

秋吉帯の海洋島起源の石炭紀—ペルム紀石灰岩におけるリンの偏在

坂田健太郎^{1,*}・中澤 努¹・岡井貴司¹・上野勝美²

Kentaro Sakata, Tsutomu Nakazawa, Takashi Okai and Katsumi Ueno (2015) Maldistribution of phosphorus in the Carboniferous–Permian atoll-type limestones of the Akiyoshi accretionary complex. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 66 (11/12), p. 199-212, 7 figs, 4 tables.

Abstract: Although atoll-type limestones in accretionary complexes are characterized by having high purity of calcium carbonate, some of them exhibit high phosphorus content comparatively. Such limestones are unsuitable for use in steel and carbide plants. It is important for mine development to understand the maldistribution of phosphorus in limestones. We measured phosphorus content of Carboniferous–Permian atoll-type limestones embedded in the Akiyoshi accretionary complex by using ICP-AES. Those samples were classified by age and depositional environment. We recognized that in samples from the reef-core environment phosphorus contents generally exhibit higher value in the Bashkirian and Moscovian than in the Viséan, Serpukhovian, and Gzhelian. In contrast, back-reef limestones are characterized by the low content of phosphorus even in the Bashkirian and Moscovian. Phosphorus content is uncorrelated with those of iron and aluminum that are generally considered as the secondary accumulation. The high content of phosphorus in the Bashkirian and Moscovian reef-core limestones suggests the high nutrient level in seawater during the deposition of the limestones. It is probably related with rising sea-level caused by coeval super-plume activity in the Panthalassa ocean and resultant dominant upwellings.

Keywords: phosphorus, limestone, Akiyoshi, Carboniferous, Permian

要 旨

海洋島起源の石灰石鉱床は炭酸カルシウムの純度が高いことを特徴とするが、場所によりリンが多く含まれることが知られており、そのような石灰石は鉄鋼・カーバイド用原料としては不向きである。合理的な鉱山開発のためにはリンの偏在の実態を把握することが重要と考え、秋吉帯の石炭紀—ペルム紀の海洋島起源の石灰岩について年代・堆積環境ごとにリン含有量を測定した。その結果、礁中核部ではビゼーアン期、サープコビアン期及びグゼリアン期の石灰岩に比べてバシキーリアン期及びモスコビアン期の石灰岩にリン含有量が高いものがしばしばみられること、背礁ではそれらの年代でもリン含有量が低いことが分かった。また、リン含有量は石灰岩中に二次的に沈積するとされる鉄やアルミニウムの含有量とは相関がみられないことから、リンが初生的であることがうかがえる。バシキーリアン期及びモスコビアン期にかけて礁周辺の海水は栄養塩が豊富であったことが推定され、その要因として同時期のパンサラッサ海における

スーパープルームの活動とそれに伴う海水準の上昇や湧昇流の存在が考えられる。

1. はじめに

一般に、付加体に包有される海洋島(海山)起源の石灰石鉱床は、炭酸カルシウムの純度が極めて高く、不純物が少ないことを特徴としている。しかし場所によりリンが偏在して多く含まれるケースが知られており(藤貫, 1983; 中澤・島内, 2006)、そのような石灰石は鉄鋼やカーバイド用の原料としては不向きである(石灰石鉱業協会, 1986)。リンが石灰石鉱床中にどのようなプロセスを経てどのように偏在するのかを知ることができれば、石灰石鉱山での選別採掘や今後の鉱山開発をより合理的に進めることができる。筆者らは、ペルム紀付加体である秋吉帯に包有される石炭紀—ペルム紀石灰岩において、リン含有量を時代及び堆積環境ごとに測定し、秋吉帯の石灰岩のなかでのリンの偏在の実態について新たな知見を得た。本稿ではその詳細を報告する。

¹ 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

² 福岡大学理学部地球圏科学科 (Department of Earth System Science, Faculty of Science, Fukuoka University)

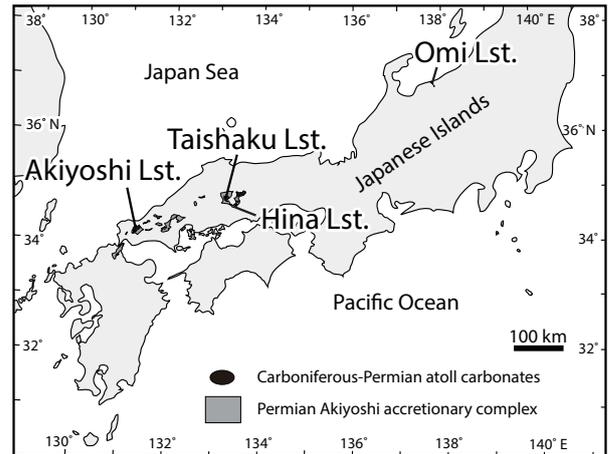
* Corresponding author: K. Sakata, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: sakata-ke@aist.go.jp

2. 分析試料

本研究で扱った試料は、秋吉帯に属する海洋島起源の青海石灰岩、秋吉石灰岩、帝釈石灰岩、日南石灰岩(第1, 2図)から採取した計128試料である(第1表)。各々の試料はフズリナ化石やコノドント化石に基づき年代決定をし、また岩相から堆積環境を推定した。堆積環境は、Nakazawa (2001)に従い、圧密により粒子が互いに密に接し級化層理の発達する grainstone からなり一部海綿骨針を含む珪質岩と互層する斜面 (slope) 相、セメントの発達の良い rudstone や原地性礁石灰岩 (boundstone) からなる礁中核部 (reef core) 相、主に分級の良い grainstone や packstone からなる背礁 (back reef) 相のいずれかに区分した(第1表, 第3図)。これらに加え、続成組織である陸成の褐色セメント“microcodium”も分析を実施した。今回分析した試料のうち、青海石灰岩の試料は Nakazawa (2001)、帝釈石灰岩の試料は Nakazawa *et al.* (2011) で使用されたものである。日南石灰岩の試料は Mizuno (1997) で使用されたもの及びそれらの近辺で採取されたものである。秋吉石灰岩の試料は、橋本 (1979) などを参考に本研究で新たに採取した。第2図に青海石灰岩及び秋吉石灰岩、日南石灰岩の試料採取位置を示す。帝釈石灰岩の試料名は既報を踏襲しているので、Nakazawa *et al.* (2011) を参照されたい。なお今回分析した石灰岩は、斜面相の石灰岩18試料(前期石炭紀ビゼーアン期4試料、後期石炭紀バシキーリアン期14試料)、礁中核部相の石灰岩95試料(前期石炭紀ビゼーアン期6試料、前期石炭紀サブコビアン期14試料、後期石炭紀バシキーリアン期31試料、後期石炭紀モスコビアン期34試料、後期石炭紀グゼリアン期10試料)、背礁相の石灰岩13試料(後期石炭紀バシキーリアン期3試料、後期石炭紀モスコビアン期8試料、前期ペルム紀アーティンスキアン期1試料、前期ペルム紀クンゲーリアン期1試料)、陸成2試料(2試料ともに microcodium、後期石炭紀カシモビアン期～グゼリアン期に形成されたと推定される)の計128試料であり、秋吉帯の石灰岩の年代・堆積環境を網羅していないことに注意が必要である(第1表)。

3. 分析手法

本研究では、リン含有量の測定のため、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP発光分光分析法; ICP-AES)を用いて化学分析を実施した。試料溶液の作成は、岡井(2003)に従い、粉末状にした試料500mgをテフロンビーカーに入れ、硝酸5.0ml、過塩素酸5.0ml、フッ化水素酸2.5mlを加えて加熱分解・蒸発乾固させた後、塩酸(1+1)(塩酸に水を体積比1:1の割合で加えて希釈したもの)を5.0ml加え加熱溶解させ、冷却後に水を加えて50mlに定容した。測定にはサーモフィッシャーサイエ



第1図 調査した秋吉帯の石灰岩の位置。

Fig. 1 Map showing locations of examined limestones in the Akiyoshi accretionary complex.

