# 化石

# 日本古生物学会刊

#### 特集 化石硬組織内の同位体

(第3回シンポジウム)

小西健二・堀部純男:まえがき
北野 康・吉岡小夜子・金森暢子:重炭酸カルシウム溶液からの
炭酸カルシウム結晶の生成過程における同質多像形
北野 康・金森暢子・吉岡小夜子・都築俊文:水溶液中における
炭酸カルシウムの同質多像形組成の変化 15
北野 康・寺尾 宏:炭酸カルシウム沈澱と液相間の少量および
微量元素の分配定数――ストロンチウムとバリウムの共存
系について
阪上正信:ラジウム同位体測定とその意義および環境モニターと
しての生物硬組織
小西健二・大村明雄・原田知子・中山千賀子:造礁性石サンゴと
シャコガイよりもとめたアラレ石・海水間の Sr <sup>4+</sup> に関する
分配定数
大村明雄・小西健二・中西孝:現生および化石サンゴ中のウフ
ンの偏在について
堀部純男・大場忠道:アラレ石一水および万解石一水糸の温度ス
$f = \mathcal{L}$
青島睦治・鎮西清局:化石硬組織の酸素同位体比に基つく掛川僧
官野三郎・平 一弘・瑁田畠士雄・酸素同位体比からみた 成田
Reiner JORDAN and Wolfgang STAHL: 中生代および新生代軟
1本動物化石の回辺存古水温測定ならびに解析に関うる一板
的方奈 (央乂安約) 108 サーザナ・中時期11日所、リュの社日化 100
井上准大, 生物叙非面頁ンリカの結面化109 始入計会

昭和47年12月

# <mark>2</mark>3・24 号

### 化石の購読についてのお知らせ

0予約購読	料(1	年分,	年2	回発行)
古生	物学会	会員		1000円
非	会	員		1200円

#### 0お申込みと送金は下記へ

〒980 仙台市青葉山

東北大学理学部地質学古生物学教室内

#### 化石編集部

(振替口座 仙台17141番)

#### バックナンバーの在庫のお知らせ

6号	350円	15号	350円
8号	400円	16号	350円
9号	400円	17号	400円
10号	350円	18号	400円
11号	350円	19~20号	700円
12号	350円	21号	700円
13号	350円	增刊号	800円
14号	350円	22号	700円

表紙の写真は

後期新生代の放散虫化石 Ommatartus tetrathalamus (HAECKEL) (提供者 酒井豊三郎)

#### まえがき

「化石硬組織内の同位体研究グループ」の第3回研究発表シンポジウムは,昭和 46年11月5日と6日の両日,前回と同様に,東京大学海洋研究所会議室において, 多数の参加をえて,盛会裡に催された.講演発表は下記の通りであった。

第一日

1.	いわゆる vital effect について小西	健二
2.	無節石灰藻の分類について正置富	太郎
3.	石灰紅藻の炭酸カルシウム沈着について古谷	庫造
4.	腔腸動物の骨格形成組織・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	四郎
5.	貝殻の石灰化機構和田	浩爾
6.	硬組織輪絞の形成機構一糸耳石の場合小林新	二郎
7.	ラジウム同位体 (Ra-226, Ra-228)の測定とその意義一生物硬組織の放射	性核
利	ficよる生長速度評価と環境モニターとしての役割	正信
第二		
8.	石灰質有孔虫の殻―その構造と形成機構について―高柳	洋吉
9.	ストロンチウムおよびバリウムの共存する溶液と炭酸カルシウム沈澱との	間の
ス	<mark>、トロンチウ</mark> ムおよびバリウムの分配定数 北野康・寺園	尾宏*
10.	水溶液中における炭酸カルシウム同質多像形の変換	
		俊文
11.	水溶液から生ずる炭酸カルシウムの生成過程における同質多像形組成	
	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	夜子
12.	サンゴおよびシャコ貝よりもとめたアラレ石・・海水間の Sr <sup>2+</sup> に関する見	掛け
0	つ分配定数について 小西健二* ・大村明雄・中山千賀子・原田	知子
13.	現生および化石サンゴ中のウランの偏在について	
	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	西孝
14.	天然のアラレ石と方解石の温度スケール 堀部純男・大場忠道*・菅野	溥記
15.	酸素同位体比法の古生態学への応用について青島	睦治
16.	成田層産貝化石の群集解析と貝化石の酸素同位体比からみた古水温につい	T
	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	三郎
17.	General considerations on isotopic paleotemperature determinations	and
а	nalyses on Mesozoic and Cenozoic molluscs.	
	Reiner Jordan* and Wolfgang S	Stahl
18.	生物殻シリカの結晶化井上	雅夫

この第一日の標題より明らかな様に,今回は,過去2回の懸案であった,生物学的モデルへの接近を試みる第一歩として,例年通りのメンバーを中心とした研究発

表にあてた第二日に先立ち,生物硬組織の石灰化機構につき,生物学専攻の方々よ り,専門とされる代表的な生物ごとに,解説講演を頂戴するという構成をとること にした.本号に収録したのは,第二日の部分で,論文によっては,発表後標題名が 変更されたものもあるが,内容は変っていない.この中,阪上論文は,当日同氏の 日程の御都合上,前日に繰上げて発表して頂いたもの故,本号に収めてある.同様 の理由から,高柳論文は除かれている.なお11篇の全論文を網羅するために,予定 以上の日数を要し,早くより期日を守り投稿された方々に御迷惑をおかけした点を 世話人として深く御詫び申し上げる.また,本研究グループは,従来,同位体と微 量元素に関するテーマを中心に育ってきたが,今回,この制限をはずし,発表内容 を広げる様に努めたが,その結果,井上論文を加えることが出来た.

今後とも、この自由度は保ってゆきたいと考えている. 偶々、地質調査所に在外 研究に来られていた Jordan 氏の発表参加を加えることが出来たのも幸運であった.

ところで、"綜合討論"の記録にも、その片鱗がうかがえる様に、本シンポジウム の席上、生物学者の立場から心温まる御助言・御忠告・御叱声を戴くことが出来て、 この様な企画が、第一歩としてはまづまづ所期の目的を達することが出来たと思っ ている.これも一重に、御多忙の中、強い関心をもって御出席・御発表下さった、 生物学者の方々の御厚情の賜物と心より厚く感謝申し上げる次第である。そして、 この刺戟によりすでにグループ内より、いくつかの具体的な研究計画が新たに提案 されているが、これも、本シンポジウムの貴重な成果の一つであった。

なお,当日御出席の方々は勿論,御出席出来なかった多数より,第一日の解説講 演の内容の出版を希望するとの御意向を頂いているが,目下,その意に添うべく計 画を進めており今後の御協力を御願い致したい.

最後に,本シンポジウム開催の機会を与えられ,種々御世話頂いた東大海洋研究 所,奈須紀幸所長をはじめとする当局に対し,厚く御礼申し上げる次第である.

世話人 小西健二・堀部純男

重炭酸カルシウム溶液からの炭酸カルシ ウム結晶の生成過程における同質多像形 組成の変化\*

北野 康\*\* 吉岡小夜子\*\* 金森暢子\*\*

#### 緒 言

炭酸塩堆積物中の炭酸カルシウムの結晶形や,少量および微量元素含有量は,地 球化学的に,いろいろ重要なことを示唆することがわかってきた.(KITANO and HOOD, 1962).筆者らは,そのような観点にたって,炭酸カルシウムの同質多像形や, 少量および微量元素含有量を支配する因子を明らかにする研究を続けてきた.



第2回 Ba の分配定数の測定結果 (Kitano *et al.*, 1971, Geochem. Jour.による)

筆者らは、"Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+NaCl+MgCl<sub>2</sub> +有機物質"からなる水溶液から、天然で 見出せる Mg-poor calcite, Mg-rich calcite, aragonite を合成することに成功し, またこの母液に少量または微量元素を溶存 させて、その少量または微量元素の分配定 数を測定し、結晶形や、少量または微量元 素含有量を支配する因子を明らかにしよう としてきた.

生成する結晶の表面と母液が平衡状態に あり,かつ沈澱する結晶が"安定な"もの であり,その金属元素が,炭酸カルシウム と固溶体を作る場合には,沈澱の生成過程 を通して分配定数の一定の値がえられる(そ の一例を図1に示した.KITANO et al., 1968 より).

しかし,たいへん屢々微量元素の分配定 数の異常に大きな値が特に結晶生成の初期 過程で生ずることが観察された(一例を図 2にあげた.KITANO *et al.*, 1971より).こ

Yasushi KITANO, Sayoko YOSHIOKA and Nobuko KANAMORI: The mineral composition of calcium carbonate formed in the processes of separation from bicarbonate solution.

<sup>\*\*</sup> 名古屋大学理学部水質科学研究施設

れは,結晶が生成する際,沈澱の初期と後期とでは,結晶の状態が異なるであろう と想像させるものである.少なくとも初期には activity 1の安定な $CaCO_3$ の結晶は できないであろうと思われる.また, Ca が CaCO<sub>3</sub> として沈澱するにつれ,結晶中 にとりこまれない Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>,または有機物が母液中に溶存する時には,母液 中に溶存する化学種の濃度比,すなわち [Mg<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>], [Na<sup>+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>], [Cl<sup>-</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>], [有機物]/[Ca<sup>2+</sup>] の値は大きくなり,生ずる同質多像形の組成も変わってくること が予想される.

