

総 説

炭酸塩堆積物の私の研究遍歴
—温泉の石灰華から海の炭酸塩まで—

椋山女学園大学人間関係学部

北 野 康

My Research Life on Carbonate Sediments
—from Hot Spring Carbonate Deposits to Marine Carbonate Sediments—

Yasushi KITANO

Sugiyama Jogakuen University

Abstract

The present article reviews my research life on carbonate sediments. My research work on carbonate sediments started in Futamata hot spring (Hokkaido) and expanded over 17 different hot springs in Japan. Important basic knowledge on the factors controlling crystal form and minor element distribution in carbonate deposits of hot spring will be shown in the present article. Then, the research work has developed to marine carbonate sediments, through which I have dreamed of drawing the story on origin and evolution of atmosphere and ocean in the earth.

緒 言 —桂林の石灰岩上にとって—

この夏、私は思い切って中国の桂林に出かけてきた。昨年NHKの地球大紀行4本目では桂林を取りあげた。桂林の山水画そのものの山並みは石灰岩でできている。今から3億年ほど前、桂林は暖かい海の底にあった。生物が作った炭酸殻がその後の地殻変動で隆起したものである。地球上における石灰岩の分布量は莫大で(Table. 1)、地球に分布している石灰岩と有機物を熱して出てくるCO₂を地球大気に放出させ、生物の作ったO₂を差引くと、CO₂は30気圧下で地球大気の97%を占めることになる。事実上の地球の原始大気もそうであったと私は推論している(北野, 1986, 1987)。

これは金星大気のそれと等しくなる。だが現地球大気中のCO₂量は1気圧下でたったの0.03%に過ぎない。地球大気の進化の歴史過程における最大の事件は原始大気中のCO₂が現大気では数万分の1にまで激減したことである。この大激減に主役を勤めたのが海で生成した石灰岩であることはTable. 1からよくわかる。このことは石灰岩を通して地球大気と海の起源や進化にアプ

Table 1. Inventory of carbon (as CO₂) in atmosphere, hydrosphere, biosphere and sedimentary rock (10²⁰ g as CO₂).

	after Rubey	after Poldervaart	after Kitano
Atmosphere	0.0233	0.0233	
Ocean and fresh water	1.30	1.30	
Living organisms and undecayed organic matter	0.145	0.145	
Carbonate	670	2240	1800
Organic carbon in sediment	250	250	
Coal, oil, etc.	0.27	0.27	

ローチできると確信を持たせるのに充分である。

さて、現在化石燃料を人間が多量に消費するために地球大気中のCO₂は確実に1.3ppm/年宛増加し、2030年頃には約2倍量の0.06%ほどになると推論される。CO₂が大気の0.06%になると、CO₂のもつ温室効果で地球の平均気温は3±1.5℃上昇し、この地球温暖化は気候変化とも呼ばれ、人間生活にとってたいへん不都合なことになると、今国際的に深刻に危惧されている。日本でも環境庁がまず腰をあげ、globalな地球温暖化問題に本格的に取り組み、5月末に検討会を発足させ、私はその座長を仰せつかった。

それやあれやで桂林に出かけたのである。桂林の石灰岩上に立って、予期したわけではないのに私は石灰石と私とのふれ合いの来し方をふりかえることになった。

私は甲府盆地の南のはずれで生まれ、旧制中学校までをそこで過ごした。八ッ岳、甲斐駒、大菩薩の峰々、笛吹川の川面、そして甲府盆地の夏の入道雲と冬の夜空の星々は、唯々空想・夢想到に酔うだけの少年に私を育てはしたが、決して自然科学に目を向けさせはしなかった。甲府の中学校での物理と化学の授業には困惑され通し。初めに法則ありきという授業ではどうして今日突然教えられる法則に自然が従わねばならぬのかと幼い頭は混乱のされ通しであった。父はその開業医で親戚筋にも医者が多く、医者になるのが定めのような思いで旧制高校は理科に進んだのだが私は大変臆病で医者になるのは駄目。間もなく私は寺田寅彦全集に遭遇し、自然科学も人間が研究するもので、人の心と連なっているものと教えられたように思い込み、少年時代その中に一歩も入れず入口の前でもたついていた自然科学に心を通わせてみようかという思いだけでともかく大学は理学部化学科を選んだ。

1945年8月15日の終戦の日。この日の午後、私ども物理と化学の学生は寺田寅彦先生の弟子で、雪の中谷宇吉郎先生の講義をうけた。その日、中谷先生はこんな話をして下さった。“戦争が終わって、外国文献が入ってくるであろう。これから特に実験科学者は戦敗国の貧しさの故に戦勝国からの報文を見て愕然とするに違いない。戦勝国と戦敗国の科学者では自動車と人力車が競争をするみたいなもので、同じ道を走る限り人力車が勝てるわけではない。だが1つだけ人力車が自動車より目的地に早く到達できる途がある。それは人力車が自動車の走れないバイパスを走ることだ。そのバイパスとは変化に富んだ日本の自然である。実験室だけにこもらないで自然を実験室と見たててごらん。貧しいどころか豊かなんだよ”。私はそのとき、これだと思い込み、これが地球化学の世界に私が入りこんだきっかけであった。

