Burke et al. (1982) was slightly modified.

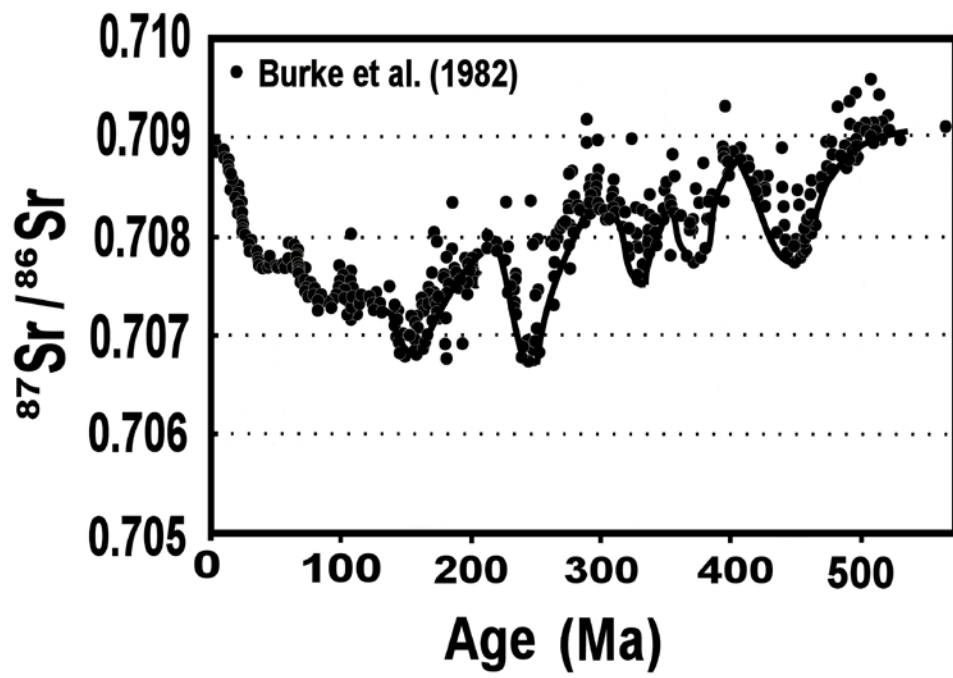


Fig. 2. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve throughout the Phanerozoic seawater. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation curve by Faure and Mensing (2005) was slightly modified.

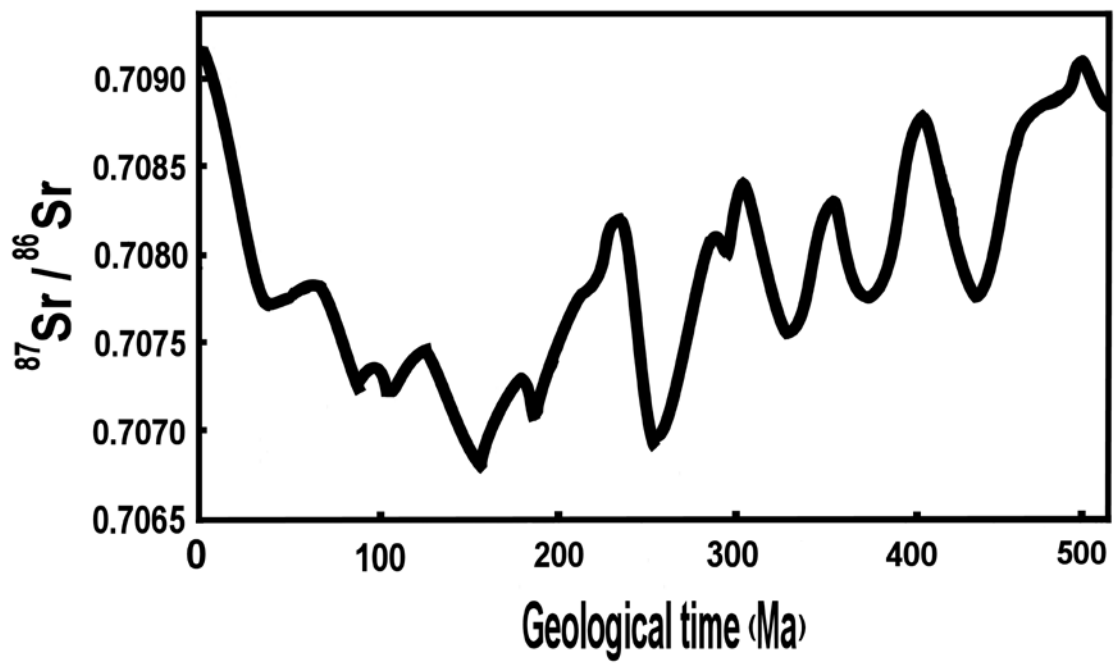


Fig. 3. A simplified map of the four limestone blocks within the Chichibu Belt to the west of Lake Hamana, central Japan.

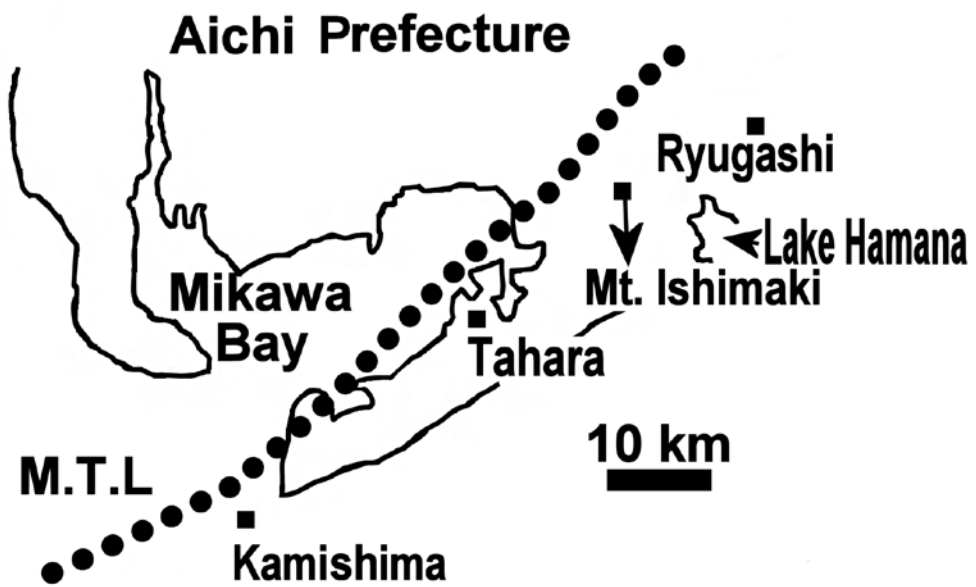


Fig. 4. A photograph of Mt. Ishimaki, Toyohashi City, Aichi Pref., central Japan.

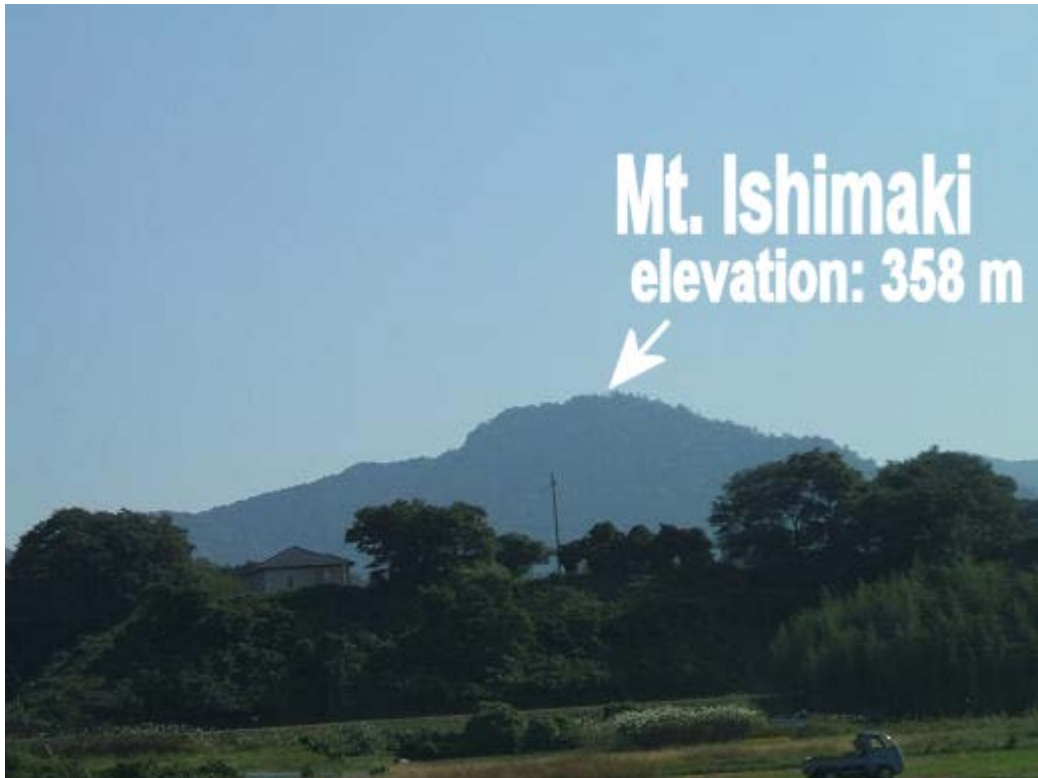


Fig. 5. A photograph of Mt. Zao and Mt. Kinugasa, Tahara City, Aichi Pref., central Japan.



Fig. 6. A photograph of the Kamishima limestone block, Toba City, Mie Pref., central Japan.



Fig. 7. A photograph of the Ryugashi limestone block, Hamamatsu City, Shizuoka Pref., central Japan. Seven Ryugashi limestone samples were collected from the block.



Fig. 8. A simplified geological map to the west of Lake Hamana, central Japan. Modified from the Seamless Digital Geological Map of Japan 1:200,000, 2005 version published by Geological Survey of Japan, AIST.



Fig. 9. Maps of the tectonic unit divisions to the west of Lake Hamana, central Japan. They were modified from (a) Niwa (2004), and (b) Hori (2008).

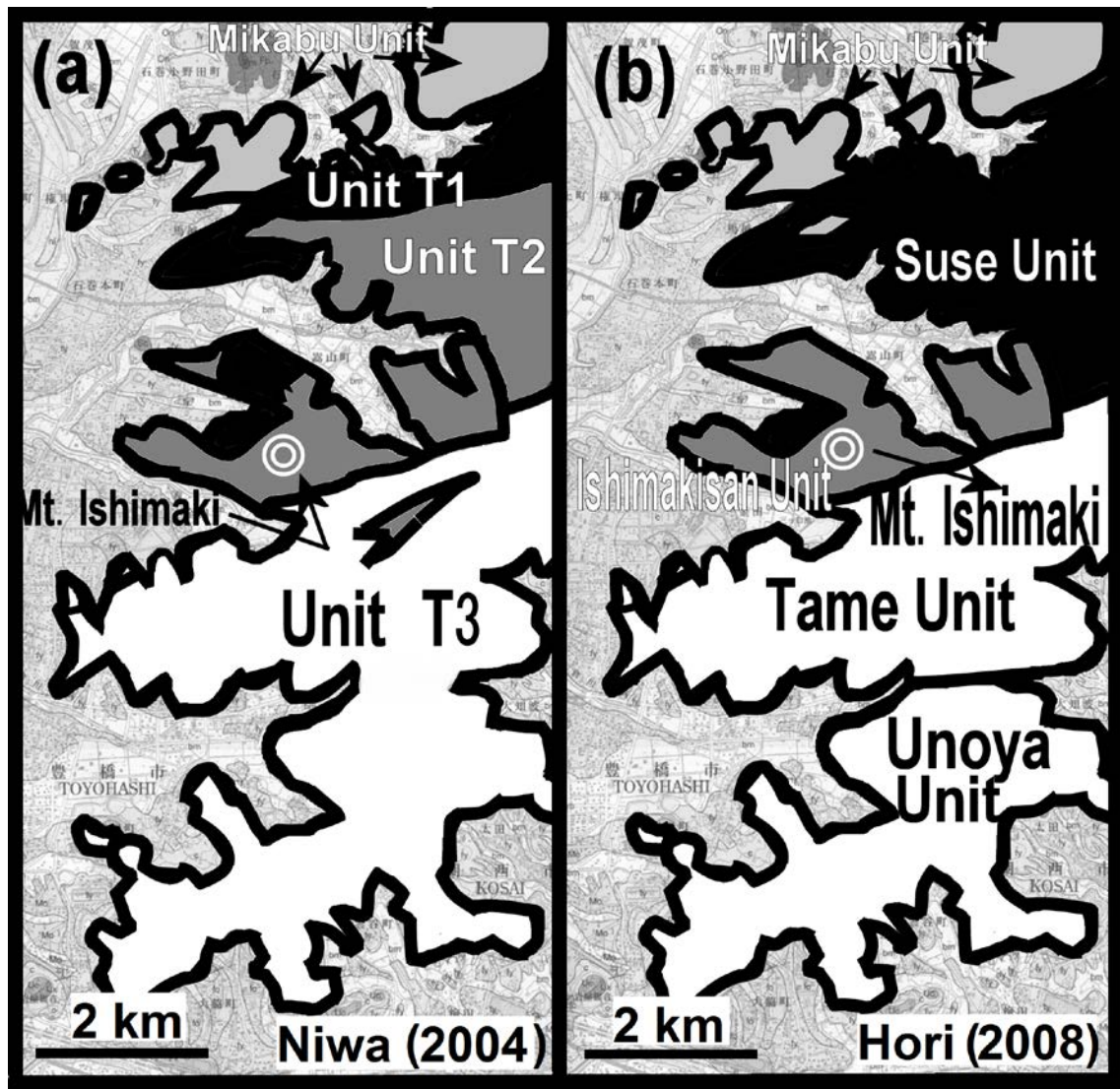


Fig. 10. (a) (b) Index maps and (c) a simplified geological map of the area surrounding Mt. Ishimaki, Toyohashi City, central Japan. The geological map was modified from Niwa (2004).