 $Ca(HCO_3)_2 + Zn^{2+} \longrightarrow (Ca, Zn)CO_3 の反応において、母液を攪拌することによって K Snicte = 50, 静置すれば K Snicte = 5 の値になることが測定され報告されている (KI-TANO$ *et al.*, 1968).

また Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> + Na-citrate を静置すると, (Ca, Mg)CO<sub>3</sub> の Mg-rich calcite が合成できるが (KITANO and KANAMORI, 1966), 同じ化学組成をもった母 液でも, 攪拌すると CaCO<sub>3</sub> の Mg-poor calcite になる.

一方, Ca(HCO<sub>3</sub>)₂+MgCl₂+NaClの海水濃度の溶液からは, 普通 aragonite が合成されるが (KITANO, 1962a), 用いる母液の量や, 母液を入れる容器をかえることによっても生成する CaCO<sub>3</sub>の鉱物組成がかわってくる.特に, 生成環境が aragonite も calcite をも生成することができるような場合にその問題が起こりやすいように思われる.

そのため、本研究では、CaCOsの結晶形に強い影響をもち、天然水中に普通に 見出せる Mg<sup>2+</sup>を含んだ最も簡単な系について、沈澱してくる結晶の同質多像形の 組成が、結晶生成過程を通してどのようにちがうかを明らかにする実験を行なった. この際、母液の攪拌の状態などをかえて実験することが当然要求されることである.

#### 1 実 験 方 法

実験室における炭酸カルシウムの生成には水圏で無機化学的に最も一般的におこ る重炭酸カルシウム溶液からの沈澱生成反応を用いた.この方法は、母液中に Ca<sup>2+</sup>、 炭酸物質 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2</sup>)のみが溶存する均質沈澱反応で,再現性のある沈 澱が得られ易いという点でも有効である.

1) 重炭酸カルシウム溶液の作成

20 《入りのポリエチレンビンに蒸留水20 《と,沈降性炭酸カルシウムの特級試薬 約 100 g を入れて懸濁させる.モーターを用いて攪拌棒で攪拌しながらこれに蒸留 水で洗浄した工業用液化炭酸ガスを約3時間吹きこみ炭酸カルシウムを溶解させる. 30分間静置した後,No.4の東洋ろ紙でろ過する.更に30分間程,ろ液に炭酸ガスを 吹きこむ.この溶液は,約400mg/《のカルシウムイオンが含まれる.

2) 塩化マグネシウム溶液の作成

MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの特級試薬を用いた.

3) 結晶の生成

1)によって作った重炭酸カルシウム溶液(Ca<sup>2+</sup>:400 mg/ℓ)に MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O

化石第23·24号



第3図 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub> <sup>静</sup> 置 carbonate"の結晶生成過程において 生ずる同質多像形組成の変化 (25°±1℃)



第4図 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub> magnetic stirrerで→carbonate"の結晶 はけしく機相 生成過程において生ずる同質多像形 組成の変化(25°±1℃)



第5図 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub> magetic stirrerで  $\overline{\psi}_{0, c}$  ()現井 生成過程において生ずる同質多像形 組成の変化(25°±1℃)



第6図 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> <u>つよく空気を bubbling</u>, carbonate"の 結晶生成過程において生ずる同質多 像形組成の変化(25<sup>°</sup>±1℃) Fossils Nos. 23 · 24



第7図 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub><u>よわく空気を bubbling</u> carbonate"の結晶生成過程において生ずる同質多 像形組成の変化(25<sup>\*</sup>±1<sup>°</sup>C)

鏡観察も行なう.

(実験B)母液を4 l シリンダーにとり,ある量の Ca が沈澱した時点までの炭酸 カルシウムを集め,その結晶形を同定する.更に,そのろ液から,またある量の Ca が沈澱した時点までの炭酸カルシウムを集めて,その結晶形を同定するという作業 を続ける.

4) カルシウムの分析法

採集した試料水をNo.6のろ紙にてろ過し、2 $ml \sim 10ml$ をコニカルビーカーにとり 6N-HCl を0.5ml加之、加熱して CO<sub>2</sub>を追い出す.これに適量のH<sub>2</sub>O を加え、8N-KOH(pH=12~13)を加え、3分から5分放置する.N-N指示薬約0.1gを加え、 普通は $\frac{1}{10}$ M-EDTA標準溶液で、溶存カルシウムの濃度が小さい試水の場合は $\frac{1}{20}$ M-EDTA標準溶液で滴定する.赤色から青色に変わった点を終点とする.

5) マグネシウムの分析

ろ過した試水をカルシウム分析と同様に処理する.NH4OH と NH4Cl の buffer solution (pH=10)を加える.BT試薬1~2滴を加え,  $\frac{1}{100}$  Mもしくは M-EDTA 標準溶液で滴定する.赤紫色から青色になった点を終点とする.尚,これはカルシ ウムとマグネシウムの合量のため,4)でもとめたカルシウムの量を差し引いてマグ ネシウムの量をもとめる.

6) pH の 測定

日立堀場M4型 pHメーター

を800mlまたは4 lのガラスシリン ダーの容器にとる.これを, a)静 置.b) magnetic stirrer で速い攪拌. c) magnetic stirrer でゆっくり攪拌. d) air pump で空気をつよく bubbling させる. e) air pump で空気を 弱く通す.以上の5つの方法で,炭 酸ガスの逸散速度を変えて、炭酸カ ルシウムを沈澱させる.このとき, (実験A)同じ母液を同じ量(800ml) だけ,何個かの1 / のビーカーまた はシリンダーに入れる.これらから 同時に同じ条件で炭酸カルシウムを 沈澱させ,沈澱反応の初期からいろ いろの時間経過後までの間に母液か ら生成した炭酸カルシウムの沈澱を あつめ、その同質多像形の組成をX 線によって同定する.あわせて顕微

(Mg<sup>2+</sup>: 0~600 mg/ℓ)を加えた溶液

.

#### 化石第23・24号

	時間		母液中の鳴	母液中の	Caの	粘	品形 (9	6)
Run	(11)	РН	復 (mg/l)	[Mg <sup>2+</sup> ]/[Ca <sup>2+</sup> ]	沈澱率 (%)	calcite	vaterite	aragonite
0	0	6.70	65	0.28	0			
1	1	6.91	65	0.29	4	47	28	25
実験A2	6	7.08	65	0.4	34	74	13	13
3	13	7.28	65	0.7	58	86	0	14
4	17	7.65	165	1.0	71	89	0	11
0	0	6.50	110	0.4	0			
1	3	6.68	110	0.5	7	100	tr	tr
実験A2	6	7.05	110	0.6	28	100	tr	l tr
3	13	7.55	110	1.1	62	81	0	19
4	24	8.01	110	2.7	84	72	0	28
	0	6.42	110		0			
実験 B 1	14	7.80	110	-	0-37	61	0	39
2	-	8.00	210	-	37-79	15	0	85
0	0	6.55	289	1.1	0			
1	3	6.62	289	1.2	8	82	0	18
実験A2	5	6.90	289	1.4	20	69	0	31
3	13	7.00	289	1.7	35	58	0	42
4	24	7.69	289	4.1	74	42	0	58
	0	6.50	298	1.3	0			
実験 B 1	12	7.70	298	4.0	068	43	0	57
2	26	8.03	598		68—	0	0	100
0	0	6.60	587	2.3	0			
1	5	6.88	587	2.7	12	60	0	40
実験A2	13	7.12	587	3.3	31	28	0	72
3	20	7.48	587	6.4	64	22	0	78
4	24	7.98	587	15.1	85	<ul> <li>16</li> </ul>	0	84

#### 第1表 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub><sup>- 静</sup> 査→carbonate"の結晶生成過程 において生ずる同質多像形組成(Temp.: 25±1℃)

第2表	$\text{``Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2}$	magnetic stirrerで はげしく攪拌	→carbonate"	の
	結晶生成過程において	生ずる同質多像用	彡組成(Temp.	:25±1℃)

Pun	時間	ри	母液中の	母液中の	Caの	結 晶	形 (%)
Kun	(EI)	FI	mg/gjg mg/l	[Mg <sup>2+</sup> ]/[Ca <sup>2+</sup> ]	沈澱率 (%)	calcite	aragonite
0	0	6.60	103	0.46	0		
実験A 1	5 (時間)	7.20	103	0.47	3	100	0
2	20(時間)	7.50	103	1.2	61	100	0
3-	17	8.30	103	4.6	90	100	0
0	0	6.42	109	0.5	0		
1	2	7.48	109	0.7	0 - 30	100	0
実験B2	3	7.60	109	1.1	3052	100	0
3	6	7.82	109	1.9	52 - 74	100	0
4	15	7.77	109	3.0	74—83	24	76
0	0	6.35	203	0.9	0		
実験A1	1	7.70	203	2.2	47	100	tr
2	2	7.89	203	3.5	76	100	tr
3 _	99	8.29	203	8.8	90	66	34
0	0		319	1.4	0		
実験A1	1		319	4.6	60	17	83
2	3		319	8.0	83	0	100
0	0	6.50	298	1.3	0		
実験 B 1	4	7.80	298	2.2	0 - 43	0	100
2	5	7.90	298	3.1	43-60	0	100
0	0		413	1.8	0		
実験A 1	1		413	5.5	67	0	100
2-	3			5.0	88	0	100
	0	6.48	400	1.8	0		
実験 B 1	1	7.08	400	2.5	0-25	0	100
2	3	7.65	400	5.4	2566	0	100
3	5	8.00	400	10.1	66—82	0	100