ンティフィック社製 IRIS AdvantageAP 型 ICP-AES 装置を用いた。なお、リン含有量は P_2O_5 の質量分率として示した。また各試料の Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Sr 、 Mn 、 Ba の含有量についても同様に測定し、質量分率として示した。

また、ICP-AESによる分析の結果、高い P_2O_5 含有量を示した試料については、粉末 X 線回折法を用いて、リンを含有する鉱物を把握した。別途、径 3～5 cm 程度に小割した試料約 300～400 g を調製し、酢酸に浸した後、得られた不溶残渣についてリガク社製 RINT-2500V 型エックス線回折装置を用いて測定した。測定は 0.02° ごとに $2.5 \sim 61.0^\circ$ の範囲で行った。

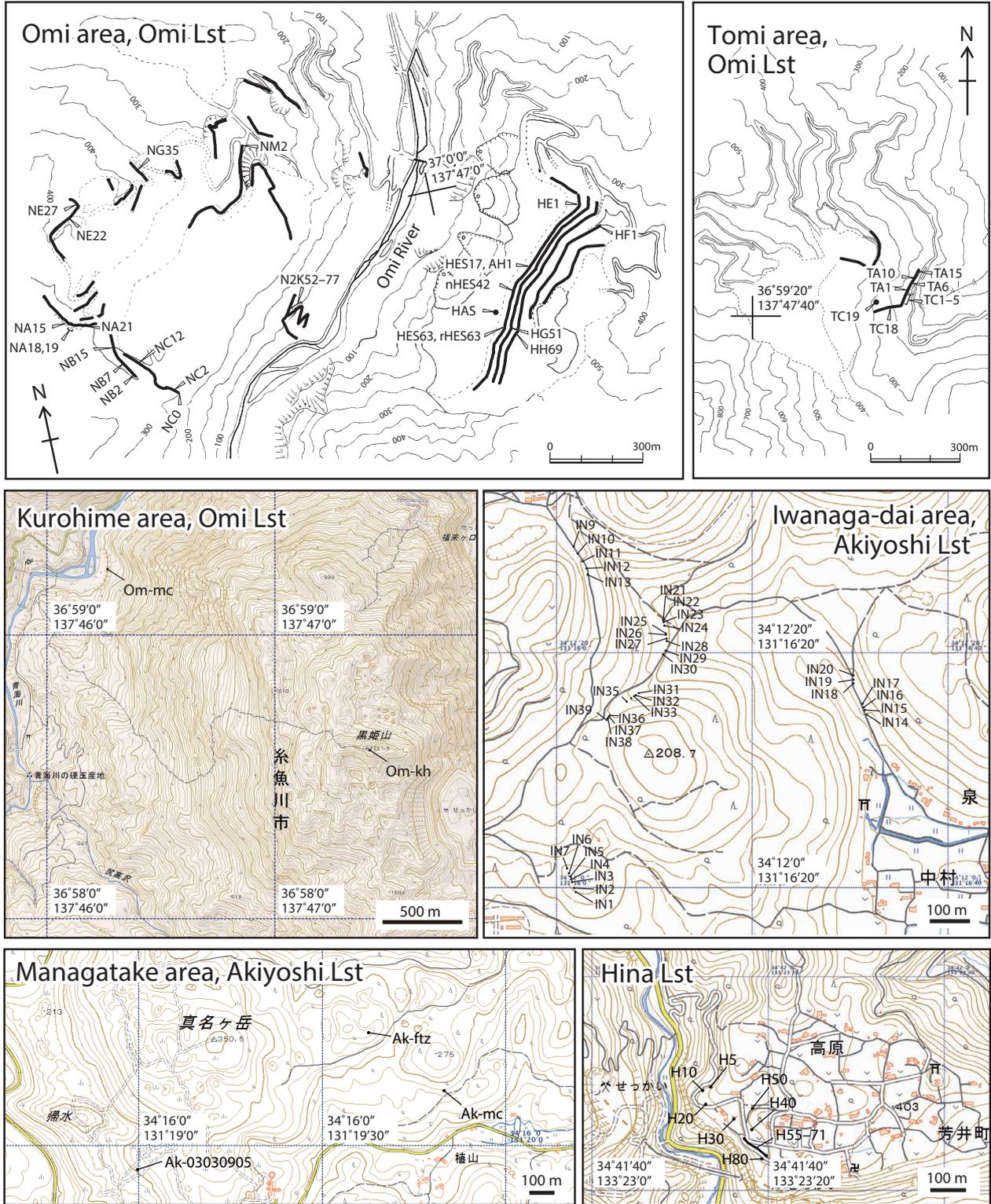
4. 結果

第2表に分析値の一覧を示す。また第4図に、分析した石灰岩試料の P_2O_5 含有量の頻度分布を、全体、堆積環境別、堆積環境及び時代別のヒストグラムとしてそれぞれ示す。

4.1 P_2O_5 含有量

P_2O_5 含有量は、今回分析した試料全体では $0.01 \sim 0.02\%$ にモードを示し(第4図 A)、平均値は 0.019% である。レンジは高い側に延びるが、 P_2O_5 含有量が鉄鋼用石灰石の一般的な品質基準とされる 0.03% 以下(石灰石鉱業協会, 1986)の石灰岩は全体の試料数の 87.5% (128 試料中 112 試料)を占め、 P_2O_5 含有量が 0.03% を超える石灰岩は全体の 12.5% (128 試料中 16 試料)である。

堆積環境別にみると、まず背礁 (back reef) の石灰岩は、 $0 \sim 0.01\%$ にモードを示し、平均値は 0.006% である。分析した試料全てで P_2O_5 含有量は 0.02% 以下を示し、



第2図 青海石灰岩，秋吉石灰岩及び日南石灰岩の試料採取位置。
 青海石灰岩黒姫地域，秋吉石灰岩岩永台地域，真名ヶ岳地域，日南石灰岩の位置図のベースマップには
 国土地理院の地理院地図(<http://maps.gsi.go.jp/>)を使用した。

Fig. 2 Map showing localities of samples in the Omi, Akiyoshi, and Hina limestones.
 Base maps of the Kurohime area of the Omi Limestone, the Iwanaga-dai and Managatake areas of the Akiyoshi
 Limestone, and the Hina Limestone taken from GSI Maps of the Geospatial Information Authority of Japan (GSI ;
<http://maps.gsi.go.jp/>).

第1表 時代及び堆積環境別の試料一覧.

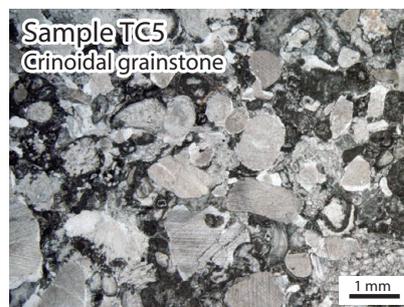
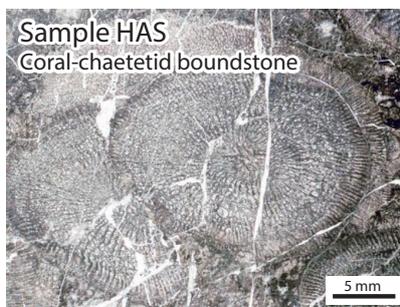
Table 1 List of examined samples by age and depositional environment.

Age			Number of samples (Sample No.)				Total		
			Environment						
			slope	reef core	back reef	terrestrial (microcodium)			
Permian	Lopingian		/	/	/	/	/		
	Guadalupian								
	Cisuralian	Kungurian						1 (No. 126)	1
		Artinskian						1 (No. 125)	1
		Sakmarian							
Asselian									
Carboniferous	Pennsylvanian	Upper	Gzhelian	10 (No. 104-113)	/	/	10 - 12		
			Kasimovian				2 (No. 127-128)	0 - 2	
		Middle	Moscovian	34 (No. 70-103)			8 (No. 117-124)	42	
		Lower	Bashkirian	14 (No. 5-18)			31 (No. 39-69)	3 (No. 114-116)	48
	Mississippian	Upper	Serpukhovian		14 (No. 25-38)	/	/	14	
		Middle	Visean	4 (No. 1-4)	6 (No. 19-24)			10	
		Lower	Tournaisian						
	Total			18	95	13	2	128	

back reef

reef core

slope



第3図 礁の各堆積環境の代表的な石灰岩微岩相の薄片写真.

Fig. 3 Thin-section photomicrographs of representative limestone microfacies of each environment in the reef.

秋吉帯石炭紀 - ペルム紀石灰岩におけるリンの偏在 (坂田ほか)

第2表-1 分析測定値一覧.

Table 2-1 Results of measurement by ICP-AES.

