地球化学 **43**, 59-71 (2009) Chikyukagaku (Geochemistry) **43**, 59-71 (2009)

報 文

南部北上山地古生代石灰岩のカドミウム含量

相澤省一*

(2008年8月23日受付, 2009年4月17日受理)

Cadmium contents of Paleozoic limestones in South Kitakami Terrane, northeast Japan

Shoichi AIZAWA*

* Department of Chemistry and Chemical Biology, Graduate School of Engineering, Gunma University 4-2 Aramaki-machi, Maebashi, Gunma 371-8510, Japan

Trace amounts of Cd, Ni and Cu in Permian, Carboniferous and Silurian limestone samples from South Kitakami Terrane were determined by flame atomic absorption spectrophotometry combined with the ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) -4-methyl-2-pentanone solvent extraction system. The geometric means of Cd contents of these limestone samples from Kusayamizawa (n = 9, Silurian), Onimaru (n = 5, Early Carboniferous), Roukando Cave (n = 5, Carboniferous), Nagaiwa Mine (n = 12, Early Permian) and Iwaizaki Coast (n = 12, Middle Permian) were 0.04, 0.31, 0.78, 0.32 and 0.43 ppm, respectively.

The Cd contents of Permian and Carboniferous limestones tend to be relatively higher than those of the other geological ages (i.e., before Devonian and after Triassic). Most of the Cd in Permian and Carboniferous limestone samples can be dissolved with 1 mol dm⁻³ acetic acid, suggesting that a large portion of Cd^{2^+} is incorporated from marine waters into calcite by replacing Ca^{2^+} during the formation and deposition of precursory carbonate minerals of the limestones.

The high Cd contents of Permian and Carboniferous limestones are independent of sedimentary environments in the ocean, such as distance from continents, which controls the amounts of land originated detrital materials. This fact implies that the concentration of Cd was high in worldwide throughout the ocean during Parmian and Carboniferous periods.

Key words: cadmium, limestone, Paleozoic, Permian, Carboniferous, Silurian, South Kitakami Terrane

1. はじめに

原生代から堆積が始まった石灰岩はその後に続く顕 生代のあらゆる地質時代にその地層が認められる。石 灰岩の主成分である炭酸カルシウムは,基本的には海 水中に溶存するカルシウムイオンと炭酸水素イオンと の化学反応によって生成する。その生成過程では海水 中に溶存する種々の微量元素が吸着や主成分元素との 同形置換などによって炭酸カルシウム中に取り込まれ る。石灰岩中に取り込まれた元素によっては、その含 有量あるいはカルシウムに対する割合が、石灰岩が炭 酸塩堆積物として堆積した当時の海水の組成に関する 情報を保持している可能性がある。

これまでの研究によれば,カドミウムイオン(Cd²⁺) は同様に2価イオンである亜鉛やマンガン,コバル ト,ニッケル等に比較して方解石に吸着しやすいこと が実験的に確かめられている(Zachara *et al.*, 1991)。

^{*} 群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻 〒371-8510 群馬県前橋市荒牧町4-2

さらに, 方解石へのカドミウムイオンの分配実験で は,約20 (Kitano *et al.*, 1978),350 (Kumagai and Matsui, 1992),1240±300 (Tesoriero and Pankow, 1996),約1500 (Davis *et al.*, 1987)等の分配係数が 報告されている。実験条件によって値が異なるもの の,いずれもカドミウムイオンは方解石へ取り込まれ やすいことが示されている。カドミウムイオンはその イオン半径 (1.09 Å)がカルシウムイオンのイオン半 径 (1.14 Å) とほとんど同じであることから,方解石 中のカルシウムイオンを容易に置換できることが分配 係数の大きな理由であろう。

一方で、海水のカドミウムとリン濃度が良好な正の 相関関係を示す実験事実(Boyle et al., 1976)を基 に、方解石殻からなる底生有孔虫の Cd/Ca 比が海水 の栄養塩濃度の指標になり、海洋深層水の循環に関す る知見が得られる可能性があると考えられている。こ の視点から、Hester and Boyle (1982)や Boyle (1986), Delaney and Boyle (1988)の研究などを 始めとして、底生有孔虫や浮遊性有孔虫の Cd/Ca 比 について多くの研究が行なわれてきた(例えば, Ohkouchi et al., 1995; Tachikawa and Elderfield, 2002; Martinez-Mendez et al., 2008)。しかし、同じ 方解石からなる石灰岩のカドミウムに関する研究は Aizawa and Akaiwa (1992a)にまとめがあるが、報 告数が極めて少なく、1990年代以後も著者らの研究 を除くと事実上無いに等しい。

石灰岩は底生有孔虫と異なり,ケイ酸塩鉱物や鉄酸 化物,硫化物などを不純物として含むが,石灰岩試料 を酢酸の希薄溶液で溶解すると大部分のカドミウムは 溶出する(Aizawa and Akaiwa, 1992b;相沢・栗原, 2006)。これは,石灰岩でもカドミウムは方解石中の カルシウムイオンを置換して同岩中に取り込まれてい ることを強く示唆し,石灰岩のカドミウム含有量ある いは Cd/Ca 比は,石灰岩の前駆物質である炭酸塩鉱 物が生成・堆積した当時の海水のカドミウム濃度に関 する情報を保持している可能性が高いことを示すもの である。

これまでの研究で著者らは、本邦ペルム紀及び石炭 紀石灰岩は、これらよりも新しい三畳紀以降の石灰岩 に比較して高いカドミウム含有量を示すことを見い出 した(相沢・赤岩,1992; Aizawa and Akaiwa, 1992a, 1992b; 相沢,2000; 相沢・栗原,2006)。これまでに 分析した本邦各地に分布するペルム紀及び石炭紀石灰 岩は、その特徴として、ケイ酸塩鉱物等の不純物含有 量が非常に少なく、塊状無層理で成層構造を示さず、 石灰岩体を通して陸源性砕屑物からなる地層を挟まな い(水谷ら、1987)。これらは大陸から離れた海山上 のサンゴ礁で生成し、プレートに乗って移動し、付加 体として日本列島にもたらされたと考えられている (Sano and Kanmera, 1988;小川・久田, 2005)。こ れらの石灰岩の多くは緑色岩を伴うことから、石灰岩 の生成が海底火山活動と密接に関連するとの説(堀 井, 1983)がある。したがって、これら地質時代の 石灰岩の高いカドミウム含有量については、海底火山 活動に伴う噴出物中のカドミウムが海水を媒介にして 炭酸塩鉱物中に取り込まれ、続成過程を経ても溶脱せ ずに石灰岩中に閉じ込められたと考えた。しかし、直 接的な証拠はなく、推論の域を出ていない(Aizawa and Akaiwa, 1992a, 1992b)。

今回分析した南部北上山地に分布するペルム紀及び 石炭紀の石灰岩は泥岩や砂岩などと互層構造をなし, これまで分析した同地質時代の本邦他地区の石灰岩と は生成環境を明らかに異にする。本研究では,これら 南部北上山地の石灰岩中のカドミウムを定量し,同じ 地質時代の石灰岩のカドミウム存在度の情報を増やす とともに,ペルム紀及び石炭紀石灰岩の高いカドミウ ム含有量の原因について考察した。さらに南部北上山 地にはシルル紀石灰岩も分布することから,これまで カドミウムの定量値が無い石炭紀以前の地質時代の石 灰岩についても同元素含有量を求め,顕生代における 石灰岩のカドミウム含有量の変動についてさらなる知 見を得ることも研究目的とした。