Run	時間	РН	母液中の Mg 濃度	母液中の	Caの	結 品	形 (%)
	(EI)		mg/l	[Mg <sup>2+</sup> ]/[Ca <sup>2+</sup> ]	沈澱率(%)	calcite	aragonite
0	0	6.40	101	0.4	0		
実験A 1	4(時間)	7.20	101	0.5	10	100	0
2	48(時間)	8.05	101	2.2	81	100	0
0		6.42	109	0.5			
実験 B 1	2	7.63	109	1.0	0-49	100	0
2	3	7.75	109	1.2	49-57	100	0
3	11		_109 _	2.6	_57-80	80	20
0	0	6.61	206	0.9	0		
実験A 1	1	7.61	206	1.9	49	100	tr
2	2	7.88	206	2.8	67	100	tr
3	4	7.98	206	5.3	82	75	25
0	0	6.61	305	1.4	0		
実験A1	19(時間)	7.50	305	2.1	35	32	68
2	1	7.70	305	2.5	44	10	90
3	2	7.81	305	5.0	72	0	100
		6.58	298	- 1.3	$\frac{1}{0}$		
実験 B 1	2 .	7.50	298	1.4	0-9	100	0
2	4	8.00	298	2.0	9	16	84
3	5	8.20	298	2.9	38 - 57	0	100
0	0		416	2.3	0		
実験A 1	1		416	3.0	24	0	100
2	2		416	4.7	52	0	100
	0	6.29	414	1.9	0		
実験 B 1	2	7.33	414	2.0	0- 5	8	92
2	4	7.25	414	3.2	5-41	tr	100
3	5	7 40	414	3.6	41-49	0	100

第3表 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> <u>magnetic stirrer で</u>carbonate"の <sup>ゆっくり</sup>携持 結晶生成過程において生ずる同質多像形組成(Temp.: 25±1℃)

第4表	"Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> <u>つよく空気を</u>	$\xrightarrow{\text{bubbling}}$ carbonate" $\mathcal{O}$
	結晶生成過程において生ずる同質	〔多像形組成(Temp.: 25±1℃)

	時間		母液中の	母液中の	Caの	粘	品形(%)	
Run	(時間)	РН	Mg 濃度 mg/l	[Mg <sup>2+</sup> ]/[Ca <sup>2+</sup> ]	沈澱率 (%)	calcite	vaterite	aragonite
0	0	6.61	0		0			0
実験A 1	2	7.68	0	-	23	69	31	0
2	3	7.68	0	—	44	47	53	0
3	21	8.32	0	—	73	50	50	0
		6.58	66	0.3				
実験A 1	3	7.70	66	0.4	29	52	48	tr
2	4	7.80	66	0.6	48	47	35	18
3	20	8.18	66	1.1	73	36	37	27
0	0	6.39	101	0.4	0			
実験A 1	2	7.70	101	0.5	14	76	24	0
2	5	7.75	101	0.7	40	51	24	25
3	26	8.39	101	3.5	88	31	0	69
0	$  \overline{0}$	6.42	109	0.5	0			
実験B1	17	7.80	109	1.5	0-65	11	32	57
2	46	7.90	109	2.8	65 - 82	0	0	100
0	0		319	1.4	0			
実験A1	3		319	1.7	19	55	0	45
2	4		319	2.0	30	55	0	45
3	22		319	6.8	80	36		64
0	$ \overline{0}$	6.58	298	1.3	0			
実験 B 1	24	7.90	298	1.4	0-11	64	0	36
2.	4(日)	8.20	298 -	2.8	11-56	13	0	87
3	18(日)	8.20	298	5.0	56-75	0	0	100
0	0		382	1.7	0			
実験A 1	24		382	2.5	37	15	0	85
2	48		382	_ 7.0 _	77	25	0	75
		6.48	388	1.8	0	· ·		
実験 B 1	6	7.95	388	2.2	0-20	9	0	91
2	24	8.05	388	2.7	20-35	0	0	100

#### 化石第23・24号

	時間	DU	母液中の	母液中の	Caの	秸	品 形	%
Kun	(時間)	rn	mg/l	[Mg <sup>2+</sup> ]/[Ca <sup>2+</sup> ]	沈澱率 (%)	calcite	vaterite	aragonite
0	0	6.61	0	—	0			
実験A1	20	7.58	0	—	52	92	8	0
2	27	7.70	0	—	69	100	0	0
0	0	6.61	68	0.3	0			
実験A1	24	7.82	68	0.5	35	80	20	0
2	2(日)	7.90	68	1.3	76	65	17	18
3	21(日)	7.81	68	2.8	89	76	0	24
0	0	6.61	109	0.5	0			
実験 A 1	24	7.88	109	0.7	31	69	17	14
2	2(日)	7.88	109	1.8	72	47	25	28
3	21(日)	7.58	109	5.3	90	50	0	50
0		6.42	109	0.5	0			
実験B1		7.53	109	0.6	0-18	75	12	13
2		7.99	109	0.9	18-45	43	22	35
3		7.99	109	3.5	45-85	17	0	83
0	0	6.41	203	0.9	0			
実験A1	5	7.80	203	1.0	17	100	tr	tr
2	27	8.01	203	2.4	65	50	tr	50
3	48	8.22	203	5.6	85	43	0	57
0	0		318	1.7	0			
実験A1	26		318	2.6	35	70	0	30
2	2(日)		318	4.1	60	57	0	43
3	10(日)		318	9.5	83	42	0	58
0		6.58	- 298 -	1.3				
実験B1		7.80	298	1.7	0-25	70	0	30
2		7.90	298	3.2	25-61	15	0	85
3		8.00	298	7.6	61—84	0	0	100

第5表 "Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub> <u>よわく空気を bubbling</u>→carbonate"の 結晶生成過程において生ずる同質多像形組成(temp.:25±1℃)

精度 ±0.03 pH.

7) X線回折(ノレルコ法)による同質多像形の同定.

理学電気D-3F型GM計数管式自記X線回折装置を用いて同定を行なう. 操作条件は35KV, 15mA, CuKa線.

multiplier factor	1
time const.	4
gonio meter speed	1°(2 <i>θ</i> )/min.
Ni filter	

calcite は 3.035 Å(2 $\theta$ = 29.4°), aragonite は 3.396 Å(2 $\theta$ = 26.22°), vaterite は 3.58 Å (2 $\theta$ = 24.87°) のピークの高さにそれぞれ calcite: 1, aragonite: 2, vaterite: 2.45 の 係数をかけ, 沈澱中の同質多像形の組成をパーセントであらわした (DAVIES and HOOPER, 1963).

#### 2. 実験結果および考察

母液中に含まれる  $Mg^{2+}$ のいろいろの量に対して、 $CaCO_3$ の沈澱量が増すにつれ、 生ずる  $CaCO_3$ の同質多像形の組成がどのように変化するかを示すため、溶液中の  $Mg^{2+}$ の濃度、 $Ca^{2+}$ の沈澱率、および生じた  $CaCO_3$ 中の calcite のパーセントの 3 次元の図を、各系について図 3 から図 7 までにあらわした (HOLLAND *et al.*, 1962). 生ずる結晶が calcite と aragonite だけであれば, 縦軸の残りは aragonite の生成率 になるわけであるが,後述するように空気を通して攪拌を行うときには vaterite が 生ずる.このときはもちろん,残りは aragonite と vaterite の生成率の和になって くるのである.これらの図を作るもとになった値の代表的なものを表1から表5に 示す.

1)  $Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 \xrightarrow{\text{fb}} carbonate$ 

Mg<sup>2+</sup>が 60ppm では生ずる CaCO<sub>3</sub> はほとんどが calcite で,わずかに aragonite が含まれる.vaterite は初期にみられるが,10日程をへたものの中では全くみられ なくなり calcite の量が増す.生じた vaterite は,母液と接する間に,10日程で calcite に transformation したと思われる.

 $Mg^{2+}$ が100ppmのところでは,沈澱生成の初期にも後期においてもほとんど calcite だけが生成する.この濃度では全く vaterite はみられない.実験Bによると明らかに後期すなわち  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が大きな母液からは aragonite が生成され易くなることがわかる.

 $Mg^{2+}$ が300ppmのところでは、calciteとaragoniteがほぼ1:1の比で生成される.しかし、この場合、初期と後期に生ずる沈澱には明らかな違いがある.実験 Bによると、初期の母液では  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ は1.3で、この母液を出発溶液として Ca<sup>2+</sup>が60%沈澱した時点までにできた結晶は calciteとaragoniteが1:1である. しかし、次の段階で、 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が4.0の母液から沈澱した結晶は100% aragoniteである.故に、後期においてみられる calciteは沈澱の初期に生成したものが、 安定に保存されたものといえる.

Mg<sup>2+</sup>が600ppmの母液からも calcite は結晶する.この場合も,ごく初期に生成 されたものが保存されたものと考えられる.後期になる程, aragonite の組成は増 えることがわかる.