私が卒業論文を書いたのは、北大理学部化学科の分析化学教室で、当時太秦康光教授と西村雅吉助教授が温泉に精力的に取り組んでいた。終戦直後の大学の研究室の機器、器具、薬品などの貧しさは言語に絶するものであった。そんな環境下では温泉の研究をするのが有利であるとも考えた。その頃の分析化学ではウエットメソッドが主流で、綺麗な難溶塩を作ることが1つの関心

事であった。私は温泉水からできる石灰華の結晶にひかれた。主成分の CaCO_3 は同じ組成でありながら、3つの違った結晶形、calcite, aragonite, vateriteをもつ興味ある難溶塩である。天然に広く分布するcalciteとaragoniteの生成条件についてドラマチックな論争が国際的に続いてきており、戦争中一時休止という状況にあった。そこには若い心が吸引させられるに充分なドラマがあった。温泉がどのようにして湧出するかなどということには全く関心がなく、ただそこで生ずる石灰華の物理・化学的性質にひかれたというのが本当の話であった。実験室のピーカー内では絶対に作ることができない、実に見事な CaCO_3 の沈積様式を温泉は示している。

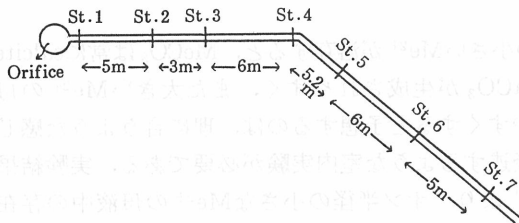


Fig. 1 Location of water-sampling

私は幸にも北海道の長万部駅の隣の二股駅から山の中に入った二股温泉で思う存分観測をしたり、試料を採取することができた。1年に3度ほどずつ3年間二股温泉に出かけ、泉源から浴槽まで温泉水が木の樋でひかれている現場(Fig. 1)を実験室に見たてて、結晶晶出の実験を存分に行った。終戦後でもあり、湯治客は全くおらず実にのびのびと楽しく仕事できた。約3年二股温泉に通ううちに CaCO_3 の晶出について色々の知見がえられてきた。その頃私は北大助手から神戸大学に転出することになった。神戸では石灰華を生じている我が国の方々の温泉を訪ねてデータを集め、それらを比較して多くのことを知ることができたと私には思えた。それらの成果を学会で発表する度ごとに“温泉の石灰華の面白いことはよく分った、もう少しglobalな方向に進んだらどうか”と、三宅泰雄先生からコメントを受け続けた。それは少なくとも海の炭酸塩に目を向けよということだと私は推測したが、その当時の日本では海の炭酸塩の調査も研究も無理で、それは本場のアメリカでやるべきだと私は思った。それには炭酸塩への私独自のアプローチをしっかりと確立しておくべきだと私は思い、温泉で生ずる石灰華生成を特に室内実験を通してより深く理解しておこうと努めた。その頃私は再び神戸大学から菅原健先生のおられた名古屋大学に転出した。私は機が熟したと判断して、海の石灰岩の研究の出発を決意して、その研究のやり易いTexas A & M大学に出かけたのが1960年1月。海の生物性炭酸塩の研究は当時、最も注目が集った課題の1つでアメリカでは大変賑わしかった。温泉で培った私のアプローチはアメリカやヨーロッパの科学者には独特のものが見えたようで、私の思わく通り私の研究は注目され、仕事は大変やり易くなった。あれから私は世界各地のさんご礁海域にもう何度出かけたことであろうか。心と頭が曇ってくるとさんご礁を訪れて頭をすっきりさせるという生活パターンが何時しか出来てしまった。

石灰岩を通して大気と海の起源と進化というロマンに満ちたテーマを若い頃北海道の二股温泉で密かに私は抱いたが、40年経って大体その通りになったという感慨が深い。桂林の石灰岩上に立って私は沁々と二股温泉に始まった私の来し方の一駒一駒を反趨し、海一極地域一宇宙へと拓かれた激動の時代に研究できた幸運をかみしめた。それを論述するには紙面の余裕がない。

I. 炭酸塩の結晶形と微量元素分配の基本

CaCO_3 は Ca^{2+} と CO_3^{2-} がイオン結合した結晶でCaの周りにOが配位している。従ってCaとOのイオン半径の比で結晶形は決まる。

いくつかの2価の陽イオン(Me^{2+})の炭酸塩(MeCO_3)の結晶形をTable .2に示す。Caよりイオン半径の小さいMeの炭酸塩の結晶形はcalcite形のみで、大きいMeのそれはaragonite形の