2.分析

2.1 試料の採取及び調製

Fig. 1に示す5地点から計43個の石灰岩試料を採取 した。岩手県大船渡市北西部から,クサヤミ沢の川内 層シルル紀石灰岩9試料,滝観洞(ろうかんどう)の 高清水山(たかすずやま)層石炭紀石灰岩5試料,鬼 丸集落地域の鬼丸層石炭紀石灰岩5試料,旧秩父・小 野田セメント㈱大船渡鉱山長岩地区の坂本沢層ペルム 紀石灰岩12試料,気仙沼市南方の岩井崎海岸から岩 井崎層ペルム紀石灰岩12試料である。

川内層は先シルル系氷上(ひかみ)花崗岩類を不整 合で覆い,石灰岩は主に黒色を呈する。地質年代は前 期~後期シルル紀とされる(村田ほか,1974;川村ほ か,1996)。鬼丸層はサンゴ化石を極めて豊富に産す る成層した黒色石灰岩であり(川村,1984),堆積年



Fig. 1 Sampling locality.

代は前期石炭紀の Visean 後期に対比される(新川, 1983)。滝観洞が位置する上有住(かみありす)地域 で用いられる名称の高清水山層は鬼丸層及びその上位 層である長岩層に相当し,地質年代は Visean から Wesphalian にかけてとされる(川村・川村, 1989)。 石灰岩は灰色から黒色を呈する。坂本沢層は前期ペル ム紀(Sakmarian~Asselian)とされ(Kanmera and Mikami, 1965; Watanabe, 1991),層厚約270 mであ る。石灰岩は灰色から暗灰色,黒色を呈する。岩井崎 層は層厚約210 m,坂本沢層の上位層であり,中期ペ ルム紀とされる(永広昌之, 1989;川村ほか, 1996)。 石灰岩の色は灰色から暗灰色である。

試料は表面の汚れた部分をダイヤモンドカッターで 取り除いてから約1 mol dm⁻³硝酸で表面を溶解,イオ ン交換水で十分洗浄の後,ハンマーで0.5~1 cm 程度 の塊に砕いた。この粗砕した試料を再度約1 mol dm⁻³ 硝酸で表面を溶解し,イオン交換水で十分洗浄,電気 乾燥器中110°C で8時間乾燥,放冷後,メノウ製乳鉢 で微粉砕し,分析用試料とした。一部の試料について は,粉末試料10~20 gをかき混ぜながら少量ずつ加 えた約500 ml の1 mol dm⁻³酢酸で方解石を溶解,発 泡現象が止んだ後にろ別した残留物について粉末X 線回折法 (XRD)を用い,方解石以外の鉱物の同定 を行なった。なお,南部北上山地から採取したシルル 紀石灰岩の試料数が少ないため,石炭紀以前の地質年 代の石灰岩に関するカドミウム含有量について,より 確かな知見を得る目的で,オーストラリアをはじめ, スウェーデン,イランから採取されたデボン紀,シル ル紀,カンブリア紀及び先カンブリア紀の石灰岩試料 (計27個)も同様な方法で試料調製し,化学分析を 行なった。

2.2 化学分析

試料(1.00gあるいは2.00g)を硝酸・過塩素酸の 混酸で加熱分解し、蒸発乾固(<200°C)後、6 mol dm⁻³塩酸で可溶成分を溶解した。No.5Bろ紙で溶液 をろ過後、ろ液中に多量に共存する3価の鉄イオンを 6 mol dm⁻³塩酸水溶液から4-メチル-2-ペンタノンに 抽出分離し、ろ液の塩酸水溶液を再度蒸発乾固後、1 mol dm⁻³酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液でpH約4に調 整した後、イオン交換水で50 ml とした水溶液から APDC(ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウ ム)でカドミウムイオン、ニッケイルイオン、銅イオ ンを4-メチル-2-ペンタノン(10.0 ml)にキレート抽 出、有機相噴霧のフレーム原子吸光法(標準添加法) でこれら元素を定量した(Aizawa and Akaiwa, 1988)。

マグネシウムをはじめ,鉄,亜鉛,マンガン,スト ロンチウムは試料(1.000g)を硝酸と過塩素酸の混 酸で同様に加熱分解後, 6 mol dm⁻³塩酸(10.0 ml) で可溶成分を溶解し、No.5Bろ紙で溶液をろ過、ろ 液をイオン交換水で正確に100mlとした後、マト リックスマッチングを行なった検量線を用い、水相噴 霧のフレーム原子吸光法で定量した。アルミニウムは 同溶液を用いて,誘導結合プラズマ発光分析法で定量 した。二酸化ケイ素は,蒸発乾固後ろ過した際の不溶 性残留物をろ紙ごと白金るつぼに移し,灰化,強熱, 放冷後に質量測定を行ない, さらにフッ化水素酸処理 後,再度,強熱,放冷後に質量を測定し,質量減少分 から含有量を求めた。カルシウムは、100 ml とした 試料処理溶液の一定量をアンモニア水で中和,3価の 鉄イオンとアルミニウムイオンを水酸化物として沈殿 分離した後,そのろ液を用いて EDTA 滴定法で定量 した。

鬼丸2試料, 滝観洞4試料, 長岩3試料, 岩井崎4試 料の計13試料については, 粉末試料1.00gを50.0ml の1 mol dm⁻³酢酸で方解石を溶解,約1時間後発泡現 象が止んだ後に No. 5B ろ紙で残留物をろ過し,イオ ン交換水でろ液を100 ml として,鉄及び亜鉛,マン ガンはマトリックッスマッチング法によるフレーム原 子吸光法(検量線法)で定量した。カドミウムを始 め,ニッケル,銅は試料(1.00g)を同様に溶解後, No.5Bろ紙で残留物をろ過,ろ液を蒸発乾固し,以 下前述の操作を行ない,定量した。

3.結果と考察

3.1 南部北上山地石灰岩の平均化学組成

Table 1に今回分析した石灰岩試料の化学組成を地 区別に分けて示した。これまでに分析した本邦ペルム 紀及び石炭紀の塊状無層理の石灰岩は方解石以外の不 純物含有量が少なく,二酸化ケイ素(もしくは酸不溶 性残留物)含有量は1%以下が大部分である。しかし 今回分析した試料はいずれの地区でも2~3%の平均 二酸化ケイ素含有量を示し,明らかに不純物含有量が 多い。今回分析した石灰岩は砂岩や泥岩等と互層をな す成層構造であり,堆積場でのケイ酸塩鉱物(石英や 長石,粘土鉱物等)の混入の多さを示している。0.n %の酸化アルミニウム含有量もこのことを裏付けてい る。なお,南部北上山地に分布する石灰岩の化学組成 については武蔵野(1973)及び藤貫(1983)による 報告がある。武蔵野(1973)によれば,後期石炭紀 長岩層石灰岩試料(n=48)の平均化学組成は酢酸不 溶解残留物8.8%,酸化カルシウム50.51%,酸化マグ ネシウム0.28%,ストロンチウム0.119%であり,今 回分析した試料に比較して不純物含有量が幾分多い。 一方,藤貫(1983)によるシルル紀~ペルム紀石灰 岩試料(n=26)の報告値は今回の定量値とほぼ同じ である。