2)  $Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 \xrightarrow{\text{isit} \subset \text{magnetic stirrer } \tau} carbonate$ 

 $Mg^{2+}$ が200ppmまででは、初期には100% calcite が晶出する.ここでは $Mg^{2+}$ の 影響はほとんどないようにみえるが、aragonite は作らないが vaterite を作りにく くしているかもしれないということに留意すべきであろう.また、 $Mg^{2+}$ が100ppm のところでも、CaCO<sub>3</sub>が沈澱して母液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が2以上、3をこえると、 aragonite の生成が calcite より多くなる.

母液中の  $Mg^{2+}$ が 300ppm になると、急速に、calcite の生成量は減少し、aragonite の生成が優勢になる. このとき母液の  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ は1.4であり、その濃度比が同じようなところでもたとえば、母液中の  $Mg^{2+}$ が 100ppm のときは、100% calcite が生成される. このことは、aragonite の生成に  $Mg^{2+}$ の絶対量も重要な意味をもっているものと考えなければならないことを示唆しよう.

Mg<sup>2+</sup>が 400ppm 以上の母液からは,常に100% aragonite が生成される.この場 合は沈澱の全生成過程を通して母液中の [Mg<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>] は,すべて1以上である. 3)  $Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 \xrightarrow{\psi_{\mathcal{T}} \langle \cdot \rangle \text{ magnetic stirrer } \tau} cabonate$ 

母液中の Mg<sup>2+</sup> が 100ppm までは,全沈澱過程を通して常に100% calcite である. 200ppm になると後期にわずかに aragonite が生成される結果がでている.

 $Mg^{2+}$ が 300ppm では,実験Aによると母液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が1.4の母液からは aragoniteが calciteよりわずかに多くみられる.実験Bによると母液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が1.3で出発した母液からは100% calciteが,そして  $Ca^{2+}$ が10% 程沈澱し  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が1.4になった母液からでは,わずかに calciteが生成され、2以上に なると、100% aragoniteになる.また、はげしく攪拌した場合には、母液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が同じ1.3の母液から100% aragonite が晶出した.母液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が1付近では、母液の量、攪拌の状態などで calcite と aragonite いずれかが生成さ れる critical なところであると思われる.

Mg<sup>2+</sup>が 400ppm 以上では常に100% aragonite が生成する.この場合は,母液中の [Mg<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>]は,全過程を通して常に1以上である.

4) Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub> →よく空気を bubbling→carbonate

空気などの気体と母液との接触するところでできる CaCO<sub>3</sub> の結晶にはvaterite が含まれる.普通,天然に存在しない不安定な vaterite が,気体を母液に bubbling させて CaCO<sub>3</sub> を沈澱させると簡単に生成してくる.その機構は明らかでないが,  $Mg^{2+}$ の量の少ない母液ではこのことがより顕著にあらわれる.母液中の  $Mg^{2+}$ の存 在は vaterite の生成を阻害する傾向がある (KITANO, 1962b).  $Mg^{2+}$ の量の小さい母 液中では vaterite は比較的安定で後まで残っているようであるが,  $Mg^{2+}$ が 100ppm も溶存すると,後期には aragonite が生成し,vaterite は transformation する.な お vaterite の生成は,静置した系においてもわずかに初期に認められたが,攪拌し た系においては, $Mg^{2+}$ が非常に低い濃度であっても全く認められない.これは, magnetic stirrer で攪拌した場合,もともと vaterite は生成されないのか,それと も非常に不安定なため,形成されても,直ちに transformation するのかは明らかで ない.

 $Mg^{2+}$ が 300ppm 以上の母液からは、calcite と aragonite がともに生じ、 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ が 1 ~ 2, それ以上になっても bubbling させる系では calcite の生成がみられる.

今後, calcite として晶出したものと vaterite から変 質して calcite になったもの との結晶学的,および化学的性質の相違を,電子顕微鏡による結晶の観察,および 微量元素の共沈などとあわせて研究する必要があると思われる.

5) Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub> <u>よわく空気を bubbling</u>→carbonate

つよく空気を bubbling させたのに比べ,より安定な calcite が生成され易い. vaterite は Mg<sup>2+</sup>が 100ppm 含まれる母液からも生成される. bubbling させること は,より不安定な vaterite の生成を促進させることがこれからもわかる.

MÜLLER *et al.* (1971)の湖での calcite, high-Mg calcite および aragonite の生 成を観察したところによると、これらの carbonate の生成は、湖の化学的性質、

salinity には無関係で,水の  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ の植にのみ関係する. すなわち,  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] < 1$ のところでは calcite,  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] > 1$ のところでは high-Mg calcite もしくは aragonite, そのうち high-Mg calcite の生成は  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] < 25$ の湖水のみに限ると報告している.

実験室で合成した CaCO<sub>3</sub>についてこの議論を考えてみると,  $Mg^{2+}$ に関す る限りで は,  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] > 1$ のところで aragonite が生成し易いという結果と一致する. しかし,  $Mg^{2+}$ のみを含んだだけの簡単な系でも, 攪拌の程度, 空気の bubbling な どによって結晶形の組成が大きく変わるという点や, 母液中の  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ によっ て生ずる結晶形が支配されることは確かであるが,  $Mg^{2+}$ の濃度の大きさ自体も問 題になることに留意する必要がある.

溶存元素含有量の小さい湖水の結果を,ただちに一般化することはできない.

#### 3. 結 論

1) calcite と aragonite のいずれをも生成するような環境では, 沈澱の初期と後 期では生成する結晶形に相違のあることを考えねばならない. 沈澱初期に安定な calcite が生成され, 母液中の [Mg<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>]の値が大きくなる後期に aragonite が 生成され易くなる傾向がある.

calciteか aragonite のいずれかのみを強く生じ易いような環境では、そのような ことは、おこりにくい.

 vaterite は Mg<sup>2+</sup>の濃度が 100ppm 以下の母液からごく初期に生成され、後期 には transformation して calcite もしくは aragonite になる.この時,母液の Mg<sup>2+</sup> の濃度が低いほど,vaterite はよく保存される.また,magnetic stirrer で攪拌し た系ではいかなる場合も vaterite は生成されない.

3) vaterite の生成でも認められたように、母液の攪拌の方法によっても、生成す る同質多像形組成が変わることに注意すべきである.このことは、CaCO<sub>3</sub>を生ずる 母液の量とか、生ずる場所の形態によっても生ずる同質多像形組成が変わりうるこ とを念頭におかねばならない.そして、このような熱力学的な数値としては表わし がたい条件が結晶の生成には大きな影響力をもつこと、そしてさらに、これらの条 件は、自然界において、特に無機化学的に生成する炭酸塩の鉱物組成を論ずるとき には非常に重要であることに注意をはらわねばならない.

#### REFERENCES

DAVIES, T. T. and HOOPER, P. R. (1963), The determination of the calcite: aragonite ratio in mollusc shells by x-ray diffraction. *Mineral. Mag.*, vol. 33, p. 608-612.
HOLLAND, H. D., KIRSIPU, T. V., HUEBNER, J. S. and OXBURGH, U. M. (1962), On some aspects of the chemical evolution of cave water. *J. Geol.*, vol. 72, p. 36-67.

KITANO, Y. (1962 a), Behavior of various inorganic ions in the process of calcium carbonate separation from bicarbonate solution. Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 35,

p. 1973-1980.

- KITANO, Y. (1962 b), A study of polymorphic formation of calcium carbonate in thermal spring with emphasis on the temperature. *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 35, p. 1980-1985.
- KITANO, Y. and HOOD, D. W. (1962), Calcium carbonate crystal forms formed from sea water by inorganic processes. J. Oceanogr. Soc. Japan, vol. 18, p. 35-39.
- KITANO, Y. and KANAMORI, N. (1966), Synthesis of magnesian calcite at low temperatures and pressures. *Geochem. J.*, vol. 1, p. 1-10.
- KITANO, Y., TOKUYAMA, A. and KANAMORI, N. (1968), Measurement of the distribution coefficient of zinc and copper between carbonate precipitates and solution. *I. Earth Sci.*, Nagoya Univ., vol. 16, p. 1-102.
- KITANO, Y., KANAMORI, N. and OOMORI, T. (1971), Measurement of distribution coefficients of strontium and barium between carbonate precipitates and solution. *Geochem.*, J., vol. 4, no. 4, p. 183-206.
- MÜLLER, G., IRION, G. and FORSTNER, U. (1971), Geochemical factors influencing the formation and transformation of inorganic carbonates in the lacustrine environment. *Absts. Intn'l. Geochemical Congr. USSR, Moscow July*, p. 20-25, VII.

## The mineral composition of calcium carbonate formed in the processes of separation from bicarbonate solution

Y. KITANO, S. YOSHIOKA and N. KANAMORI

#### ABSTRACT

The authors have studied the mineral composition of calcium carbonates formed in the processes of precipitation from the calcium bicarbonate solutions containing magnesium chloride. When calcium carbonate is precipitated from solution with a ratio of  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] \approx 1$ , the mineral composition of calcium carbonate is varied in the processes.

At the early stage of precipitation, calcite is formed in general. And with increasing ratio of  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  in parent solution, the proportion of aragonite in carbonate precipitates increases. Vigorous agitation of the solution favores aragonite formation. Not only the  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  ratio, but also the magnesium absolute concentration in parent solution is one of the most important factors of aragonite formation.

Vaterite is formed at the early stage of precipitation from calcium bicarbonate solution containing a small amount of magnesium by bubbling the solution with air. And the formed vaterite transforms to calcite very quickly, when it is in contact with parent solution. When the solution is stirred by magnetic stirrer, any vaterite is not formed.

