

瑞浪市化石博物館研究報告 第 47 号, 89–93, 2 figs., 2 tables.

Bulletin of the Mizunami Fossil Museum, no. 47, 89–93, 2 figs., 2 tables.

©2020, Mizunami Fossil Museum

Manuscript accepted on October 22, 2020; online published on November 28, 2020

<http://zoobank.org/urn:lsid:zoobank.org:pub:51249FA7-4E50-42A9-9A6A-272AEA06C9A2>

## 下部中新統瑞浪層群明世層産二枚貝 *Crenomytilus grayanus* (エゾイガイ) のストロンチウム同位体年代

安藤佑介<sup>1)</sup>・荒岡大輔<sup>2)</sup>・吉村寿紘<sup>3)</sup>・西本昌司<sup>4)</sup>・中島 礼<sup>2)</sup>

1) 瑞浪市化石博物館 〒509-6132 岐阜県瑞浪市明世町山野内 1-47

2) 国立研究開発法人産業技術総合研究所 〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1

3) 国立研究開発法人海洋研究開発機構 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 2-15

4) 名古屋市科学館 〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄 2-17-1

## Strontium isotope analysis of *Crenomytilus grayanus* (Bivalvia: Mytilidae) from the Lower Miocene Akeyo Formation of the Mizunami Group, Japan

Yusuke Ando<sup>1)</sup>, Daisuke Araoka<sup>2)</sup>, Toshihiro Yoshimura<sup>3)</sup>,  
Shoji Nishimoto<sup>4)</sup>, and Rei Nakashima<sup>2)</sup>

1) Mizunami Fossil Museum, 1-47 Yamanouchi, Akeyo-cho, Mizunami City, Gifu 509-6132, Japan  
<tyyu-destiny53@hotmail.co.jp>

2) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba City, Ibaraki 305-8567, Japan

3) Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2-15 Natsushima-cho, Yokosuka City, Kanagawa 237-0061, Japan

4) Nagoya City Science Museum, 17-1 Sakae 2-chome, Naka-ku, Nagoya City, Aichi 460-0008, Japan

### Abstract

The strontium isotope ratio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) of the shell of *Crenomytilus grayanus* (Dunker) from the Yamanouchi Member of the Akeyo Formation, Mizunami Group in Toki-cho, Mizunami City, Gifu Prefecture, Japan is determined. The strontium age suggests that the *Crenomytilus grayanus*-bearing horizon has been deposited at  $17.8 \pm 0.3$  Ma. Therefore, the occurrence of *C. grayanus* in central Japan may have been related to the Early Miocene global cooling event (Mi1b) at 17.8 Ma.

**Key words:**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , mollusca, strontium isotope chronology, Early Miocene

### はじめに

瑞浪市とその周辺に分布する下部～中部中新統瑞浪層群の堆積年代に関する研究はこれまでにフィッション・トラック (FT) 年代や明世層や生俵層から産出した珪藻化石を用いてなされている (Gladenkov, 1998; 伊藤ほか, 1999; 河邑ほか, 2011; 笹尾ほか, 2011, 2018). 笹尾ほか (2018) はジルコン FT の再検

討およびジルコン U-Pb 年代値の測定を行い、瑞浪層群明世層狭間部層基底の軽石凝灰岩層から  $17.8 \pm 0.4$  Ma (U-Pb) および  $15.8 \pm 1.8$  Ma (FT の再計算による) の年代値を、明世層より下位の本郷層細久手火山礫凝灰岩層から  $18.8 \pm 0.3$  Ma (U-Pb) および  $17.7 \pm 1.4$  Ma (FT の再計算による) の年代値を測定し、瑞浪層群明世層の堆積年代を 18 Ma と見積もっている。しかしながら、狭間部層下位にあり前期中新世末期の明世動物群 (Itoigawa,

1988 など)に含まれる多くの海生生物化石を産する山野内部層の詳細な年代値は得られていない。

貝化石のストロンチウム同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) を利用した年代測定は、38 Ma 以降の海成層であれば比較的精度よく年代を決定することが可能であり (伊藤, 1993), これまでにも多くの年代測定が行われている (小笠原ほか, 2001; 栗原ほか, 2005; Martínez et al., 2017 など). 瑞浪層群においても宿洞層産 *Cerithidia* sp. (フトヘナタリ属の未定種) のストロンチウム同位体年代測定が行われているが (小笠原ほか, 2001), 10.37 Ma と従来の生層序や年代値から指示される年代とかけ離れた若い年代が得られており, 小笠原ほか (2001) は, 標本の保存の悪さを原因に指摘している。

