学 位 論 文 題 名

Natural calcium carbonate minerals formed under
the low temperatures and their mineralogical evolution

(低温条件下で生じる天然炭酸カルシウム鉱物とその相変化)

学位論文内容の要旨

炭酸カルシウム鉱物の中、方解石やアラレ石は地表において、その分布、産出量ともに多く良く知られている鉱物の一つである。自然界には方解石、アラレ石のほか、これらと CaCO_3 3形をなすファテライト、モノハイドロカルサイト ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、イカアイト ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の5種の鉱物の存在が知られている。これらのうち、後者3種は地表環境下では準安定な鉱物として生じ、その産出は極めてまれである。

本研究では足寄町シオワッカ冷泉がアラレ石を除く上記の5種類の炭酸カルシウム鉱物を産する世界唯一の場所であることを明らかにした。詳細な産状の観察に基づき、鉱物学的特徴の記載を行うと共に、各鉱物の出現・消滅の季節変化から、それら炭酸カルシウム鉱物の生成条件を考察した。また、イカアイトの発見を契機に、“方解石仮像” (玄能石) がイカアイト起源であることを地球化学的、岩石学的立場から検討した。4種類の炭酸カルシウム鉱物が産する調査地のシオワッカ石灰華ドームでは、これらの鉱物種は季節によって異なり、単独あるいは複数で産する。このような産状は他に例がなく、多くの新たな生成関係が明らかになった。

イカアイトは冬、低温の微かな流れの中で生成する。初冬には濡れた落ち葉表面での生成が認められ、真冬には氷に覆われた状態のイカアイトが氷の解けた部分で厚く成長する。前者の場合、イカアイト結晶はモノハイドロカルサイトの微結晶を包有物として含み、それらは既に生じていたイカアイトの結晶面に沿うように配列する。イカアイトのみの部分とモノハイドロカルサイトを含む部分が交互に繰り返す。このような産状は天然でも合成でも知られておらず、成因を考える上で重要である。

早春時に、イカアイトの分解で生じた方解石を主に含む炭酸カルシウム堆積物中に、ファテライトの生成が確認された。その特徴的結晶形態は、水中での生成を示唆する。

夏に産するモノハイドロカルサイトは、産状において緑藻や珪藻と密接な関係が認められる。特に水溜りに産するモノハイドロカルサイトは緑藻を芯に数珠繋ぎをなす。これら緑藻と関わる多くの産状は、夏のモノハイドロカルサイトは生物誘因型バイオミネラルであることを示唆する。

シオワッカ冷泉の水温は夏で $14\sim 17^\circ\text{C}$ 、冬は 11°C 前後と余り大きな違いは無く、湧き出し口での pH は $6.7\sim 6.8$ を示す。泉質は炭酸食塩泉 ($\text{Na}^+\sim 4,000\text{ mg/l}$, $\text{Cl}^-\sim 4,000\text{ mg/l}$, $\text{HCO}_3^-\sim 5,600\text{ mg/l}$) で、これまでにイカアイトとモノハイドロカルサイトを産した世界の湖の水質に比べ、方解石の核形成を阻害

する働きを持つ Mg イオンやリン酸イオン (PO_4^{3-}) の量が少ない点で異なっている。

SEM 観察からは、モノヒドロカルサイト結晶はそのほとんどが三方両錐自形結晶を示すこと、イカアイトは層状の産出箇所毎に結晶形態が異なる点が注目された。ファテライトは球状や泡状集合をなして産し、その形態からファテライトの生成がイカアイトの分解に伴って急激に起こったことが示唆される。

エネルギー分散型 X 線スペクトル分析によると、シオワッカ産モノヒドロカルサイトでは $\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}$ の関係が得られ、他の全地域産の組成 $\text{Fe}^{2+} < \text{Mg}$ と明らかに違う。これは先に示した様に、冷泉の Mg 含有量が少ないことと関連する。イカアイトの後の方解石の Mg 量も又他のイカアイトの値に比べて少ない。一方、1.17Wt% という高い値 Sr 含有量は、玄能石で見られる高い Sr の含有量との関係で興味深い。

シオワッカにおけるイカアイト、モノヒドロカルサイト、ファテライトの生成を、速度論との関連で論じた。これら鉱物の気温の変化に応じた産出から、イカアイトとモノヒドロカルサイトの共存は、モノヒドロカルサイトも低温条件下で生じたことを示す。低温の下では、二酸化炭素ガスの脱出割合が減少し、その結果 CO_3^{2-} は多くならないことと HCO_3^- の解離が減ることにより、方解石ではなく上記 2 つの鉱物の生成が促進されたと考えられる。この CO_3^{2-} 濃度変化の働きは、同じく CO_3^{2-} 濃度とリン酸の濃度を変化させてアラレ石以外の全炭酸カルシウム鉱物を合成した Brooks ら (1950) の実験に見られる生成物と濃度の関係に類似することから、強く示唆される。