Sample No.	Sample name	w/w%				μg/g			Sr/Mn	Environment	Age	Locality
		P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Sr	Mn	Ba				
No. 1	TA1	0.021	0.001	0.016	0.68	207	26	< 1	7.96	slope	Vis	Omi
No. 2	TA6	0.016	0.002	0.018	0.60	190	13	< 1	14.62	slope	Vis	Omi
No. 3	TA10	0.016	0.014	0.026	0.27	151	21	< 1	7.19	slope	Vis	Omi
No. 4	TA15	0.051	0.256	0.140	0.63	212	79	2	2.68	slope	Vis	Omi
No. 5	HE1	0.017	0.004	0.020	0.27	132	50	< 1	2.64	slope	Bsk	Omi
No. 6	HF1	0.011	0.005	0.052	0.40	118	52	1	2.27	slope	Bsk	Omi
No. 7	TC1	0.012	0.003	0.020	0.50	173	20	< 1	8.65	slope	Bsk	Omi
No. 8	TC2	0.028	0.031	0.030	0.50	166	30	< 1	5.53	slope	Bsk	Omi
No. 9	TC3	0.008	0.002	0.021	0.31	131	24	< 1	5.46	slope	Bsk	Omi
No. 10	TC4	0.010	0.002	0.027	0.40	157	27	< 1	5.81	slope	Bsk	Omi
No. 11	TC5	0.012	< 0.001	0.018	0.59	138	19	< 1	7.26	slope	Bsk	Omi
No. 12	TC18	0.012	< 0.001	0.017	0.42	112	16	1	7.00	slope	Bsk	Omi
No. 13	TC19	0.022	0.002	0.031	0.39	102	59	1	1.73	slope	Bsk	Omi
No. 14	IN9	0.028	0.001	0.007	0.34	96	24	< 1	4.00	slope	Bsk	Akiyoshi
No. 15	IN10	0.018	0.006	0.020	0.29	80	123	< 1	0.65	slope	Bsk	Akiyoshi
No. 16	IN11	0.020	< 0.001	0.006	0.44	131	40	< 1	3.28	slope	Bsk	Akiyoshi
No. 17	IN12	0.014	< 0.001	0.010	0.28	180	39	< 1	4.62	slope	Bsk	Akiyoshi
No. 18	IN13	0.013	< 0.001	0.006	0.30	149	40	< 1	3.73	slope	Bsk	Akiyoshi
No. 19	N2K52	0.021	< 0.001	0.026	0.50	175	11	< 1	15.91	reef core	Vis	Omi
No. 20	N2K55	0.022	< 0.001	0.045	0.48	177	13	< 1	13.62	reef core	Vis	Omi
No. 21	N2K58	0.019	0.007	0.013	0.52	194	6	< 1	32.33	reef core	Vis	Omi
No. 22	N2K62	0.009	0.013	0.082	0.56	219	26	3	8.42	reef core	Vis	Omi
No. 23	N2K72	0.028	0.038	0.154	0.34	166	27	3	6.15	reef core	Vis	Omi
No. 24	N2K77	0.018	0.017	0.130	0.34	84	54	2	1.56	reef core	Vis	Omi
No. 25	H5	0.015	0.014	0.128	0.39	238	143	< 1	1.66	reef core	Spk	Hina
No. 26	H10	0.009	0.014	0.021	0.29	191	31	2	6.16	reef core	Spk	Hina
No. 27	H20	0.014	0.039	0.045	0.28	133	61	2	2.18	reef core	Spk	Hina
No. 28	H30	0.011	0.015	0.020	0.32	102	24	2	4.25	reef core	Spk	Hina
No. 29	H40	0.011	0.006	0.028	0.50	182	25	1	7.28	reef core	Spk	Hina
No. 30	H50	0.021	0.094	0.034	0.39	171	37	2	4.62	reef core	Spk	Hina
No. 31	H55	0.029	0.004	0.021	0.32	110	35	< 1	3.14	reef core	Spk	Hina
No. 32	H56	0.017	0.001	0.017	0.57	164	24	< 1	6.83	reef core	Spk	Hina
No. 33	H57	0.021	0.005	0.017	0.41	167	35	< 1	4.77	reef core	Spk	Hina
No. 34	H58	0.016	0.011	0.020	0.43	155	30	1	5.17	reef core	Spk	Hina
No. 35	H59	0.017	0.020	0.017	0.50	100	28	1	3.57	reef core	Spk	Hina
No. 36	H60	0.016	0.013	0.020	0.38	143	28	< 1	5.11	reef core	Spk	Hina
No. 37	H60.5	0.025	0.006	0.011	0.54	152	29	< 1	5.24	reef core	Spk	Hina
No. 38	H61	0.024	< 0.001	0.007	0.54	155	18	< 1	8.61	reef core	Spk	Hina
No. 39	H61.5	0.022	0.010	0.022	0.46	138	23	< 1	6.00	reef core	Bsk	Hina
No. 40	H62	0.010	0.014	0.011	0.43	153	36	< 1	4.25	reef core	Bsk	Hina
No. 41	H62.5	0.041	0.007	0.013	0.51	146	23	1	6.35	reef core	Bsk	Hina
No. 42	H63	0.049	0.001	0.010	0.46	128	35	< 1	3.66	reef core	Bsk	Hina
No. 43	H63.5	0.152	0.018	0.021	0.40	67	78	< 1	0.86	reef core	Bsk	Hina
No. 44	H64	0.011	0.040	0.025	0.44	93	44	1	2.11	reef core	Bsk	Hina
No. 45	H64.5	0.017	0.013	0.021	0.34	88	48	< 1	1.83	reef core	Bsk	Hina
No. 46	H65	0.014	0.002	0.020	0.41	95	42	< 1	2.26	reef core	Bsk	Hina
No. 47	H65.5	0.037	0.005	0.013	0.44	97	32	2	3.03	reef core	Bsk	Hina
No. 48	H66	0.027	0.075	0.047	0.48	137	40	2	3.43	reef core	Bsk	Hina
No. 49	H66.5	0.030	0.041	0.035	0.35	139	63	2	2.21	reef core	Bsk	Hina
No. 50	H67	0.009	0.009	0.016	0.35	97	27	< 1	3.59	reef core	Bsk	Hina
No. 51	H67.5	0.050	0.011	0.017	0.51	137	25	< 1	5.48	reef core	Bsk	Hina
No. 52	H68	0.064	0.002	0.020	0.63	164	27	< 1	6.07	reef core	Bsk	Hina
No. 53	H68.5	0.027	0.005	0.015	0.44	132	23	1	5.74	reef core	Bsk	Hina
No. 54	H69	0.013	0.043	0.038	0.39	135	51	3	2.65	reef core	Bsk	Hina
No. 55	H70	0.026	0.024	0.037	0.47	108	25	< 1	4.32	reef core	Bsk	Hina
No. 56	H70.2	0.031	0.012	0.017	0.35	107	22	3	4.86	reef core	Bsk	Hina
No. 57	H70.5	0.034	0.005	0.017	0.41	174	28	1	6.21	reef core	Bsk	Hina
No. 58	H71	0.036	0.002	0.014	0.57	148	39	1	3.79	reef core	Bsk	Hina
No. 59	H80	0.048	0.003	0.009	0.65	164	20	< 1	8.20	reef core	Bsk	Hina
No. 60	NE22	0.006	< 0.001	0.011	0.31	100	6	< 1	16.67	reef core (bst)	Bsk	Omi
No. 61	NE27	0.013	< 0.001	0.018	0.32	89	12	< 1	7.42	reef core	Bsk	Omi
No. 62	IN31	0.017	0.002	0.008	0.27	188	41	4	4.59	reef core	Bsk	Akiyoshi
No. 63	IN32	0.009	< 0.001	0.004	0.28	108	33	< 1	3.27	reef core	Bsk	Akiyoshi
No. 64	IN33	0.012	0.003	0.007	0.29	162	35	1	4.63	reef core	Bsk	Akiyoshi

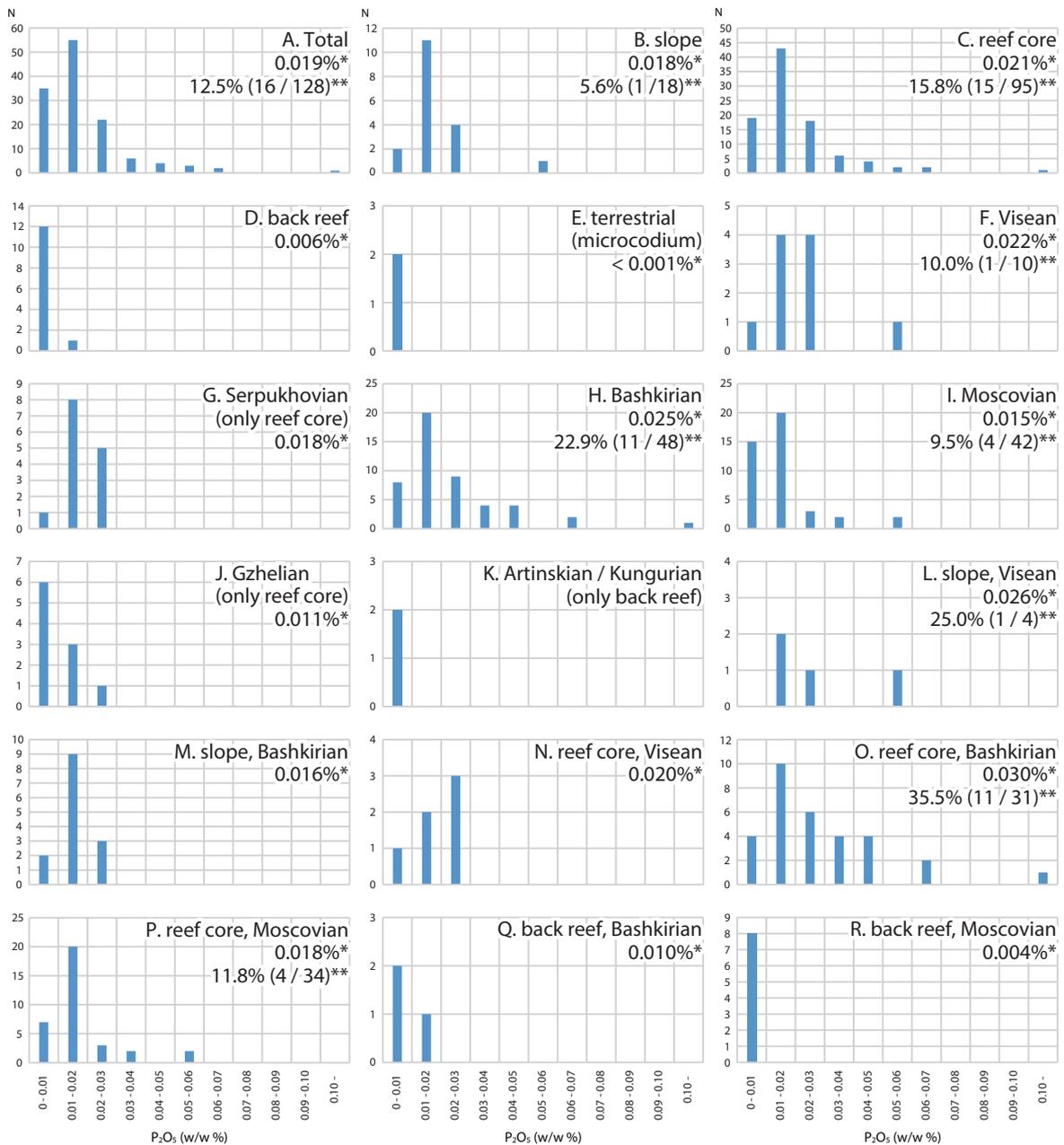
bst: boundstone, mcd: microcodium, Vis: Visean, Spk: Surpukhovian, Bsk: Bashkirian, Msc: Moscovian, Ksm: Kasimovian, Gzl: Gzhelian, Ats: Artinskian, Kng: Kungurian