2016 年から 2017 年に瑞浪市土岐町で実施された瑞浪北中学校建設工事に伴って *Crenomytilus grayanus* (Dunker) (エゾイガイ) の非常に保存の良い化石殻が明世層山野内部層下部から多産した (安藤・糸魚川, 2018 など). *Crenomytilus grayanus* は現世において, 外洋水の影響をやや受ける水深 50 m までの浅海で足糸を用いて岩礁に付着して生息しており (黒住, 2017 など), El Meknassi et al. (2018) が示す条件と比較するとストロンチウム同位体分析の材料として適していると思われる。また一般的に, 続成作用などによる貝殻の二次的な変質がなければストロンチウム同位体比による年代測定は可能とされており, 本試料について XRD (X 線回折) による殻の外層の組成, 微量元素分析を行ったところ二次的な変質がないことも明らかになった。その後, 試行的にストロンチウム同位体測定を行ったところ従来の研究結果と調和的な年代値であり, これまで詳細な年代データがなかった山野内部層の年代値が得られたため, 予察的に報告する。

### 試料および手法

測定を行った試料は, 瑞浪層群明世層山野内部層最下部より得られた *Crenomytilus grayanus* である。標本は, 明世層戸狩部層と山野内部層境界の“ウソシジミ化石層” (糸魚川, 1974) より約 30 cm 上位の凝灰質シルト質砂岩層中にレンズ状に産出した。詳しい産状や層準については安藤ほか (2018) に記載がある。

最初に, 得られた標本のうち 2 点 (MFM13000 と MFM16005) の殻の外層を構成する鉱物を同定するため XRD (粉末 X 線回折) 分析を行った。貝殻をメノウ乳鉢で粉碎し, その粉末試料を名古屋大学博物館の粉末 X 線回折装置 (リガク, Multiflex) を用

いて Cu-K $\alpha$  線, 管電圧 20 kV, 管電流 20 mA, 走査速度 0.5°/min の条件で 2 $\theta$ =3–60°の間を測定した。

ストロンチウム同位体年代測定用の標本 (MFM13000) (Fig. 1) について, 殻の外層を分析に用いた。最初に標本の続成や変質を確認するために微量元素比の測定を行い, その後にストロンチウム同位体比分析を行った。

微量元素比 (Ca に対する Li, Mg, Mn, Sr, Ba のモル濃度比) は海洋研究開発機構の四重極型 ICP-MS (iCAP-Qc, Thermo Fisher Scientific) を用いて測定した。Sr 同位体比の測定に用いたクリーニング済みの粉末試料をおよそ 100 g 秤量し, 測定溶液の Ca 濃度が 10 mg/L となるように 0.3 mol/L 硝酸を添加して半日以上室温で反応させた。検量線についても溶液の Ca 濃度を 10 mg/L で一定とし, 測定対象とする微量元素の ICP-MS 用単元素標準液を混合することで調整した。また, Be, Sc, Y, Tl を内標準として硝酸に添加することで測定時の感度ドリフトを補正した。得られた微量元素比は, 産業技術総合研究所発行の炭酸塩標準試料 JCp-1 の共同分析結果 (岡井ほか, 2004; Hathorne et al., 2013) によって分析値の確度を確認した。JCp-1 の繰り返し測定から求めた各元素の分析精度 (相対標準偏差) は 5% 以内であった。



Fig. 1. 分析に用いた *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853), MFM13000.

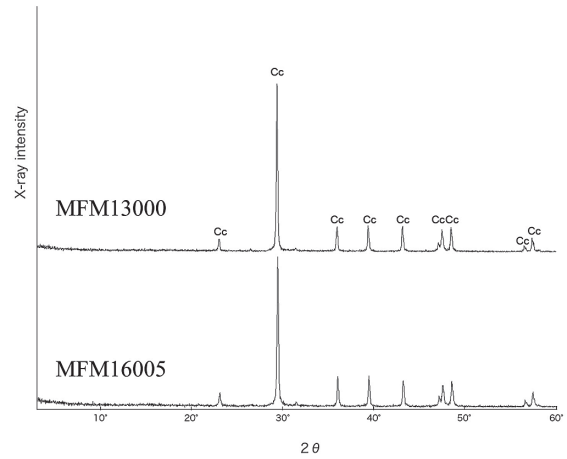
Fig. 1. *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) of the present analysis, MFM13000.