常温でイカアイトは分解して、直ちに方解石、アラレ石、ファテライトが出来る。イカアイトの分解で生ずる鉱物種の決定に関わる要素を実験的に検討した。イカアイトの熱や力による破壊の影響、共存する Mg イオンの影響を調べた。力による急速な分解はファテライトの生成に効果的に働く。高温はアラレ石の生成を促すが、熱による急速な分解もまたアラレ石よりも多量のファテライトの生成を引き起こす。これらから最も不安定なファテライトの生成が急速な分解の影響を最も強く受けることが明らかになった。Mg イオンはファテライトの生成を阻害する。高温や Mg イオンの存在は、溶液から CaCO_3 鉱物を合成する場合と同じ働きをすることが判った。

イカアイトが”方解石仮像”の原鉱物との論議は多く見られるが、途中の変化の過程が論じられたものは殆ど無い点に焦点を当て検討した。

同位体組成の分析からは、方解石仮像 (玄能石) の $\delta^{13}\text{C}$ 値は -30.74 から +3.01 を示し、最も軽い値は深海から得られたイカアイト後の方解石の値 (Stein and Smith, 1986) に近いことが明らかになった。この値からは方解石の炭素は海底堆積物に含まれた有機物起源であることが示唆される。上記同位体組成の変化は現在の深海堆積物中の炭酸カルシウムの同位体組成が深部に行くほど重くなるのとは逆の関係にあることが知られた。即ち、内部組織から最も続成作用が進んだと考えられる玄能石が最も軽い炭素同位体組成を示し、最も初期の組織を残すと思われるものが最も重い組成を示した。この新たな知見に関し、Mg を多く含む玄能石がより軽い炭素同位体組成を示すことから、炭素同位体の分配には温度の影響等の他、方解石中に含まれる Mg 量などの微量成分が関係する可能性についても言及した。

高い希土類元素含有量は重い炭素同位体組成の玄能石に見られ、また低い Sr、Mg 含有量に対応することが知られた。即ち、希土類元素含有量は単に母岩物質の混入のみでは説明出来ないことを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 渡 辺 暉 夫

副 査 教 授 藤 野 清 志

副 査 教 授 松 枝 大 治

副 査 名誉教授 北 野 康 (名古屋大学)

学 位 論 文 題 名

Natural calcium carbonate minerals formed under the low temperatures and their mineralogical evolution

(低温条件下で生じる天然炭酸カルシウム鉱物とその相変化)

近年、低温高圧で安定と考えられているイカアイト ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が深海底などから発見され、また常温・常圧では安定相ではないモノハイドロカルサイトやファテライトの産出例も若干報告されて、炭酸カルシウム鉱物の形成条件に関する研究が注目を集めている。しかし、その多くは室内実験に基づくものであり、天然の形成条件に関する研究は今後の発展が待たれている状況にある。

本論文はこのような現況にあるイカアイトをはじめとする炭酸カルシウム鉱物の天然の産状についてシオワッカ冷泉の例を研究し、イカアイト、ファテライト、モノハイドロカルサイト、方解石の形成条件を明らかにしたものである。

申請者は世界で2例目の陸上でのイカアイトの産出を冬のシオワッカ冷泉の石灰華ドームで確認した。その後、通年観察を続け、初冬には方解石が生成されにくくなり、準安定相のモノハイドロカルサイトとイカアイトが交互に形成されること、そして、最終的には全てイカアイトになることを発見した。

さらに申請者はこのイカアイトの分解過程に注目して観察を続け、初春にイカアイトが方解石に変わる前に準安定相であるファテライトが形成されることを確認した。気温の上昇と共にファテライトは消滅し、方解石とモノハイドロカルサイトになるが、モノハイドロカルサイトの緑藻との密接な産状は緑藻の光合成に関係して形成されたことを予想させ、申請者はモノハイドロカルサイトは *bioinduced mineral* であると指摘している。

このような詳細で綿密な観察から、シオワッカ冷泉ではイカアイトのほかにモノハイドロカルサイト、ファテライトを産することが明らかになったが、これらの炭酸カルシウム鉱物を産する場所は世界でシオワッカ冷泉だけであることが明らかになった。

同時に準安定相の核形成にも新しい知見を得た。たとえば、イカアイトの核形成には冷泉に浮いている濡れた落ち葉がまず選ばれるのである。また、室内実験を通じて、急激な水温の降下や上昇が

方解石の生成をおさえ、ファテライトやモノヒドロカルサイトの形成を促すことを明らかにし、Mg イオンなど存在のほかに準安定相が生成される条件を天然の現象と室内実験から考察した。特にイカアイトの形成は Bishop らのいう海水や燐酸の多い溶液以外に急激な温度変化による炭酸イオンの濃度低下によるものであろうとい考えを導きだしている。

続いて、申請者は方解石から出来ているが、形態上は方解石の結晶系からは導かれることのない玄能石の存在に注目し、これがもともとイカアイトであったという説を支持し、微量元素や C,O の同位体の研究を深め、イカアイト起源説を補強する研究を行なった。なかでも、玄能石と周囲の石灰質結核中の Mg,Sr 分布、玄能石の組織、C,O 同位体が系統的に変化することを見出し、玄能石形成中に同位体交換を含む、組成移動が行なわれることを見出し、続成過程における化学変化を研究することの重要性を明らかにした。

以上の研究によって、イカアイト、ファテライト、モノヒドロカルサイトの天然での形成条件と玄能石の形成過程について貴重な新知見を得た

これを要するに、著者は準安定相の炭酸カルシウム鉱物の形成過程の研究を大きく発展させえたものであり、鉱物学と地質学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。