5

۰.

水溶液中における炭酸カルシウムの同質

多像形組成の変化\*

北野 康\*\* 吉岡小夜子\*\* 金森暢子\*\* 都築俊文\*\*\*

#### 緒言

重炭酸カルシウム溶液から炭酸カルシウム結晶を沈澱する過程で,初期と後期で は生ずる炭酸カルシウムの同質多像形組成がちがうことを前報で報告した.

この際,初期に生じた結晶が母液と接触している間に transformation してその同 質多像形組成が二次的に変わるかどうかということを明らかにしておかねばならな いことは当然のことであり,たいへん大切なことである.

JAMIESON (1953)の CaCO<sub>3</sub>の同質多像形の安定図から予想されることであるが, 常温常圧では, calcite が安定な鉱物種であり, calcite と aragonite の standard free energy の差は 272.5±3.0 cal/mole (JAMIESON 1953)であり, aragonite は calcite に変わるはずである.それにもかかわらず,海底堆積物の中には百万年のオ ーダーで,安定した大きな結晶の aragonite は保存されているという事実がある. このことは,結晶と接する溶液中にとけているイオンの存在に関係があると言われ てきた.

そして,BISCHOFF and FYFE (1968) および BISHOFF (1968a, b) らは溶液中に 溶存するある化学種,たとえば KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> などは calcite の晶 出を促進させる働きをもち,NaOH, KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> などは阻止する傾向がある と報告している.また vaterite の transformation を顕微鏡観察によって調べ, vaterite の表面,特に点欠陥のようなところに aragonite の nucleation がおこるこ とを報告している.更に,MCLESTER *et al.* (1970) は,50°C でアルカリ土類が溶存 する溶液と接触した aragonite の heterogeneous な系では, calcite への transformation が阻止されること,また ALLEN *et al.* (1970) は常温でも grinding した aragonite と calcite の混ざった CaCO<sub>3</sub> を蒸留水中に,PH を一定にして懸濁させる と, aragonite は calcite に少なくとも4日から9日の間で,完全に変質するが,純 粋な aragonite は変質しないということを報告している.もし,calcite の存在のた め,calcite の晶出の活性化エネルギーを低下させ,容易に aragonite の calcite 化 がおこるのであるとすると,天然で calcite と aragonite の混ざった CaCO<sub>3</sub> は存在 しにくいことになる.しかし,水溶液と長い間接触している温泉沈澱物や,貝殻な

- \*\* 名古屋大学理学部水質科学研究施設
- \*\*\* 北海道衛生研究所

<sup>•</sup> Yasushi KITANO, Sayoko YOSHIOKA, Nobuko KANAMORI and Toshifumi TSUZUKI: The transformation of aragonite to calcite in aqueous solutions

どには calcite と aragonite のまざったものは、ごく普通に存在するし、実験室で も一ケ月以上母液と接触させておいても calcite を含んだ aragonite を合成するこ とは容易にできる. それではなぜ Taft らの示したように、実験室では常温でも粉 末化した aragonite を少量の calcite とともに懸濁させるだけで、その aragonite は calcite へと transformation して、aragonite はなくなり、calcite になりきって しまうのか. しかし、天然では aragonite と calcite が共存し、また実験室で水溶液 から calcite と aragonite とを含んだ CaCO<sub>3</sub>が作れるのはなぜなのかなどという問 題を、更に詳しく検討することが必要となってくる. そこで、①水溶液の化学組成 と CaCO<sub>3</sub>の同質多像形の transformation の関係を明らかにすること、②母液が一 定の時、CaCO<sub>3</sub>の状態によって transformation がどのように影響されるかという 点についての実験を行なった.

#### 1. 実験方法

合成および天然産の炭酸カルシウムを粉砕し,メノウ乳鉢で細粒にしたもの 800 mgを,蒸留水,アルコールおよび各種塩類水溶液の 200ml を入れたポリエチレン製 ビンの中で懸濁させ密閉する.これを何個か用意し,同時に連続して回転させる. 5日目ごとに試料を回収する.溶液をろ過し,溶液中にとけ出した Ca の量を,E DTA標準溶液で滴定する.この時,PHも測定する.ろ過した懸濁物質は蒸留水 でよく洗浄し,乾燥させ,X線によって同質多像形の同定を行なう (DAVIES and HOOPER, 1963).実験中の温度は25℃に保たれている.

1) 実験に用いた炭酸カルシウム

- 1-a 天然産の試料
  - 湯の川産温泉沈澱物

数%の calcite を含んだ aragonite である. X線による回折図と温泉水の化学 成分 (KITANO, 1963) をそれぞれ図1および表1に示す.

② 二股産温泉沈澱物

純粋な calcite である. X線回折による図と温泉水の化学成分 (KITANO, 1963) を図1および表1に示す.

	temp. (°C)	PH	Na+	К +	Ca <sup>2+</sup> (g/l)	Mg <sup>2+</sup>	CO2
湯の川	66	6.7	2.2	0.17	0.61	0.19	0.3
二股	35—50	6.5-6.6	1.5-2.5	0.42-0.73	0.54-0.83	0.11-0.16	0.07
	HSiO₃	Cl <sup>-</sup> (g/l)	SO4-	HCO₃	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> (mg/l)	Sr <sup>2+</sup>
湯の川	0.07	4.1	0.82	0.88	0.04	0.10	9
二股	0.070	3.3-5.3	0.09-0.1	3 1.2-1.7	0.07-5	0.02-1	7 - 12

第1表 湯の川および二股温泉の温泉水の化学成分



温泉沈澱物(2)のX線回折図

③ サモア産のサンゴ

純粋な aragonite である.

1-b 合成した炭酸カルシウムの試料

① WRAY と DANIELS による方法 (McLES-TER et al. 1970)によって作ったもの: 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液200mlに, 1.0M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液 20mlを 5ml/min で滴下させる. 溶液は, 70± 5℃に保って攪拌をつづける. できた沈澱は ろ過し,蒸留水でよく洗って乾燥させ,メノ ウ乳鉢で細粒にしX線および顕微鏡で結晶形 を観察する、攪拌の程度、滴下の速度、温度 などによって数%から20%程度の calcite を 含んだ aragonite ができ, 100%純粋な aragonite の合成はこの方法では不可能である.

 北野らによる方法 (KITANO et al., 1962) 第1図 湯の川産温泉沈澱物(1),二股産 によるもの:沈降性炭酸カルシウムを蒸留水 中に懸濁させ,炭酸ガスを約3時間吹きこん

で重炭酸カルシウムの溶液をつくる.これをNo.2のろ紙でろ過し,この中に MgCl<sub>2</sub>・ 6H<sub>2</sub>O (Mg<sup>2+</sup>: 1.2 g/l ~ 2 g/l 程度)を加え, magnetic stirrer で攪拌しながら炭 酸ガスを追い出す.一週間程で,できた沈澱をろ過し,蒸留水で洗浄して乾燥させ る. X線および顕微鏡観察によると、これは100%純粋な aragonite である.

特級試薬沈降性炭酸カルシウムの純粋な calcite

④ ②で述べた方法で作った MgCl<sub>2</sub>を含まない重炭酸カルシウム溶液を magnetic stirrer で攪拌して作った純粋な calcite

実験に用いた各種の溶液

重炭酸カルシウムの溶液から、炭酸ガスを追い出して炭酸カルシウムを合成する 際,母液に NaCl や微量の Ba<sup>2+</sup>が溶存すると calcite が晶出し易く (KITANO, 1962) a, b), MgCl<sub>2</sub>や微量の Cu<sup>2+</sup>が溶存すると aragonite が晶出し易い (KITANO *et al.*, 1969). また,海水濃度の NaCl と MgCl<sub>2</sub> とを溶存する母液からは aragonite が晶出 し易い (KITANO, 1962 b) などのことから次のような溶液について実験を行なった. なお,水分子自体のもつ双極子能率がtransformationには重要な役割をもつものと思 われるので、いろいろの濃度のアルコール溶液中でもこの実験を行なった。

- ① NaCl 溶液 (Na<sup>+</sup>: 3g/l, 6g/l, 10g/l, 15g/l)
- ② MgCl<sub>2</sub>溶液 (Mg<sup>2+</sup>: 0.1g/l, 0.2g/l, 0.4g/l, 0.6g/l, 0.8g/l, 1.2g/l, 2.0g/l, 2.4g/l)
- ③ BaCl<sub>2</sub> 溶液 (Ba<sup>2+</sup>: 0.1 mg/l, 1.0 mg/l, 10 mg/l, 30 mg/l, 100 mg/l)
- Cu(NO3)2 溶液 (Cu2+: 1mg/l, 3mg/l, 10mg/l, 100mg/l) (4)
- ⑤ 海水濃度の NaCl (Na<sup>+</sup>: 10.5g/l), MgCl<sub>2</sub>(Mg<sup>2+</sup>: 1.2g/l) を含んだ溶液
- ⑥ 蒸留水