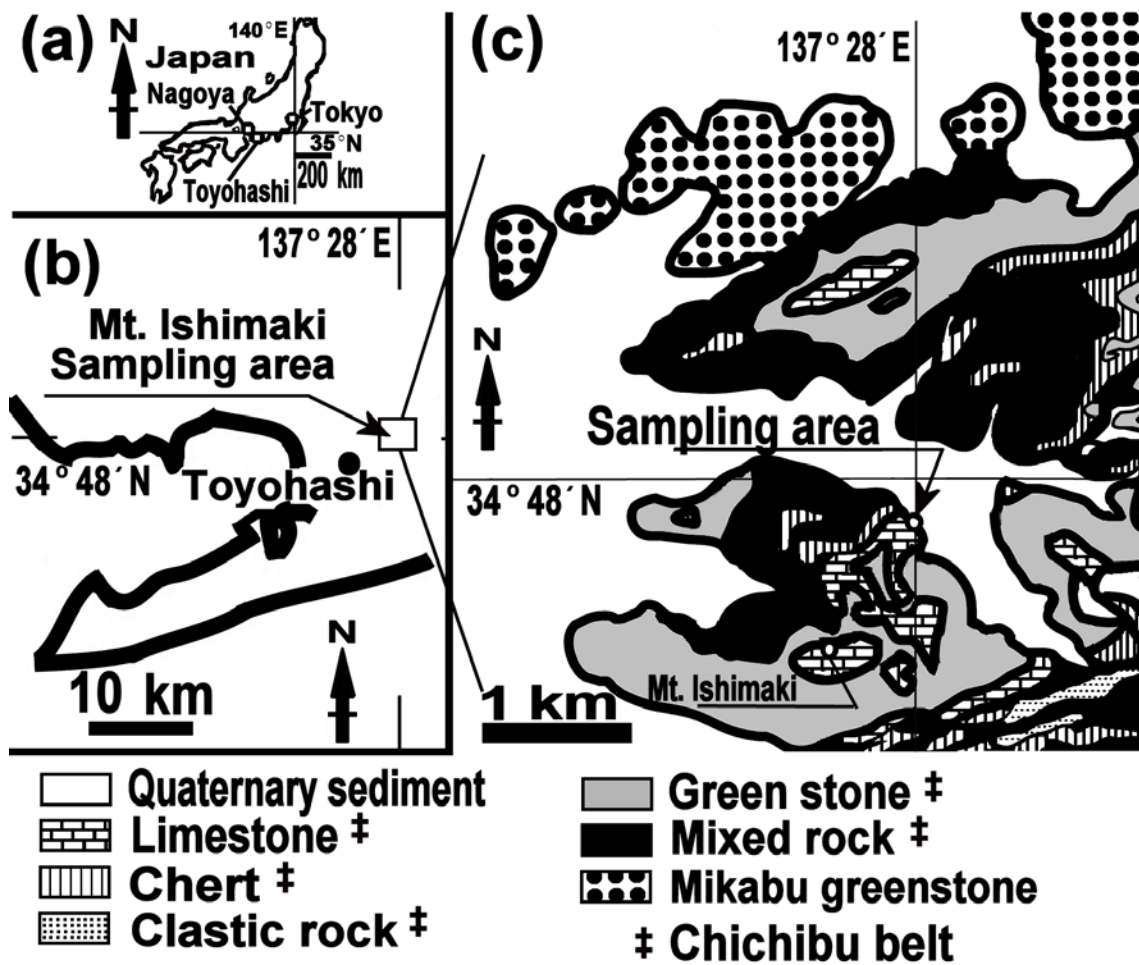


Fig. 11. (a) An index map, and (b) a simplified geological map of the area surrounding Mt. Zao and Mt. Kinugasa, Tahara City, central Japan. The geological map was modified from Hori (2008).

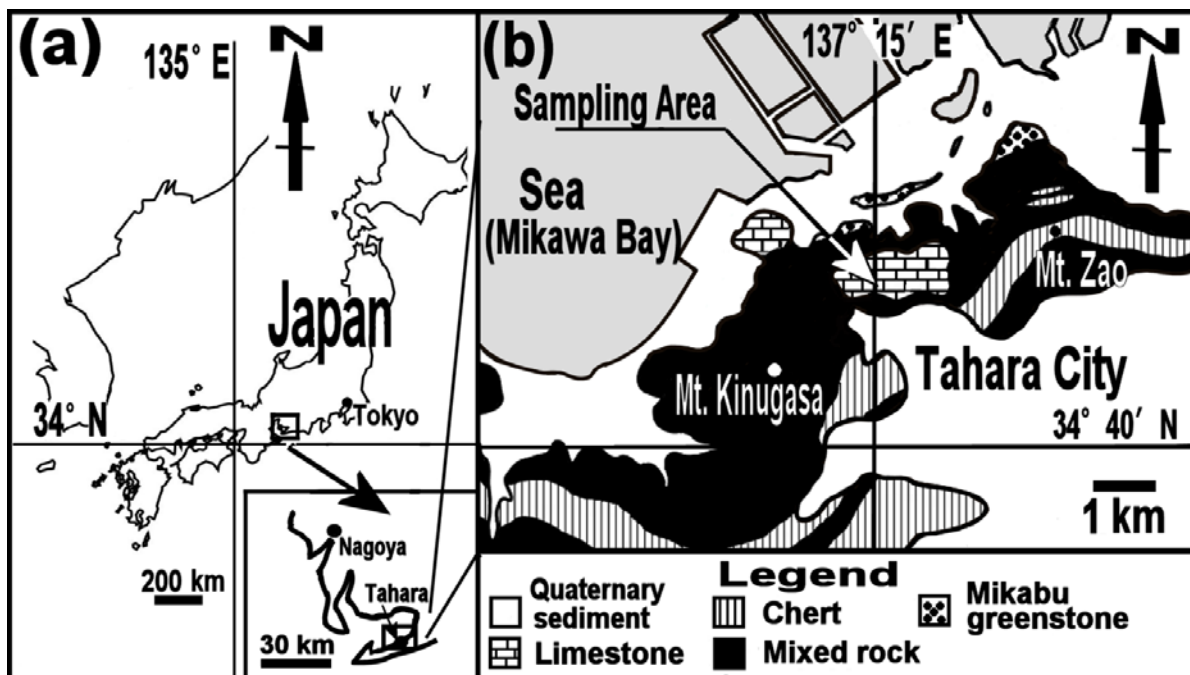


Fig. 12. Photographs of the Tahara limestone block, (a) the western side slope of Mt. Zao and (b) the eastern side slope of Mt. Kinugasa, Tahara City. The thickness and width of the block are approximately 60 m and 800 m, respectively. Thirty-two Tahara limestone samples were collected from the block. Triassic conodonts were found at three points as below.

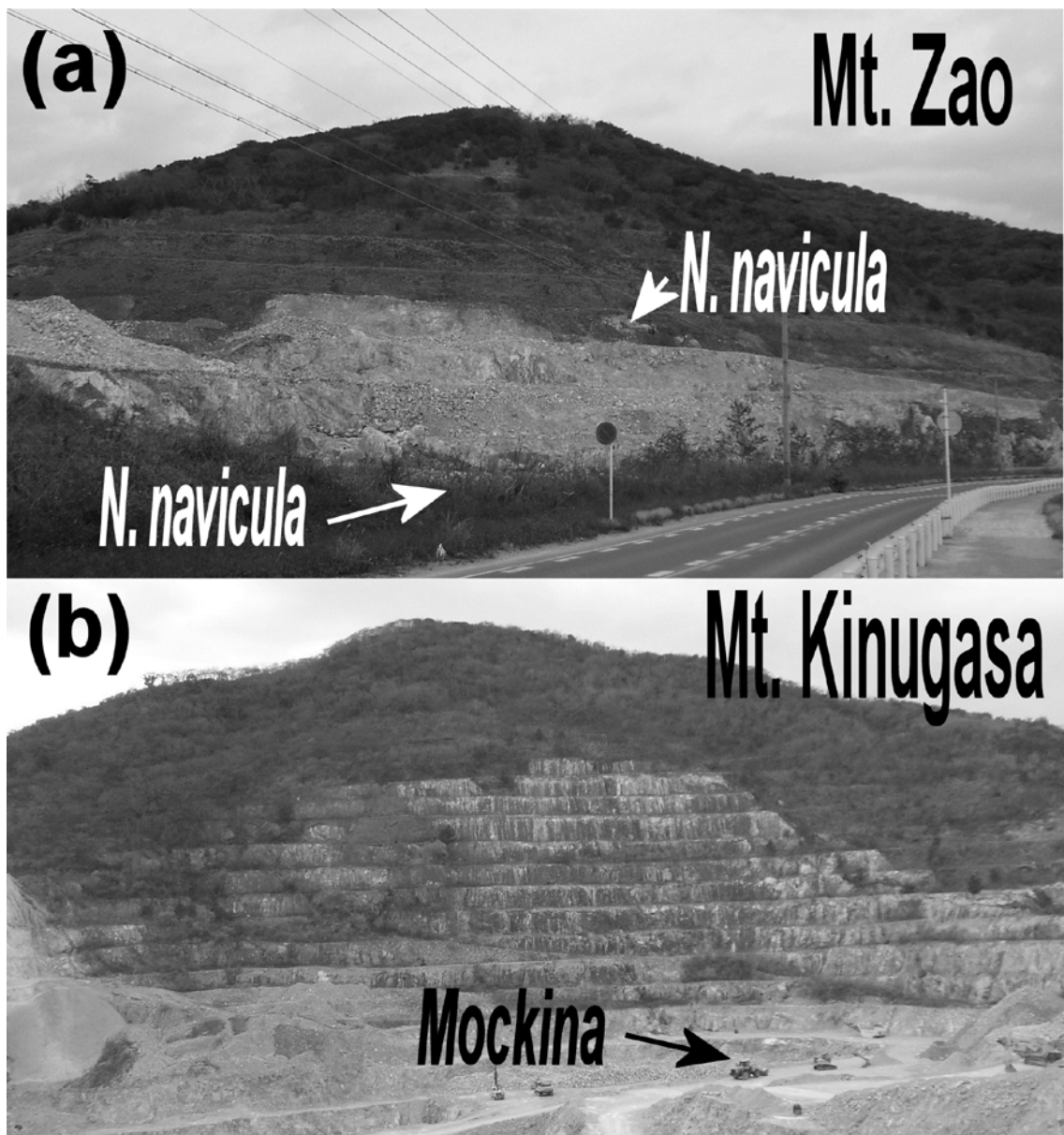


Fig. 13. A simplified geological map of the area surrounding Kamishima Island, Toba City, Mie pref., central Japan, modified from Ohba (1997).

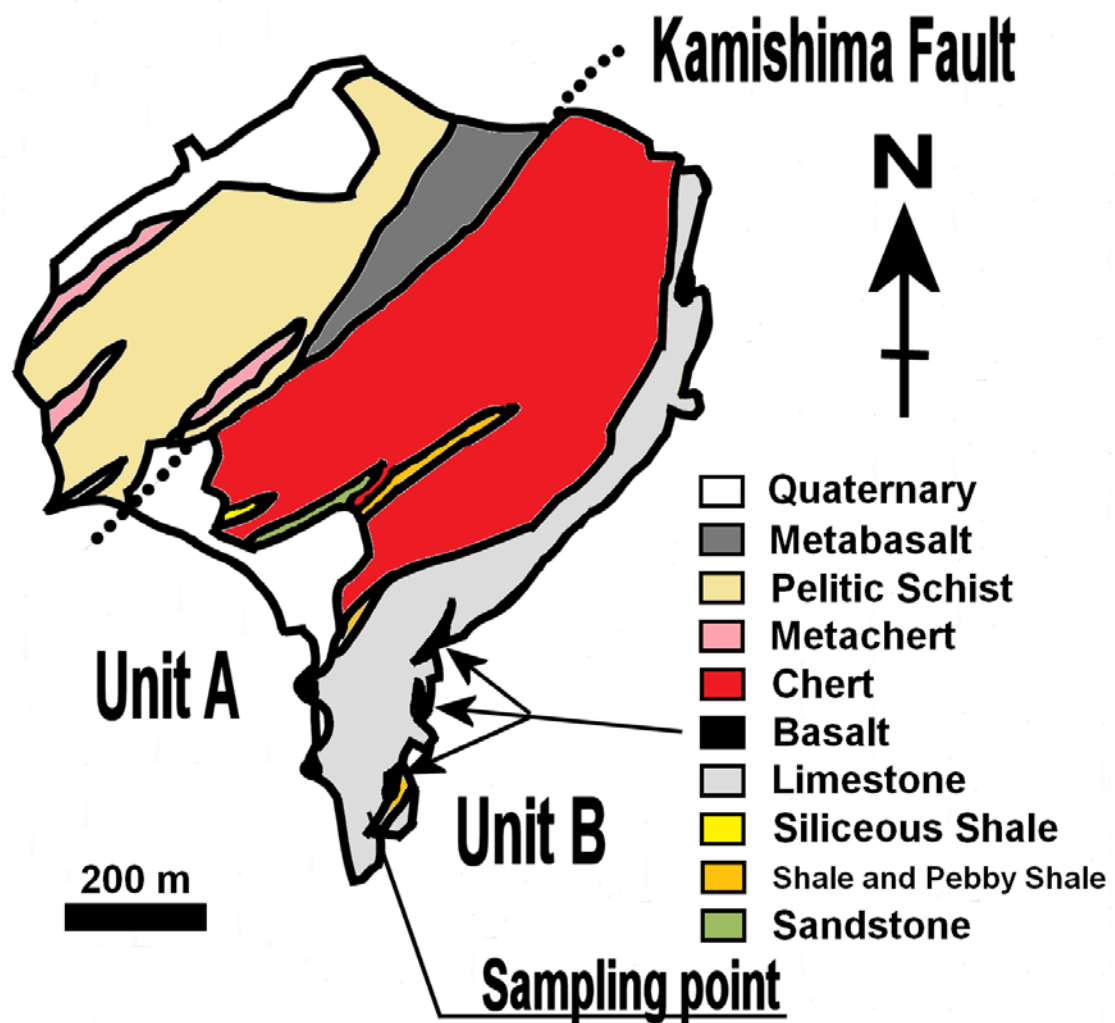


Fig. 14. Specimens of *Clydagnathus windsorensis* quoted from Sweet and Donoghue (2001).