みであるが、イオン半径がそれら2群の間にあるCaの炭酸塩(CaCO_3)だけはOが6ヶと9ヶ配位するcalciteとaragonite形の同質多形をもっている。そして更に不安定で天然では見出しがたい配位数6のvateriteも存在する。calciteとaragoniteについては地球表層の温度、圧力条件下では前者の方が安定で、後者は前者に変質する可能性が大きい(北野, 1972, 1976, 1986; Kitano et al., 1976)。さてCaよりイオン半径の小さいMeの炭酸塩の結晶形は常にcalcite形であるため、それらのMeはcalcite形の CaCO_3 中にaragonite形の CaCO_3 中よりは遙かに多量含まれ、Caよりイオン半径の大きいMeではその逆であろうと予想されるが天然産の CaCO_3 の観測結果からも、また後述するように実験室内の結果からも全くその通りであることがわかった(北野, 1972, 1976, 1986)。

CaCO_3 を生成する母液に Ca^{2+} よりイオン半径の小さい Me^{2+} が溶存すると、 MeCO_3 は常にcalcite形であるので、それが種になってcalcite形の CaCO_3 が生成されやすく、また大きい Me^{2+} の母液における存在はaragonite形の CaCO_3 を作りやすくすると予想するのは、理に合うような感じがしないでもない。しかし、それを確めるには後述するような室内実験が必要である。実験結果の結論(Table. 3)だけを今ここで述べると、 Ca^{2+} よりイオン半径の小さな Me^{2+} の母液中の存在は自らは入りえないaragonite形の CaCO_3 を作りやすくし、大きな Me^{2+} の母液中の存在は自らは入りえないcalcite形の CaCO_3 を作りやすくするのである(Kitano, 1962a; Kitano and Okumura, 1973; Kitano et al., 1979; 北野, 1969, 1986)。

実はアルカリイオン(Table. 3)や陰イオン(Table. 4)についても全く同じ傾向のあることが明らかになったことを更に書き加えておきたい。 Cl^- , F^- , Br^- , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , H_4SiO_4 , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ などが母液中に溶存すると、calcite形の CaCO_3 を作りやすくするが、これらはcalcite

Table 2. Crystal form of carbonates (MeCO_3).

Me-carbonate	Ionic radius of Me^{2+} (Å)	Coordination number	Crystal form
MgCO_3	0.65	6	calcite
CuCO_3	0.72	6	calcite
ZnCO_3	0.74	6	calcite
CaCO_3	0.99	6, 9	calcite, aragonite (vaterite)
SrCO_3	1.13	9	aragonite
PbCO_3	1.20	9	aragonite
BaCO_3	1.35	9	aragonite

Table 3. Effect of cation in parent calcium bicarbonate solution on the crystal form of formed calcium carbonate.

Carbonate or cation	Crystal form	Crystal form of CaCO_3 favored by the presence of cation in parent solution	Crystal form of CaCO_3 containing cation in larger content
MgCO_3	calcite	aragonite	calcite
CuCO_3	calcite	aragonite	calcite
ZnCO_3	calcite	aragonite	calcite
CaCO_3	calcite, aragonite		
BaCO_3	aragonite	calcite	aragonite
PbCO_3	aragonite	calcite	aragonite
Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+		calcite	aragonite

Table 4. Effect of anion in parent calcium bicarbonate solution on the crystal form of formed calcium carbonate.

Anion	Crystal form of CaCO ₃ favored by the presence of anion in parent solution	Crystal form of CaCO ₃ containing anion in larger content
F ⁻	calcite	aragonite
Cl ⁻	calcite	aragonite
Br ⁻	calcite	aragonite
PO ₄ ³⁻	calcite	aragonite
BO ₃ ³⁻	calcite	aragonite
H ₄ SiO ₄	calcite	aragonite
<u>Organic matter</u>		
citrate, pyruvate, malate, succinate chondroitinsulfate	calcite	
SO ₄ ²⁻	aragonite	calcite

形のCaCO₃中よりはaragonite形のCaCO₃中の含有量が大きいのである。母液中のSO₄²⁻はaragonite形のCaCO₃を作りやすくし、calcite形のCaCO₃中の含有量がaragonite形のCaCO₃の含有量より大きい(Kitano and Okumura, 1973; Kitano et al., 1978; Okumura and Kitano, 1986; 北野, 1986)。これらのことは筆者とその共同研究者の労力的な実験で初めて見出された。これは実験をしてみないとわからぬことである。大変不可思議だが、興味ある事実である。

II. CaCO₃に対する私のアプローチ

CaCO₃の同質多形生成と微量元素含有量を支配する因子を明らかにするに当たって、石灰華とそれを生成する温泉水の分析を通じた観測を先ず基本にした。特に難溶塩であるCaCO₃の沈積様式については温泉における観察に全面的に頼らざるをえない。実験室内のピーカー内では多様な沈積様式の検討は不可能である。

更に温泉水の泉源から浴槽まで湯を引いている現場では、そこを実験室と見たてて現地で結晶形や微量元素分配の実験を、私は3年間二股温泉で実施した(Fig. 1 参照)。

