

その場観察「低温鉱物イカアイトからカルサイトの生成」

伊藤俊彦・安田史樹

北海道教育大学釧路校地学研究室

The in situ observation of calcite formation from cold mineral "ikaite"

Toshihiko ITO and Fumiki YASUDA

Department of Earth Science, Hokkaido University of Education, Kushiro 085-8580, Japan

Summary

After the recovery of large euhedral crystals of ikaite from cold Antarctic sea, at a water depth of 1950 meters (Suess et al., 1982), many workers agreed with that ikaite is the precursor of calcite pseudomorphs. However, there are still some questions, such as the clear difference of crystal size between natural ikaite and the pseudomorph.

In this report, by the in situ observation of the formation of calcite through the decomposition of ikaite, we showed that the characteristic ovoid calcite crystals in the pseudomorphs are probably the relic of the first products from the precursor "ikaite".

はじめに

本報告書の創刊号(1998年3月)で、釧路市周辺の泥質岩層から産する玄能石(方解石仮像)のオリジナル鉱物としてイカアイトが候補に上がっていることを述べた。どのくらい確かな事なのだろうか？

鉱物の仮像という言葉は、温度・圧力・化学的状態の変化により、最初出来た鉱物の形を残したまま、成分の一部あるいは全部が置き換わって新しい鉱物に変わったものに対して用いられる。今回、顕微鏡下で実際のイカアイトが分解してカルサイトが生成する様子を観察した。その結果、玄能石の内部構造との関連において、玄能石が「イカアイト」後の方解石仮像であることを支持するデータが得られたので報告する。

1. イカアイトの産状

これまで知られているイカアイトの自然界での産出は、その大半が冷たい深海底からであることは既に述べた(伊藤、1998)。ここではシオワッカ産のイカアイトについて観察し、その分解について今回新たに明らかになった2、3の事実について述べる。イカアイトの生成が陸上で見られる場所は世界でたった2ヶ所しか知られて居らず、足寄町シオワッカの石灰華ドームはその中の1つである。本地域には幾つかの冷泉の湧出と石灰華の沈殿が、螺湾

川西岸に沿って見られる。本冷泉は先白亜紀層と鮮新世の火山砕屑岩類の不整合面および割れ目を通じて湧出し、成因的には鮮新世の火山岩類に伴うものと考えられている(三谷ら、1958)。

シオワッカの含食塩炭酸冷泉は二つの円形の湧きだし口から流れ出し、周囲に炭酸カルシウム鉱物、主に方解石を沈殿させ石灰華ドームを形成している(図1)。ドーム表面には流れに直角方向に特徴的な細かな凹凸の畝が出来ている。これは石灰質の洞窟堆積物で用いられる流華石と呼ばれる層状石灰華である。冷泉からの生成鉱物は方解石以外にも希産鉱物であるモノヒドロカルサイト、ファテライトの産出が確かめられている。この石灰華ドームは、足寄町が町の天然記念物に指定して、大切に保存している場所でもある。冷泉は河崖の頂部から斜面に沿って流れ下る。その表面の石灰沈殿物は高さ約4m、幅8mの半ドーム状をなす。直径数十センチの冷泉の湧き出し口では絶えず炭酸ガスが泡となって空气中に逸散している。水温は14~18℃で、pH6.5~6.6を示す。

イカアイトは冷たい環境で生成する鉱物であり、シオワッカ産イカアイトもまた11月~3月の気温の低い冬にのみ生成している。雪や氷に粒状で付着したり、湿った石灰華表面に固着、更には乾燥した石灰華の表面に綿のように柔らかく集まった状態でも産する。結晶の大きさは何れも最大で数mmの極めて小さく、白色~淡黄色透



図1 冬のシオワッカ石灰華ドーム (1999年1月).

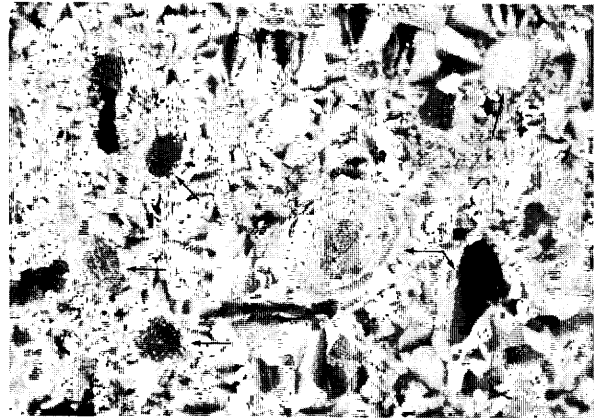


図2 玄能石の内部構造 (矢印は粒状カルサイト、写真の長辺は3.5mm).