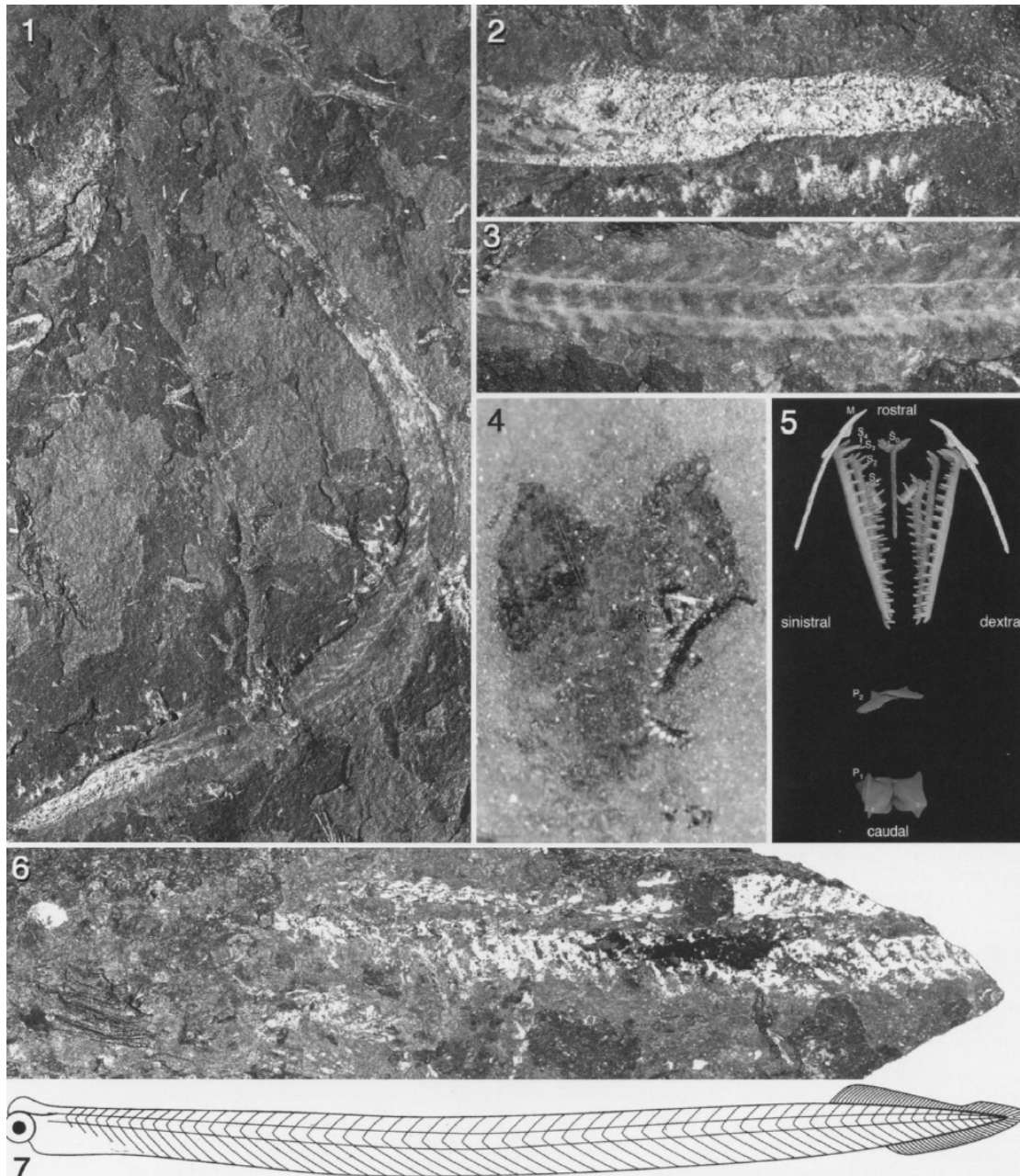


FIGURE 3—1–4, *Clydagnathus windsorensis* (Globensky) from the Dinantian of Scotland. 1, whole animal [BGS IGSE 13821 (part)]; 2, detail of tail and ray-supported fin [BGS IGSE13821 (part)]; 3, trunk region detailing the paired axial lines, interpreted as the remains of a notochord and the superimposed chevrons that are interpreted as the remains of segmental muscles [RMS GY 1992.41.1]; 4, head region detailing the dark organic 'lobes' and associated structures including a natural assemblage of elements [BGS IGSE 13821 (part)]. 5, model of the 3D architecture of the feeding apparatus of *Idiognathodus*, a close relative of *C. windsorensis* (from Purnell et al., 2000). 6, *Promissum pulchrum* Kovács-Endrődy from the Upper Ordovician of South Africa [GSSA C721a] (from Gabbott et al., 1995); rostral to left, dorsal to top. 7, reconstruction of the anatomy of *C. windsorensis* (from Purnell, 1995a).

Fig. 15. Photomicrographs of a conodont element collected from the lowest site of Mt. Kinugasa in the Tahara limestone block. This conodont is *Norigondolella navicula* (Huckriede). (a) An upper view. (b) A lower view. This conodont element is stained with Alizarin Red S solution. See Fig. 32.



Fig. 16. Photomicrographs of a conodont element collected from the highest site of Mt. Zao in the Tahara limestone block. Probably, this conodont is a *Mockina* genera. Oral; an upper view. Aboral; a lower view. Lateral; a side view. This conodont element is stained with Alizarin Red S solution. See Fig. 32.

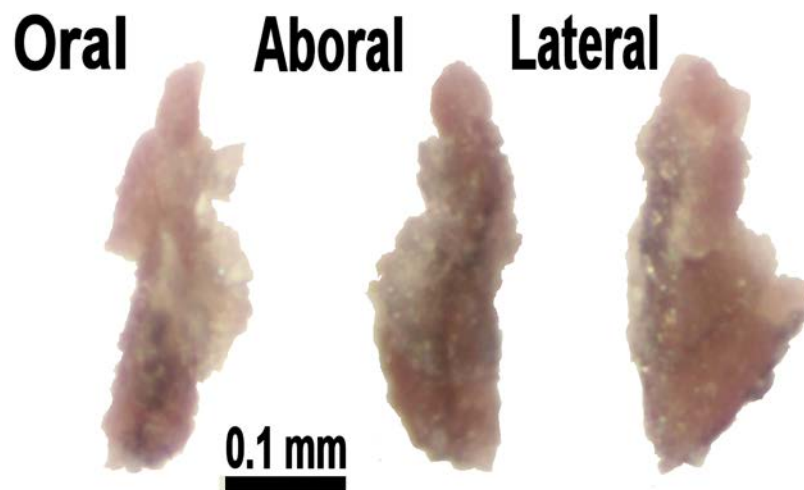


Fig. 17. CAI (Conodont Alteration Index) ranges from 1 to 6.

Quoted from the web site;

http://en.wikipedia.org/wiki/Conodont_Alteration_Index

CAI	Approximate conodont color	Temperature range (Celsius)
1	• Pale brown	<50°-80°
2	• Dark brown	60°-140°
3	• Dark grey-brown	110°-200°
4	• Dark grey	190°-300°
5	• Black	300°-480°
6	• Pale grey to white	360°-550°

Fig. 18. A photograph of the Ishimaki limestone block. The thickness and width of the block are approximately 60 m and 200 m, respectively. Forty-five Ishimaki limestone samples were collected from the block. Two species of conodont elements were extracted from the IS50 site. A species of a conodont element was extracted from the IS950 site. Several fragmented pieces of conodonts were also extracted from the IS250 and IS400 sites.



Fig. 19. SEM micrographs of the first detected conodont elements.

The species of them is *Norigondolella navicula* (Huckriede) extracted from the IS50 site. (a) An upper view. (b) A lower view. A basal pit is seen.

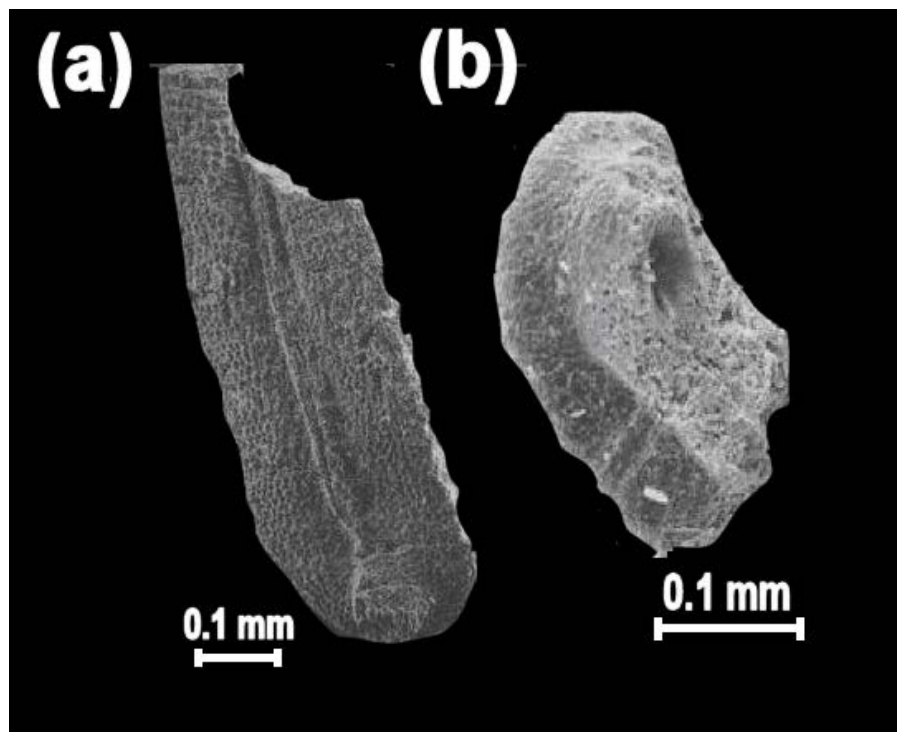


Fig. 20. Two species of Norian conodonts at the IS50 site in the Ishimaki limestone block.

Upper: *Norigondolella navicula* (Huckriede) extracted from the IS50 sample. 1a is a binocular micrograph. 1b and 1c are SEM micrographs. 1a, is an oblique upper view. This CAI value is 1.0-2.0. 1b, oblique lower view. 1c, lateral view.

Lower: *Ancyrogondolella quadrata* (Orchard) extracted from the IS50 sample. 2a, is a binocular micrograph. 2b and 2c are SEM micrographs. 2a, upper view. This CAI value is 1.0-2.0. 2b, lower view. 2c, lateral view.

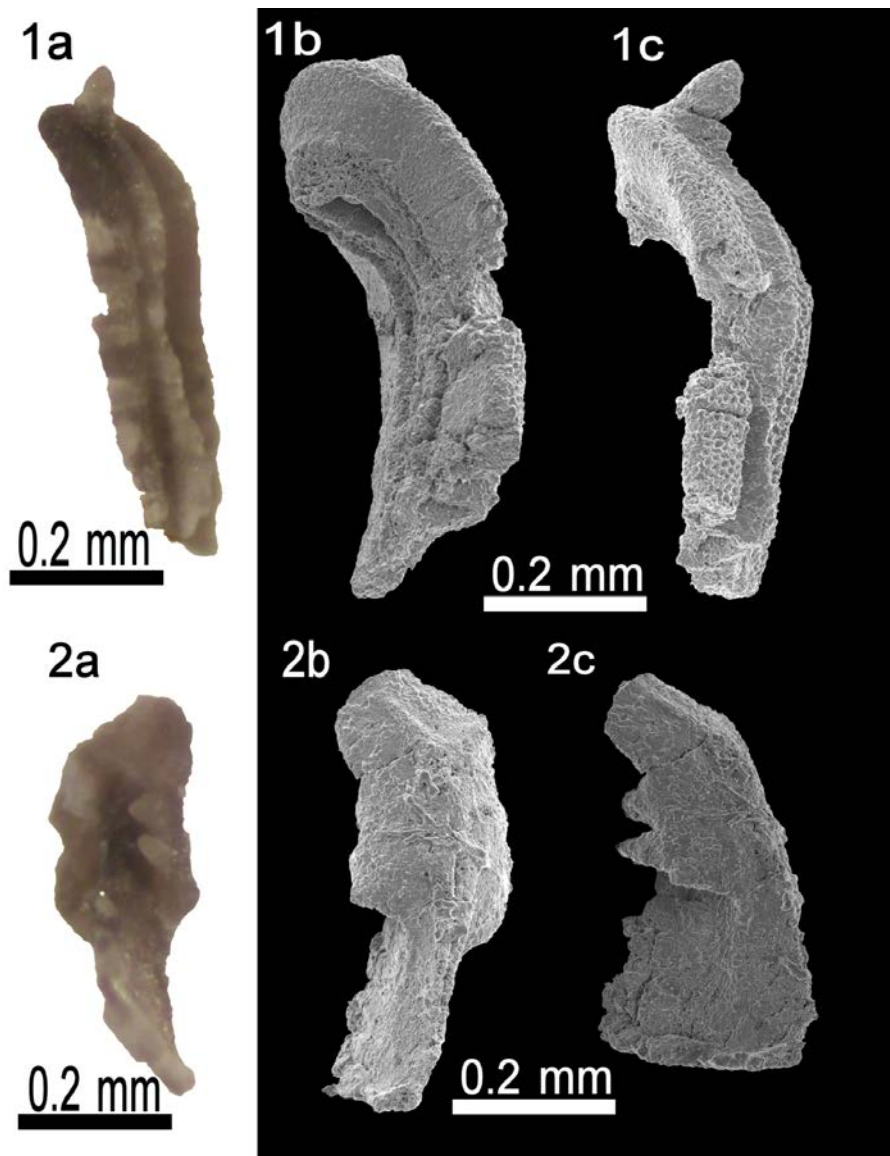


Fig. 21. The Upper Triassic conodont biostratigraphy in the southern Chichibu Belt in Shikoku region, Japan, modified from Ishida and Hirsh (2001).

	Upper Carnian		Lower Norian	Middle Norian
Conodont Zones	POLYGNATH.	PRIMITIVUS	QUADRA. -SPATUL.	POSTERA
Conodont Species				
<i>Norigondolella navicula</i>			■	
<i>Ancyrogondolella quadrata</i>			■	
<i>Mockina postera</i>				■
<i>Mockina elongata</i>				■

Ishida and Hirsch (2001)

Fig. 22. Photomicrographs of a conodont element collected from the IS950 site in the Ishimaki limestone block. This conodont is *Mockina cf. postera* (Kozur and Mostler, 1971). Oral; an upper view. Aboral; a lower view. Lateral 1 and 2; side views.