第2表-2 分析測定値一覽.

Table 2-2 Results of measurement by ICP-AES.

Sample No.	Sample name	w/w%				µg/g			Sr/Mn	Environment	Age	Locality
		P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Sr	Mn	Ba				
No. 65	IN35	0.013	< 0.001	0.002	0.32	115	26	1	4.42	reef core	Bsk	Akiyoshi
No. 66	IN36	0.011	< 0.001	0.002	0.29	110	22	< 1	5.00	reef core	Bsk	Akiyoshi
No. 67	IN37	0.025	< 0.001	0.004	0.30	95	27	< 1	3.52	reef core	Bsk	Akiyoshi
No. 68	IN38	0.011	< 0.001	< 0.001	0.35	101	14	< 1	7.21	reef core	Bsk	Akiyoshi
No. 69	IN39	0.069	0.001	0.004	0.34	105	20	< 1	5.25	reef core	Bsk	Akiyoshi
No. 70	AH1	0.012	< 0.001	0.009	0.35	140	11	< 1	12.73	reef core (bst)	Msc	Omi
No. 71	HAS	0.006	< 0.001	0.009	0.37	134	6	< 1	22.33	reef core (bst)	Msc	Omi
No. 72	HES17	0.009	< 0.001	0.010	0.39	156	10	< 1	15.60	reef core (bst)	Msc	Omi
No. 73	nHES42	0.032	< 0.001	0.013	0.55	164	18	< 1	9.11	reef core	Msc	Omi
No. 74	HES63	0.014	< 0.001	0.010	0.50	141	17	< 1	8.29	reef core	Msc	Omi
No. 75	rHES63	0.030	0.004	0.037	0.14	37	38	< 1	0.97	reef core	Msc	Omi
No. 76	HG51	0.009	< 0.001	0.016	0.27	92	18	< 1	5.11	reef core	Msc	Omi
No. 77	HH69	0.011	0.004	0.042	0.28	86	25	< 1	3.44	reef core	Msc	Omi
No. 78	NG35	0.055	< 0.001	0.012	0.71	262	15	< 1	17.47	reef core	Msc	Omi
No. 79	NM2	0.011	0.001	0.040	0.15	44	33	< 1	1.33	reef core	Msc	Omi
No. 80	IN1	0.025	0.105	0.085	0.32	156	31	2	5.03	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 81	IN2	0.018	0.017	0.021	0.30	105	9	< 1	11.67	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 82	IN3	0.017	0.010	0.012	0.31	117	9	< 1	13.00	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 83	IN4	0.019	0.004	0.006	0.24	110	9	< 1	12.22	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 84	IN5	0.020	0.002	0.004	0.24	93	9	< 1	10.33	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 85	IN6	0.012	0.002	0.003	0.20	143	16	< 1	8.94	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 86	IN7	0.055	0.001	0.004	0.38	177	17	< 1	10.41	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 87	IN14	0.025	< 0.001	< 0.001	0.60	166	7	< 1	23.71	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 88	IN15	0.016	< 0.001	< 0.001	0.41	150	8	< 1	18.75	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 89	IN16	0.018	< 0.001	< 0.001	0.39	112	8	< 1	14.00	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 90	IN17	0.010	< 0.001	< 0.001	0.32	132	8	< 1	16.50	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 91	IN18	0.006	< 0.001	< 0.001	0.62	159	10	< 1	15.90	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 92	IN19	0.015	< 0.001	0.001	0.42	136	15	< 1	9.07	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 93	IN20	0.036	< 0.001	0.001	0.42	110	12	< 1	9.17	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 94	IN21	0.004	< 0.001	0.004	0.27	111	50	< 1	2.22	reef core (bst)	Msc	Akiyoshi
No. 95	IN22	0.017	< 0.001	0.003	0.34	109	28	< 1	3.89	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 96	IN23	0.013	< 0.001	0.011	0.26	97	83	< 1	1.17	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 97	IN24	0.020	< 0.001	0.002	0.34	137	16	< 1	8.56	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 98	IN25	0.015	0.001	0.002	0.46	127	17	< 1	7.47	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 99	IN26	0.015	< 0.001	0.002	0.50	113	17	< 1	6.65	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 100	IN27	0.010	< 0.001	0.006	0.44	143	45	< 1	3.18	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 101	IN28	0.015	< 0.001	0.005	0.35	113	59	< 1	1.92	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 102	IN29	0.014	< 0.001	0.004	0.33	96	37	< 1	2.59	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 103	IN30	0.012	< 0.001	0.002	0.31	113	29	< 1	3.90	reef core	Msc	Akiyoshi
No. 104	MN4	0.025	0.010	0.021	0.69	176	24	1	7.33	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 105	MN6	0.010	0.003	0.010	0.69	178	10	< 1	17.80	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 106	MN8	0.005	0.004	0.009	0.66	194	22	< 1	8.82	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 107	MN10-5	0.009	0.010	0.013	0.77	203	26	< 1	7.81	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 108	MN13	0.009	0.005	0.006	0.61	188	17	1	11.06	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 109	MN20	0.010	0.009	0.010	0.62	203	36	2	5.64	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 110	MN21	0.011	< 0.001	0.005	0.76	266	23	< 1	11.57	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 111	MN26	0.006	0.004	0.008	0.73	260	26	< 1	10.00	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 112	MN30	0.011	0.001	0.007	0.75	282	33	< 1	8.55	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 113	MN33-2	0.015	0.017	0.014	0.67	157	114	3	1.38	reef core	Gzl	Taisyaku
No. 114	NC0	0.009	< 0.001	0.060	0.24	57	57	< 1	1.00	back reef (bst)	Bsk	Omi
No. 115	NC2	0.012	0.002	0.016	0.31	82	8	< 1	10.25	back reef	Bsk	Omi
No. 116	NC12	0.008	0.001	0.017	0.29	89	9	< 1	9.89	back reef	Bsk	Omi
No. 117	NA15	0.005	0.001	0.007	0.23	68	4	< 1	17.00	back reef	Msc	Omi
No. 118	NA18	0.002	< 0.001	0.007	0.30	100	4	< 1	25.00	back reef	Msc	Omi
No. 119	NA19	0.005	< 0.001	0.008	0.34	104	3	< 1	34.67	back reef	Msc	Omi
No. 120	NA21	0.004	0.011	0.037	0.25	93	15	< 1	6.20	back reef	Msc	Omi
No. 121	NB2	0.003	< 0.001	0.008	0.24	86	5	< 1	17.20	back reef	Msc	Omi
No. 122	NB7	0.007	0.007	0.033	0.25	112	16	1	7.00	back reef	Msc	Omi
No. 123	NB15	0.003	0.001	0.024	0.25	87	10	< 1	8.70	back reef	Msc	Omi
No. 124	Ak-ftz	0.003	0.002	< 0.001	0.23	103	2	< 1	51.50	back reef	Msc	Akiyoshi
No. 125	Om-kh	0.010	0.004	0.015	0.63	149	44	1	3.39	back reef	Ats	Omi
No. 126	Ak-03030905	0.007	0.028	0.025	12.41	286	3	< 1	95.33	back reef	Kng	Akiyoshi
No. 127	Ak-mc	< 0.001	0.003	0.002	0.21	192	6	< 1	32.00	terrestrial (mcd)	Ksm - Gzl	Akiyoshi
No. 128	Om-mc	< 0.001	0.002	0.018	0.28	135	7	< 1	19.29	terrestrial (mcd)	Ksm - Gzl	Omi

秋吉帯石炭紀-ペルム紀石灰岩におけるリンの偏在 (坂田ほか)



第4図 堆積環境・年代別のP₂O₅の含有量のヒストグラム。*は平均値, **は0.03%を超える試料の割合(%)を示す。

Fig. 4 Histograms showing phosphorus contents by age and depositional environment of limestone. Values marked with single and double asterisks indicate a mean value and a rate of samples exceeding 0.03% in phosphorus content, respectively.