今回分析した試料の酸化マグネシウム含有量は9試 料で1%を超え,最大で1.81%(長岩鉱山)である。 XRDによる1 mol dm⁻³酢酸不溶性残留物中の鉱物の 同定結果を Table 2に示したが,酸化マグネシウム含 有量が1%を超す試料にはドロマイトの明瞭なピーク が認められた。しかし,酸化マグネシウム含有量は最 大でも2%以下であることから,ドロマイト含有量は 極くわずかであり,炭酸塩鉱物は大部分方解石であ る。

ストロンチウムは石炭紀鬼丸層石灰岩とペルム紀坂 本沢層石灰岩で含有量が多い。これらはいずれも黒色 石灰岩であり,有機物含有量が比較的多い試料であ る。これまでの報告でも黒色石灰岩では高いストロン

Sampling Locality	Geological	No. of		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Sr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
Formation	Age	samples		wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Kusayamizawa	Silurian	9	Average	3.52	0.27	53.04	0.49	400	1400	1400	0.8	0.74	2.8	0.05
Kawauchi			S.D. ¹⁾	1.81	0.39	1.55	0.13	178	490	1310	0.2	0.48	2.5	0.04
			Minimum	1.07	0.02	50.13	0.28	180	380	120	0.4	0.27	0.6	0.02
			Maximum	6.99	1.27	54.96	0.68	670	2100	4400	1.0	1.8	9.0	0.11
Onimaru	Lower	5	Average	2.42	0.20	53.39	0.60	870	81	780	1.9	0.37	4.4	0.31
Onimaru	Carboniferous		S.D. ¹⁾	1.65	0.23	0.89	0.14	110	54	830	0.4	0.18	1.1	0.04
			Minimum	0.16	0.04	52.34	0.49	710	41	250	1.4	0.22	2.9	0.27
			Maximum	4.24	0.57	54.53	0.81	1000	140	2200	2.4	0.63	6.1	0.38
Roukando Cave	Carboniferous	5	Average	1.95	0.13	54.08	0.76	250	76	650	1.7	1.1	6.8	0.93
Takasuzuyama			S.D. ¹⁾	3.56	0.10	2.03	0.26	110	59	530	1.1	0.9	2.7	0.42
			Minimum	0.09	0.02	50.54	0.43	160	42	140	0.9	0.42	3.9	0.19
			Maximum	8.32	0.24	55.62	1.04	440	180	1500	3.7	2.6	9.2	1.2
Nagaiwa Mine	Lower Permian	12	Average	2.20	0.45	52.95	0.97	850	250	3200	2.9	1.1	7.3	0.39
Sakamotozawa			S.D. ¹⁾	2.21	0.53	2.27	0.39	260	260	3500	2.5	0.8	4.7	0.28
			Minimum	0.29	0.02	47.50	0.46	570	36	97	0.5	0.19	1.2	0.11
			Maximum	7.67	0.79	55.58	1.81	1500	850	8500	8.1	2.3	14	1.1
Iwaizaki Coast	Middle Permian	12	Average	2.01	0.67	53.07	0.84	290	230	3000	3.4	1.8	7.3	0.44
Iwaizaki			S.D. ¹⁾	1.31	0.43	1.30	0.22	85	120	1600	1.9	0.7	2.9	0.10
			Minimum	0.32	0.24	50.82	0.56	220	80	610	0.8	0.87	3.3	0.23
			Maximum	4.06	1.34	55.44	1.23	510	510	5700	6.6	3.0	12	0.61

 Table 1
 Average chemical composition of limestone samples from South Kitakami Terrane.

1) Standard deviation

Sample No.	Locality	SiO_2	MgO	Fe	Dolomite	Pyrite	Chlorite	Illite	Quartz	Feldspars
		(wt.%)	(wt.%)	(ppm)						
94-IKL-06	Kusayamizawa	6.99	0.53	4400			++	++	++++	+ + +
94-IOL-02	Onimaru	4.24	0.49	820			+	+	++++	+ + +
94-IRL-05	Ruokando Cave	0.65	1.04	560	+++				++	+
94-INL-09	Nagaiwa Mine	2.09	1.24	6500	++	++	+	+	++++	+
94-INL-11	Nagaiwa Mine	7.67	1.81	8500	++	++	+	+	++++	+
94-IIL-05	Iwaizaki Coast	2.65	0.83	4200			++	++	++++	+

Table 2 Results of XRD of 1 mol dm⁻³ acetic acid-insoluble residues of limestone samples from South Kitakami Terrane.

++++ very strong, +++ strong, ++ medium, + weak

チウム含有量が報告されており(藤貫, 1983),その 結果と一致する。鉄及びマンガン含有量が多い試料も 一部あるが,異常なほどの含有量を持つ試料はなく, 今回分析した試料は主要化学成分組成からは一般的な 石灰岩であると見なすことができる。

3.2 石灰岩中の微量重金属元素の存在状態

前述したように、石灰岩中のカドミウムは方解石の カルシウムイオンを置換して取り込まれている可能性 が高いことが実験的に確かめられている(Aizawa and Akaiwa, 1992b;相沢・栗原,2006)。しかし今 回分析した試料は他の地区のペルム紀及び石炭紀石灰 岩に比較すると不純物含有量が比較的多いため、不純 物由来のカドミウムに関する検討が、石灰岩のカドミ ウム含有量とその石灰岩が炭酸塩堆積物として生成し た海水の同元素濃度との関連を考察するには不可欠で ある。

これまでの研究で、多くの石灰岩試料では、ニッケ ルや銅、亜鉛含有量と鉄含有量との間には正の相関関 係が認められている(相沢・赤岩、1987; Aizawa and Akaiwa、1992a; 相沢・栗原、2006)。そこで、同様 の検討を行なった。Fig. 2に上述の成分濃度の関係を 示した。長岩鉱山を除くと、ニッケルや銅、亜鉛含有 量と鉄含有量との間には正の相関関係が認められる。 長岩鉱山から採取した石灰岩試料では酢酸不溶性残留 物の XRD で黄鉄鉱の明瞭なピークが観察される

(Table 2)。同鉱山の石灰岩で鉄含有量の多い試料は 黄鉄鉱を含む。そのため、ほかの地区の石灰岩試料と は鉄の存在状態が異なるために、ニッケルや銅、亜鉛 含有量と鉄含有量との間に正の相関関係が認められな かったものとみなすことができる。ちなみに、Fig. 3 は鉄含有量と二酸化ケイ素含有量及び酸化アルミニウ ム含有量との相関関係を示した図である。前述の長岩 鉱山の鉄含有量の多い4試料を除くと、各地区でこれ

らの元素含有量間に正の相関関係が認められることか ら,これらの化学成分は主としてケイ酸塩鉱物として 堆積環境にもたらされ,炭酸塩堆積物中に取り込まれ たと考えられる。なお Table 3は石灰岩試料の各化学 成分含有量間の相関関係を相関係数で示したものであ る。長岩鉱山については鉄含有量の多い4試料を除い て相関係数を計算したが、鬼丸及び滝観洞は地域が異 なる試料を一緒にしたためか,一部例外は認められる ものの、表から明らかなように、ニッケルや銅、亜鉛 含有量は二酸化ケイ素や酸化アルミニウム, 鉄含有量 との間に良好な正の相関関係を示し,相関係数からも これらの化学成分が主としてケイ酸塩鉱物によって石 灰岩中にもたらされたことを示している。これに対し て、Fig. 3や Table 3からも明らかなように、長岩鉱 山を除けば、カドミウム含有量は鉄や二酸化ケイ素, 酸化アルミニウム含有量と正の相関関係を示さない。 したがって、カドミウムはニッケルや銅、亜鉛とは石 灰岩中の存在状態が明らかに異なる。