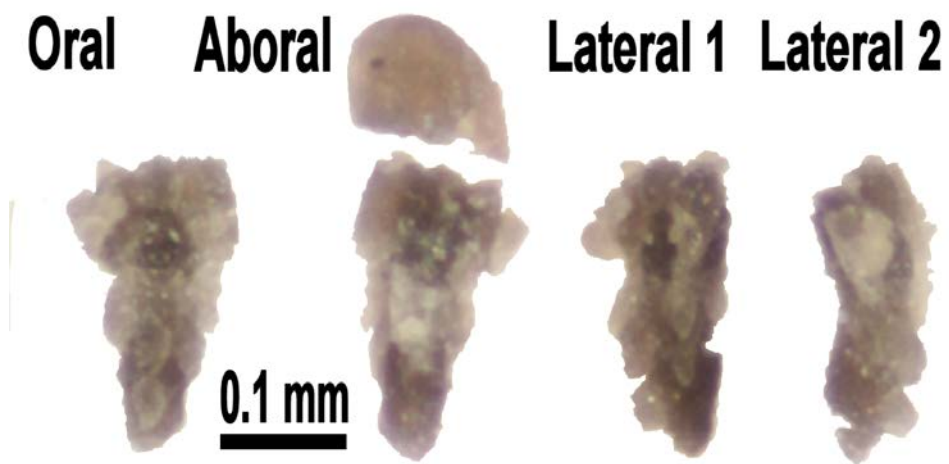


Fig. 23. The latest version (Sept., 2010) of International Stratigraphic Chart published by International Commission on Stratigraphy. Reprinted from the website;
<http://www.stratigraphy.org/column.php?id=Chart/Time%20Scale>.

Eonothem Eon	Erathem Era	System Period	Series Epoch	Stage Age	Age Ma
Phanerozoic	Mesozoic	Jurassic	Upper	Tithonian	145.5 ±4.0
				Kimmeridgian	150.8 ±4.0
				Oxfordian	~ 155.6
			Middle	Callovian	161.2 ±4.0
				Bathonian	164.7 ±4.0
				Bajocian	167.7 ±3.5
				Aalenian	171.6 ±3.0
				Toarcian	175.6 ±2.0
				183.0 ±1.5	
		Lower	Pliensbachian	189.6 ±1.5	
			Sinemurian	196.5 ±1.0	
			Hettangian	199.6 ±0.6	
		Triassic	Upper	Rhaetian	203.6 ±1.5
				Norian	216.5 ±2.0
				Carnian	~ 226.7
			Middle	Ladinian	237.0 ±2.0
				Anisian	~ 245.9
			Lower	Olenekian	~ 249.5
				Induan	251.0 ±0.4

Fig. 24. A conodont element collected from the THR200 site in the Tahara limestone block. *Norigondolella navicula* (Huckriede) extracted from the THR200 sample. (a) and (c), SEM micrographs. (b) A binocular micrograph. (a) An oblique lower view. (b) An upper view. (c) A lateral view.

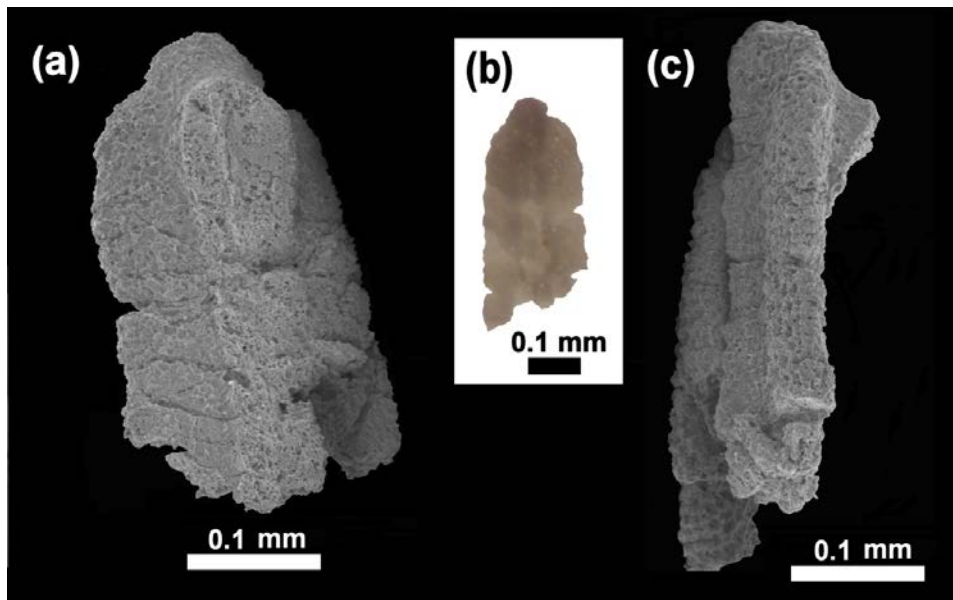


Fig. 25. Photomicrographs of a conodont element extracted from the Kamishima limestone sample. Oral; an upper view. Aboral; a lower view. Lateral; a side view.

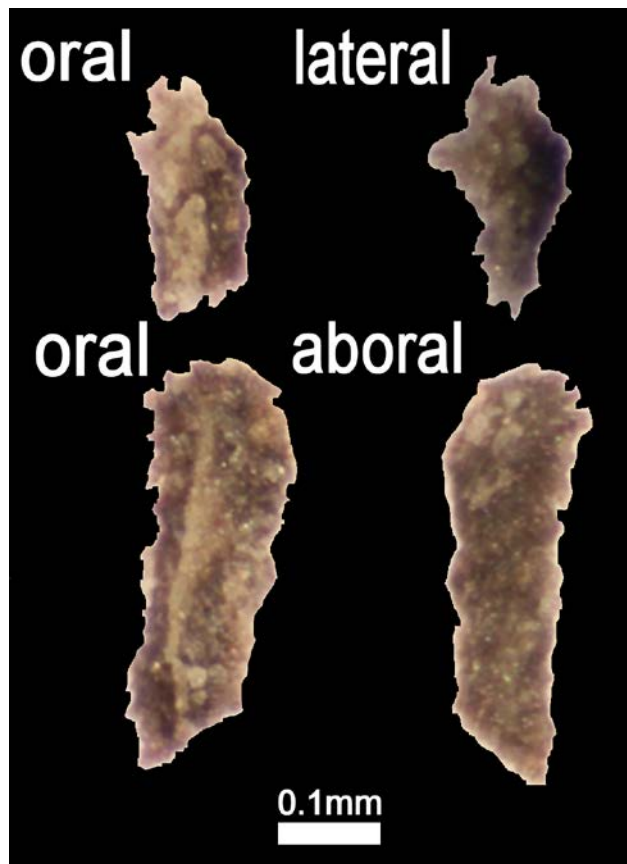


Fig. 26. SEM micrographs of a conodont element extracted from the Kamishima limestone sample. (a) A lower view. (b) A lateral view.

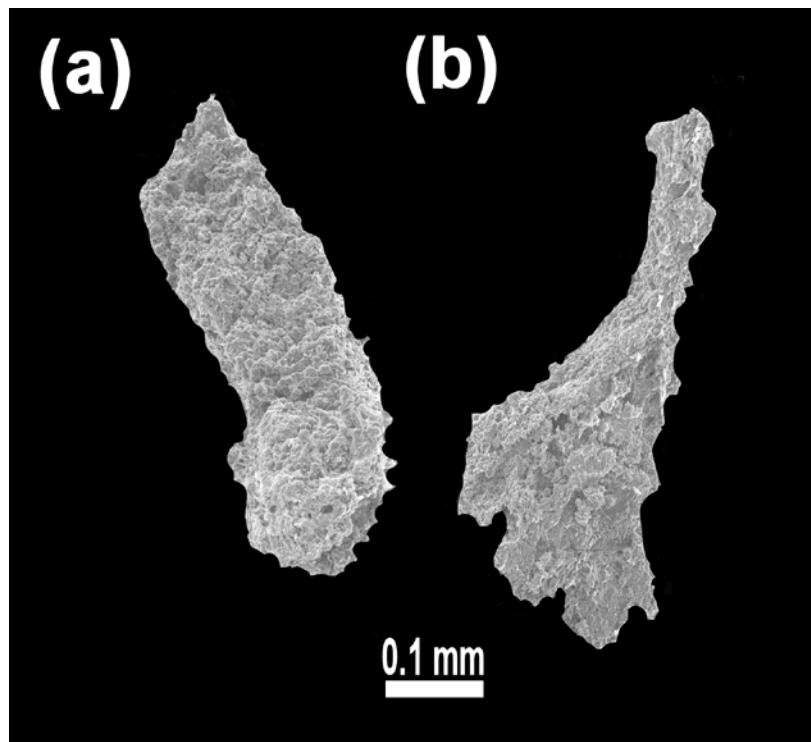


Fig. 27. A photograph of a crinoids-like fossil collected from the Kamishima limestone block.

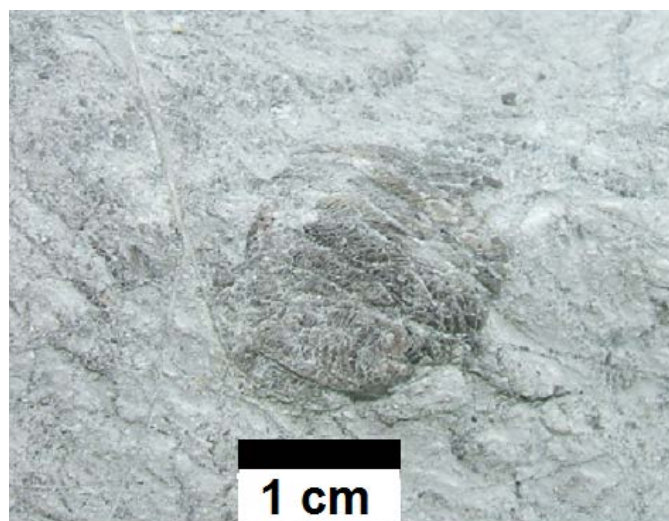


Fig. 28. A fossil extracted from the Kamishima limestone sample.
This is probably a part of fish.



Fig. 29. A fossil extracted from the Ryugashi limestone sample.
This is probably a tooth of a fish.

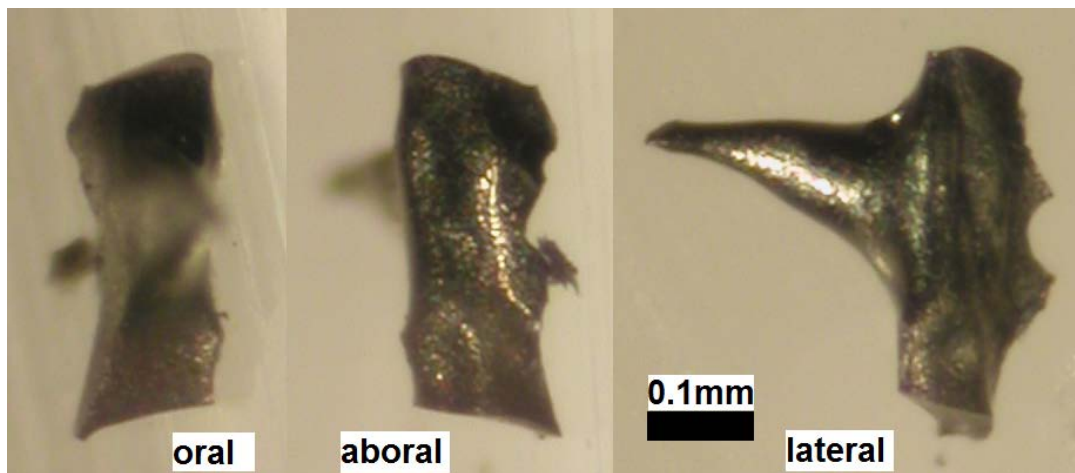
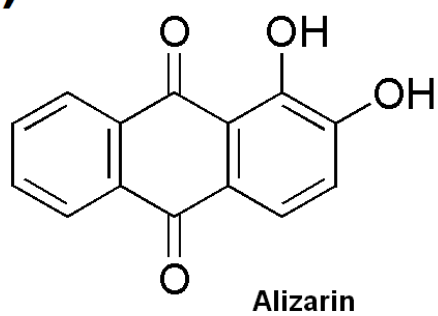


Fig. 30. (a) Structural formula of Alizarin and (b) Alizarin Red S.

(a)



(b)

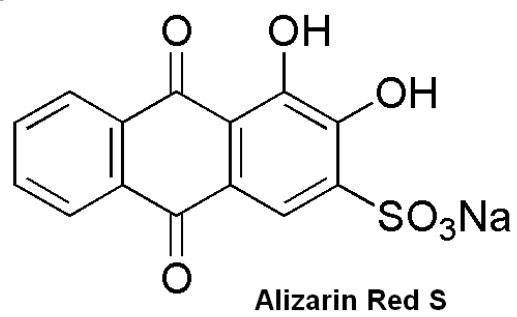


Fig. 31. Several minerals found in an acid insoluble residue of the Triassic Tahara limestone. (a) Quartz pieces, (b) rock pieces, (c) pyrite crystals, and (d) apatite pieces stained orange with Alizarin Red S solution.