- ⑦ エチルアルコール
   (99.5%アルコール,80%アルコール,50%アルコール,20%アルコール)
- 実験に用いた系
- ① 湯の川温泉産 aragonite + NaCl 溶液
- ② 合成した炭酸カルシウム (100% aragonite; または 80% aragonite + 20% calcite) + NaCl 溶液
- ③ サンゴ (100% aragonite; または 100% aragonite と試薬の calcite との混合物) + NaCl 溶液
- ④ 二股温泉産 calcite + MgCl<sub>2</sub> 溶液
- ⑤ 湯の川温泉産 aragonite (calcite を含む) + MgCl<sub>2</sub>溶液
- ⑥ 合成した炭酸カルシウム (100% calcite; 90% calcite + 10% aragonite; また は 20% calcite + 80% aragonite) + MgCl₂ 溶液
- ⑦ 合成した炭酸カルシウム (80% aragonite + 20% calcite) + BaCl<sub>2</sub> 溶液
- ⑧ 合成した炭酸カルシウム (80% aragonite + 20% calcite) + Cu(NO<sub>3</sub>)<sup>2</sup> 溶液
- ③ 合成した炭酸カルシウム (80% aragonite + 20% calcite) + MgCl<sub>2</sub> 溶液 + NaCl 溶液
- ⑩ 湯の川温泉産 aragonite (calcite を含む) + MgCl₂ 溶液+ NaCl 溶液
- ① 合成した炭酸カルシウム (100% aragonite; または 80% aragonite + 20% calcite) + アルコール
- ゆンゴ(100% aragonite; または100% aragonite と試薬の calcite との混
   合物)+アルコール
- ③ 合成した炭酸カルシウム (100% aragonite; または80% aragonite + 20% calcite: 細粒のものと粗粒のもの) + 蒸留水

#### 2. 実験結果および考察

 湯の川温泉産 aragonite (ただし calcite を含んでいる)の NaCl 溶液中での 結晶形の変化を図2に示す.

これによると、5日目で相当量の aragonite から calcite への変質がみられ、その 後の変化量は少なくなっていく. PH は9以上にまで上昇し、空気中の CO₂の溶解 によって、時間とともにわずかに減少する.

Caの溶液中へのとけ出しは、個々の実験試料においてばらつきがあるが、数 ppm から30 ppm までにわたる.

NaClの濃度を高くすると, aragonite から calcite への変質の速度はより大きく なる. このことから NaCl は aragonite の calcite への transformation をたすけて いることがわかる. この試料は,数%の calcite を含んだものであることは前述した 通りである. CaCO<sub>3</sub>を沈澱させる母液中に, NaCl が溶存すると calcite が生じ易く なることを書きそえておく.

2) 合成した炭酸カルシウムの NaCl 溶液中での変化は図3に示す.



湯の川温泉産の aragonite と同様,20%の calcite を含んだ aragonite は相当量, 早い時期に calcite に変質する. PH は 9 付近で時間がたつに従ってわずかに下る. Ca のとけ出しは数 ppm から20 ppm 程度であった.

NaCl の濃度が増すにつれ、その変質の速度は促進され、 $15g/\ell$ の濃度では、5日間のうちに aragonite は全部 calcite へと変質する.

100%純粋な aragonite, これはX線でも顕微鏡でも全く calcite の認められないも のであるが同じ条件下で実験したにもかかわらず,この aragonite には全く変質が みられない.この結果からみると、少くとも calcite 結晶の存在は aragonite の calcite への変質に重要な意味をもつものと言うことができる.

3) サンゴの炭酸カルシウムの NaCl 溶液中での変質を図4に示す.

サンゴの結晶形は100% aragonite である.合成した100%純粋な aragonite 試料 における結果と同様,全く変質は認められない.

ただし,注意すべきことは,100% aragonite のサンゴの試料に100% calcite の 試薬を混ぜて同様の実験をしたが,ほとんど変質は認められなかったことである. 実験室内で,無機化学的に合成した100% aragonite に100% calcite の試薬をまぜ たときには, aragonite は calcite へ変質しやすかったことを考えると,サンゴの aragonite が変質しにくかったことは注目すべき事実である.

生物性炭酸塩には主成分の CaCO<sub>3</sub> のほかに, 硬タンパクであるコンキオリンが含 まれている. 生物性炭酸塩結晶が, コンキオリンによって coating されているため に結晶が非常に安定なものであるのか, それともコンキオリンには直接関係がなく, 生物の体で生ずる aragonite が, もともとたいへん安定なのか, 今のところはまだわ からない. しかし, いずれにしてもサンゴの aragonite はたいへん安定であること は確かである. その原因については, 只今研究中である.





 二股温泉産 calcite の MgCl₂溶液中での変質を図5に示す。

 $Ca(HCO_3)_2$ 溶液から $CaCO_3$ が沈澱するとき, $Mg^{2+}$ が $Ca(HCO_3)_2$ 溶液に溶存すると aragonite が生じ易い. 二股産の calcite は100%純粋な calcite であるが, $Mg^{2+}$ の溶存する溶液中では全く変質は認められなかった.

5) 湯の川温泉産の calcite を数%含む aragonite の MgCl₂ 溶液中での変質を図 5に示す.

数%の calcite を含んだ aragonite では,蒸留水中ではかなり aragonite から calcite への変質がみられるが, $Mg^{2+}$ を含む水溶液中では calcite および aragonite い ずれへの変質も認められなかった.

6) 合成した CaCO<sub>3</sub>の MgCl<sub>2</sub> 溶液中での変質の結果を図 6 に示す.

calcite を含む量が20%, 90%, 100%と異なる炭酸カルシウムについて同様な実 験をしたところ, 蒸留水中では100% calcite そして 100% aragonite 以外の試料で は, aragonite が calcite へと変質するが, MgCl₂溶液中では全く変質しなかった. 溶液中の Mg<sup>2+</sup> は calcite への transformation をかなり強く阻止するものと考えら れる.

7) 合成した CaCO<sub>3</sub> (calcite と aragonite の混合物)の BaCl₂溶液中での変質の 結果を図7に示す.

Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液から CaCO<sub>3</sub>を生成する際, 母液に少量の Ba<sup>2+</sup>(1ppm~30ppm) を 溶存すると calcite を晶出し易い. 図7に示されるように, Ba<sup>2+</sup>が0.1ppm, 1.0ppm, 10ppm 含まれる溶液では calcite への変質がみられる. しかし 30ppm では逆に阻止 する傾向がみられはじめる. 更に 100ppm では aragonite の calcite への変質はみら れない.

 $Ba^{2+}$ も、 $Mg^{2+}$ と同様、calcite への transformation を阻止する金属イオンとして働くのであろうということが推論できる.なお低い濃度のところで、かなりの a-



ragoniteから calcite への変質がみられたのは, Ba<sup>2+</sup>の存在には関係なく, むしろ 蒸留水自体の影響を示しているのであろう.

8) 合成した CaCO<sub>3</sub> (calcite と aragonite の混合物) の Cu(NO<sub>3</sub>)₂ 溶液中での変質 の結果を図 8 に示す.

図8に示されるように, 1ppm, 3ppm, 10ppmの濃度では aragonite から calcite への変質がおきているような結果になった.

 $Ca(HCO_3)_2$ 溶液から CaCO<sub>3</sub>を生成するとき, Ba<sup>2+</sup>とは逆に, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液に Cu<sup>2+</sup>が溶存すると, できる CaCO<sub>3</sub>は aragonite になりやすく, むしろ Mg<sup>2+</sup>に似た 傾向を示すものと思われる. この結果では, 100ppm の場合に, わずかに, aragonite から calcite への transformation を阻止する傾向がでてきた.

この場合も, 濃度の低いところでは, 蒸留水の影響がより強くでてきて変質がお こったのであろうと考えられる.

以上,金属イオンを含む溶液中での変質の測定結果から,Ca(HCO₃)₂溶液から

CaCO<sub>3</sub>を生成する場合の母液中の金属イオンが示す生成する鉱物組成に及ぼす影響 とは無関係に, Cu, Ba, Mg, Sr などの金属イオンは、多量に含まれていると溶液 中での aragonite の calcite  $\sim$ の transformation を阻止し, aragonite を安定に保 つ要因となることが予想されるのである.

9) 合成した CaCO<sub>3</sub> (calcite と aragonite の混合物)の MgCl<sub>2</sub> 溶液と NaCl 溶液 中での変質の結果を図 9 に示す.

Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液から CaCO<sub>3</sub>を生成するとき、含まれる Mg<sup>2+</sup> と Na<sup>+</sup>が海水濃度 (Mg<sup>2+</sup>:  $1.2 \text{ g/} \ell$ , Na<sup>+</sup>: 10.5 g/ $\ell$ )のところでは普通 aragonite が品出する.

先に NaCl 溶液中で, calcite をわずかでも含んだ aragonite は,低濃度でもかな りの変質が認められたが,図9に示されるように,海水濃度のところでは Mg<sup>2+</sup>の 影響のために全く変質しないことがわかる.このことから,海の炭酸塩堆積物では, かなり安定な状態で aragonite が生成され,保持されていることが納得されよう.

10) 湯の川温泉産 aragonite (数%の calcite を含む)の MgCl<sub>2</sub> 溶液と NaCl 溶 液中での変質の結果を図 9 に示す.

合成した CaCO<sub>3</sub>と同様,この溶液中では,aragonite から calcite への変質はみら れなかった.

11) 合成した CaCO<sub>3</sub> のアルコール中での変質の結果を図10に示す.