Table 4は,石灰岩中のカドミウムの存在状態をさらに検討するため,一部の試料について1 mol dm⁻³酢酸可溶性含有量を求め,全含有量に対するそれらの割合を示したものである。表から明らかなように,カドミウムは全含有量の70%近くが1 mol dm⁻³酢酸で溶出し,大部分が方解石のカルシウムイオンを置換していることを示唆している。これに対して,鉄や他の微量重金属元素は割合が約30%以下であり,その大部分がケイ酸塩鉱物や黄鉄鉱などの鉱物中に含まれていることを示唆している。これらのことは先の考察結果を裏付けるものである。

3.3 南部北上山地ペルム紀及び石炭紀石灰岩のカ ドミウム含有量

Fig. 4は地区別に分けて個々のカドミウム含有量を プロットしたものである。Table 1には算術平均含有 相澤省一



Fig. 2 Relationships between Fe and other heavy metal contents of limestone samples from South Kitakami Terrane.



Fig. 3 Relationships between SiO_2 , Al_2O_3 and Fe contents of limestone samples from South Kitakami Terrane.

量を示したが、これまでの分析値と比較する目的で幾 何平均含有量を計算すると、クサヤミ沢(シルル紀) 0.04 ppm,鬼丸地区(前期石炭紀)0.31 ppm,滝観 洞(石炭紀)0.78 ppm,長岩鉱山(前期ペルム紀)0.32 ppm 及び岩井崎海岸(中期ペルム紀)0.43 ppm であ

Table 3 Correlation matrix for concentrations of chemical species in limestone samples of South Kitakami Terrane.

Early Permian (Nagaiwa Mine, n=8)1)

	Barry Forman (Fagarna mino, 11-0)											
	SiO_2	Al_2O_3	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd				
SiO_2		0.55	0.19	0.67	0.10	0.30	0.13	0.01				
Al_2O_3	0.92		0.76	0.90	0.78	0.85	0.83	0.76				
Mn	0.82	0.82		0.84	0.65	0.91	0.79	0.82				
Fe	0.83	0.93	0.65		0.65	0.89	0.74	0.68				
Ni	0.59	0.73	0.39	0.89		0.87	0.93	0.89				
Cu	0.87	0.87	0.39	0.88	0.77		0.90	0.86				
Zn	0.80	0.94	0.68	0.93	0.76	0.79		0.96				
Cd	-0.60	-0.43	-0.19	-0.39	-0.30	-0.50	-0.38					
		Mid	dle Per	mian (I	waizaki	i Coast,	n=12)					

Carboniferous (Onimaru and Roukando Cave, n=10)

	SiO_2	Al_2O_3	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	$\mathbf{C}\mathbf{d}$
$\rm SiO_2$		0.45	0.91	0.67	-0.19	-0.34	-0.35	-0.65
Al_2O_3	0.84		0.68	0.93	0.44	-0.15	0.02	-0.32
Mn	0.64	0.47		0.81	-0.12	-0.22	-0.20	-0.53
Fe	0.85	0.93	0.60		0.17	-0.19	-0.11	-0.42
Ni	0.11	0.07	0.64	0.29		0.03	0.40	0.18
Cu	0.70	0.80	0.68	0.85	0.46		0.73	0.72
Zn	0.76	0.96	0.27	0.83	-0.08	0.64		0.72
Cd	-0.76	-0.51	-0.76	-0.72	-0.52	-0.54	-0.36	
		Silu	rian (K	usavan	iizawa.	n=9)		

1) Omitting 4 samples with high Fe values.

Iwaizaki Coast (Middle Permian) (G.M.¹⁰=0.43ppm) Nagaiwa Mine (Early Permian) (G.M.=0.32pm) Roukando Cave (Carboniferous) (G.M.=0.78ppm) Onimaru (Early Carboniferous) (G.M.=0.31ppm) Kusayamizawa (Silurian) (G.M.=0.04ppm) る。これまでに得られた本邦の不純物含有量の少ない (平均二酸化ケイ素含有量:0.14%, n=111) ペル ム紀及び石炭紀石灰岩の幾何平均カドミウム含有量 0.57 ppm (Aizawa and Akaiwa, 1992a) と比較する と, 滝観洞で幾分高く, 他の3地区で幾分低い値であ るが, ほぼ同程度のカドミウム含有量である。いずれ も0.n ppm のオーダーである。

南部北上山地に分布する石灰岩の堆積環境について は諸説があり,まだ結論が得られていない。しかし地 質の内容(層序や堆積相,含有化石など)が島弧~大 陸的であることから,"外来地塊"と見なされ,揚子 地塊近傍(Kawamura and Machiyama, 1995)や中 朝地塊近傍(田沢, 1987;吉田ほか, 1994),古太平 洋域の孤立古陸(永広, 1995)などの考えが提唱さ れている。いずれの説をとるにせよ,これまで分析し た不純物含有量の少ない本邦ペルム紀及び石炭紀石灰

Table 4 Average ratios of 1 mol dm⁻³ acetic acidsoluble to total contents of strontium and heavy metals in limestone samples $(n = 13)^{1}$ from South Kitakami Terrane.

Element	Ratio	S.D. ²⁾
Sr	0.86	0.09
Fe	0.34	0.19
Ni	0.13	0.05
Cu	0.28	0.17
Zn	0.22	0.08
Cd	0.70	0.18

1) Except Kusayamizawa Silurian

limestone samples

2) S.D. : Standard Deviation



Fig. 4 Cadmium contents of limestone samples of five localities of South Kitakami Terrane.

岩とはその堆積環境が明らかに異なり、砕屑性鉱物の 供給源である陸地を近くに持っていたことは間違いな い。しかし、堆積環境が明瞭に異なるにもかかわら ず、これらの地質時代の石灰岩のカドミウム含有量に は大きな差異が認められず, 三畳紀以降の石灰岩に比 較して相対的に高いカドミウム含有量を示す傾向は同 じである。沿海域と遠洋では海水の環境も異なる。例 えば、Yubatani et al. (2000) が測定した大阪湾から 沖縄に至る表層海水のカドミウム濃度は0.002から 0.024 µgL⁻¹と変動している。Boyle et al. (1976) に よって報告された表層海水のカドミウム濃度も海域に よって異なる (0.1~0.6 nmol kg⁻¹)。陸棚近傍で生成 した南部北上山地石灰岩でも, 遠洋域の海山上のサン ゴ礁で生成した石灰岩でもカドミウム含有量が同程度 であることは、沿海・遠洋を問わず、広い海域に渡っ てペルム紀及び石炭紀の表層海水のカドミウム濃度が 三畳紀以降の地質時代の表層海水の同元素濃度に比較 して高かったことを示しているのかもしれない。