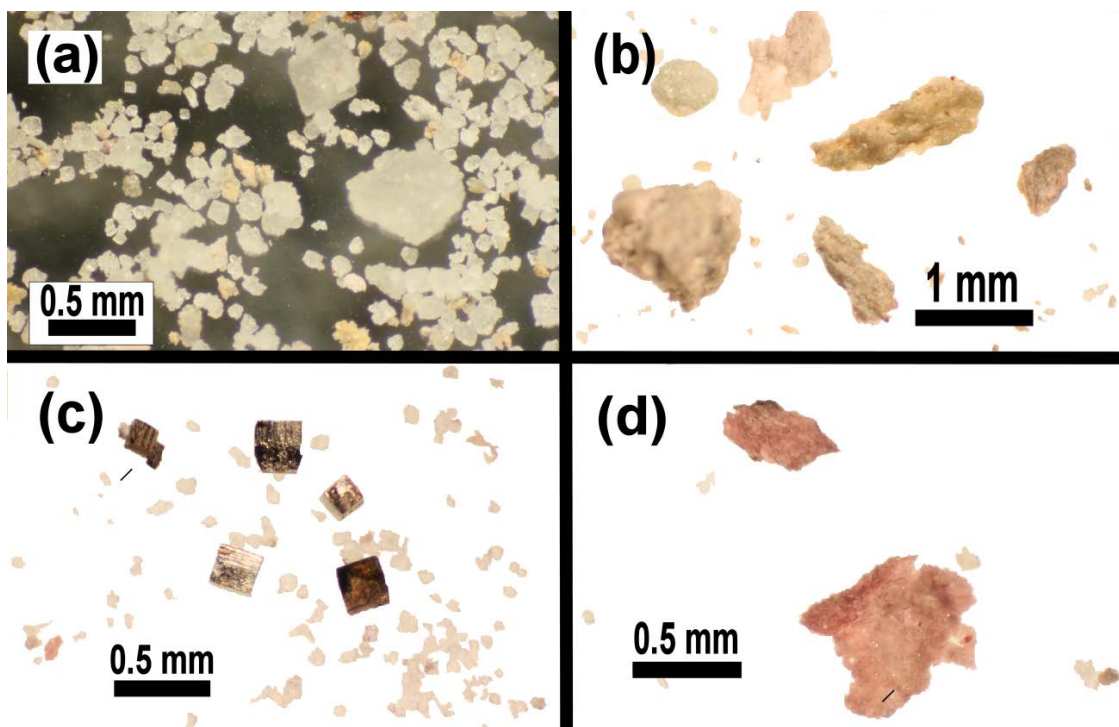


Fig. 32. Conodont elements stained with Alizarin Red S solution.

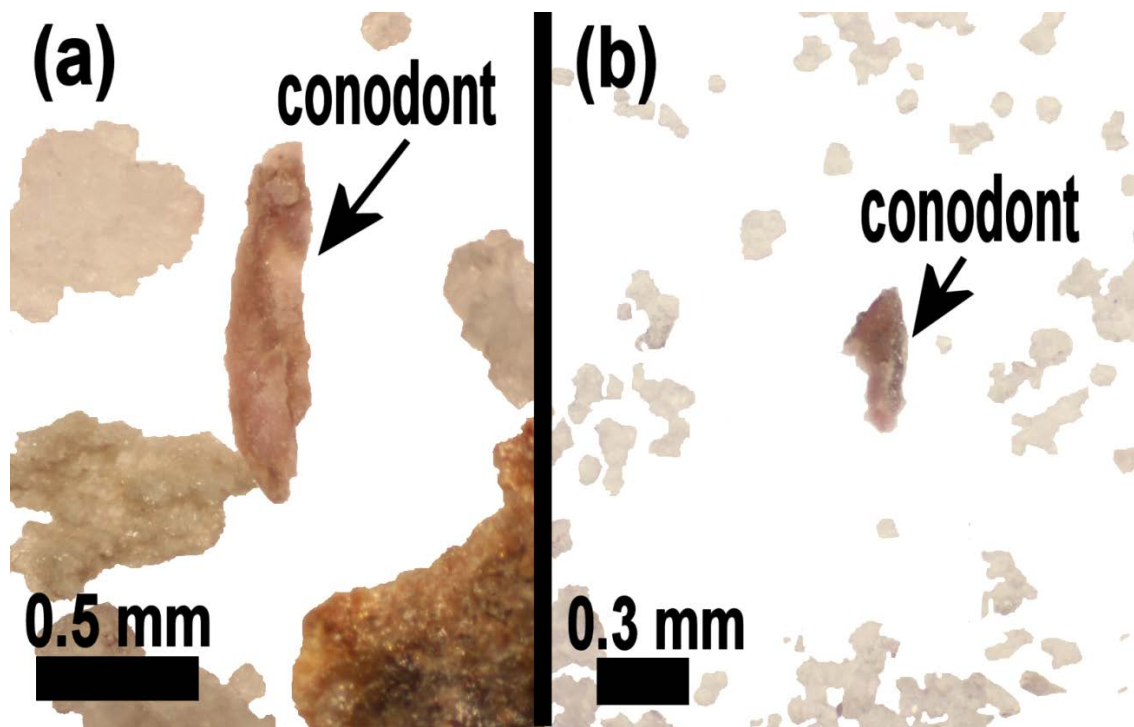


Fig. 33. Sampling points in the Ishimaki limestone block with east longitude vs. north latitude.

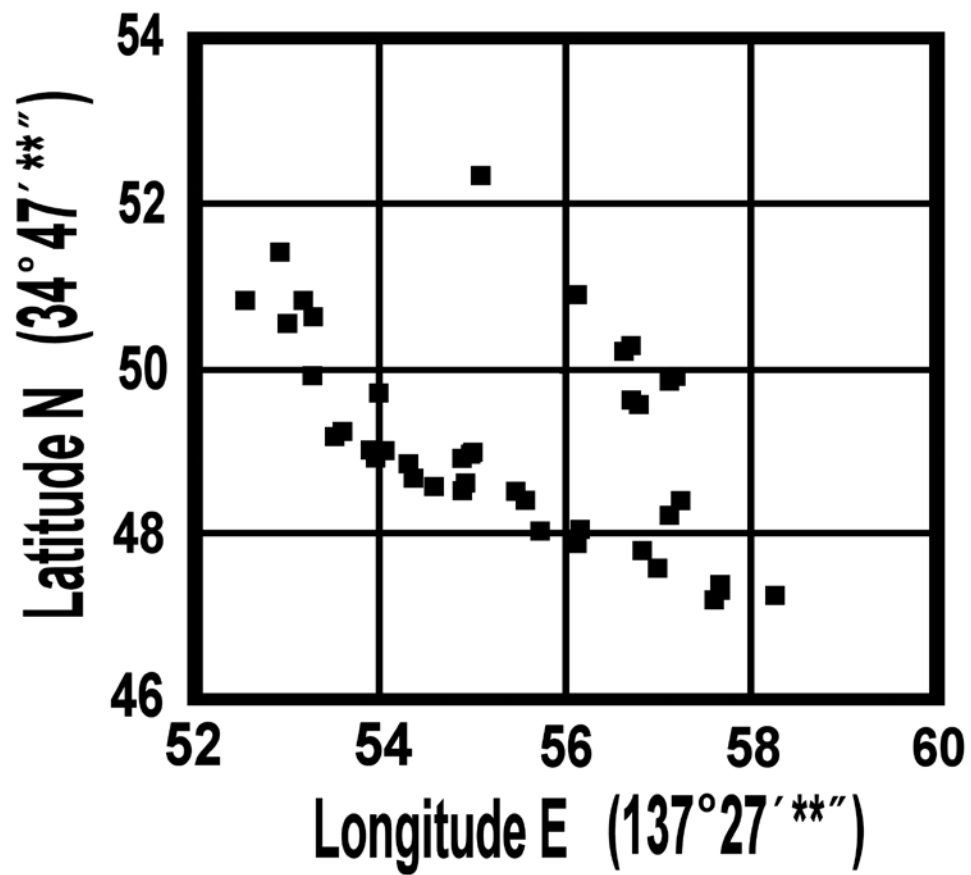


Fig. 34. Sampling points in the Tahara limestone block with east longitude vs. north latitude.

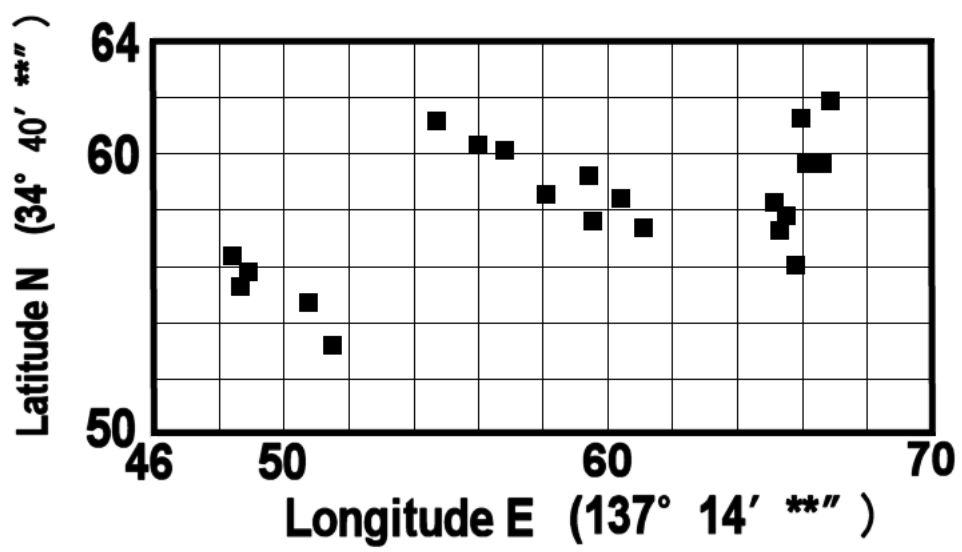


Fig. 35. An experimental flow chart on the measurement of the Sr isotopic Compositions of limestones.

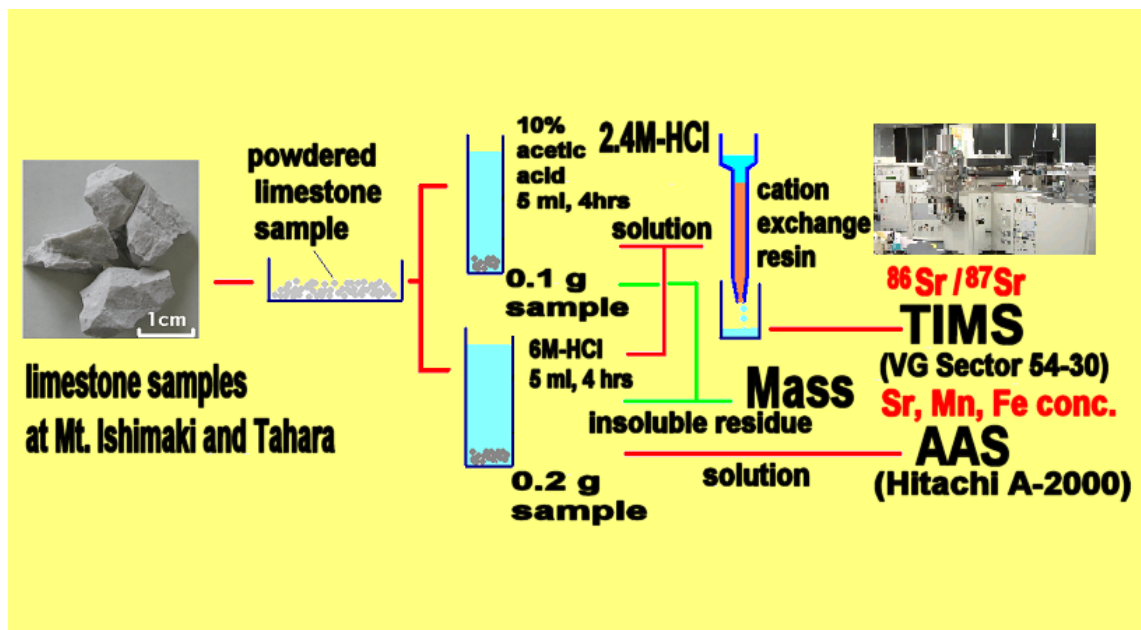


Fig. 36. A histogram of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ classes interval of 0.0001 for the 45 Ishimaki limestone samples.

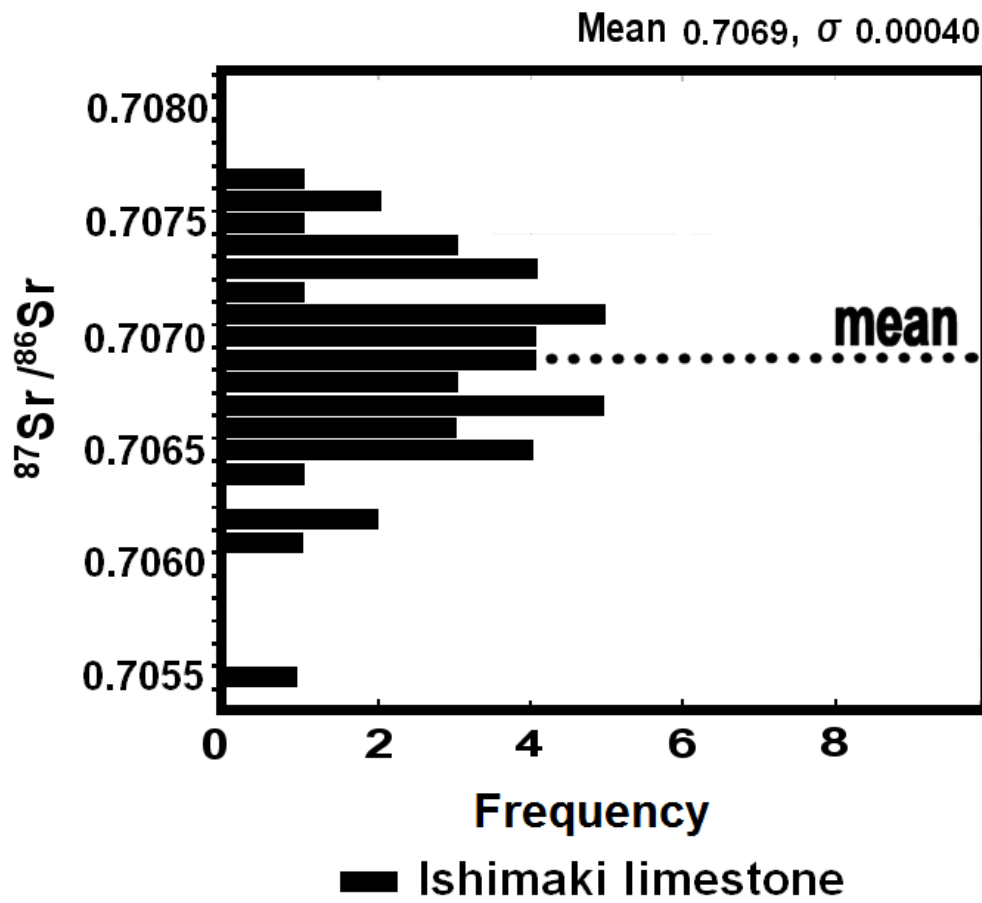


Fig. 37. A comparison of the Sr isotopic compositions of 15 Ishimaki limestone samples by 10% acetic acid leaching and 6 M HCl leaching. The fifteen samples were collected in proportion to elevation (see Table 1, Nos. 1-15).