次いでわが国で石灰華を沈積している17の温泉の温泉水と石灰華を集めて分析し、それらの比較を試みた。これは有用な知見を与えてくれた。

観測結果は言うまでもなく事実であり、色々のことを教えてくれる。しかし、きしっとした論理づけをするためには、できうる限り温泉水の本質的な部分を含む、簡単な、しかも後で論理的な取扱いがやりやすい水溶液からCaCO₃を作って検討するのが有効である。私は室内実験で1つ1つ確めてゆくことが好きで、多くの時間をこれに費やした。観測および室内実験の結果についてはその都度報文にしてきており、その詳細をここで述べる余裕はない。そこで物語風に筋道だけを書き、必要最少限のtableやfigureを示すが、それも全く不十分である。いくつかの文献をあげたが、その中の1つを見て頂くとそこに私の炭酸塩研究の原著論文のかなりのリストが載せてあるので、それを参照されたい(北野, 1986)。

II-a. 1つの温泉，二股温泉に固執して

高さ20mほどの石灰華の丘が私がそこを訪れた1950年頃には切り崩されていて牛馬用のカルシウム剤として売られていたので，石灰華の断面が十分に観察できたし，試料採取もできた．その石灰華の断面には木の葉の化石が横水平に入っている．2本の木の葉の化石間の縦面は1年間に沈積した石灰華を示し，沈積速度の大小で沈積様式が見事に変わっていることが一見して分った．石灰華の色も純白から血の真紅，ひまわりの黄など実に多彩であり，それらの色はFeとMnの水和酸化物や酸化物とCaCO₃とによるもので，それらの結晶形を同定したり，色の合成を試みたりした．

Figure. 1に示すような源泉から浴槽までの湯を引く樋で，3~5mおきに採水し，また沈積物を採って分析した．源泉に近い，未だCO₂を含む温泉水からは100% calciteが沈積しており，源泉から離れるにつれて，CO₂が逃失してpHはアルカリ性側にずれるが，そこではaragoniteの生成率が大きくなることを現地で確かめることができた．また温泉水の表面に浮くCaCO₃はaragoniteを含むが，壁や底に沈積するCaCO₃はcalciteのみであることが多いことも見出した．更に同じ二股温泉水を激しく攪拌してCO₂を速やかに逃失させ，CaCO₃の生成速度を大きくすると，aragoniteが生成しやすくなることも確かめることができた．その頃までに議論されてきたcalciteとaragoniteの生成条件については，生成速度という因子が大切であることを主張したりした．

温泉水から大気中にCO₂が逃失するとCaCO₃が析出し，大気中のO₂が溶けこむと温泉水のFe²⁺は酸化されてFe₂O₃・nH₂Oが析出する．このときCaCO₃は水面に浮きやすく，Fe₂O₃・nH₂Oは壁に付着し，両者が分離して沈積することがわかり，温泉水からのCaCO₃の析出量に較べてFe₂O₃・nH₂Oの析出量は大変僅かであるにもかかわらず，Fe₂O₃・nH₂Oが数10%の沈積物が存在することを確認することができた(Kitano, 1959, 1963; 北野, 1969)．その他実験室内では得られにくい多くの知見を現地での実験は与えてくれた．

Table 5. Chemical compositions of hot spring waters from which calcium carbonate deposits are formed.

Hot spring	temp. (°C)	pH	E.R.	Na ⁺	K ⁺ (g/l)	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Futamata	35-50	6.5-6.6	8-12	1.5-2.5	0.42-0.73	0.54-0.83	0.11-0.16
Masutomi	26-32	6.0-6.3	8-10	2.4-3.3	0.04-0.23	0.30	0.02
Senami	100	7.9	—	1.3	0.03	0.11	0.002
Geto	52-59	6.0	3-4	0.6-0.78	0.10-0.13	0.5-0.6	0.04-0.06
Yunomata	87	6.8	0.9	—	—	0.13	—
Yunokawa	66	6.7	9.1	2.2	0.17	0.61	0.19
Yatsu	100	8.6	2.0	0.40	0.009	0.056	0.13
Shirahama	64-79	7.4-7.9	—	1.5-3.7	0.07-0.26	0.04-1.1	0.01-0.57
Teshikaga	50-70	8.3-8.5	3.4	0.56-0.78	0.01-0.02	0.07-0.23	0.002-0.005
Shiobara	66	—	1.9	0.44	0.04	0.08	0.02
Ikaho	40-50	5.2-6.1	1-1.7	0.06-0.09	0.02-0.06	0.1-0.25	0.02-0.05
Hisayoshi	42	5.8	2.3	0.18	0.008	0.48	0.05
Shikabe	80-100	7.0-8.1	2.6-3.8	0.7-1.2	0.04-0.09	0.07-0.10	0.008-0.013
Mine	100	8.6	2.2	0.73	0.04	0.06	0.0007
Atakawa	100	8.2-8.5	2.0-2.9	0.48-0.74	0.09-0.11	0.11-0.13	0.004-0.016
Nigorikawa	50-90	5.9-7.3	2.3-4.8	0.4-1.4	0.04-0.14	0.10-0.16	0.04-0.05
Fushime	100	7.2	—	3.8	0.32	0.63	0.012