このうちほとんどの試料が0.01%以下と極めて低い値を示す(第4図D)。一方、斜面(slope)及び礁中核部(reef core)の石灰岩は背礁の石灰岩よりも全体的に P_2O_5 含有量が高くどちらも0.01~0.02%にモードを示し(第4図B, C)、平均値はそれぞれ0.018%, 0.021%である。また、 P_2O_5 含有量が0.03%を超える試料の割合は斜面が5.6%(18試料中1試料)、礁中核部は15.8%(95試料中15試料)で、礁中核部に多く、特に礁中核部の石灰岩は含有量の高い側にレンジが広いことを特徴とする(第4図C)。礁中核部の石灰岩には0.152%に達する試料も1試料あった(日南石灰岩; 試料名H63.5)。 P_2O_5 含有量が0.03%を超える石灰岩はすべて碎屑性石灰岩であり、原地性礁石灰岩はすべて0.03%以下である。礁中核部の石灰岩を年代別にみると、 P_2O_5 含有量が0.03%を超えるものを含むのはバシキーリアン期とモスコビアン期の石灰岩で(第4図O, P)、その割合はそれぞれ35.5%(31試料中11試料)、11.8%(34試料中4試料)であり、特にバシキーリアン期の石灰岩に多いことが分かる(第4図O)。前述の0.152%を示した石灰岩もバシキーリアン期の礁中核部の石灰岩である。ただし、これらの年代の礁中核部の石灰岩でも、モードは0.01~0.02%である。また同じ礁中核部の石灰岩でも、グゼリアン期の石灰岩は、バシキーリアン期やモスコビアン期のものと比較して P_2O_5 含有量は明らかに低く、0~0.01%にモードを示し(第4図J)、平均値は0.011%である。一方、バシキーリアン期やモスコビアン期でも背礁の石灰岩はどちらもモードが0~0.01%、平均値はそれぞれ0.010%、0.004%と低い値を示す(第4図Q, R)。他の年代の背礁の石灰岩は分析数が少ないため詳細は不明であるが、今回分析した前期ペルム紀アーティンスキアン期及びクングーリアン期の背礁の石灰岩の P_2O_5 含有量は0.01%以下である(第4図K)。なお今回、陸上で形成されたと考えられている褐色のカルサイト結晶“microcodium”(Klappa, 1978; Košir, 2004; Kabanov *et al.*, 2008)についても測定したが、0.001%未満の極めて低い値を示した(第4図E)。

4.2 日南石灰岩における P_2O_5 含有量の変化

Mizuno (1997) が報告した日南石灰岩におけるミシシッピアン垂紀/ペンシルバニアン垂紀境界(Mid-Carboniferous boundary)を含むセクションでの P_2O_5 含有量の変化を第5図に示す。本セクションの堆積環境は全て礁中核部である。ここではミシシッピアン垂紀/ペンシルバニアン垂紀境界より下位、すなわちサーブコビアン期の試料に P_2O_5 含有量が0.03%を超えるものはみられず、平均値は0.021%である。一方、境界より上位のバシキーリアン期の試料は P_2O_5 含有量が0.03%を超えるものが多く、平均値は0.035%であり、その違いは顕著である。

4.3 リンの存在形態

P_2O_5 含有量の高い試料(試料名H63.5, H68, IN39)については酢酸溶解後の残渣を使用し、粉末X線回折を行った。その結果、これらの試料にはフッ素リン灰石が含まれることが明らかとなった(第6図)。なお、残渣にはコノドントもみられたが少量であった。

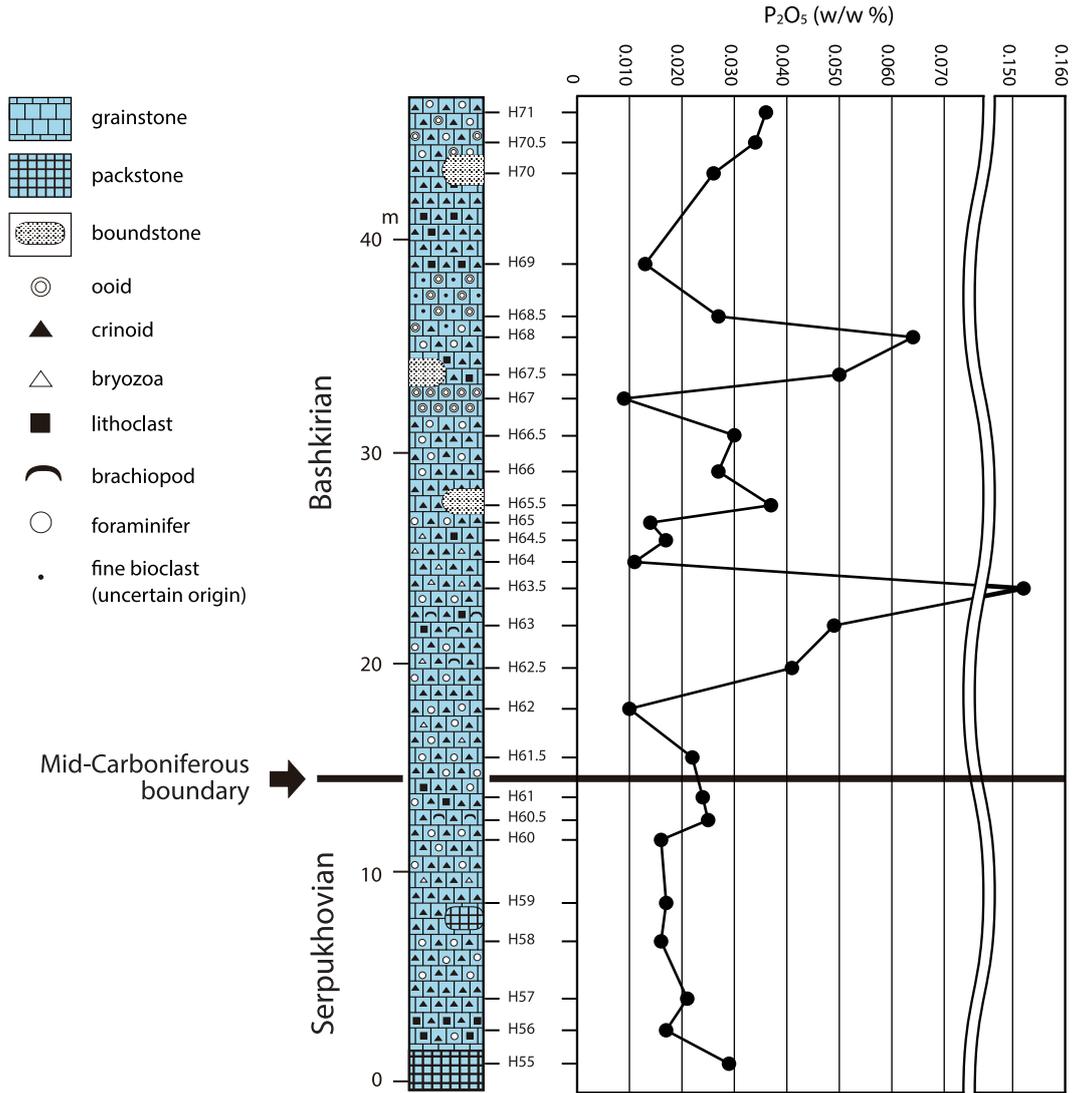
4.4 各成分の相関関係

第3表に各成分間の含有量の相関係数及びそれらについて無相関検定を実施して算出されたp値を示す。検定の有意水準は1%とした。また、MgOについては、MgO含有量が他の試料と比べ非常に高い試料Ak-03030905を除外して算出した値も同時に示す。試料全体でみると Al_2O_3 と Fe_2O_3 は相関係数が0.59(p値は0.001未満)と高く、正相関を示し、検定結果も有意である(第3表, 第7図A)。一方で、 Al_2O_3 と P_2O_5 、 Fe_2O_3 と P_2O_5 との間の相関係数はそれぞれ0.19(p値は0.031)、0.09(p値は0.308)と低く、検定結果も有意でない(第3表, 第7図B, C)。 P_2O_5 含有量の高いバシキーリアン期とモスコビアン期に限定してもその傾向は変わらず、 Al_2O_3 と Fe_2O_3 の相関係数はバシキーリアン期とモスコビアン期それぞれで0.53(p値は0.001未満)、0.76(p値は0.001未満)で正相関を示し、検定結果も有意であるのに対し(第7図D, G)、 Al_2O_3 と P_2O_5 は0.10(p値は0.496)、0.12(p値は0.468)、 Fe_2O_3 と P_2O_5 では-0.05(p値は0.737)、0.02(p値は0.876)であり有意な相関はみられない(第7図E, F, H, I)。なお Al_2O_3 と Fe_2O_3 は2者間のみならず、それらはMn, Baとの相関係数もやや高い値を示し、 Al_2O_3 とMn、 Al_2O_3 とBaはそれぞれ0.29(p値は0.001)、0.41(p値は0.001未満)、 Fe_2O_3 とMn、 Fe_2O_3 とBaはそれぞれ0.42(p値は0.001未満)、0.44(p値は0.001未満)であり、検定結果も有意である(第3表)。