ストロンチウム同位体比分析にあたり、貝殻試料を Cheng et al. (2000) のプロトコルに従って洗浄し、分析用サンプリングを顕微鏡下で行った。イオン交換水とメタノールでそれぞれ超音波洗浄を行った後、15%過酸化水素水と 0.5 M の水酸化ナトリウムの混合液および 15%過酸化水素水と 0.5%過塩素酸の混合液で洗浄した。Sr/Ca 比はこの洗浄過程では有意な変化を示さないの、還元的処理をしていない (Barker et al., 2003)。その後、粉末にした試料を (Maeda et al., 2019) に従い硝酸に溶解し、蒸発させて乾燥させた。そして (Yoshimura et al., 2018) の手法に従い 8 mmol/L 硝酸溶液に再溶解させ、イオンクロマトグラフ (Metrohm 930, Metrohm, Herisau, Switzerland) によって Sr を精製した。精製溶液中の Sr 同位体比は、産総研地質調査総合センターの多重検出器を搭載した誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICP-MS, Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA) を用いて測定した。ストロンチウム同位体比の測定手順は、Araoka and Yoshimura (2019) に従った。3 回のストロンチウム同位体比測定から算出した標準偏差は  $\pm 0.000024$  (2 SD) であった。

ストロンチウム同位体比年代の算出については、McArthur et al. (2001) によって確立されたストロンチウム同位体年代モデル“LOWESS カーブ”の Look-Up Table の ver. 5:26/03 を用いて決定した。

**結果および考察**

得られた XRD パターンを Fig. 2 に、微量元素分析の結果を Table 1 に、ストロンチウム同位体比分析による年代値を Table 2 に示す。XRD の結果、カルサイトのみのピークが認められた (Fig. 2)。



**Fig. 2.** *Crenomytilus grayanus* の XRD (粉末 X 線回折) パターン。

**Fig. 2.** Results of XRD (X-ray diffraction) analysis for the sample of *Crenomytilus grayanus*.

*Crenomytilus grayanus* 現生標本の殻は、カルサイトからなる外層とアラゴナイトからなる真珠層で構成されることが知られているため (Zuykov et al., 2013 など)、標本の外層は *C. grayanus* が持ちうる本来の殻と同じカルサイトであることが判明した。

また、微量元素のうち、Rosenheim et al. (2005) で示された軟体動物のカルサイトとアラゴナイトの元素分析結果と比較すると、本試料の Sr/Ca は低く Mg/Ca は高いため (Table 1)、微量元素分析からも本試料はカルサイトといえる。また、Evans et al. (2013) によれば、続成作用を被っていない現世の底生有孔虫のカルサイトにおいても Mn/Ca の最大値は 1.5 mmol/mol 程度であり、Mg/Ca・U/Ca などの古環境指標と Mn/Ca に相関は認められない。本試料の Mn/Ca は 0.47 mmol/mol であるため (Table 1)、変質していないと判断される。

**Table 1.** 微量元素分析の結果。

**Table 1.** Analytical results of trace elements.

Li/Ca	Na/Ca	Mg/Ca	Mn/Ca	Fe/Ca	Sr/Ca	Ba/Ca
$\mu\text{mol/mol}$	$\text{mmol/mol}$	$\text{mmol/mol}$	$\text{mmol/mol}$	$\text{mmol/mol}$	$\text{mmol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
4.43	5.16	3.07	0.47	0.20	0.92	4.69

**Table 2.** ストロンチウム同位体比分析の結果。

**Table 2.** Strontium isotope ratio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) for the sample of MFM13000.

Sample	Data	Ma (median)	Data with 2SD	Data with 2SD	Ma (from)	Ma (to)
MFM13000	0.708590	17.8	0.708566	0.708615	17.5	18.1

ストロンチウム同位体比分析の結果から得られた年代値は、下限は 17.5 Ma で上限は 18.1 Ma, 中央値が 17.8 Ma である (Table 2). したがって、本試料から導かれる山野内部層下部の年代は 17.8 Ma  $\pm$  0.3 Ma である. 本結果は、笹尾ほか(2018)などが論じてきた瑞浪層群の年代論とも調和し、明世層山野内部層において初めて得られた詳細な年代である. 今後、分析試料数を増やすことができればより精度高いデータを提供することができると思われる.