II-b. 石灰華の比較研究

石灰華を産する我が国の多くの温泉水と石灰華の分析結果をTables. 5と6にそれぞれ示した。そして石灰華中の化学成分含有量間の3つだけの関係をFigs. 2, 3と4に示した。

これらを注意ぶかく見ると、温泉水の水質と石灰華の化学成分含有量間の関係もよくわかろう。石灰華の微量元素の存在状態についても有用な知見がえられたが、その中の1つだけを書いてみよう。温泉水がFe²⁺を含むとMn²⁺はFe²⁺とともに酸化されて鉄・マンガンの水和酸化物として、そしてFe²⁺が溶存していなくて、Mn²⁺が溶存しているとMn²⁺は酸化されず、(Ca, Mn)CO₃の形で沈積することが明らかにされた(Kitano, 1959, 1963)。

II-c. 室内実験によるCaCO₃の同質多形生成および微量成分含有量を支配する因子

温泉では基本的にはCa²⁺+2HCO₃⁻→CaCO₃+CO₂+H₂Oの化学反応でCaCO₃が生成されている。CaCO₃の懸濁液にCO₂を充分吸きこんだうえでろ過し、そのろ液に再びCO₂を吸きこんだCa(HCO₃)₂溶液を作成して、これからCO₂を逃ささせ、CaCO₃を生成させる。この反応は均質沈澱反応であり、再現性のある沈澱がしやすい。またこの母液はCa²⁺と溶存炭酸物質とH₂Oとを含むだけである。従って母液に色々の化合物を溶存させることによって、溶存化学種の同質多形生成への影響や、またCaCO₃と母液との固液両相への微量成分の分配定数を測定し、その結果を解析するのにも最適な反応系である。私は一貫してこの反応を用いてきたが、この反応を米国の炭酸塩地球化学者の或る人々は“the Kitano's Precipitation Reaction”と呼んでいる。

実験結果は既にTables. 3と4に示した通りである。1例だけをFig. 5に示そう。Ca(HCO₃)₂溶液を室温で放置すると、100% calcite が生成するが、1ppmのCu²⁺をCa(HCO₃)₂溶液に溶存させると100% aragonite が生成する。このCu²⁺を溶存させた溶液に更にF⁻を0.4 ppm 溶存させ

HBO ₂	H ₂ SiO ₃	CO ₂ (g/l)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe ²⁺	Mn ²⁺ (mg/l)	Sr ²⁺
0.16-0.60	0.070	0.07	3.5-5.3	0.09-0.13	1.2-1.7	0.07-5	0.02-1	7-12
0.1-0.17	0.15-0.20	0.3-1.5	3.9-4.2	0.51-0.63	1.2-2.0	1.4-22	0.1-0.9	—
0.024	0.17	—	2.0	0.25	0.15	0.04	0.2	—
0.06	0.1-0.17	0.2-0.3	1.4-1.6	0.5-0.78	0.5-0.7	0.08-0.1	2.5-2.8	—
—	—	—	0.32	—	—	0.00	1.3	—
0.03	0.07	0.3	4.1	0.82	0.88	0.04	0.10	9
—	0.16	—	0.53	0.64	0.16	0.56	—	—
0.03-0.07	0.13-0.45	0.06-0.2	1.1-4.4	0.25-0.94	2.3-4.7	0.4-2.0	—	—
0.06	0.21	0.02	0.92-1.3	0.09-0.18	0.14-0.22	0.07	—	—
0.07	0.19	0.22	0.62	0.07	0.40	0.3	0.3	—
0.002-0.006	0.19-0.21	0.2-0.5	0.07-0.18	0.19-0.39	0.28-0.70	2.5-7.8	0.7-1.9	—
0.006	0.16	0.75	0.29	0.66	0.88	4.8	1.4	—
0.07-0.16	0.1-0.17	—	0.73-1.6	0.40-0.48	0.23-0.46	0.3-0.4	—	1.1-2.2
—	0.04	—	1.1	0.16	0.08	0.04	0.10	—
—	0.16-0.23	—	0.4-1.2	0.27-0.46	0.05-0.11	1.9-3.4	—	—
0.07-0.2	0.2-0.26	0.1-0.3	0.5-2.3	0.007-0.04	0.8-1.4	0.3-5	—	0.4-0.8
0.05	0.25	0.003	7.3	0.11	0.06	—	—	—

Table 6. Chemical compositions and crystal forms of calcium carbonate deposits of hot springs.