3.4 水深による海水のカドミウム濃度の変動と石 灰岩のカドミウム含有量との関係

Boyle et al. (1976) によれば、海水のカドミウム 濃度は水深によって変動する。濃度は浅海で低く,深 度が増すにつれて高くなり、1000メートル以深でほ ぼ一定になる。水深の深いところに生息する底生有孔 虫の分析では0.06~0.34 ppm (元のデータはいずれ も Cd/Ca を nmol/mol で表記している。本論文中の カドミウム含有量と比較しやすいように Cd/CaCO₃で ppm(µg/g)に値を変換して記載。以下同様に換算) のカドミウム含有量が報告されている(Hester and Boyle, 1982; Boyle, 1986; Delaney and Boyle, 1987; Ohkouchi et al., 1995; Tachikawa and Elderfield, 2002; Martinez-Mendez et al., 2008)。今回分析した 南部北上山地の石灰岩を含め、これまで分析したペル ム紀及び石炭紀石灰岩のカドミウム含有量はこれらの 値よりも高い。規模の大きい石灰岩の基になるアラレ 石及び方解石は浅海域で生成した鉱物である。ペルム 紀や石炭紀では表層海水のカドミウム濃度が現世の深 海のカドミウム濃度よりも高かったのかもしれない。

3.5 石炭紀以前の石灰岩のカドミウム含有量

Table 1及び Fig. 4からも明らかなように、クサヤ ミ沢から採取したシルル紀石灰岩のカドミウム含有量 は非常に少なく、これまでに分析した本邦の第四紀石 灰岩のカドミウム含有量(幾何平均0.07 ppm, n=94; Aizawa and Akaiwa, 1992a)とほぼ同程度である。 四国地方に分布する白亜紀及びジュラ紀石灰岩の分析 値(相沢,2000)を含めると,第四紀〜ジュラ紀石 灰岩では含有量が低く,三畳紀で増加傾向が見られ (相沢・栗原,2006),ペルム紀及び石炭紀で高いカ ドミウム含有量を示した。したがって,地質年代が古 いほどカドミウム含有量が高い傾向にあるかもしれな いと考えていたが,必ずしもそうではない結果が得ら れた。ただし,クサヤミ沢では,試料数は1地区から わずか9個が得られただけである。そのため,今回の 結果のみで地質時代を通しての一般的な傾向に言及す るには無理がある。これを補うために,イランを始 め,オーストラリア,スウェーデン産のデボン紀をは じめシルル紀,カンブリア紀,先カンブリア紀石灰岩 試料についても他の化学成分とともにカドミウムを定 量した。結果は Table 5と Table 6に示した。

これらの表から明らかなように、デボン紀の1試料 で0.22 ppm を示したが、それ以外は4試料で約0.1 ppm、その他の試料(22個)は0.1 ppm以下であり、 クサヤミ沢石灰岩試料と同様に低いカドミウム含有量 である。クサヤミ沢以外の他地区の試料を含めても5 地区計27試料であること、さらにオルドビス紀石灰 岩の分析値が無いことから、一般的な傾向を論じるの は早計かもしれないが、石炭紀前の地質時代の石灰岩 のカドミウム含有量は石炭紀やペルム紀のものに比較 して相対的に少ないかも知れないことを今回の分析結 果は示している。

3.6 同じカドミウム濃度の海水から生じた石灰岩 のカドミウム含有量変動の可能性

これまでは石灰岩のカドミウム含有量の変動は石灰 岩が石灰質堆積物として堆積した当時の表層海水のカ ドミウム濃度の違いに起因するとして考察してきた。 しかし海水中で生成する炭酸カルシウムの鉱物種を考 慮すると,同じカドミウム濃度の海水環境から異なっ たカドミウム含有量の石灰岩が生じる可能性がある。

海水中で炭酸カルシウムは方解石とともにアラレ石 としても生成し、続成過程で方解石へ転移する。その ため、石灰岩のカドミウム含有量の差異については方 解石とアラレ石へのカドミウムイオンの取り込みの差 異を考察する必要がある。長沢ほか(1990)はアラ レ石中のカドミウムイオンはカルシウムイオンを置換 して入っていると報告している。そのアラレ石へのカ ドミウムイオンの分配係数として Kitano *et al.* (1978)は約1.5と、方解石の20に対して小さな値を 報告している。同様に Kumagai and Matsui (1992)