Irizuki et al. (2004) は、戸狩部層最上部における *Felaniella usta* (ウソシジミ) の密集した産出を、安藤・糸魚川 (2018) は、山野内部層最下部の *C. grayanus* の産出を世界的に冷温な時期である Miocene Isotope 1b (Mi1b: Wright and Miller, 1992, 17.8 Ma) に相当する可能性を指摘している. また、中村ほか (2019) は、*C. grayanus* の殻を用いた酸素同位体比測定により、当時の瑞浪市周辺が冷水の影響を強く受ける環境にあったことを示唆している. *Crenomytilus grayanus* は、北西大西洋の冷水域に生息する現生種であり (黒住, 2017 など)、瑞浪層群だけでなく恵那市に分布する岩村層群や三重県伊賀市に分布する阿波層群からも報告されており (Kurihara and Ohta, 2018)、冷水の影響は広域的なものであったと考えられる. 本研究で得られた年代値は、*C. grayanus* 産出層が Mi1b に相当することを示す資料にもなりえる可能性が高い.

## 謝 辞

楓 達也氏 (瑞浪市日吉町) には標本採取の際にご協力いただいた. 工事施工業者である市川・今井特定建設工事共同企業体の方々には現地での調査に便宜を図っていただいた. 名古屋大学博物館の吉田英一教授には粉末 X 線回折分析にご協力頂いた. 瑞浪市化石博物館の柄沢宏明博士には、文献など研究遂行に有益な情報を提供していただいた. S. K. Donovan 博士 (Manchester, UK) には、英文要旨を校閲していただいた. 三重大学教育学部の栗原行人博士には査読を通じて有益なコメントを頂いた.

以上の方々に厚くお礼申し上げます.

## 引用文献

安藤佑介. 2018. 瑞浪北中学校敷地造成工事現場で観察された中新統瑞浪層群の露頭. 瑞浪市化石博物館研究報告 44, 特別号: 1–11.  
安藤佑介・糸魚川淳二. 2018. 瑞浪北中学校敷地造成工事現場に露出した明世層中の *Crenomytilus* (エ

ゾイガイ) 密集部から産出した貝類化石. 瑞浪市化石博物館研究報告 44, 特別号: 13–24.

- Araoka, D., and T. Yoshimura. 2019. Rapid purification of alkali and alkaline-earth elements for isotope analysis ( $\delta^7\text{Li}$ ,  $\delta^{26}\text{Mg}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , and  $\delta^{88}\text{Sr}$ ) of rock samples using borate fusion followed by ion chromatography with a fraction collector system. *Analytical Sciences* 35: 751–757.
- Barker, S., M. Greaves, and H. Elderfield. 2003. A study of cleaning procedures used for foraminiferal Mg/Ca paleothermometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 4: 8407.
- Cheng, H., J. Adkins, R. L. Edwards, and E. A. Boyle. 2000. U-Th dating of deep-sea corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 2401–2416.
- El Meknassi, S., G. Dera, T. Cardone, M. De Raféls, C. Brahmí, and V. Chavagnac. 2018. Sr isotope ratios of modern carbonate shells: Good and bad news for chemostratigraphy. *Geology* 46: 1003–1006.
- Evans, D., W. Müller, S. Oron, and W. Renema. 2013. Eocene seasonality and seawater alkaline earth reconstruction using shallow-dwelling large benthic foraminifera. *Earth and Planetary Science Letters* 381: 104–115.
- Gladenkov, A. Yu. 1998. Oligocene and lower Miocene diatom zonation in the North Pacific. *Stratigraphy and Geological Correlation* 6: 150–163.
- Hathorne, E. C., A. Gagnon, T. Felis, J. Adkins, R. Asami, W. Boer, N. Caillon, D. Case, K. M. Cobb, E. Douville, P. deMenocal, A. Eisenhauer, D. Garbe-Schönberg, W. Geibert, S. Goldstein, K. Hughen, M. Inoue, H. Kawahata, M. Kölling, F. L. Cornec, B. K. Linsley, H. V. McGregor, P. Montagna, I. S. Nurhati, T. M. Quinn, J. Raddatz, H. Rebaubier, L. Robinson, A. Sadekov, R. Sherrell, D. Sinclair, A. W. Tudhope, G. Wei, H. Wong, H. C. Wu, and C.-F. You. 2013. Interlaboratory study for coral Sr/Ca and other element/Ca ratio measurements. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14(9): 3730–3750.
- Irizuki, T., K. Yamada, T. Maruyama, and H. Ito. 2004. Paleoecology and taxonomy of Early Miocene Ostracoda and paleoenvironments of the eastern Setouchi Province, central Japan. *Micro-paleontology* 50(2): 105–147.
- 糸魚川淳二. 1974. 瑞浪層群の地質. 瑞浪市化石博物館研究報告第 1 号 — 瑞浪層群の地質と化石 —: 9–42.