溶液中での transformation に関する限り,溶媒である水の影響が重要な要因と なっていると考えられる.特に水は,誘電率が高く,双極子能率は1.87Dで分子中 で電荷が大きく偏在している.そこで,双極子能率1.69Dのエチルアルコールと水 を適当に混合し,99.5%アルコール,80%アルコール,50%アルコール,20%アル コールの各々の溶媒中での変質を比較検討した.

100% aragonite は蒸留水中と同様,何れの場合も全く変質はおこらない.calcite 結晶を含んだ aragonite では,99.5%アルコール,80%アルコール中ではほとんど 変質が認められず,50%アルコールでわずかに,20%アルコール中では,それより は更にわずかに大きく aragonite から calcite への変質がみられるにすぎない.この ことから水分子自体がこの transformation に重要な影響力をもっていることがよく わかるのである.

12) サンゴ試料のアルコール中での変質

純粋な aragonite のサンゴ,および試薬の純粋な calcite を混ぜたサンゴともに変 質は全く認められない.

13) 粒度の異なる合成した CaCO<sub>3</sub>の蒸留水中での変質の結果を図11に示す.

 $CaCO_3$ の状態による変質の程度を明らかにするため、いく分粗い CaCO\_3 と、更 にそれを細粒にした CaCO\_3 とを蒸留水中に懸濁させ、それを静置した.その結果は 細粒にしたものの変質の速度は、粗粒のものより大きくなった.これは grinding し たため結晶表面が大きくなったためか、または非常に活性化されたためであろう. メノウ乳鉢で grinding を更に時間をかけてつづけた試料でも 100% aragonite の試 料は全く変質しない.



#### 14) transformation の機構

水溶液中での aragonite の calcite への transformation の機構については次の 2 通りが考えられる. ①結晶が一旦とけて新しく安定な calcite が生じる. ②普通の 溶液のようにはとけないで固態に近いままで transformation がおこる.

calcite と aragonite を懸濁させたとき, Ca<sup>2</sup>のとけ出した量は数 ppm か, 多く ても 30ppm で, calcite の溶解度に達しないのに calcite への transformation がお こっていること, MgCl<sub>2</sub>溶液中で calcite から aragonite への transformation はお こらないことなどからも②の機構を考えた方がより妥当かとも思われる.

calcite を grinding する際,水蒸気の存在がaragonite への transformation を促進するという報告(橋詰, 1963; 橋詰, 高嶋, 1968)もあるので, 固相に近いままでの transformation も考えられないことはないと思われる. calcite と aragonite の standard free energy の差は 272.5±3.0 cal/mole (JAMIESON, 1953) と小さいことも この考えを支持するのには有効であろう.しかし,まだその transformation の機構 はわかっていない. 電子顕微鏡の観察を取り入れて更にこの機構を追求しているの で将来報告したいと思っている.

#### 3. 結

論

1) 母液の化学組成は aragonite から calcite への transformation に非常に大き な影響を与えている.母液中に溶存する NaCl は calcite への transformation を非 常に促進する. Mg, Ba, Cu のような金属イオンは,ある濃度以上では aragonite の calcite への transformation を阻止する傾向があるが,その機構についてはよく わからない.

2) 純粋な aragonite は calcite へ変質しないが少量でも calcite を含んだ arago-

nite は calcite へ変質することから, calcite 結晶の種としての役割も常温常圧での transformation の重要な要因となっていると考えられる.また,水分子自体が,この transformation には重要な働きをもっていることが注目される.アルコール中で は,この transformation はおこりにくい.なお, calcite はいかなる場合も transformation をおこさない.

3) 天然で結晶が晶出する際には、ゆっくりかなり安定な結晶が生成されると考 えられる.その典型的に安定な aragonite はサンゴや貝殻に見い出されるもので、 これらはいかなる場合も transformation がなかなかおこらない.

また, calcite 結晶を含んでいる aragonite でも懸濁する溶液が, aragonite を生 成する条件を備えているとき,その水溶液が何らかの2価の金属イオンを含んでい るときには,水溶液中に長く懸濁していても aragonite から calcite への transformation はおこりにくい傾向にあり,天然産の CaCO<sub>3</sub> が水溶液と接していても,そ の同質多像形組成は,生成したときのままで保持され, calcite と aragonite のまざ りあった炭酸塩が存在していてもよいことが納得される.

溶液中における aragonite の calcite への transformation の機構については, い ま研究中である.

#### REFERENCES

- ALLEN, R. J., MARTIN, D. F. and TAFT, W. H. (1970), A study of the effects of selected amino acids on the recrystallization of aragonite to calcite. *J. inorg. nucl. Chem.*, vol. 32, p. 2963-2970.
- BISCHOFF, J. L. and FYFE, W. S. (1968), Catalysis, inhibition and the calcite-aragonite problem. I. The aragonite-calcite transformation. Am. Jour. Sci., vol. 266, p. 65-79.
- BISCHOFF, J. L. (1968a), Catalysis inhibition and the calcite-aragonite problem. II. The vaterite-aragonite transformation. *Am. Jour. Sci.*, vol. 266, p. 80-90.
- BISCHOFF, J. L. (1968b), Kinetics of calcite nucleation: Magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis. J. Geophy. Res., vol. 73, no. 10, p. 3315-3322.
- DAVIES, T. T. and HOOPER, P. R. (1963), The determination of the calcite: aragonite ratio in mollusc shells by x-ray diffraction. *Mineral. Mag.*, vol. 33, p. 608-612.
- 橋詰源蔵(1963),炭酸カルシウムの磨砕による変化に関する研究.大阪市立大学理学研 究科博士論文, p. 1-135.

橋詰源蔵・高嶋四郎 (1968),炭酸カルシウムの結晶転移.石膏と石灰, no. 94, p. 39-48.

- JAMIESON, J. C. (1953), Phase equilibrium in the system calcite-aragonite. J. Chem. Phys., vol. 21, p. 1385-1390.
- KITANO, Y. (1962 a), Behavior of various inorganic ions in the process of calcium carbonate separation from bicarbonate solution. *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 35, p. 1973-1980.
- KITANO, Y. (1962 b), A study of polymorphic formation of calcium carbonate in

thermal spring with emphasis on the temperature. Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 35. p. 1980-1985.

- KITANO, Y., PARK, K. and HOOD, D. W. (1962), Pure aragonite synthesis. Jour. Geophy. Res., vol. 67, no. 12.
- KITANO, Y. (1963), Geochemistry of calcareous deposits found in hot springs. J. Earth Sci., Nagoya Univ., vol. 11, no. 1, p. 68-100.
- KITANO, Y., KANAMORI, N. and TOKUYAMA, A. (1969), Effects of organic matter on solubilities and crystal form of carbonate. Am. Zoologist, vol. 9, p. 681-688.

McLESTER, M. E., MARTIN, D. F. and TAFT, W. H. (1970), Effects of alkaline-earth metal ions on the transformation of aragonite to calcite in aqueous solution. J inorg. nucl. Chem., vol. 32, p. 391-399.

# The transformation of aragonite to calcite in aqueous solutions

Y. KITANO, S. YOSHIOKA, N. KANAMORI and T. TSUZUKI

#### ABSTRACT

Calcium carbonate has three polymorphic crystal forms, calcite, aragonite and vaterite. It was reported that aragonite suspended in distilled water or sodium chloride solution transforms to calcite in the laboratory. However, pure aragonite and the mixtures of calcite and aragonite in natural water environments and in solutions of the laboratory have been observed very usually.

So, the authors have studied the relation between aragonite-calcite transformation rate and the chemical composition of aqueous solutions which are in contact with calcite and aragonite particles. Aragonite coexisting together with calcite crystal transforms to calcite in distilled water and sodium chloride solution very quickly.

But the presence of magnesium ions in solution inhibits the transformation of aragonite to calcite very strongly. And also the presence of copper or barium ions inhibits it at a high concentration.

Pure aragonite and pure calcite do not transform in any solutions. Aragonites in calcareous skeletons even with calcites do not transform, though aragonites formed in hot spring waters together with calcites transform to calcite. The transformation from aragonite to calcite does not occur in alkohol solution.