Sampling	Geological	${ m SiO}_2$	CaO	MgO	\mathbf{Sr}	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
locality ¹⁾	$Age^{2)}$	wt.%	wt.%	wt.%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Fitzroy Crossing	E. or M. Devonian	0.86	54.38	0.51	230	77	640	0.5	0.9	2	0.03
Fitzroy Crossing	E. or M. Devonian	2.46	52.95	0.63	260	62	1200	1.1	1.0	5	0.09
Fitzroy Crossing	E. or M. Devonian	3.24	52.48	0.66	260	71	1400	1.4	1.2	8	0.09
Fitzroy Crossing	E. or M. Devonian	2.65	52.60	0.63	250	60	1600	1.9	2.7	8	0.07
Tamworth	Middle Devonian	0.01	55.55	0.23	130	70	230	0.7	0.3	2	0.10
Tamworth	Middle Devonian	0.01	55.49	0.23	140	63	230	0.3	0.2	4	0.11
Gotland	Middle Silurian	9.60	42.31	2.42	210	770	6000	4.5	3.1	6	< 0.02
Gotland	Middle Silurian	0.79	53.95	0.48	130	96	91 0	1.0	0.5	2	0.02
Kerman	Devonian	27.88	29.55	4.49	220	1100	13000	19.2	25.0	20	0.06
Kerman	Devonian	35.44	27.47	3.28	220	1100	7300	7.7	5.6	32	0.13
Kerman	Devonian	30.85	36.33	0.66	300	1300	49 00	3.7	3.1	14	0.03
Kerman	Devonian	4.80	51.37	0.65	260	640	2500	2.2	2.0	38	0.22
Kerman	Devonian	1.73	53.50	0.40	140	130	680	0.5	0.7	4	0.05
	Sampling locality ¹⁾ Fitzroy Crossing Fitzroy Crossing Fitzroy Crossing Tamworth Tamworth Gotland Gotland Kerman Kerman Kerman Kerman Kerman	Sampling locality1)Geological Age2)Fitzroy CrossingE. or M. DevonianFitzroy CrossingE. or M. DevonianFitzroy CrossingE. or M. DevonianFitzroy CrossingE. or M. DevonianFitzroy CrossingE. or M. DevonianTamworthMiddle DevonianGotlandMiddle SilurianGotlandMiddle SilurianKermanDevonianKermanDevonianKermanDevonianKermanDevonianKermanDevonianKermanDevonian	Sampling locality1)GeologicalSiO2locality1)Age2)wt.%Fitzroy CrossingE. or M. Devonian0.86Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.46Fitzroy CrossingE. or M. Devonian3.24Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.65TamworthMiddle Devonian0.01TamworthMiddle Silurian9.60GotlandMiddle Silurian0.79KermanDevonian35.44KermanDevonian30.85KermanDevonian4.80KermanDevonian1.73	Sampling locality1)Geological SiO_2 CaOlocality1)Age2)wt.%wt.%Fitzroy CrossingE. or M. Devonian0.8654.38Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.4652.95Fitzroy CrossingE. or M. Devonian3.2452.48Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.6552.60TamworthMiddle Devonian0.0155.55TamworthMiddle Silurian9.6042.31GotlandMiddle Silurian0.7953.95KermanDevonian35.4427.47KermanDevonian30.8536.33KermanDevonian4.8051.37KermanDevonian1.7353.50	Sampling Geological SiO2 CaO MgO locality ¹⁾ Age ²⁾ wt.% wt.% wt.% wt.% Fitzroy Crossing E. or M. Devonian 0.86 54.38 0.51 Fitzroy Crossing E. or M. Devonian 2.46 52.95 0.63 Fitzroy Crossing E. or M. Devonian 3.24 52.48 0.66 Fitzroy Crossing E. or M. Devonian 2.65 52.60 0.63 Tamworth Middle Devonian 0.01 55.55 0.23 Tamworth Middle Devonian 0.01 55.49 0.23 Gotland Middle Silurian 9.60 42.31 2.42 Gotland Middle Silurian 0.79 53.95 0.48 Kerman Devonian 35.44 27.47 3.28 Kerman Devonian 30.85 36.33 0.66 Kerman Devonian 4.80 51.37 0.65 Kerman Devonian 1.73 53.50 0.40	Sampling locality1)Geological Age2)SiO2 wt.%CaO wt.%MgO wt.%SrFitzroy CrossingE. or M. Devonian 0.86 54.38 0.51 230 Fitzroy CrossingE. or M. Devonian 2.46 52.95 0.63 260 Fitzroy CrossingE. or M. Devonian 3.24 52.48 0.66 260 Fitzroy CrossingE. or M. Devonian 2.65 52.60 0.63 250 Fitzroy CrossingE. or M. Devonian 0.01 55.55 0.23 130 TamworthMiddle Devonian 0.01 55.49 0.23 140 GotlandMiddle Silurian 9.60 42.31 2.42 210 GotlandMiddle Silurian 0.79 53.95 0.48 130 KermanDevonian 35.44 27.47 3.28 220 KermanDevonian 30.85 36.33 0.66 300 KermanDevonian 4.80 51.37 0.65 260	Sampling locality1)GeologicalSiO2 Age^2 CaOMgOSrMnlocality1)Age2wt.%wt.%wt.%wt.%ppmppmFitzroy CrossingE. or M. Devonian0.8654.380.5123077Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.4652.950.6326062Fitzroy CrossingE. or M. Devonian3.2452.480.6626071Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.6552.600.6325060TamworthMiddle Devonian0.0155.550.2313070TamworthMiddle Silurian9.6042.312.42210770GotlandMiddle Silurian0.7953.950.4813096KermanDevonian35.4427.473.282201100KermanDevonian30.8536.330.663001300KermanDevonian1.7353.500.40140130	Sampling locality1)GeologicalSiO2 wt.%CaO wt.%MgO wt.%SrMnFelocality1)Age2)wt.%wt.%wt.%ppmppmppmppmFitzroy CrossingE. or M. Devonian0.8654.380.5123077640Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.4652.950.632606221200Fitzroy CrossingE. or M. Devonian3.2452.480.66260711400Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.6552.600.63250601600TamworthMiddle Devonian0.0155.550.2313070230GotlandMiddle Silurian9.6042.312.422107706000GotlandMiddle Silurian0.7953.950.4813096910KermanDevonian35.4427.473.28220110013000KermanDevonian30.8536.330.6630013004900KermanDevonian1.7353.500.40140130680	Sampling locality1)GeologicalSiO2CaOMgOSrMnFeNilocality1)Age2)wt.%wt.%wt.%wt.%ppmppmppmppmFitzroy CrossingE. or M. Devonian0.8654.380.51230776400.5Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.4652.950.632606212001.1Fitzroy CrossingE. or M. Devonian3.2452.480.662607114001.4Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.6552.600.632506016001.9TamworthMiddle Devonian0.0155.550.23130702300.7TamworthMiddle Silurian9.6042.312.4221077060004.5GotlandMiddle Silurian0.7953.950.48130969101.0KermanDevonian30.8536.330.66300130049003.7KermanDevonian4.8051.370.6526064025002.2KermanDevonian1.7353.500.401401306800.5	Sampling locality1)GeologicalSiO2 wt.%CaOMgOSrMnFeNiCulocality1)Age2)wt.%wt.%wt.%ppmppmppmppmppmppmFitzroy CrossingE. or M. Devonian0.8654.380.51230776400.50.9Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.4652.950.632606212001.11.0Fitzroy CrossingE. or M. Devonian3.2452.480.662607114001.41.2Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.6552.600.632506016001.92.7TamworthMiddle Devonian0.0155.550.23130702300.70.3TamworthMiddle Devonian0.0155.490.23140632300.30.2GotlandMiddle Silurian9.6042.312.4221077060004.53.1GotlandMiddle Silurian0.7953.950.48130969101.00.5KermanDevonian35.4427.473.28220110073007.75.6KermanDevonian30.8536.330.66300130049003.73.1KermanDevonian4.8051.370.6526064025002.22.0	Sampling locality1)GeologicalSiO2 Mge^{2} CaO wt.%MgO wt.%Sr ppmMnFe ppmNi ppmCu ppmZn ppmFitzroy CrossingE. or M. Devonian0.8654.380.51230776400.50.92Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.4652.950.632606212001.11.05Fitzroy CrossingE. or M. Devonian3.2452.480.662607114001.41.28Fitzroy CrossingE. or M. Devonian2.6552.600.632506016001.92.78TamworthMiddle Devonian0.0155.550.23130702300.70.32TamworthMiddle Silurian9.6042.312.4221077060004.53.16GotlandMiddle Silurian0.7953.950.48130969101.00.52KermanDevonian35.4427.473.28220110073007.75.632KermanDevonian30.8536.330.66300130049003.73.114KermanDevonian1.7353.500.401401306800.50.74

Table 5Chemical composition of Silurian and Devonian limestone samples from Australia, Sweden and Iran.

1) Fitzroy Crossing : Western Australia, Australia, Tamworth : New South Wales, Australia, Gotland : Gotland Island, Sweden, Kerman : Middle Iran

2) E. or M. Devonian : Early or Middle Devonian

3) Skeleton of stromatoporids

Table 6Chemical composition of Precambrian and Cambrian limestone samples from Shahmirzad in the Arborz Mountains of north Iran.

Sample	Geological	Formation	${ m SiO}_2$	CaO	MgO	\mathbf{Sr}	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
No.	Age		wt.%	wt.%	wt.%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
VA26	Precambrian	Lower Dolomite	0.01	52.66	1.04	150	43	43	0.1	0.1	1.3	< 0.02
HB15	Precambrian	Lower Shale	33.16	29.50	1.39	600	3200	17000	14.2	14.2	13.9	0.05
HB20	Precambrian	Lower Shale	28.56	32.08	1.51	310	8600	11000	8.1	4.1	5.6	0.02
HC12	Cambrian	Middle Dolomite	9.24	46.46	2.80	170	1300	29 00	6.0	3.7	4.1	0.03
DC4	Cambrian	Middle Dolomite	6.87	48.68	1.29	940	750	1600	4.2	1.9	32.8	0.14
DC13	Cambrian	Middle Dolomite	15.68	42.67	0.71	1500	1500	11000	15.2	7.0	13.7	0.02
VD19	Cambrian	Upper Shale	34.17	29.38	0.75	1200	2500	26000	18.5	9.2	35.3	0.08
HE7	Cambrian	Upper Dolomite	12.47	40.26	5.54	84	660	2000	1.9	4.1	2.4	0.02
18-19	Cambrian	Barut	18.04	42.25	0.75	220	2400	2700	4.6	28.6	9.4	0.06
18-11	Cambrian	Barut	5.31	50.33	0.65	770	670	29 00	1.8	3.8	59.8	0.13
M120	Cambrian	Mila	8.11	49.94	0.66	490	430	3800	3.4	2.5	5.9	< 0.02
M179	Cambrian	Mila	2.05	53.22	0.35	230	240	3000	1.8	0.62	3.9	0.05
M190	Cambrian	Mila	2.51	51.59	0.90	460	190	1900	1.9	1.5	23.9	0.06
M204	Cambrian	Mila	23.53	38.44	0.60	210	440	6100	3.2	1.7	8.1	0.03