明の単結晶の集まりとして見られる。

尚、この稀な鉱物は、小さくて目で見ただけでは個々の判別は困難である。また、石灰華ドームの周囲は近くで観察できるようにきれいに整備されており、世界的にも大変貴重な場所であるので、石灰華そのものを壊したり持ち去ったりせずに大切に保存して欲しい。

2. イカアイトと玄能石

日本で玄能石と呼ばれている方解石仮像は、ジャロウアイト jarrowite (River Tyne at Jarrow Slake 産, NE England; Browell, 1860), チノライト thinolite (Lohntan lake 産, Nevada; King, 1978) などの種々の名称で呼ばれ、世界各地で古くから研究されてきた。それらの先端は明らかな四角錐形を示し、横断面が矩形であるところから、鉱物の単結晶の姿を残したものと考えられた。

チノライトを詳しく研究した Russell (1883, 1885) は、そのオリジナル鉱物は gaylussite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) と考えた。しかし、鉱物学の大家、Dana (1884) はその形から導かれる結晶系は斜方晶系に当たるとし、単斜晶系の gaylussite をオリジナル鉱物の候補から除外した。これ以外にも幾つかの候補鉱物の名前が挙げられて来たが、1982年 Suess らによる南極海の水深 1800m の深海底からイカアイトの自形結晶が得られたことにより、方解石仮像のオリジナル鉱物はイカアイトであるとする意見が多く出されて来た。

イカアイトが玄能石のオリジナル鉱物であるとされた根拠は以下のような点である (Shearman et al., 1989)。

(1) イカアイトは常温で崩壊し、その場で炭酸カルシウム鉱物が生成する。そのことは鋳型が無くても仮像が容易に生ずることを意味する。(2) チノライトに特徴的に

見られる空隙の多い構造は、イカアイトが分解してカルサイトが生じたことで説明がつく。即ち、上述の様に水を分離して方解石に変わること、その体積が 32.3% に減る。(3) イカアイトの生成に特異な塩濃度の水質は必要とされない。つまり特異な地質環境でなくても良いことは、多くの地域や幅広い地質時代からの産出 (生成) を説明し易い。しかし、また Shearman ら (1989) は解けない幾つかの疑問を上げている。(1) 自然界で安定な鉱物である方解石より準安定なイカアイトを生じるのは何の働きか。(2) 柔らかい多孔質の石灰華の生成には藻類やバクテリアの働きが考えられているが、イカアイト石灰華の生成は全く無機的作用によるものか? などである。これ以外にもこれまでに発見された、現在出来つつあるイカアイトの結晶の大きさは、方解石仮像の大きさに比べ極めて小さい点についての十分な説明がない。これについて、Bischoff (1993) らは現代のイカアイトは何かの働きで、再結晶など大きく成長することが妨げられていると考えている。

玄能石の内部構造には、石灰岩などの炭酸塩岩には見られない特徴が認められる (図2)。それは主に粒状方解石とそれを取り巻く方解石の放射状集合によってつくられる (S. Boggs, 1972)。チノライトは内部に空隙を多く持つことが知られているが、釧路周辺の古第三紀層から産する玄能石にはほとんど空隙は認められない。Boggs の研究した方解石仮像も新第三紀中期の泥岩から産したものである。イカアイトがチノライトのオリジナル鉱物だとすれば、その空隙の有無は第四紀という比較的若い地質時代にチノライトの生成がおこったことと関連すると考えられる。即ち、前者に存在しない空隙はその後続成作