5. 考察

5.1 堆積環境・時代と P_2O_5 の含有量

今回の分析結果に基づけば、秋吉帯海洋島石灰岩の一般的な P_2O_5 含有量は0.01~0.02%程度と考えられるが、バシキーリアン期からモスコビアン期の礁中核部の石灰岩には P_2O_5 含有量が0.03%を超えるものがしばしば認められた。一方で、礁中核部の石灰岩でも、ビゼリアン期やサーブコビアン期、グゼリアン期の各時代のものとはさほど高くはなく平均的な値であった。特に日南石灰岩のセクションにおいてはバシキーリアン期の試料がサーブコビアン期の試料に比べ高い値を示すものが多く、およそサーブコビアン期/バシキーリアン期境界(ミシシッピアン垂紀/ペンシルバニアン垂紀境界: Mid-Carboniferous boundary)において大きく変化することがわかる(第5図)。また、背礁の石灰岩はバシキーリアン



第5図 日南石灰岩におけるサープコビアン期/バシキーリアン期境界(ミシシッピアン亜紀/ペンシルバニアン亜紀境界: Mid-Carboniferous 境界)を含むセクションでの P_2O_5 含有量の変化. 柱状図は Mizuno (1997) に基づき作図.

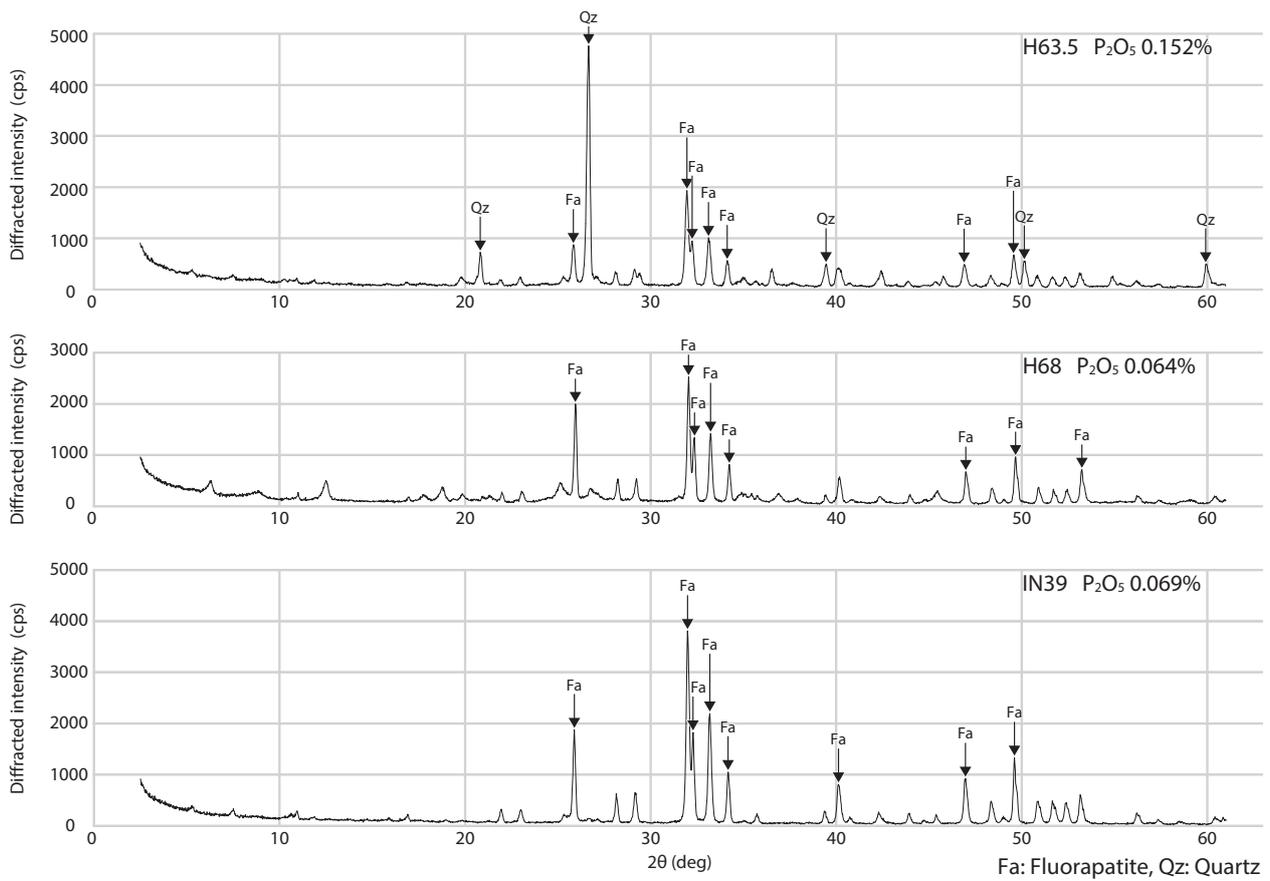
Fig. 5 Vertical change of phosphorus content in Serpukhovian/Bashkirian boundary (Mississippian/Pennsylvanian boundary: Mid-Carboniferous boundary) section at the Hina Limestone, Okayama Prefecture. Geologic column is based on Mizuno (1997).

期やモスコビアン期のものでも P_2O_5 含有量は概ね 0.01 % 以下と低いことが明らかとなった. すなわち本研究の分析結果に基づけば, 低リン石灰石を対象とする鉱山開発の場合, 鉱業的に最もリスクが低いのは背礁で形成された石灰岩であり, ある程度のリスクが予想されるのはバシキーリアン期からモスコビアン期に礁中核部で形成された石灰岩であると考えられる.

5.2 P_2O_5 と Al_2O_3 , Fe_2O_3 との関係

Al は炭酸塩鉱物中には含まれないため, 石灰岩中の Al_2O_3 は, その多くが碎屑性物質などとしてもたらされた長石, 粘土鉱物に由来する(藤貫, 1983). また, Fe は

炭酸塩鉱物中にも存在するが, 岩石の亀裂を充填する赤鉄鋼, 褐鉄鉱などの鉄酸化物あるいはテラロッサなどとして二次的に沈積する場合もある(藤貫ほか, 1982). 本研究で扱った試料では, Fe_2O_3 は Al_2O_3 と正の相関を示すことから(第3表, 第7図A, D, G), Fe_2O_3 と Al_2O_3 はともに, その多くが二次的な沈積によるものと思われる. 一方で, P_2O_5 にも二次的な供給の可能性が考えられるが(藤貫, 1983), 検討した試料の P_2O_5 は Al_2O_3 や Fe_2O_3 との相関は認められない(第3表, 第7図B, C, E, F, H, I). このことから本研究で扱ったバシキーリアン期及びモスコビアン期の石灰岩試料の P_2O_5 が, Al_2O_3 や Fe_2O_3 と同様のプロセスによる二次的な沈積によって持ち込まれた