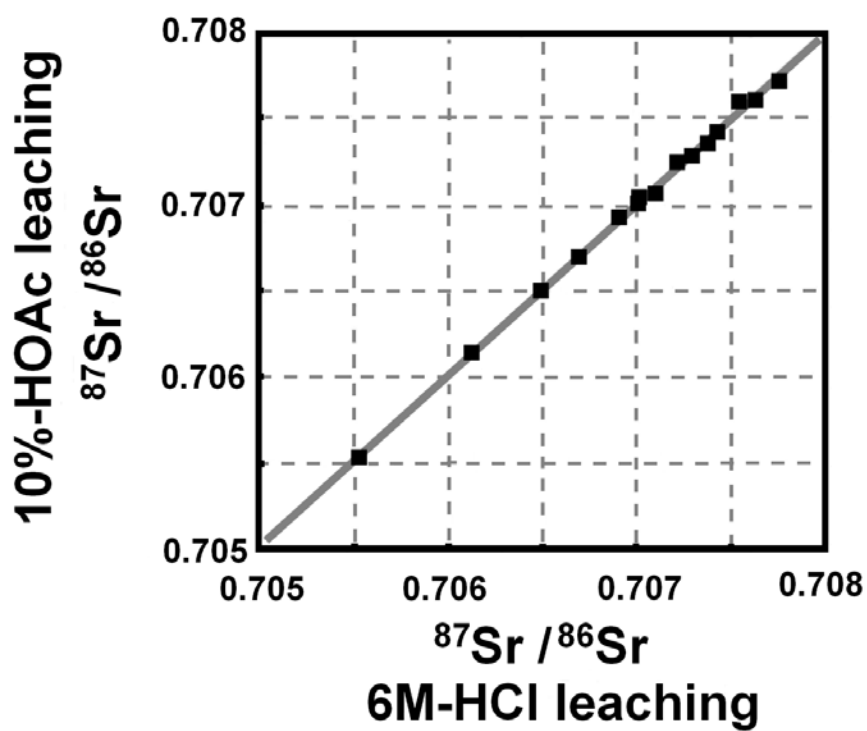


Fig. 38. A histogram of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ classes interval of 0.0001 for the 32 Tahara limestone samples.

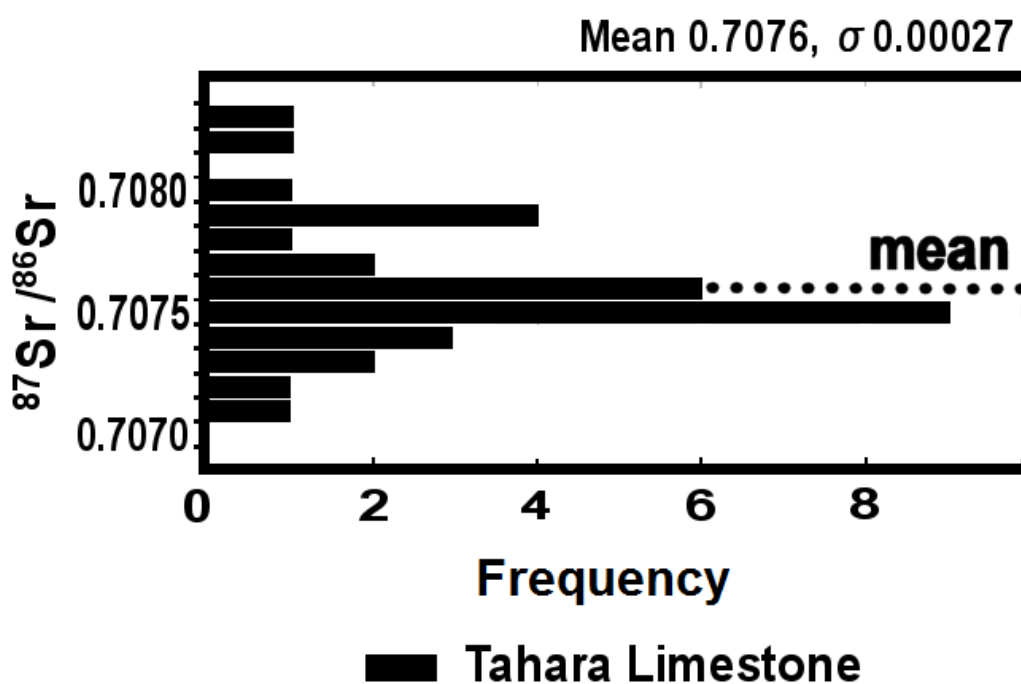


Fig. 39. (a) A distribution map of the Sr isotopic compositions of the 45 Ishimaki limestone samples leached with 10% acetic acid at a position of the north latitude and elevation as an xy coordinate and (b) a distribution map of the Sr isotopic compositions of the same data at a position of the east longitude and elevation as an xy coordinate.

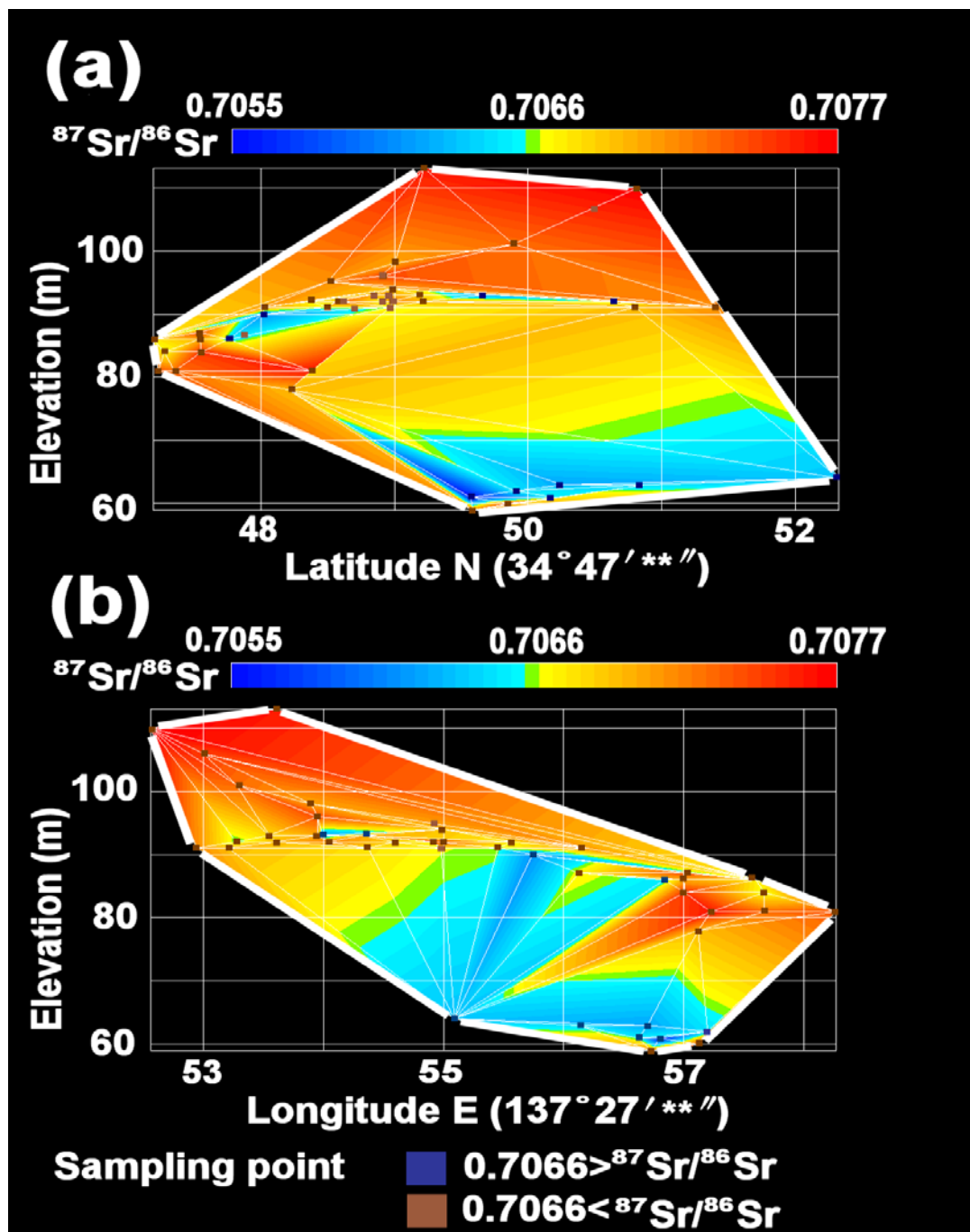


Fig. 40. (a) A distribution map of the Sr isotopic compositions of the 32 Tahara limestone samples leached with 10% acetic acid at a position of the north latitude and elevation as an xy coordinate and (b) a distribution map of the Sr isotopic compositions of the same data at a position of the east longitude and elevation as an xy coordinate.

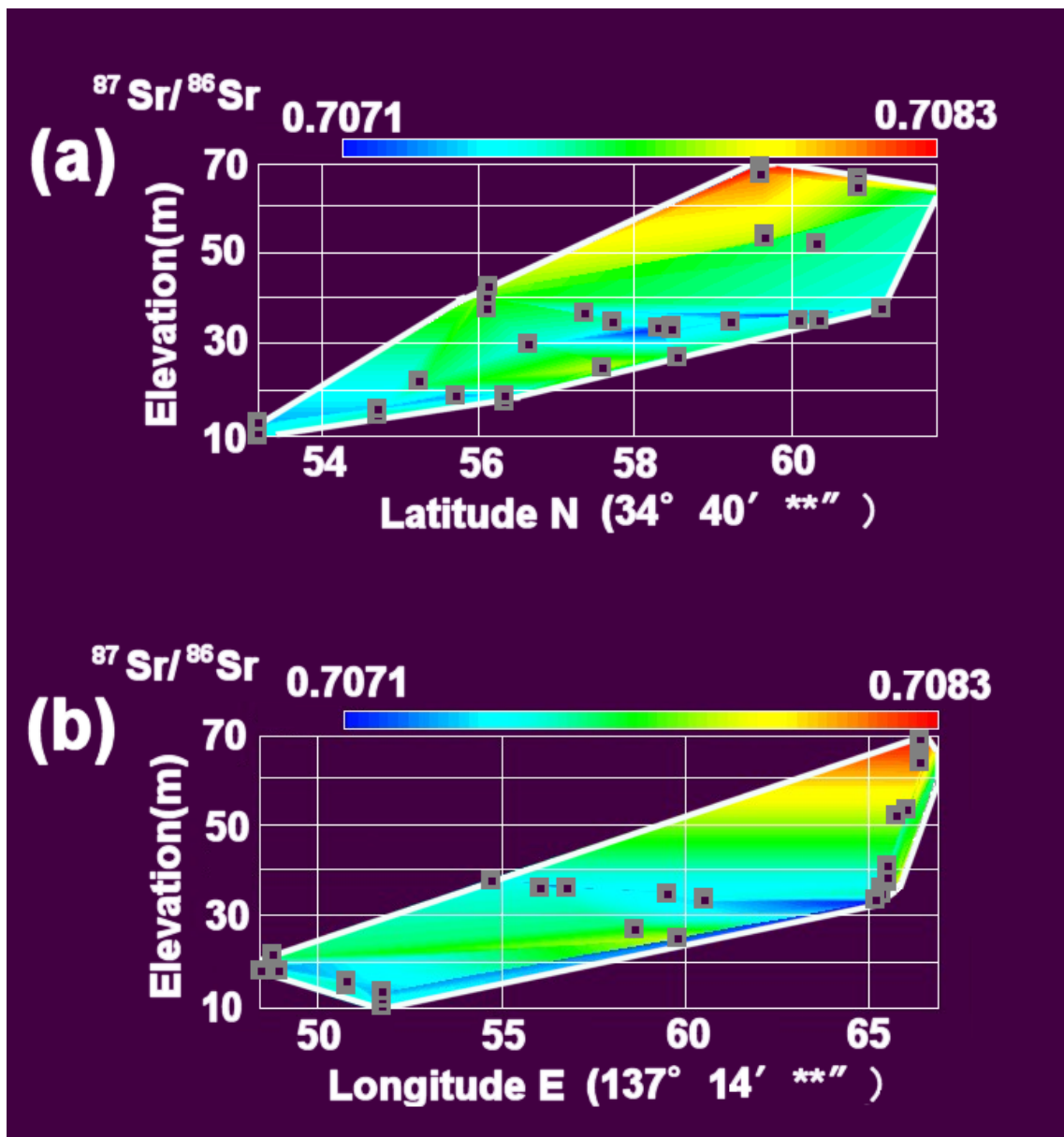


Fig. 41. Plots of (a) Sr/Mn ratios vs. Mn concentrations of the 45 Ishimaki limestone samples and (b) Sr/Mn ratios vs. Mn concentrations of the 32 Tahara limestone samples. Denison et al. (1994) showed that the limestone samples with $Mn < 300$ ppm or $Sr/Mn > 2$ retained the original $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios.