もアラレ石と方解石についてカドミウムイオンの分配 係数値としてそれぞれ6.23と350を報告し,方解石よ りもアラレ石はカドミウムイオンを取り込みにくいこ とを示している。これまでに報告されているサンゴア ラレ石のカドミウム含有量は0.0003から0.047 ppm であり(Shen *et al.*, 1987; Linn *et al.*, 1990; Delaney *et al.*, 1993; Matthews *et al.*, 2008), ハリメダアラレ 石のカドミウム含有量も0.003~0.006 ppm 程度であ る (Delaney *et al.*, 1996)。一方, 方解石については プランクトニック有孔虫で0.01~0.07 ppm 程度のカ ドミウム含有量が報告されている (Lin *et al.*, 1999; Rickaby *et al.*, 2000)。報告数は少ないが, アラレ石 よりも方解石でカドミウム含有量は多い傾向にあるこ とは間違いないであろう。石灰岩の基になった炭酸塩 鉱物がアラレ石か方解石か,あるいはどちらが多いか によって,同じカドミウム濃度の海水であっても炭酸 カルシウム中のカドミウム含有量には差異が生じ,結 果として石灰岩のカドミウム含有量にも差異が生じた 可能性がある。

Sandberg (1983) は、地質時代を通して海水から 生成した卓越炭酸塩鉱物種には周期的な変動があった と報告している。Sandberg によれば、石炭紀の半ば から三畳紀にかけてと新生代で高マグネシウム方解石 とアラレ石が低マグネシウム方解石よりも相対的に多 かったとされる。この説によれば、新生代石灰岩の低 カドミウム含有量は説明できるが、ペルム紀及び石炭 紀(及び三畳紀)石灰岩での相対的に高いカドミウム 含有量は説明できない。現在の時点では明瞭な結論は 出せないが、石灰岩の前駆物質である炭酸塩堆積物 で,アラレ石が卓越していたか,方解石が卓越してい たかによって,石灰岩のカドミウム含有量がその堆積 地質年代によって変動したとは考えにくい。これまで の分析によれば、相対的に高いカドミウム含有量をも つペルム紀や石炭紀の同じ地域の石灰岩でもカドミウ ム含有量にはばらつきが見られる。このばらつきは石 灰岩の前駆物質である炭酸塩鉱物が方解石であったか アラレ石であったか,あるいは両鉱物種の相対的な量 比に依存しているのではないかと考えている。

3.7 カドミウムと他の重金属元素との関係

前節で,アラレ石と方解石によるカドミウムイオン の取り込み量の違いが石灰岩のカドミウム含有量変動 に及ぼす可能性を考察した。しかしその可能性は低 く,地質時代による石灰岩のカドミウム含有量の変動 はその前駆物質である炭酸塩鉱物の生成・堆積時にお ける表層海水のカドミウム濃度の違いに起因すると考 えるのが現時点では妥当であろう。しかし一方で,他 の重金属元素濃度と関連せず,カドミウム濃度のみ高 い表層海水は常識的には考えにくい。

Fig. 5は希酢酸可溶性のカドミウム含有量と銅及び 亜鉛含有量との相関関係を示したものであるが,これ らの元素含有量間には正の相関関係が認められる。石 灰岩中のカドミウムは,不純物である砕屑性のケイ酸 塩鉱物などによってもたらされた量が全含有量に対し て無視しうる程度であり,さらに重金属イオンの中で もカドミウムイオンがカルシウムイオンとイオン半径 が酷似し,方解石への分配係数が大きいことから,石



Fig. 5 Relationhips between 1 mol dm⁻³ acetic acid -soluble Cd and corresponding Cu and Zn ones in Carboniferous and Permian limestone samples from South Kitakami Terrane.

灰岩の全カドミウム含有量の値でも、石炭紀及びペルム紀石灰岩でデボン紀以前及び三畳紀以降の石灰岩に比較して高い含有量を示す傾向を見出せたと考えられる。希酢酸水溶液で溶出する、いわゆる方解石中に取り込まれたと考えられる含有量で考察すれば、カドミウムのみでなく、亜鉛や銅などの元素も同様な傾向を示す可能性があることをFig.5は示している。カドミウム含有量と鉄、ニッケル含有量との間には正の相関

関係が認められないため,断言できないが,他の微量 重金属イオンの濃度もカドミウムイオン濃度とほぼ比 例して,石炭紀やペルム紀の海水では他の地質年代の 海水に比較して相対的に高かったと考えるほうが自然 であろう。

4.結 論

1. ペルム紀及び石炭紀では,外洋あるいは大陸近 傍と炭酸塩堆積物の堆積環境が異なっても石灰岩のカ ドミウム含有量はほぼ同じであり,三畳紀以降あるい はデボン紀以前の地質年代に堆積した石灰岩のカドミ ウム含有量に比較して相対的に高い傾向にあることが 示された。その存在度は0.n ppmのオーダーであり, その他の地質年代に堆積した石灰岩のカドミウム存在 度は0.0 n ppm, あるいはそれ以下である。

2. 方解石及びアラレ石へのカドミウムの取り込み やすさの相違からは地質年代の違いによる石灰岩中の カドミウム含有量の変動は現時点では説明できない。

3. ペルム紀及び石炭紀の表層海水はカドミウムな どの重金属元素濃度が他の地質年代の表層海水と比較 して相対的に高かったと考えられる。しかも沿岸域, 遠洋域を問わず,高かったことが今回の分析から示唆 された。

4. 現世の底生有孔虫のカドミウム含有量と比較す ると、ペルム紀及び石炭紀の表層海水のカドミウム濃 度は現在の深海のカドミウム濃度よりも高かったのか もしれない。

謝 辞

南部北上山地石灰岩試料の採取では宮城教育大学・ 川村寿郎教授,名古屋大学大学院環境学研究科・井龍 康文教授,海洋研究開発機構高知コア研究所・町山栄 章博士にお世話になった。イランの石灰岩試料は東京 大学大学院理学系研究科・松本良教授,スウェーデン 及びオーストラリアの石灰岩試料は九州大学大学院理 学研究院・狩野彰宏教授から提供して頂いた。また XRD 分析は群馬大学教育学部・吉川和男教授のお世 話になった。記して感謝の意を表します。

文 献

相沢省一(2000)四国地方に分布するジュラ紀及び 白亜紀石灰岩中の重金属元素含量.日本地球化学 会第47年会講演要旨集,3C21(2000年9月,山 形).