Hot spring (Number of sample analysed)		Chemical Composititons				
		SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MnO (%)	CaO (%)
Futamata (63)	<i>variation</i>	0.03-7.28	0.000-44.39	0.000-1.50	0.000-0.30	55.9-14.01
	<i>average</i>	0.66	4.06	0.14	0.085	51.89
Masutomi (53)	<i>variation</i>	0.00-15.29	0.000-44.10	0.000	0.000-0.50	54.1-0.35
	<i>average</i>	3.28	5.98	0.000	0.12	44.01
Senami (8)	<i>variation</i>	0.13-0.27	0.00-0.08	0.000	0.07-0.47	55.8-53.7
	<i>average</i>	0.19	0.06	0.000	0.32	54.91
Geto (13)	<i>variation</i>	0.25-4.26	0.15-0.77	0.00	0.001-1.85	54.8-50.9
	<i>average</i>	1.31	0.39	0.00	0.95	53.35
Yunomata (4)	<i>variation</i>	—	0.00	0.00	0.23-10.56	—
	<i>average</i>	—	0.00	0.00	4.25	—
Yunokawa (3)	<i>variation</i>	0.20-0.46	0.12-0.39	0.00	0.000-0.006	54.84-53.13
	<i>average</i>	0.31	0.23	0.00	0.002	54.10
Yatsu (1)		0.27	0.19	0.00	0.061	54.41
Shirahama (1)		1.20	0.58	0.00	0.072	50.15
Teshikaga (2)		0.16-0.63	0.13-1.54	0.00	0.026-0.019	54.82-52.56
Shiobara (1)		0.40	0.16	0.00	0.000	52.86
Ikaho (1)		1.85	2.50	0.00	3.30	47.86
Hisayoshi (1)		1.87	9.71	0.00	0.010	43.93
Shikabe (5)	<i>variation</i>	0.30-0.76	0.24-1.10	0.00	0.072-0.15	55.10-52.72
	<i>average</i>	0.50	0.70	0.00	0.10	54.1
Mine (2)		0.24-5.72	0.12-4.34	0.00	0.018-0.69	55.34-46.12
Atakawa (1)		0.37	0.44	0.00	0.44	53.73
Nigorikawa (2)		0.32-1.44	2.45-1.11	0.00	0.12-0.043	49.57-47.48
Fushime (1)		0.62	0.53	0.00	0.10	54.20

* Only one sample was of pure aragonite configuration.

ると、100% calcite を生成してしまう。母液中の Cu²⁺ は自らは入りえない aragonite を作りやすくし、F⁻ はこれも入りにくい calcite を作りやすくする。溶存する Ca²⁺ 10mmol に対して加える Cu²⁺ も F⁻ も 0.02mmol に過ぎないのに Cu²⁺ や F⁻ の結晶形生成への影響は実に顕著である。このことは Cu²⁺ や F⁻ のその影響は溶液化学的な問題ではなく、核形成過程における影響であろうと想像される。CaCO₃ の結晶形を規制する因子については約30編の原著論文を書いた。

Cu²⁺ の calcite 形 CaCO₃ への熱力学的な分配定数は25、そして aragonite 形の CaCO₃ への分配定数に相当する値は2.5であることが室内実験で求められた(北野, 1972, 1976, 1986)。

また、F⁻ は calcite 形の CaCO₃ に aragonite 形の CaCO₃ よりも遙かに多量入ることが、これも室内実験で確かめられた(Kitano and Okumura, 1973; 北野, 1986)。これらのことは天然産の試料でも確認された。分配定数測定などについて私は約30編の原著論文を書いた。

母液中の Mg²⁺ は aragonite 形の CaCO₃ を作りやすくする。一方、天然には MgCO₃ が calcite 形の CaCO₃ に固溶体の形 (Ca, Mg)CO₃ (calcite 形) として入りこむものが広く見出される。さて、水溶液からの (Ca, Mg)CO₃ (calcite 形) の合成に成功した人はいなかった。何故なら (Ca, Mg)CO₃ の生成には母液が Ca²⁺, Mg²⁺, 溶存炭酸物質を含まねばならぬが、Mg²⁺ が溶存すると Mg の入

of Carbonate Deposits				Crystal Forms		
MgO (%)	Cl (%)	SrO (%)	SrO/CaO	Vaterite (%)	Aragonite (%)	Calcite (%)
0.01-1.47	—	0.48-0.12	0.0037-0.089	0.0	0-65	100-35
0.09	—	0.45	0.0087	0.0	2	98
0.00-1.98	0.000-0.47	—	—	0.0	0.0	100
0.61	0.044	—	—	0.0	0.0	100
0.00-1.23	0.000-0.01	3.02-0.95	0.054-0.018	0.0	0-100	100-0*
0.37	0.002	1.66	0.030	0.0	10	90
0.00-1.46	0.000-0.004	—	—	—	—	—
0.56	0.0007	—	—	—	—	—
—	—	0.46-0.33	—	0.0	0.0	100
—	—	0.41	—	0.0	0.0	100
0.00-1.58	0.028-0.097	0.47-0.42	0.0086-0.0079	0.0	97-100	3-0
0.65	0.07	0.45	0.0083	0.0	99	1
1.05	0.000	0.36	0.0066	0.0	92	8
0.25	0.21	4.52	0.090	0.0	100	0
0.36-0.47	0.000-0.000	0.43-0.40	0.0078-0.0076	0.0	97-99	3-1
1.89	0.000	0.24	0.0045	0.0	0.0	100
2.92	0.000	0.25	0.0052	0.0	0.0	100
1.74	0.000	0.24	0.0055	0.0	0.0	100
0.60-1.96	0.002-0.11	0.48-0.40	0.0087-0.0076	0.0	84-100	16-0
1.06	0.04	0.45	0.0083	0.0	90	10
0.00-1.78	0.004-0.043	0.33-0.24	0.0060-0.0052	0.0	99-100	1-0
0.87	0.000	0.31	0.0058	0.0	0.0	100
5.68-3.58	0.002-0.000	0.41-0.31	0.0083-0.0065	0.0	0-23	100-77
0.00	0.55	0.31	0.0057	0.0	87	13