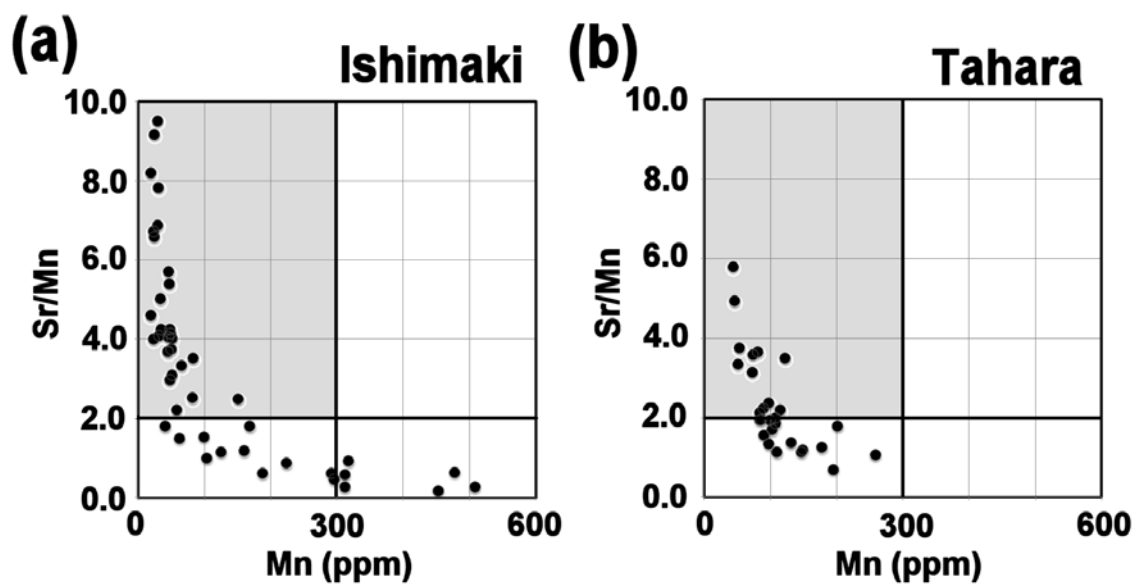


Fig. 42. Plots of (a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Mn concentrations and (b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Sr/Mn ratios of the 45 Ishimaki limestone samples, (c) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Mn concentrations and (d) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios vs. Sr/Mn ratios of the 32 Tahara limestone samples. Denison et al. (1994) showed that the limestone samples with $\text{Mn} < 300$ ppm or $\text{Sr}/\text{Mn} > 2$ retained the original $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios.

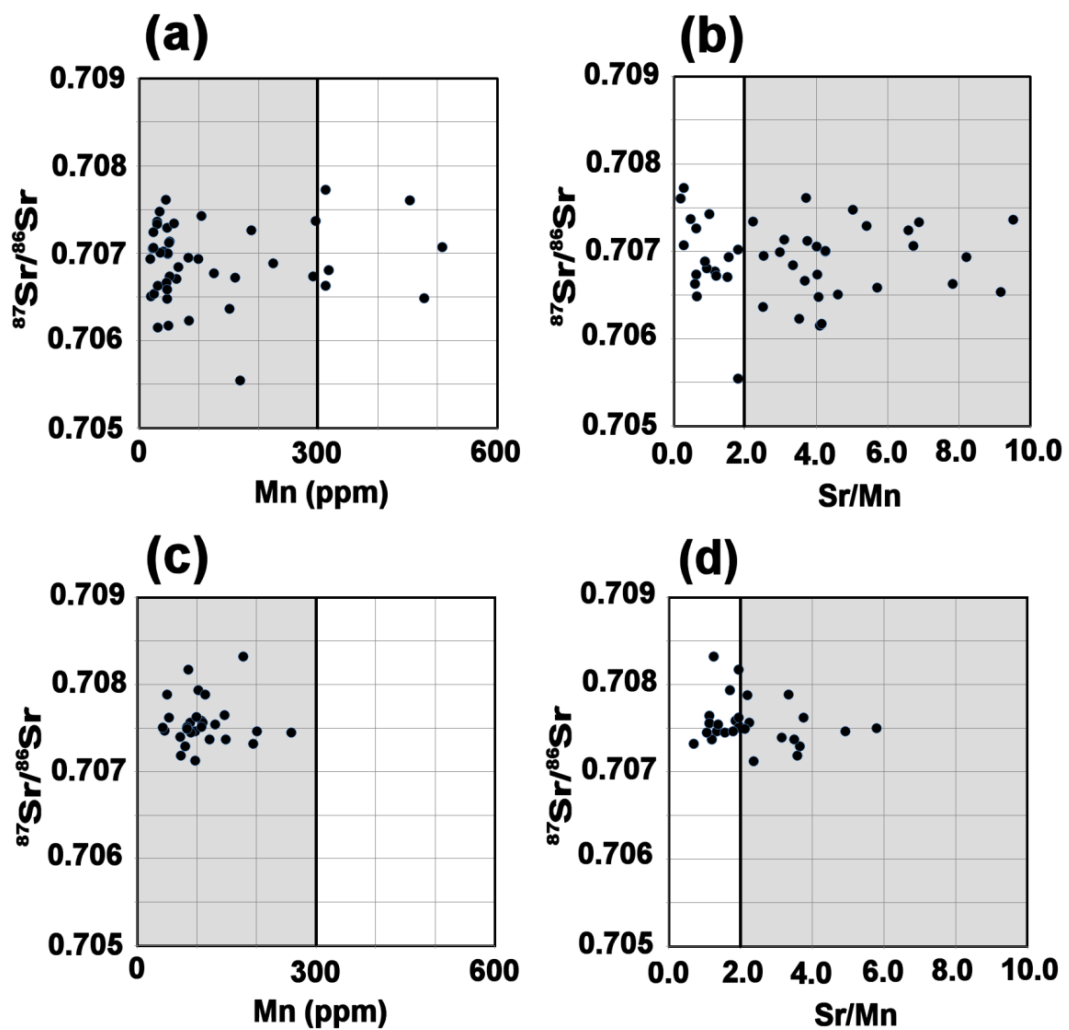


Fig. 43. A plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of seawater vs. age from the Late Permian to Early Cretaceous. The variation curve by Koepnick et al. (1990) was slightly modified. Each dot is an analysed $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. The upper and lower lines define a band that encloses 90% of the Triassic and Jurassic data.

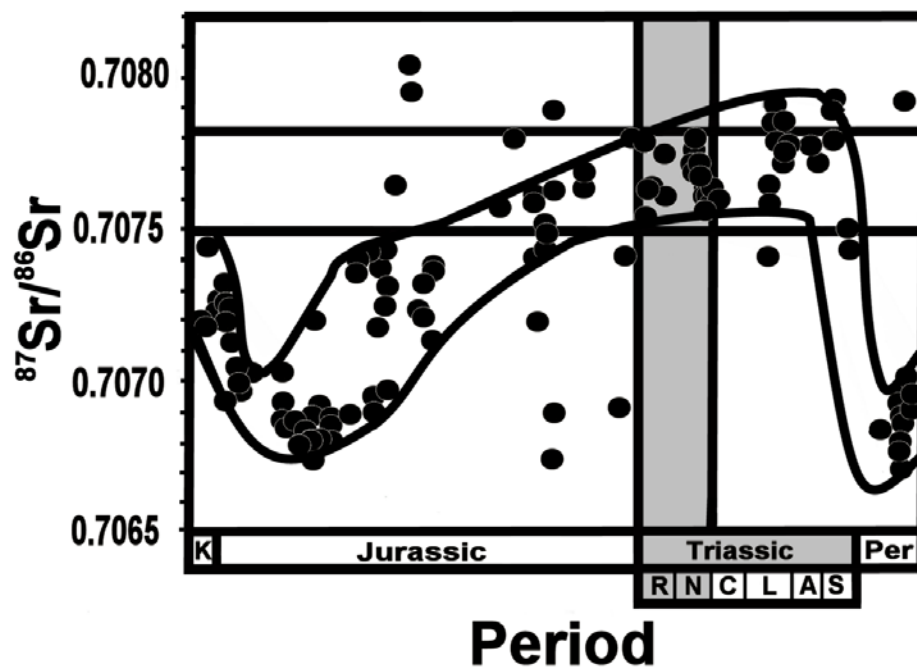


Fig. 44. A plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of seawater vs. age from the Carnian to Hettangian. The variation curve by McArthur et al. (2001) was slightly modified.

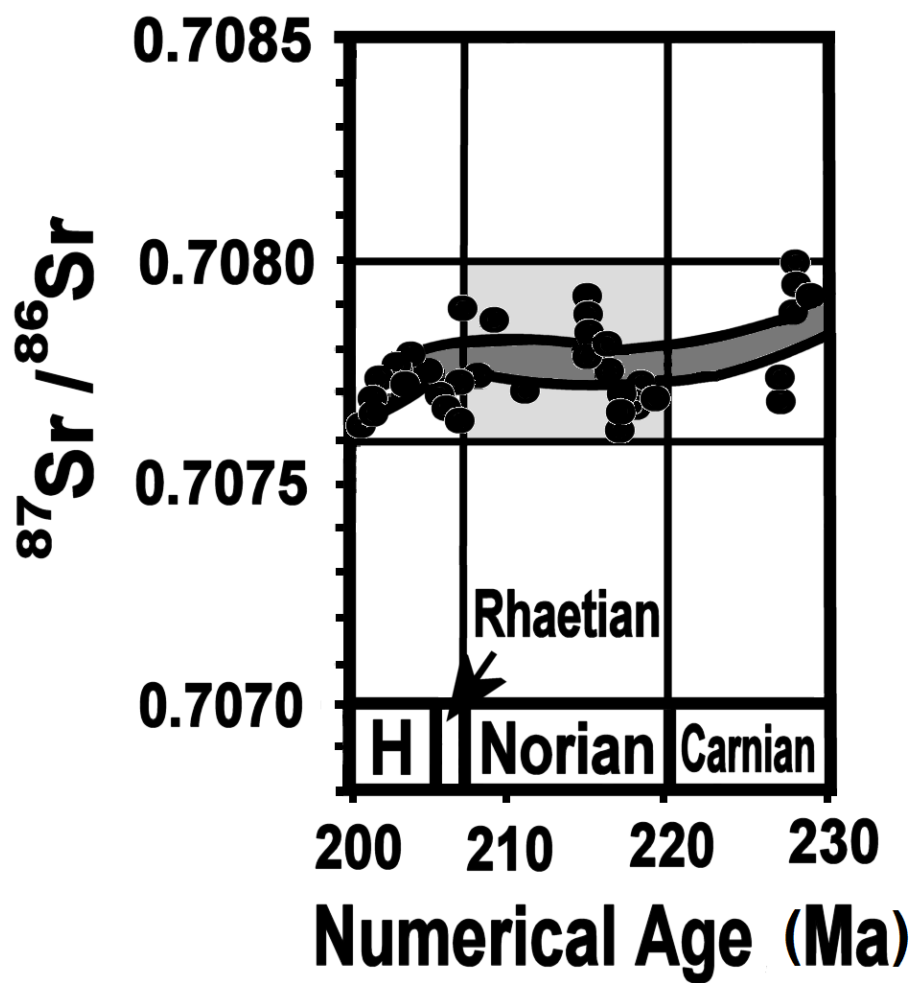


Table 1. Data for the 45 Ishimaki limestone samples. The sampling points (latitude N, longitude E and elevation), the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid and 6 M-HCl leachates and weight % of residues are listed.

No.	Sampling point	Latitude N	Longitude E	Elevation (m)	Leaching acid	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE	Residue wt. %	Leaching acid	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE	Residue wt. %
1	ISS0	34°47' 49.59"	137°27' 56.73"	59	HOAc	0.707055	0.000014		HCl	0.707020	0.000042	0.3
2	IS100	near ISS0		61	HOAc	0.705543	0.000014		HCl	0.705530	0.000016	3.5
3	IS150	34°47' 48.21"	137°27' 57.12"	78	HOAc	0.706933	0.000014		HCl	0.706910	0.000017	0.8
4	IS200	34°47' 48.38"	137°27' 57.23"	81	HOAc	0.707612	0.000014		HCl	0.707633	0.000017	0.5
5	IS250	34°47' 47.76"	137°27' 56.84"	86	HOAc	0.706505	0.000014		HCl	0.706492	0.000013	0.0
6	IS301	34°47' 47.91"	137°27' 56.13"	87	HOAc	0.706705	0.000016		HCl	0.706705	0.000018	1.5
7	IS400	34°47' 48.02"	137°27' 55.74"	90	HOAc	0.706148	0.000016		HCl	0.706127	0.000014	0.1
8	IS501	34°47' 48.57"	137°27' 54.92"	92	HOAc	0.707290	0.000015		HCl	0.707296	0.000011	0.1
9	IS504	near IS501		95	HOAc	0.707070	0.000018		HCl	0.707106	0.000010	8.3
10	IS601	near ISB17		96	HOAc	0.707369	0.000016		HCl	0.707384	0.000014	1.0
11	IS602	near ISB17		98	HOAc	0.707020	0.000016		HCl	0.707012	0.000017	1.1
12	IS700	34°47' 49.89"	137°27' 53.27"	101	HOAc	0.707259	0.000014		HCl	0.707222	0.000014	0.4
13	IS800	34°47' 50.52"	137°27' 53.00"	106	HOAc	0.707428	0.000016		HCl	0.707434	0.000014	1.7
14	IS900	34°47' 50.82"	137°27' 52.56"	110	HOAc	0.707723	0.000016		HCl	0.707753	0.000014	3.4
15	IS950	34°47' 49.22"	137°27' 53.60"	113	HOAc	0.707604	0.000016		HCl	0.707551	0.000023	5.4
16	ISB01	34°47' 49.86"	137°27' 57.12"	60	HOAc	0.707362	0.000014	2.3				
17	ISB02	near ISB01		62	HOAc	0.706485	0.000014	7.2				
18	ISB03	34°47' 50.21"	137°27' 56.62"	61	HOAc	0.706533	0.000016	0.3				
19	ISB04	near ISB03		63	HOAc	0.706231	0.000021	1.1				
20	ISB05	34°47' 50.88"	137°27' 56.13"	63	HOAc	0.706477	0.000016	1.1				
21	ISB06	34°47' 52.32"	137°27' 55.09"	64	HOAc	0.706362	0.000013	3.8				
22	ISB07	34°47' 47.24"	137°27' 58.27"	81	HOAc	0.707333	0.000016	0.0				
23	ISB08	34°47' 47.36"	137°27' 57.67"	81	HOAc	0.707243	0.000018	0.9				
24	ISB09	34°47' 47.28"	137°27' 57.67"	84	HOAc	0.706625	0.000016	2.0				
25	ISB10	near ISB09		86	HOAc	0.706737	0.000014	0.7				
26	ISB11	34°47' 47.56"	137°27' 57.01"	84	HOAc	0.707473	0.000016	0.3				
27	ISB12	near ISB11		86	HOAc	0.706993	0.000013	0.4				
28	ISB13	near ISB11		87	HOAc	0.707343	0.000016	1.2				
29	ISB14	34°47' 48.56"	137°27' 54.59"	92	HOAc	0.706840	0.000014	1.6				
30	ISB15	34°47' 48.67"	137°27' 54.37"	91	HOAc	0.706772	0.000014	2.5				
31	ISB16	34°47' 48.83"	137°27' 54.32"	93	HOAc	0.707001	0.000016	0.3				
32	ISB17	34°47' 48.98"	137°27' 54.04"	92	HOAc	0.707137	0.000016	5.4				
33	ISB18	near ISB17		93	HOAc	0.707002	0.000017	0.9				
34	ISB19	34°47' 49.22"	137°27' 53.60"	92	HOAc	0.706945	0.000014	4.5				
35	ISB20	near ISB19		93	HOAc	0.706807	0.000016	2.5				
36	ISB21	34°47' 48.02"	137°27' 56.18"	91	HOAc	0.707060	0.000014	1.4				
37	ISB22	34°47' 48.37"	137°27' 55.58"	92	HOAc	0.706732	0.000016	1.0				
38	ISB23	near ISB22		91	HOAc	0.706624	0.000013	6.9				
39	ISB24	34°47' 48.97"	137°27' 54.98"	91	HOAc	0.706660	0.000016	0.5				
40	ISB25	near ISB24		92	HOAc	0.706717	0.000016	0.3				
41	ISB26	near ISB24		94	HOAc	0.706885	0.000016	2.1				
42	ISB27	34°47' 49.70"	137°27' 53.99"	93	HOAc	0.706172	0.000016	1.4				
43	ISB28	34°47' 50.60"	137°27' 53.27"	92	HOAc	0.706584	0.000013	0.2				
44	ISB29	near ISB28		91	HOAc	0.706933	0.000016	1.2				
45	ISB30	34°47' 51.41"	137°27' 52.94"	91	HOAc	0.707123	0.000016	0.6				

Table 2. Data for the 32 Tahara limestone samples. The sampling points (latitude N, longitude E and elevation), the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid leachates and weight % of residues are listed.