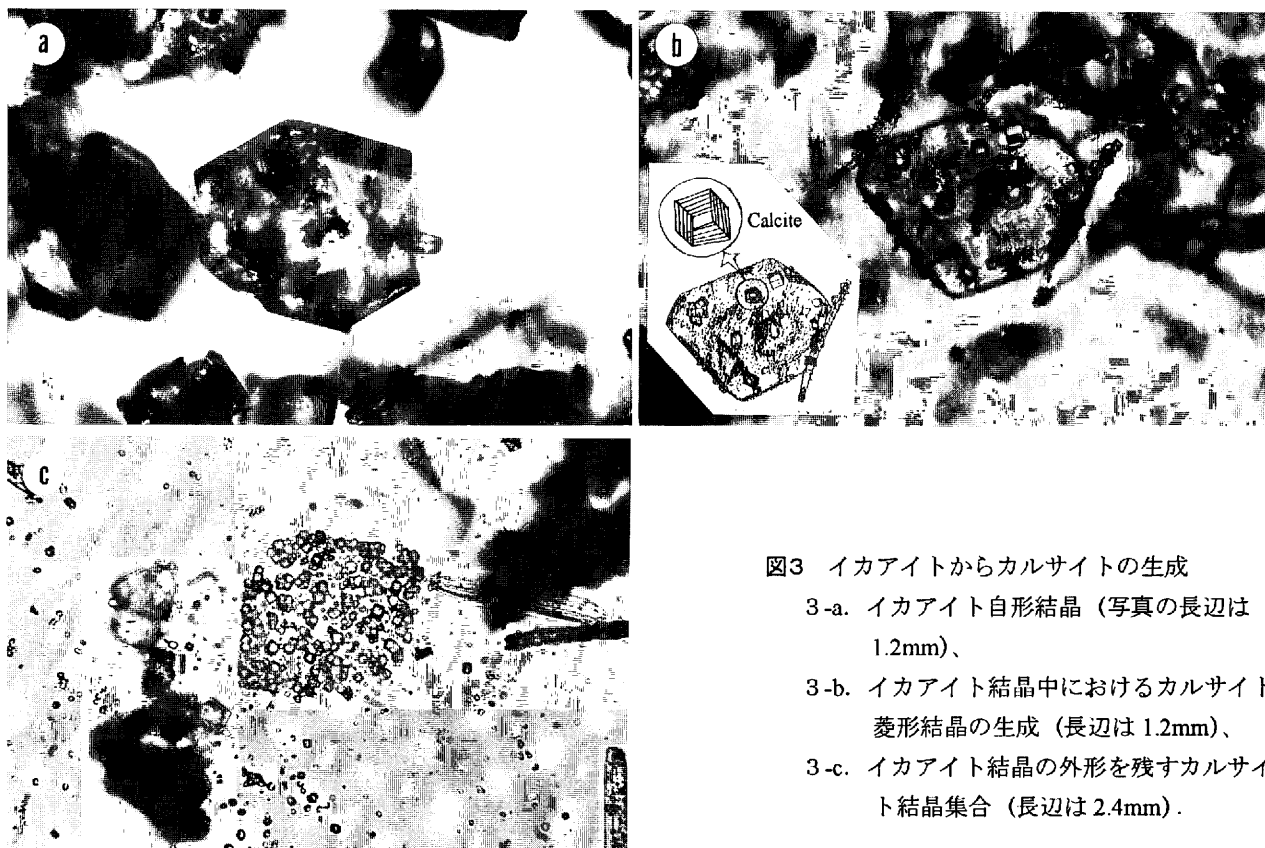


図3 イカイトからカルサイトの生成

- 3-a. イカイト自形結晶（写真の長辺は1.2mm）、
- 3-b. イカイト結晶中におけるカルサイト菱形結晶の生成（長辺は1.2mm）、
- 3-c. イカイト結晶の外形を残すカルサイト結晶集合（長辺は2.4mm）.

用の進行に伴い、新たな方解石で埋められた為と考えることで説明がつく。

玄能石のオリジナル鉱物がイカイトとしても、上述の疑問点以外にも幾つか解けない謎がある（伊藤、1998）。その一つが玄能石を構成する形の違う（晶出時期の異なる）方解石の生成の原因とプロセスである。これまでの海底から得られたイカイトは、船上で直ちに分解して水と白い小さな結晶の粥状物になる（Suess, et al., 1982 など）ため、イカイトから方解石生成の詳細な観察結果の報告はほとんど見られない。

3. イカイトの分解と方解石の生成

イカイトは常温で分解して方解石やアラレ石（stein & Smith, 1986）に変わる。イカイトがアラレ石に変わるのには海底堆積物の様に Mg イオンが存在する場合に限られる。Mg イオンが方解石の生成を阻止する働きをする為である。イカイトの結晶構造の崩壊はX線回折実験結果からは、開始と同時に始まっていることが判る。しかし、その終了点は実験毎で一定せず、周囲の温度、結晶表面の濡れの程度、更に機械的な破壊などによって異

なる。

顕微鏡観察からは時間を追ってイカイトが方解石に変わる様子が知られた。イカイト結晶は極めて小さく最大 2mm ほどで、通常 200~300 μm である。無色~淡い琥珀色で透明、ガラス光沢を示し、板状~短柱状結晶をなす（図 3-a）。