りこめない aragonite 形の CaCO_3 ができてしまうからである。私は Mg^{2+} が母液に存在していても calcite 形の CaCO_3 を生成するような条件を母液に与えれば $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ が生成する筈であると期待した。私は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}^{2+} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ (Kitano et al., 1979), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ (Kitano et al., 1978), そしてまた $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Mg}^{2+} + \text{有機酸} \rightarrow (\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ (Kitano and Kanamori, 1966) にも成功した。母液中の Ba^{2+} , PO_4^{3-} , 有機酸などが calcite 形の CaCO_3 を大変作りやすくすることを既に私は見出していたのである。特に後の 2 つの場合は天然産の $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ の生成を理解するうえで有用であるものとして高く評価されていることを付記させて頂きたい。

また天然に vaterite が存在しえないのは母液が僅かでも Mg^{2+} を溶存すると vaterite の生成が強く阻止されるためだと室内実験で確かめることができた (Kitano, 1962b)。

室内実験は多くの知見を与えてくれたと私は思っている。

海洋性炭酸塩については別の総説(北野, 1986)で詳述したので、それを参照されたい。

予想した通り、しり切りとんぼの形の文章になってしまった。読者の御寛容をお願いするのみである。

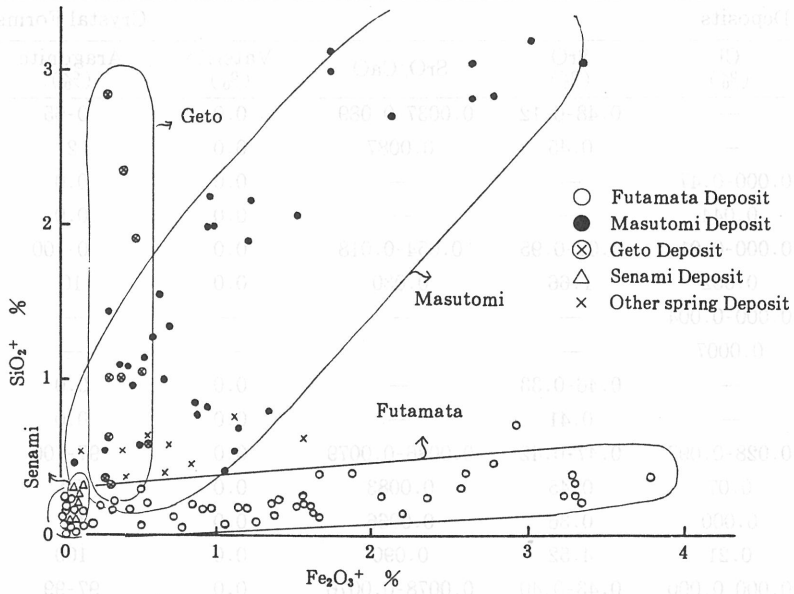


Fig. 2 Relationship between concentrations of Fe_2O_3 and SiO_2 in carbonate deposits of hot springs.

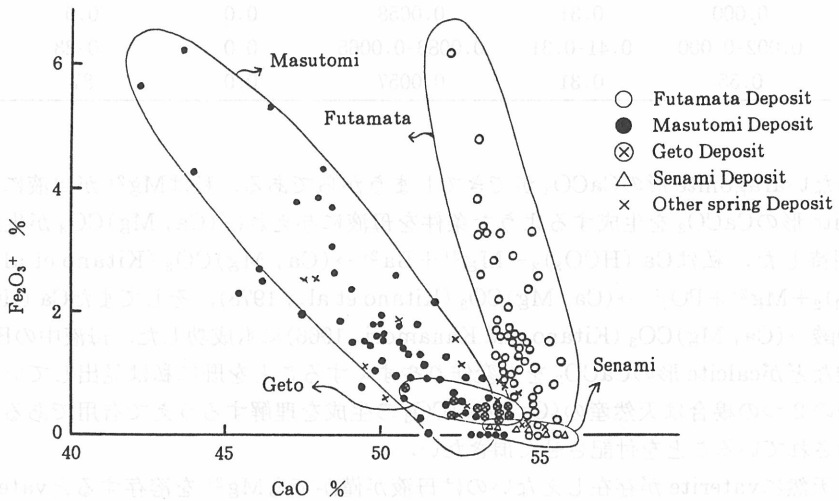


Fig. 3 Relationship between concentrations of CaO and Fe_2O_3 in carbonate deposits of hot springs.