No.	Sampling point	Latitude N	Longitude E	Elevation (m)	Leaching acid	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE	Residue wt. %
1	TB1	34°40' 59.63"	137°15' 06.65"	69	HOAc	0.708322	0.000017	11.7
2	TB2	34°40' 59.63"	137°15' 06.65"	67	HOAc	0.708174	0.000014	8.3
3	TB3	34°41' 00.85"	137°15' 06.87"	64	HOAc	0.707938	0.000014	1.2
4	TB4	34°41' 00.85"	137°15' 06.87"	62	HOAc	0.707585	0.000030	2.1
5	TB5	34°40' 59.65"	137°15' 06.15"	53	HOAc	0.707884	0.000014	1.2
6	TB6	34°40' 59.65"	137°15' 06.15"	52	HOAc	0.707647	0.000016	2.0
7	TB7	34°41' 00.26"	137°15' 05.99"	51	HOAc	0.707562	0.000014	1.4
8	TB8	34°40' 57.26"	137°15' 05.33"	37	HOAc	0.707470	0.000014	1.6
9	TB9	34°40' 57.77"	137°15' 05.52"	35	HOAc	0.707566	0.000025	2.5
10	TB10	34°40' 58.27"	137°15' 05.16"	33	HOAc	0.707126	0.000016	2.6
11	TB11	34°40' 53.19"	137°14' 51.49"	10	HOAc	0.707464	0.000016	1.2
12	TB12	34°40' 53.19"	137°14' 51.49"	11	HOAc	0.707450	0.000017	2.5
13	TB13	34°40' 53.19"	137°14' 51.49"	13	HOAc	0.707321	0.000014	4.0
14	TB14	34°40' 54.69"	137°14' 50.77"	15	HOAc	0.707545	0.000014	4.5
15	TB15	34°40' 54.69"	137°14' 50.77"	16	HOAc	0.707373	0.000018	5.3
16	TB16	34°40' 56.35"	137°14' 48.42"	18	HOAc	0.707517	0.000016	2.9
17	TB17	34°40' 56.63"	137°15' 01.04"	30	HOAc	0.707511	0.000016	0.9
18	TB18	34°40' 56.35"	137°14' 48.42"	19	HOAc	0.707450	0.000014	3.9
19	TB19	34°40' 55.77"	137°14' 48.90"	19	HOAc	0.707295	0.000014	4.9
20	TB20	34°40' 55.27"	137°14' 48.68"	21	HOAc	0.707626	0.000016	2.9
21	TB21	34°41' 01.14"	137°14' 54.73"	38	HOAc	0.707495	0.000016	3.9
22	TB22	34°41' 00.29"	137°14' 56.00"	36	HOAc	0.707505	0.000014	0.1
23	TB23	34°41' 00.09"	137°14' 56.81"	36	HOAc	0.707185	0.000014	1.5
24	TB24	34°40' 59.19"	137°14' 59.45"	35	HOAc	0.707396	0.000014	2.0
25	TB25	34°40' 58.40"	137°15' 00.44"	34	HOAc	0.707465	0.000017	0.7
26	TB26	34°40' 58.40"	137°15' 00.44"	33	HOAc	0.707373	0.000014	4.8
27	TB27	34°40' 57.61"	137°14' 59.56"	25	HOAc	0.707884	0.000016	4.0
28	TB28	34°40' 58.55"	137°14' 58.13"	28	HOAc	0.707622	0.000014	2.9
29	THR200	34°40' 56.03"	137°15' 05.82"	38	HOAc	0.707951	0.000014	
30	THR300	34°40' 56.03"	137°15' 05.82"	39	HOAc	0.707905	0.000014	
31	THR400	34°40' 56.03"	137°15' 05.82"	40	HOAc	0.707741	0.000016	
32	THR500	34°40' 56.03"	137°15' 05.82"	41	HOAc	0.707807	0.000014	

Table 3. Sr, Mn and Fe concentrations of the 45 Ishimaki limestone samples.

No.	Sampling point	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr/Mn	Mn/Sr
1	IS50	93.7	23.2		4.0	0.2
2	IS100	312	169		1.8	0.5
3	IS150	155	19.0		8.2	0.1
4	IS200	169	45.1		3.7	0.3
5	IS250	89.4	19.4		4.6	0.2
6	IS301	91.4	62.6		1.5	0.7
7	IS400	129	31.4		4.1	0.2
8	IS501	257	47.3		5.4	0.2
9	IS504	138	508		0.3	3.7
10	IS601	135	296		0.5	2.2
11	IS602	73.1	41.0		1.8	0.6
12	IS700	116	188		0.6	1.6
13	IS800	104	104		1.0	1.0
14	IS900	83.4	312		0.3	3.7
15	IS950	80.5	453		0.2	5.6
16	ISB01	281	29.6	219	9.5	0.1
17	ISB02	308	478	495	0.6	1.5
18	ISB03	229	24.9	162	9.2	0.1
19	ISB04	293	83.1	248	3.5	0.3
20	ISB05	188	46.4	162	4.1	0.2
21	ISB06	378	151	324	2.5	0.4
22	ISB07	207	30.1	92.2	6.9	0.1
23	ISB08	160	24.3	63.3	6.6	0.2
24	ISB09	244	31.1	76.3	7.8	0.1
25	ISB10	207	51.4	91.9	4.0	0.2
26	ISB11	171	34.0	66.9	5.0	0.2
27	ISB12	142	47.8	70.2	3.0	0.3
28	ISB13	130	58.4	91.4	2.2	0.5
29	ISB14	220	65.9	83.6	3.3	0.3
30	ISB15	145	126	112	1.2	0.9
31	ISB16	204	47.9	71.8	4.3	0.2
32	ISB17	158	51.0	95.3	3.1	0.3
33	ISB18	148	34.8	81.6	4.2	0.2
34	ISB19	208	82.4	111	2.5	0.4
35	ISB20	294	318	193	0.9	1.1
36	ISB21	159	23.7	42.5	6.7	0.1
37	ISB22	181	292	100	0.6	1.6
38	ISB23	183	312	286	0.6	1.7
39	ISB24	167	45.5	51.8	3.7	0.3
40	ISB25	190	160	131	1.2	0.8
41	ISB26	195	224	117	0.9	1.1
42	ISB27	205	49.4	66.7	4.1	0.2
43	ISB28	265	46.6	66.1	5.7	0.2
44	ISB29	153	99.2	86.6	1.5	0.6
45	ISB30	187	49.9	64.0	3.7	0.3

Table 4. Sr, Mn and Fe concentrations of the 28 Tahara limestone samples.

No.	Sampling point	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr/Mn	Mn/Sr
1	TB1	222	178	291	1.3	0.80
2	TB2	166	85.8	322	1.9	0.52
3	TB3	174	103	167	1.7	0.59
4	TB4	199	108	327	1.9	0.54
5	TB5	168	50.3	95.7	3.3	0.30
6	TB6	166	146	146	1.1	0.88
7	TB7	124	110	209	1.1	0.88
8	TB8	224	45.4	101	4.9	0.20
9	TB9	197	88.3	521	2.2	0.45
10	TB10	231	97.4	837	2.4	0.42
11	TB11	130	97.5	235	1.3	0.75
12	TB12	140	89.3	292	1.6	0.64
13	TB13	135	194	679	0.70	1.4
14	TB14	179	131	1670	1.4	0.73
15	TB15	177	149	1040	1.2	0.84
16	TB16	212	107	520	2.0	0.50
17	TB17	163	83.6	660	1.9	0.51
18	TB18	275	258	631	1.1	0.94
19	TB19	295	80.8	840	3.6	0.27
20	TB20	193	99.3	747	1.9	0.52
21	TB21	178	83.4	234	2.1	0.47
22	TB22	249	43.0	78.4	5.8	0.17
23	TB23	262	72.9	567	3.6	0.28
24	TB24	227	72.0	686	3.1	0.32
25	TB25	360	201	505	1.8	0.56
26	TB26	426	122	646	3.5	0.29
27	TB27	250	114	545	2.2	0.46
28	TB28	199	52.9	801	3.8	0.27

Table 5. Data for the 28 Ishimaki limestone samples with Mn< 300 ppm, Sr/Mn> 2 (Mn/Sr< 0.5) and (Fe< 3000 ppm). The sampling points, the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid leachates, Sr, Mn, Fe concentrations, Sr/Mn, Mn/Sr ratios, weight % of residues and sampling elevations are listed.

No.	Sampling point	Sr isotopic ratio	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr/Mn	Mn/Sr	Residue wt. %	Elevation (m)
1	IS50	0.7071	93.7	23.2		4.0	0.2	0.3	59
2	IS150	0.7069	155	19.0		8.2	0.1	0.8	78
3	IS200	0.7076	169	45.1		3.7	0.3	0.5	81
4	IS250	0.7065	89.4	19.4		4.6	0.2	0.0	86
5	IS400	0.7061	129	31.4		4.1	0.2	0.1	90
6	IS501	0.7073	257	47.3		5.4	0.2	0.1	92
7	ISB01	0.7074	281	29.6	219	9.5	0.1	2.3	60
8	ISB03	0.7065	229	24.9	162	9.2	0.1	0.3	61
9	ISB04	0.7062	293	83.1	248	3.5	0.3	1.1	63
10	ISB05	0.7065	188	46.4	162	4.1	0.2	1.1	63
11	ISB06	0.7064	378	151	324	2.5	0.4	3.8	64
12	ISB07	0.7073	207	30.1	92.2	6.9	0.1	0.0	81
13	ISB08	0.7072	160	24.3	63.3	6.6	0.2	0.9	81
14	ISB09	0.7066	244	31.1	76.3	7.8	0.1	2.0	84
15	ISB10	0.7067	207	51.4	91.9	4.0	0.2	0.7	86
16	ISB11	0.7075	171	34.0	66.9	5.0	0.2	0.3	84
17	ISB12	0.7070	142	47.8	70.2	3.0	0.3	0.4	86
18	ISB13	0.7073	130	58.4	91.4	2.2	0.5	1.2	87
19	ISB14	0.7068	220	65.9	83.6	3.3	0.3	1.6	92
20	ISB16	0.7070	204	47.9	71.8	4.3	0.2	0.3	93
21	ISB17	0.7071	158	51.0	95.3	3.1	0.3	5.4	92
22	ISB18	0.7070	148	34.8	81.6	4.2	0.2	0.9	93
23	ISB19	0.7069	208	82.4	111	2.5	0.4	4.5	92
24	ISB21	0.7071	159	23.7	42.5	6.7	0.1	1.4	91
25	ISB24	0.7067	167	45.5	51.8	3.7	0.3	0.5	91
26	ISB27	0.7062	205	49.4	66.7	4.1	0.2	1.4	93
27	ISB28	0.7066	265	46.6	66.1	5.7	0.2	0.2	92
28	ISB30	0.7071	187	49.9	64.0	3.7	0.3	0.6	91
	Average	0.7069	194	46.3	109			1.2	

Table 6. Data for the 13 Tahara limestone samples with Mn< 300 ppm, Sr/Mn> 2 (Mn/Sr< 0.5) and Fe< 3000 ppm. The sampling points, the Sr isotopic compositions in the 10 %-acetic acid leachates, Sr, Mn, Fe concentrations, Sr/Mn, Mn/Sr ratios, weight % of residues and sampling elevations are listed.

No.	Sampling point	Sr isotopic ratio	Sr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr/Mn	Mn/Sr	Residue wt. %	Elevation (m)
1	TB5	0.707884	168	50.3	95.7	3.3	0.30	1.2	53
2	TB8	0.707470	224	45.4	101	4.9	0.20	1.6	37
3	TB9	0.707566	197	88.3	521	2.2	0.45	2.5	35
4	TB10	0.707126	231	97.4	837	2.4	0.42	2.6	33
5	TB16	0.707517	212	107	520	2.0	0.50	2.9	18
6	TB19	0.707295	295	80.8	840	3.6	0.27	4.9	19
7	TB21	0.707495	178	83.4	234	2.1	0.47	3.9	38
8	TB22	0.707505	249	43.0	78.4	5.8	0.17	0.1	36
9	TB23	0.707185	262	72.9	567	3.6	0.28	1.5	36
10	TB24	0.707396	227	72.0	686	3.1	0.32	2.0	35
11	TB26	0.707373	426	122	646	3.5	0.29	4.8	33
12	TB27	0.707884	250	114	545	2.2	0.46	4.0	25
13	TB28	0.707622	199	52.9	801	3.8	0.27	2.9	28
Average		0.707486	240	79.2	498			2.7	