- 相沢省一・赤岩英夫(1987)沖縄本島中部に分布す る第四紀炭酸塩岩の生成・続成・風化過程におけ る重金属元素の地球化学的挙動.地球化学,21, 21-30.
- 相沢省一・赤岩英夫(1992)南西諸島第四紀石灰岩 中のカドミウム含量.地球化学,26,17-23.
- Aizawa, S. and Akaiwa, H. (1988) Geochemical behavior of transition metals during the formation of protodolomite in Minamidaitojima Island, Japan. *Chemical Geology* 67, 275–284.
- Aizawa, S. and Akaiwa, H. (1992a) Abundance of cadmium in Paleozoic limestones in Japan. Bulletin of the Chemical Society of Japan 65, 2734– 2738.
- Aizawa, S. and Akaiwa, H. (1992b) Cadmium contents of Triassic and Permian limestones in central Japan. *Chemical Geology* **98**, 103–110.
- 相沢省一・栗原利広(2006)沖縄本島三畳系石灰岩 の重金属元素含量.地球化学,40,253-2613.
- Boyle, E. A (1986) Paired carbon isotope and cadmium data from benthic foraminifera: Implications for changes in oceanic phosphorus, oceanic circulation, and atmospheric carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 265–276.
- Boyle, E. A., Sclater, F. and Edmond, J. M. (1976) On the marine geochemistry of cadmium. Nature 263, 42–44.
- Davis, J. A., Fuller, C. C. and Cook, A. D. (1987) A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1477–1490.
- Delaney, M. L. and Boyle, E. A. (1987) Cd/Ca in the late Miocene benthic foraminifera and changes in the global organic carbon budget. *Nature* **300**, 156–159.
- Delaney, M. L., Linn, L. J. and Davies, P. J. (1996) Trace and minor element ratios in Halimeda aragonite from the Great Barrier Reef. Coral Reefs 15, 181–189.
- Delaney, M. L., Linn, L. J. and Druffel, E. R. M. (1993) Seasonal cycles of manganese and cadmium in coral from Galapagos Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 347–354.

- 永広昌之(1989)ペルム系.日本の地質『東北地方』 編集委員会編,日本の地質2 『東北地方』.共立 出版,23-31.
- 永広昌之(1995)東北地方の古い山地.地学団体研 究会編,新版地学教育講座8 日本列島のおいた ち.東海大学出版会,53-64.
- 藤貫正(1983)石灰石の化学的性質.日本の石灰石. 石灰石鉱業協会,43-73.
- Hester, K. and Boyle, E. (1982) Water chemistry control of cadmium content in Recent benthic foraminifera. *Nature* **298**, 260–262.
- 堀井正雄(1983)化学起源の石灰石.日本の石灰石. 石灰石鉱業協会,25-38.
- Kanmera, K. and Mikami, T. (1965) Fusuline zonation of the Lower Permian Sakanotozawa Series. Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University, Series D 16, 275–320.
- 川村寿郎 (1984) 南部北上山地日頃市地方の下部石 炭系 (その2).地質学雑誌, 80, 831-847.
- 川村寿郎・川村信人(1989)南部北上帯の石炭系(その1) 一層序の総括一.地球科学,43,84-97.
- 川村寿郎・井龍康文・川村信人・町山栄章・吉田孝紀 (1996)南部北上帯古生界標準層序と"早池峰 構造帯".日本地質学会第103学術大会見学旅行 案内書(編集:森啓,長濱裕幸),59-97.
- Kawamura, T. and Machiyama, H. (1995) A Late Permian coral reef complex, South Kitakami Terrane, Japan. Sedimentary Geology 99, 135– 150.
- Kitano, Y., Kanamori, N. and Fujiyoshi, R. (1978) Distribution of cadmium between calcium carbonate and solution, Part 1. The "Ca(HCO₃)₂ + Cd²⁺ + bipyridine = carbonate" system. *Geochemical Journal* 12, 137–145.
- Kumagai, T. and Matsui, M. (1992) Coprecipitation of cadmium with calcium carbonate from aqueous solutions at 15 to 50°C. *Radioisotopes*, 41, 57–63.
- Lin, H. L., Lai, C. T., Ting, H. C., Wang, L., Sarnthein, M. and Hung, J. J. (1999) Late Pleistocene nutrients and sea surface productivity in the South China Sea: a record of teleconnections with Northern hemisphere events. *Marine Geology* 156, 197–210.

- Linn, L. J., Delaney, M. L. and Druffel, E. R. M. (1990) Trace metals in contemporary and seventeenth-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 387–394.
- Martinez-Mendez, G., Zahn, R., Hall, I. R., Pena, L. D. and Cacho, I. (2008) 345,000-year-long multiproxy records off South Africa document variable contributions of northern versus southern component water to the deep South Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* 267, 309– 321.
- Matthews, K. A., Grottoli, A. G., McDonough, W. F. and Palardy, J. E. (2008) Upwelling, species, and depth effects on coral skeletal cadmium-tocalcium ratios (Cd/Ca). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4537–4550.
- 水谷伸治郎・斎藤靖二・巻米良亀齢(1987)3. 炭酸 塩岩.日本の堆積岩.岩波書店,85-142.
- 村田正文・蟹沢聰史・植田良夫・武田信従(1974) 北上山地シルル系基底と先シルル系花崗岩体.地 質学雑誌,80,475-486.
- 武蔵野実(1973)長岩層石灰岩の岩相と化学組成. 地質学雑誌, **79**,481-492.
- 長沢博司・森田昌美・三宅道博・田中宏一・鈴木喬 (1990) Gypsum & Lime, No. 229, 408-412.
- 新川公(1983)南部北上山地鬼丸層の化石層序と対 比 その2 対比とまとめ.地質学雑誌, 89, 549 -557.
- 小川勇二郎・久田健一郎 (2005) Field Geology 5, 付加体地質学,共立出版, p. 156.
- Ohkouchi, N., Kawahata, H., Okada, M., Murayama, M., Matsumoto, E., Nakamura, T. and Taira, A. (1995) Benthic foraminifera record from the western equatorial Pacific. *Marine Geology* **127**, 167–180.
- Rickaby, R. E. M., Greaves, M. J. and Elderfield, H. (2000) Cd in planktonic and benthic foraminifera shells determined by thermal ionization mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1229–1236.
- Sandberg, P. A. (1983) An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. Nature 305, 19–22.

- Sano, H. and Kanmera, K. (1988) Paleogeographic reconstruction of accreted oceanic rocks, Akiyoshi, southwest Japan. *Geology* 16, 600–603.
- Shen, G. T., Boyle, E. A. and Lea, D. W. (1987) Cadmium in corals as a tracer of histrocal upwelling and industrial fallout. *Nature* **328**, 794– 796.
- Tachikawa, K. and Elderfield, H. (2002) Microhabitat effects on Cd/Ca and δ^{13} C of benthic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* **202**, 607–624.
- 田沢純一(1987)日本のペルム紀腕足類フォーナの 古生物地理的考察.月刊地球,9,252-255.
- Tesoriero, A. J. and Pankow, J. F. (1996) Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1053 -1063.

- Watanebe, K. (1991) Fusuline biostratigraphy of the Upper Carboniferous and Lower Permian of Japan, with special reference to the Carboniferous -Permian boundary. *Palaeontological Society of Japan, Special Papers* 32, 1–150.
- 吉田孝紀・川村信人・町山栄章(1994)南部北上帯 ペルム系砕屑岩組成の変化.地質学雑誌,100, 744-761.
- Yubatani, T., Mouri, F. and Haraguchi, H. (2000) Concentration variations of trace metals in surface sea water along the Ferry track between Osaka and Okinawa as determined by ICP-MS after chelatingresin preconcentration. Analytical Sciences 16, 675–676.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E. and Resch, C. T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549–1562.