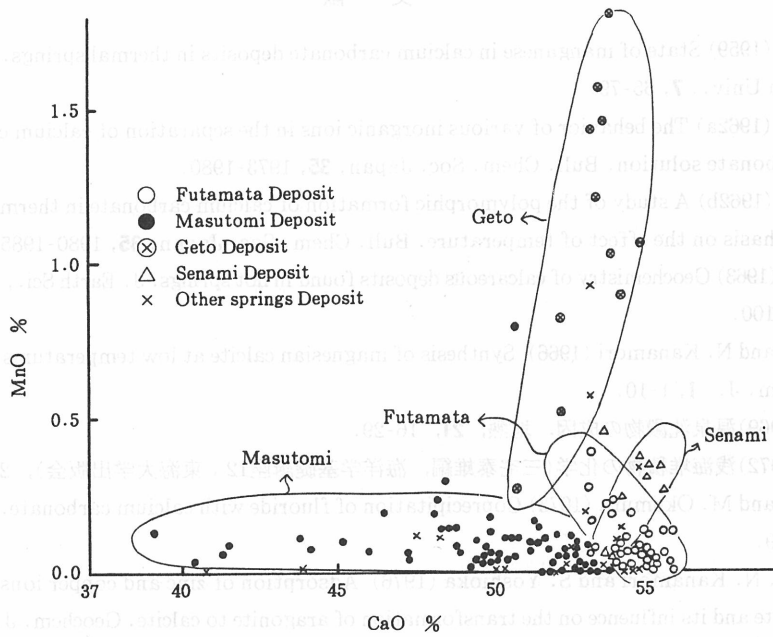


Fig. 4 Relationship between concentrations of CaO and MnO in carbonate deposits of hot springs.

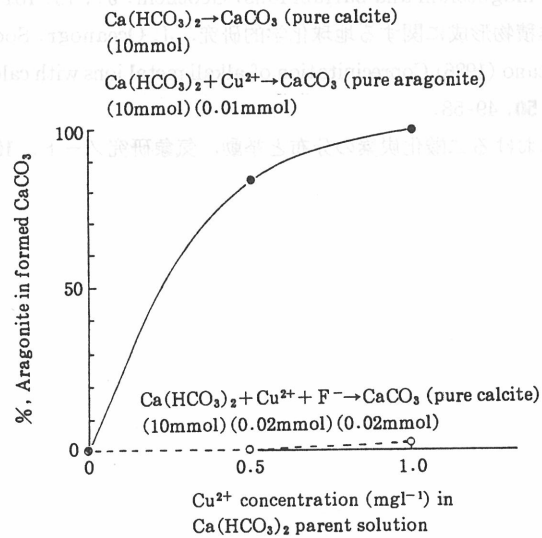


Fig. 5 Effect of copper and fluoride ions in calcium bicarbonate parent solution on crystal form of formed calcium carbonate.

文 献

- Kitano, Y. (1959) State of manganese in calcium carbonate deposits in thermal springs. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **7**, 65-79.
- Kitano, Y. (1962a) The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1973-1980.
- Kitano, Y. (1962b) A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1980-1985.
- Kitano, Y. (1963) Geochemistry of calcareous deposits found in hot springs. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **11**, 68-100.
- Kitano, Y. and N. Kanamori (1966) Synthesis of magnesian calcite at low temperatures and pressures. *Geochem. J.*, **1**, 1-10.
- 北野 康(1969)温泉沈澱物の成因. *地熱*, **21**, 16-29.
- 北野 康(1972)浅海堆積物の化学(三宅泰雄編, 海洋学基礎講座12; 東海大学出版会), 240-335.
- Kitano, Y. and M. Okumura (1973) Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. *Geochem. J.*, **7**, 37-49.
- Kitano, Y., N. Kanamori and S. Yoshioka (1976) Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochem. J.*, **10**, 175-179.
- 北野 康(1976)化石物質. 宇宙地球化学(本田雅健編, 新実験化学講座14, 丸善), 73-89.
- Kitano, Y., M. Okumura and M. Idogaki (1978) Uptake of phosphate ions by calcium carbonate. *Geochem. J.*, **12**, 29-37.
- Kitano, Y., A. Tokuyama and T. Arakaki (1979) Magnesian calcite synthesis from calcium bicarbonate solution containing magnesium and barium ions. *Geochem. J.*, **13**, 181-185.
- 北野 康(1986)炭酸塩堆積物形成に関する地球化学的研究. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **42**, 402-420.
- Okumura, M. and Y. Kitano (1986) Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 49-58.
- 北野 康(1987)地球上における二酸化炭素の分布と挙動. *気象研究ノート*, **160**, 83-98.