- Itoigawa, J. 1988. The Miocene Kadonosawa Fauna of Japan. Saito Ho-on Kai Special Publication 2 (Prof. T. Kotaka commemorative Volume on Molluscan Paleontology): 397–403.
- 伊藤 孝. 1993. 新生代海水 Sr 同位体層序組成データの評価と Sr 同位体層序学. 地質学雑誌 99: 739–753.
- 伊藤知佳・入月俊明・岩井雅夫. 1999. 第一瀬戸内区中新統(師崎, 岩村, 富草層群)の珪藻示準化石と地質年代. 地質学雑誌 105: 152–155.
- 河邑圭太・須藤 斎・柳沢幸夫. 2011. 岐阜県瑞浪地域中部中新統生俵層の珪藻化石年代層序. Diatom 27: 17–32.
- 栗原行人・中野孝教・小笠原憲四郎. 2005. 群馬県の中新統下仁田層から産出した化石イガイ科二枚貝 *Mytilus tichanovitchi* Makiyama—その生層序学的・海洋古気候学的意義の再検討—. 地質学雑誌 111: 498–507.
- Kurihara, Y., and K. Ohta. 2018. The identity of the large “*Mytilus*” (Mollusca: Bivalvia: Mytilidae) from the lower Miocene Iwamura Group, central Japan. Bulletin of the Mizunami Fossil Museum 44: 51–58.
- 黒住耐二. 2017. イガイ科. In 奥谷喬司(編著), 日本近海産貝類図鑑 第二版. 東海大学出版部. p. 1172–1179.
- Maeda, A., T. Yoshimura, D. Araoka, A. Suzuki, Y. Tamenori, K. Fujita, T. Toyofuku, N. Ohkouchi, and H. Kawahata. 2019. Magnesium isotopic composition of tests of large benthic foraminifers: implications for biomineralization. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 20: 4046–4058.
- Martínez S., M. I. F. Ramos, J. M. McArthur, C. del Río, and M. F. Thirlwall. 2017. Late Burdigalian (Miocene) age for pectinids (Mollusca-Bivalvia) from the Pirabas Formation (northern Brazil) derived from Sr-isotope ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) data. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie 284(1): 57–64.
- McArthur, J. M., R. J. Howarth, and T. Bailey. 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. The Journal of Geology 109: 155–170.
- 中村 旦・大路樹生・林 誠司・安藤佑介・高柳栄子・井龍康文. 2019. 下部中新統瑞浪層群明世層産エゾイガイ化石の酸素同位体比. 日本古生物学会 2019 年年会予稿集: 41.
- 小笠原憲四郎・久田健一郎・中野孝教・植村和彦. 2001. 本州下部中新統の堆積環境復元. 平成 11 年度～12 年度科学研究費補助金研究成果報告書: 47 pp.
- 岡井貴司・鈴木 淳・寺島 滋・井上麻夕里・野原昌人・川幡穂高・今井 登. 2004. 産総研地球化学標準物質 JCp-1(サンゴ), Jct-1(シャコガイ)の共同分析結果. 地球化学 38(4): 281–286.
- Rosenheim, B. E., P. K. Swart, and S. R. Thorrold. 2005. Minor and trace elements in sclerosponge *Ceratoporella nicholsoni*: Biogenic aragonite near the inorganic endmember? Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 228: 109–129.
- 笹尾英嗣・岩野英樹・檀原 徹・林 讓治. 2011. 岐阜県南東部に分布する中新統瑞浪層群および岩村層群のフィッション・トラック年代. 地質学雑誌 117: 476–481.
- 笹尾英嗣・檀原 徹・岩野英樹・平田岳史. 2018. 岐阜県南東部に分布する中新統瑞浪層群および岩村層群のジルコン U-Pb 年代とジルコン FT 年代の再評価. 地質学雑誌 124: 141–150.
- Wright, J. D., and K. G. Miller. 1992. Miocene stable isotope stratigraphy, Site 747, Kerguelen Plateau. In S. W. Wise Jr., R. Schlich et al., eds., Proceedings of Ocean Drilling Program Scientific Results 120: 855–866.
- Yoshimura, T., D. Araoka, Y. Tamenori, J. Kuroda, H. Kawahata, and N. Ohkouchi. 2018. Lithium, magnesium, and sulfur purification from seawater using an ion chromatograph with a fraction collector system for stable isotope measurements. Journal of Chromatography A 1531: 157–162.
- Zuykov, M., E. Pelletier, and G. Kolyuchkina. 2013. SEM observation of structural (non-mineralogical) alteration inside the previously crystallized nacreous layer of *Crenomytilus grayanus* (Bivalvia: Mytilidae). Micron 44: 479–482.