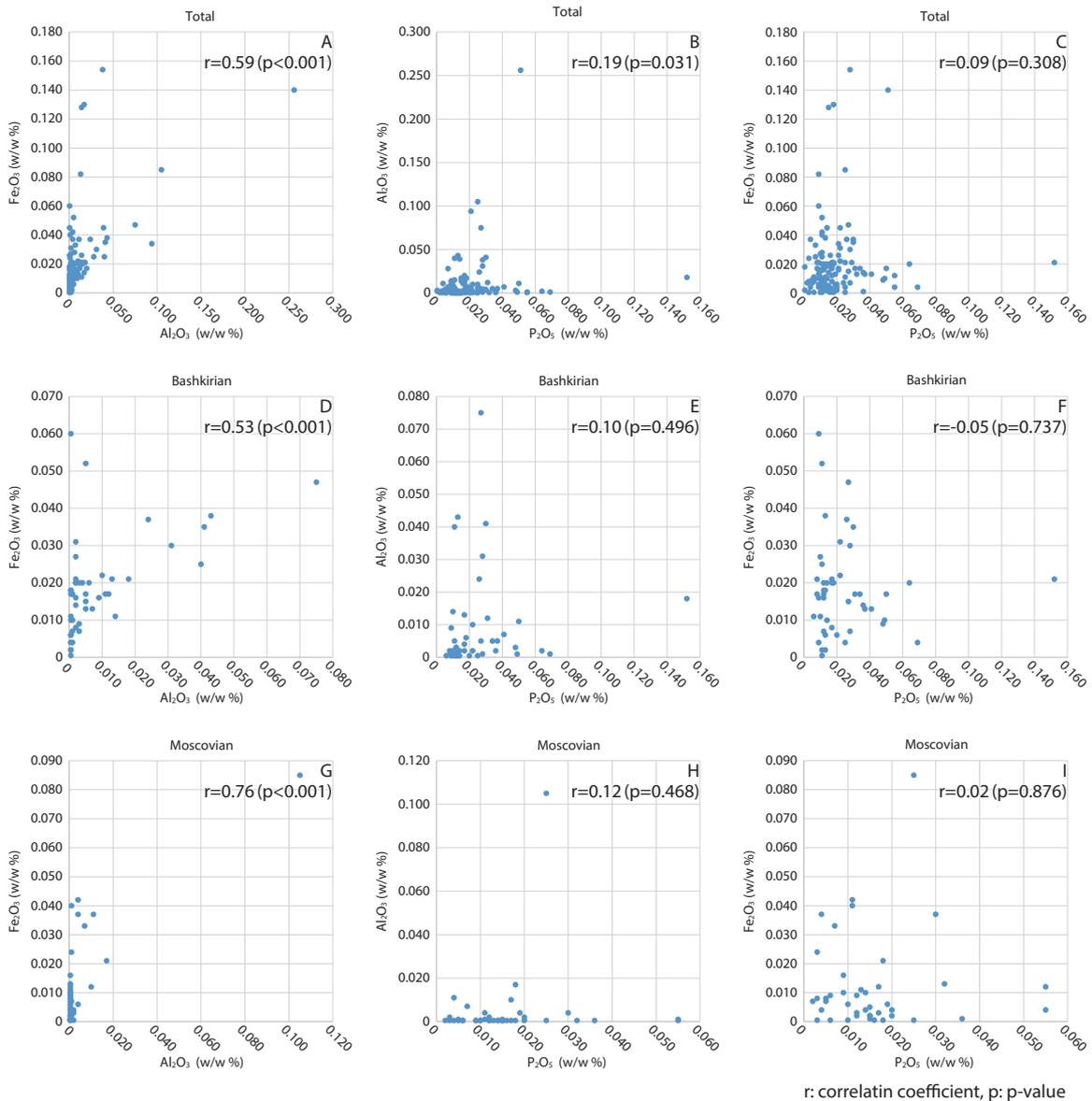
第6図 試料H63.5, H68及びIN39のX線回折パターン.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of undissolved residues of Samples H63.5, H68, and IN39.

第3表 各成分間での相関係数一覧. ()内はp値, *は試料名Ak-03030905 (MgO 12.41%)を除いた相関係数を示す.

Table 3 Correlation coefficient between major components. Values in parentheses indicate p-value. Values marked with an asterisk show these calculated based on data excluding Ak-03030905.

	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Sr	Mn
Ba	0.04 (0.672)	0.41 (<0.001)	0.44 (<0.001)	-0.04 (0.682) 0.04* (0.690)	0.14 (0.126)	0.29 (0.001)
Mn	0.21 (0.020)	0.29 (0.001)	0.42 (<0.001)	-0.10 (0.270) 0.01* (0.880)	-0.01 (0.941)	
Sr	-0.02 (0.822)	0.16 (0.063)	0.09 (0.288)	0.37 (<0.001) 0.69* (<0.001)		
MgO	-0.04 (0.683) 0.18* (0.038)	0.07 (0.421) 0.10* (0.260)	0.01 (0.891) -0.03* (0.749)			
Fe ₂ O ₃	0.09 (0.308)	0.59 (<0.001)				
Al ₂ O ₃	0.19 (0.031)					



第7図 Al₂O₃, Fe₂O₃, P₂O₅の相関図.

(A) 試料全体 Al₂O₃-Fe₂O₃ (B) 試料全体 P₂O₅-Al₂O₃ (C) 試料全体 P₂O₅-Fe₂O₃ (D) バシキーリアン期 Al₂O₃-Fe₂O₃ (E) バシキーリアン期 P₂O₅-Al₂O₃ (F) バシキーリアン期 P₂O₅-Fe₂O₃ (G) モスコビアン期 Al₂O₃-Fe₂O₃ (H) モスコビアン期 P₂O₅-Al₂O₃ (I) モスコビアン期 P₂O₅-Fe₂O₃

Fig. 7 Correlation diagram between Al₂O₃, Fe₂O₃ and P₂O₅. (A) Al₂O₃-Fe₂O₃ in total samples. (B) P₂O₅-Al₂O₃ in total samples. (C) Fe₂O₃-P₂O₅ in total samples. (D) Al₂O₃-Fe₂O₃ in Bashkirian samples. (E) P₂O₅-Al₂O₃ in Bashkirian samples. (F) P₂O₅-Fe₂O₃ in Bashkirian samples. (G) Al₂O₃-Fe₂O₃ in Moscovian samples. (H) P₂O₅-Al₂O₃ in Moscovian samples. (I) P₂O₅-Fe₂O₃ in Moscovian samples.

とは考えられない。なお、今回の分析では Al₂O₃ と Fe₂O₃ の 2 者間だけでなく、それらと Mn, Ba との相関係数もやや高い値を示した(第3表)。Mn や Ba も Al₂O₃ や Fe₂O₃ と同様に二次的な沈積の可能性がある。

5.3 P₂O₅ と続成作用の影響

石灰岩は続成作用の影響を強く受けたものほど, Sr,

Na が減少し, Zn や Fe, Mn が増加するとされる (Brand and Veizer, 1980). また, Denison *et al.* (1994) は石灰岩の Sr / Mn 比が 2 を超えるものは ⁸⁷Sr / ⁸⁶Sr 比が石灰岩堆積当時の海水の値を保持しており, 一方で Sr / Mn 比が 1 より小さいものは続成の影響が大きく, 当時の海水の値を保持していないことを報告している。これをもとに本研究においても Sr / Mn 比を算出し, 続成作用の影響

第4表 Sr/Mn比が1未満あるいは2を超える試料の割合。
Table 4 Rate of samples exhibit Sr/Mn values less than 1 or more than 2.

	Percentage of Sr/Mn value < 1	Percentage of Sr/Mn value > 2
reef core, Bashkirian	3 % (1 / 31)	94 % (29 / 31)
reef core, Moscovian	3 % (1 / 34)	88 % (30 / 34)
reef core, Bashkirian P ₂ O ₅ (w/w%) > 0.03%	9 % (1 / 11)	91 % (10 / 11)
reef core, Moscovian P ₂ O ₅ (w/w%) > 0.03%	0 % (0 / 4)	100 % (4 / 4)
reef core, Bashkirian P ₂ O ₅ (w/w%) ≤ 0.03%	0 % (0 / 20)	95 % (19 / 20)
reef core, Moscovian P ₂ O ₅ (w/w%) ≤ 0.03%	3 % (1 / 30)	87 % (26 / 30)
Total samples	2 % (3 / 128)	91 % (116 / 128)

を評価した(第2, 4表). 全体的にみてSr/Mn比が2を超えるものが91%(128試料中116試料)とほとんどである一方で, 1を下回るものは2%(128試料中3試料)とごく一部である(第4表). さらにP₂O₅含有量の高い試料が集中する礁中核部のバシキーリアン期及びモスコビアン期において, P₂O₅含有量0.03%以下の試料と0.03%を超える試料のSr/Mn比について比較を行った(第4表). P₂O₅含有量が0.03%以下の試料の中でSr/Mn比が1より小さいものはバシキーリアン期, モスコビアン期でそれぞれ0%(20試料中該当なし)と3%(30試料中1試料), 2を超えるものは95%(20試料中19試料)と87%(30試料中26試料)である. 一方, 0.03%を超える試料の中ではSr/Mn比が1より小さいものはバシキーリアン期, モスコビアン期でそれぞれ9%(11試料中1試料)と0%(4試料中該当なし), 2を超えるものは91%(11試料中10試料)と100%(4試料中4試料)であり, 顕著な差はみられない. このことから, 本研究で扱ったP₂O₅含有量の高い試料が他と比べて続成作用の影響を強く受けたとは考えにくい.

5.4 リンの起源

本研究に基づけば, P₂O₅含有量が高いのは礁中核部, すなわち外洋に面した, 海水の循環がよい浅海環境で形成された石灰岩である. 同じ浅海でもおそらく海水の循環が礁中核部よりも悪いであろうと考えられる背礁の石灰岩はP₂O₅含有量は明らかに低い. また水深が大きい斜面で形成された石灰岩もP₂O₅含有量は高くない. 時代について言えば, 今回分析した試料のなかでP₂O₅含有量が高い石灰岩はバシキーリアン期からモスコビアン期

にほぼ限定される. 前述のように, 今回検討した石灰岩のP₂O₅については, Fe₂O₃やAl₂O₃と同じような二次的な沈積は考えにくい. また, 続成によりP₂O₅が大きく増減したとも考えづらい. これらのことから, 今回検討した石灰岩に含まれるリンは初生的なものである可能性が高いと考えられる.