結晶を空气中に放置した場合は、水分を失って次第に白濁する。時間単位の変化である。更に長時間放置したものは筆の先で触れただけで崩れて粉状になる。即ち、細かな方解石の集合に変わったことがX線回折実験でも確かめられた。分解しやすいイカイトの結晶の形を観察するには、このような試料を用いる。次いで、乾燥させずに水道水に浸したイカイトの顕微鏡下の観察では、分解が急速に進み、秒から分単位で変化の様子が認められた。即ち、水を加えた 2~30 分後にはイカイト結晶の表面や内部に数個の方解石結晶生成が明瞭に観察された（図 3-b）。更に 1 時間ほどの間に、方解石は結晶によってイカイト表面は覆い尽くされた。時間の経過と共に方解石は成長を続けて数と大きさを増す。塩分を含むシオワッカ冷泉の水でも同様な結果が得られたことから、

化学成分よりは周囲の温度と結晶表面の濡れがその変化に大きく作用していることが示唆される。最も興味深い観察結果は、イカアイトの溶解と共に小さな方解石結晶が生じ、それらはイカアイトの外形を残した空隙の多い集合体に変ったことである (図3-e)。溶解という表現は氷が外から溶ける状態をイメージさせるが、イカアイトからの方解石の生成はその表面だけでなく、分解して生じたイカアイトの内部の流体包有物の中で成長していることは明らかである (図3-b)。

まとめ

既述のように、玄能石の特徴的な内部構造は、晶出時期の異なる複数の方解石によるものである。また、同じ方解石仮像であるチノライトの内部には多くの空隙のあることが知られている。これらの組織が生じるプロセスについては、イカアイトがオリジナル鉱物であると考え、今回で明快な説明が出来ること、今回のイカアイト分解のその場観察結果から明らかになった。

イカアイトが方解石 (アラレ石でもほぼ同じ) に変わることによって体積は約68%減じるが (Shearman et al., 1989)、そのことがチノライトのような空隙の多い固体を生じることと直接結びつくことにはならない。玄能石中に散点して見られる粒状方解石の組織とその生成の関係は、イカアイト内部において方解石の晶出が個々別々に生じたことによって、初めて説明が可能である。

今回観察されたイカアイトの分解に伴う方解石の晶出のプロセスは、イカアイトが方解石仮像のオリジナル鉱物であるとする説 (例えば Suess ら、1982) を支持する。

文献

- Dana, E.S. (1884) A crystallographic study of the thinolite of Lake Lahontan: U.S. Geological Survey Bulletin No. 12. p.429-450.
- Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J.A. and Rosenbauer, R.J. (1993) The solubility and Stabilization of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from 0°C to 25°C: environmental and paleoclimatic implications for Thinolite tufa. *Jour. Geol.* 101, 21-33.
- Boggs Jr., S. (1972) Petrography and geochemistry of rhombic, calcite pseudomorphs from mid-tertiary mudstones of the Pacific Northwest, U.S.A. *Sedimentology*, 19, 219-235.
- Browell, F.J.J. (1860) Description and analysis of an under-scribed mineral from Jarrow Slake. *Tyneside Naturalists Field Club*, V, 103-104.
- 伊藤俊彦 (1998) 冷たい海底を示す鉱物: 玄能石 (カルサイト仮像). *環境教育研究*, 1, 141-147.
- King, C. (1978) U.S. geological exploration of the fortieth parallel, Vol. 1, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, p.48.
- 三谷勝利・小山内 熙・橋本 亘 (1958) 5万分の1地質図幅「足寄太」及び同説明書、北海道開発庁、pp.58.
- Russell, I.C. (1883) Sketch of the geological history of Lake Lahontan, a Quaternary lake of northwestern Nevada: U.S. Geological survey 3rd Annual Report for 1881-1882. p.189-235.
- Russell, I.C. (1885) Geological history of lake Lahontan: U.S. Geological Survey Monograph XI.
- Shearman, D.J., Mcgugan, A., Stein, C. & Smith, A.J. (1989) Ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Precursor of the thinolites in the Quaternary tufas and tufa mounds of the Lahontan and Mono Lake Basins, western United States, *GSA Bull.* 101, 913-917.
- Stein, C.L. and Smith, A.J. (1986) Authigenic carbonate nodules in the Nankai Trough, Site 583. *Init. Repts. DSDP.*, Washington, D.C. (U.S. Govt. Printing Office), 87, 659-668.
- Suess, E., Balzer, W., Hesse, K.F., Muller, P.J. and Wefer, G. (1982) Calcium carbonate hexahydrate from organic-rich sediments of the Antarctic Shelf, Precursor of glendonites. *Science*, 216, 1128-1131.