リンを含む海成堆積物として最もよく知られているのは, 大規模なリン鉱床ともなる, 堆積性のリン灰岩(phosphorite)である. 海域でのリン灰石の形成, すなわち堆積物中の有機物の分解からリン灰石の形成に至るプロセスにはバクテリアが大きく関与していると考えられている(Schulz and Schulz, 2005). 現在, リン灰石の形成が知られるナミビア沖陸棚は湧昇流の発達する海域とされ, 有機質な底質中に多産する硫黄細菌が, 実際にリン灰石を形成していることが確認されている(Schulz and Schulz, 2005; Goldhammer *et al.*, 2010). 現世のこの例は陸棚環境であるが, 地質時代には干潟環境から陸棚環境までさまざまな環境でリン灰石が形成されたことが知られ, 炭酸塩岩に付随することも多い(Pufahl and Grimm, 2003; Hiatt and Budd, 2003; Hiatt *et al.*, 2015). いずれの場合も, リン灰石の形成には, 湧昇流に代表される栄養塩を多く含む海水が存在したことが挙げられる(Pufahl and Grimm, 2003). このような大規模なリン鉱床と同様のプロセスで秋吉帯の石灰岩中のリン灰石が形成されたかどうかは不明であるが, P₂O₅含有量が高い石灰岩が形成されたバシキーリアン期及びモスコビアン期は, 海水の栄養塩が比較的高い環境にあった可能性がある. この時期は第2オーダー海水準変動の海水準上昇期として知られるが(Ross and Ross, 1987; Nakazawa and Ueno, 2009), 海域が広く陸域に侵入することにより, 陸域のリンを含む栄養塩が大量に海域に流入したことが考えられる. またこの時期には, 秋吉帯等の海洋島が形成されたパンサラッサ海において, 北部秩父帯の緑色岩形成に代表されるスーパーブルームが活発であったとされ(Tatsumi *et al.*, 2000), このスーパーブルームがこの時期の海水準の上昇に関与したことが指摘されている(Nakazawa and Ueno, 2009), 火山活動が活発な時期には, 海域で火山を熱源とした湧昇流が発達すると考えられている(Vogt, 1989). バシキーリアン期及びモスコビアン期の石灰岩にP₂O₅含有量が高い要因としては, このような浅海域での栄養塩の高い海水の存在を推定することができる.

6. まとめ

秋吉帯の海洋島起源の石灰岩について, 年代・堆積環境の違いによるP₂O₅含有量の差異について検討した. その結果, バシキーリアン期からモスコビアン期の礁中核部の石灰岩にはP₂O₅含有量が高いものがしばしば認め

られること、礁中核部の石灰岩でもビゼーアン期、サープコビアン期、グゼリアン期の各時代のものはさほど高くはなく平均的な値であること、背礁の石灰岩はバシキーリアン期やモスコビアン期の年代のものでも低いことが明らかとなった。一方、 P_2O_5 含有量には Al_2O_3 含有量や Fe_2O_3 含有量との相関がみられないことから、リンについてはこれらと同じ二次的な沈積は考えづらい。リンが初生的なものである可能性が高いことから、 P_2O_5 含有量が高い石灰岩が形成されたバシキーリアン期からモスコビアン期には礁周辺に栄養塩を多く含む海水が存在したことが考えられる。その地質学的な背景として、パンサラッサ海でのスーパープルームの活動とそれに伴う海水準の上昇や湧昇流の存在が推定できる。

謝辞：美祢市立秋吉台科学博物館の藤川将之氏には秋吉台の地質調査において試料の採取にご協力いただいた。産業技術総合研究所地質調査総合センター地圏環境研究部門の鈴木正哉氏には粉末X線回折についてご教示いただいた。同地質情報基盤センターの角井朝昭氏には試料粉碎装置についてご教示いただいた。今回検討した岩石薄片の一部は同地質情報基盤センター標本館室地質試料調製グループに作製していただいた。また、地質調査研究報告編集委員会の鈴木 淳氏及び匿名の査読者から貴重なご意見・ご指摘をいただいた。本研究は石灰石鉱業協会研究奨励金により実施した。記して感謝いたします。

文 献

- Brand, U. and Veizer, J. (1980) Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-I: Trace elements. *Journal of Sedimentary Petrology*, **50**, 1219–1236.
- Denison, R. E., Koepnick, R. B., Fletcher, A., Howell, M. W. and Callaway, W. S. (1994) Criteria for the retention of original seawater $^{87}Sr / ^{86}Sr$ in ancient shelf limestones, *Chemical Geology*, **112**, 131–143.
- 藤貫 正 (1983) 石灰石の化学的性質. 石灰石鉱業協会地質委員会編, 日本の石灰石, 石灰石鉱業協会, 東京, 43–73.
- 藤貫 正・五十嵐俊雄・細越千恵子 (1982) 栃木県葛生地区炭酸塩岩石の地球化学的研究. 地質調査所月報, **33**, 187–206.
- Goldhammer, T., Brüchert, V., Ferdelman, T. G. and Zabel, M. (2010) Microbial sequestration of phosphorus in anoxic upwelling sediments. *Nature Geoscience*, **3**, 557–561.
- 橋本恭一 (1979) 秋吉台南部地域における秋吉石灰岩層群の堆積相について. 秋吉台科学博物館報告, **14**, 1–26.
- Hiatt, E. E. and Budd, D. A. (2003) Extreme paleoceanographic conditions in a Paleozoic oceanic upwelling system: Organic productivity and widespread phosphogenesis in the Permian Phosphoria Sea. *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **370**, 245–264.
- Hiatt, E. E., Pufahl, P. K. and Edwards, C. T. (2015) Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85 Ga Michigamme Formation, Michigan, USA. *Sedimentary Geology*, **319**, 24–39.
- Kabanov, P., Anadón, P. and Krumbein, W. E. (2008) Microcodium: An extensive review and a proposed non-rhizogenic biologically induced origin for its formation. *Sedimentary Geology*, **205**, 79–99.
- Klappa, C. F. (1978) Biolithogenesis of Microcodium: elucidation. *Sedimentology*, **25**, 489–522.
- Košir, A. (2004) Microcodium revisited: root calcification products of terrestrial plants on carbonate-rich substrates. *J Sediment Res*, **74**, 845–857.
- Mizuno, Y. (1997) Conodont faunas across the Mid-Carboniferous boundary in the Hina Limestone, Southwest Japan. *Paleontological Research*, **1**, 237–259.
- Nakazawa, T. (2001) Carboniferous reef succession of the Panthalassan open-ocean setting: Example from Omi Limestone, central Japan. *Facies*, **44**, 183–210.
- 中澤 努・島内洋志 (2006) 青海鉱山：石灰石資源としての海山型石灰岩. 日本地質学会編, 日本地方地質誌4「中部地方」, 朝倉書店, 東京, 482–483.
- Nakazawa, T. and Ueno, K. (2009) Carboniferous-Permian long-term sea-level change inferred from Panthalassan oceanic atoll stratigraphy. *Palaeoworld*, **18**, 162–168.
- Nakazawa, T., Ueno, K., Kawahata, H. and Fujikawa, M. (2011) Gzhelian-Asselian Palaeoaplysina-microencruster reef community in the Taishaku and Akiyoshi limestones, SW Japan: Implications for Late Paleozoic reef evolution on mid-Panthalassan atolls. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **310**, 378–392.
- 岡井貴司 (2003) 炭酸塩岩の地球化学的研究. 石灰石, **321**, 45–53.
- Pufahl, P. K. and Grimm, K. A. (2003) Coated phosphate grains: Proxy for physical, chemical, and ecological changes in seawater. *Geology*, **31**, 801–804.
- Ross, C. A. and Ross, J. R. P. (1987) Late Paleozoic sea levels and depositional sequences. In Ross, C. A., and Haman, D., eds., Timing and depositional history of eustatic sequences: Constraints on seismic stratigraphy, *Cushman Found. Foram. Res., Spec. Publ.*, **24**, 137–149.
- Schulz, H. N. and Schulz, H. D. (2005) Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite. *Science*, **307**, 416–418.
- 石灰石鉱業協会 (1986) 石灰石の用途と特性. 石灰石鉱業協会, 東京, 540p.

Tatsumi, Y., Kani, T., Ishizuka, H., Maruyama, S. and Nishimura, Y. (2000) Activation of Pacific mantle plumes during the Carboniferous: Evidence from accretionary complexes in southwest Japan. *Geology*, **28**, 580–582.

Vogt, P. R. (1989) Volcanogenic upwelling of anoxic, nutrient-

rich water: A possible factor in carbonate-bank/reef demise and benthic faunal extinctions? *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **101**, 1225–1245.

(受付 : 2015年 7月6日 ; 受理 : 2015年12月24日)