The authors try to discuss the mechanism of the transformation in aqueous solutions. 炭酸カルシウム沈澱と液相間の少量 および微量元素の分配定数<sup>\*</sup> ──ストロンチウムとバリウムの共存系

について----

#### 北野 康\*\* 寺尾 宏\*\*

貝殼化石中の少量および微量元素含有量が,古代海水の化学組成を推定するうえ で、たいへん有用な情報を与えうるということは、地球科学の立場から注目される べきことであった(北野, 1967 a, b). そこで, 貝殼化石などの石灰質生物殻の少 量および微量元素含有量を支配する因子を明らかにする研究が活発になされてきた。 筆者らの研究室でも,室内実験で理論的にとり扱いのできる簡単な水溶液から、海 の生物殻にみられる炭酸塩結晶を沈澱させ、そのとき、つぎに示すような少量ある いは微量元素を母液に溶存させ、それらの少量あるいは微量元素が固相--液相間に どのように分配するか、すなわち、その分配定数を測定してきた、そして、その結 果を解析し、炭酸塩結晶に入りこまれる少量あるいは微量元素の含有量と母液の化 学組成との間の定量的関係を導き出そうと努めてきた.現在までに,銅,亜鉛,ウ ラン,ストロンチウム,バリウムなどの個々の元素についてその値を報告した(KI-TANO et al., 1968; KITANO and OOMORI, 1971; KITANO et al., 1971; 北野その 他, 1971). しかし,海水のような天然の系には溶存量の異なった多くの元素が存在 しており、元素間のなんらかの相互作用により、少量あるいは微量元素の固相へと り込まれる量に変化を与える可能性が考えられる。一種類の微量元素だけを含む溶 液系について実験室で測定したその少量あるいは微量元素の,固相一液相間の分配 定数の値が、そのまま天然の系に適用できるかどうか問題がある。この可能性が予 想されるような場合について実験した一例を報告する.第1図は,塩化マグネシウ ムを溶かした重炭酸カルシウム溶液にバリウムを溶存させて、炭酸カルシウムを沈 減させたときの生成した炭酸カルシウムの結晶形を示している (KITANO, 1962). 塩 化マグネシウムが母液に溶けていると, aragonite が生成されやすいことがわかっ ている (KITANO et al. 1962). この結果から, 生成した炭酸カルシウムの結晶形に与 える母液中のバリウムイオンの影響が明らかにされる。炭酸バリウムはバリウムイ オンのイオン半径の大きさから aragonite 型の結晶形だけをもつが、母液中のバリ ウムイオンの濃度が高いほど, calcite が沈澱しやすくなることがわかる.また第1

- ---- Strontium-barium coexistent system -----
- \*\* 名古屋大学理学部水質科学研究施設

Yasushi KITANO and Hiroshi TERAO: Measurement of the distribution coefficient of minor elements between carbonate precipitate and solution

Caの初邊 度(mg/ℓ)	Baの初濃度 (mg/ℓ)	vaterite Øð	aragonite Øð	calcite Øð
	5	0	0	100
	25	0	0	100
188	125	94	0	6
	188	100	0	0
	250	100	0	0

第1表 vaterite を生成する系(12±3℃)



第1図 生成した炭酸カルシウムの 結晶形への母液中のバリウムイオン の影響(26±3℃)

表に示すように、バリウムイオンの濃度をさらに増すと、天然には一般に存在しな いと考えられている炭酸カルシウムの不安定な結晶 vaterite が生成する (KITANO, 1962). このほか、バリウムの分配定数を測定したとき、異常に高い"分配定数"の 値が算出され、バリウムイオンが炭酸カルシウムの結晶生成に際し、結晶格子を乱 す、なんらかの作用力をもっていることがわかった (KITANO *et al.*, 1971). そこで、 ストロンチウムとバリウムがともに溶存する溶液と、沈澱した炭酸カルシウムの間 のこれらの少量あるいは微量元素の分配定数を測定して求めたのである. 母液中に おいて、ストロンチウムイオンとバリウムイオンのような陽イオン同志の間で反応 しあうことは考えられない. しかし、バリウムが生成する結晶の格子を乱すような なんらかの作用をもつとなると、その結晶に入りこむストロンチウムの量、すなわ ちストロンチウムの分配定数に影響が現われるかもしれないと子想される. ストロ ンチウムとバリウムが溶存したときのそれぞれの元素の分配定数の値が、それぞれ が単独に溶存したときに測定される分配定数の値とちがうかもしれないのである.

分配定数の測定について簡単にふれておく (KITANO *et al.*, 1968, 1971). 少量あるいは微量に含まれる 2 価金属イオン Me<sup>2+</sup>の分配は, つぎの式で表わすことができる.

 $Ca(HCO_3)_2 + Me^{2+} \leftrightarrow (Ca, Me)CO_3$ 

金属イオン Me<sup>2+</sup> が固溶体として炭酸カルシウム結晶に含まれるときには,上式は さらにつぎのように書くことができる.

 $CaCO_3 + Me^{2+} \xrightarrow{} MeCO_3 + Ca^{2+}$ 

従って, Me<sup>2+</sup>のみかけの分配定数 K<sub>Me</sub> はつぎの式で表わされる.

$$K_{Me} = \frac{m_{MeCO_s}^S / m_{CaCO_s}^S}{m_{Me}^L / m_{Ca}^L}$$

ここで、m<sup>s</sup>とm<sup>L</sup>はそれぞれ固相および液相に含まれる右下の小文字の化学種のモル濃度を示す.もし、母液から沈澱した結晶全体が溶液と完全な平衡にあるときには、分配定数の値を固相および溶相における Ca と Me の分析値より 算出するのにこの式を用いることができる.しかし、実際に沈澱が生成する場合は沈澱の表面だけが溶液と平衡にあるので、つぎに示す Doerner-Hoskinsの式により分配定数が求

Fossils Nos. 23 · 24

まる.

$$K_{Me} = \log\left(\frac{m_{Me, \text{ initial}}^{L}}{m_{Me, \text{ final}}^{L}}\right) / \log\left(\frac{m_{Ca, \text{ initial}}^{L}}{m_{Ca, \text{ final}}^{L}}\right)^{-1}$$

ここで、 m<sup>L</sup><sub>Me</sub>, initial, m<sup>L</sup><sub>Ca</sub>, initial は沈澱が生成しはじめる前の母液中に溶けている少 量あるいは微量元素およびカルシウムのモル濃度を示し, m<sup>L</sup><sub>Me</sub>, final, m<sup>L</sup><sub>Ca</sub>, final はそ れぞれ分配定数測定の時点, すなわち, 母液から沈澱が生成しはじめたあと, 母液 中に残っている少量あるいは微量元素とカルシウムの溶存量を測定するときの, 少量あるいは微量元素とカルシウムのモル濃度を示す. 従って, ビーカー内で沈澱 を生成して分配定数を測定する室内実験では, このDoerner-Hoskinsの式を用いる のが妥当である.

(実験)

実験に用いた反応系は,つぎに示すそれぞれ calcite および aragonite を生ずる最 も基本的な2つである.

 $Ca(HCO_3)_2 + Sr^{2+} + Ba^{2+} \longrightarrow calcite$ 

 $Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 + Sr^{2+} + Ba^{2+} \longrightarrow aragonite$ 

それぞれ3ℓの母液を用い、25±2℃で、マグネティックスターラーでゆっくり攪拌した攪拌系、そのまま放置した静止系について測定を行なった。またストロンチウムおよびバリウムが単独に溶存した場合を共存系と比較するために、ストロンチウムおよびバリウムをそれぞれ単独に溶存させた場合についても分配定数の値を同時に測定した。化学種の溶存濃度は、Ca、Mg、Sr、Baについて、それぞれ360mg/ℓ(400)、1.35g/ℓ(1.35)、8mg/ℓ(8)、0.03mg/ℓ(0.03)であり、現在の海水の濃度(カッコ内に示した値)に近い値を用いた。

つぎに分析法について述べる、生成した沈澱をとり出し、定量的にとり扱うこと は、実際上困難であるから、液相のカルシウムおよび少量あるいは微量元素の濃度 の減りを測定した、少量または微量元素の測定のために、y線を出す放射性同位体 <sup>85</sup>Sr および<sup>140</sup>Ba をトレーサーとして用いた、y線は NaI シンチレーションカウン ターで、400 channel パルスハイトアナライザーを用い、そのスペクトルを測定し た、ストロンチウムは<sup>85</sup>Sr の513 KeV のピークを解析し、バリウムは<sup>140</sup>Ba と娘 核種<sup>140</sup>La の放射平衡達成後、<sup>140</sup>La の 490 KeV および 816 KeV のピークを解析し て定量した、最初、共存系に2つのトレーサーを同時に加えることを計画したが、 <sup>140</sup>La の 490 KeV,<sup>85</sup>Sr の 513 KeV のピークが重なり合うため、解析の便宜上、こ の実験では共存系の母液を2つ用意し、それぞれにトレーサーだけは単独で加えた、 筆者らが行っている少量または微量元素の分配定数の測定には、このようなy線を 出す同位体をトレーサーとして用いる測定法が、適当な核種があれば、 $\beta$ 線計測、 原子吸光分析などに比べて、はるかに感度のよい結果を得るものと考えられる、一 方、カルシウムの定量はEDTAを用いるキレート滴定によった。

(結果および考察)

第2図および第3図は、それぞれ calcite および aragonite を生じる攪拌系の分



KSr(Ba)および KBa(Sr) はそれぞれ両イオン が共存する系のスト ロンチウムおよびバ リウムの分配定数の 値を示している.第 2図および第3図か らわかるように、攪 拌系の場合,沈澱反 応が進む過程におい て、ほぼ一定の分配 定数の値が得られた. つまり、このような 実験条件では、生成

第3図 aragonite を生成する攪拌系の分配定数(25±2℃) ( 横軸はカルシウムの沈澱率)

する沈澱の表面と母液が平衡にあったことを示唆している.第4図および第5図は、 calcite および aragonite を生じる静止系の分配定数の値を示した.静止系の値は, 攪拌系に比べて一定値からのずれが大きいことがわかる.沈澱生成の初期段階に大 きな値が得られ、一定値を示さない、つまり、生成した沈澱の表面と母液が等しい 平衡の状態になっていない可能性があることを示している。攪拌系では沈澱が母液 全体から生じるのに比べて、静止系では沈澱が主として母液の表面、すなわち、空 気と母液が接するところで生じる.従って,沈澱速度の大きい初期段階に, Doerner-Hoskinsの式が使えないような機構で、結晶核の生成そして生長が起っている と思われる.熱力学的に安定な,言いかえれば,いわゆる活量が1の結晶が生じて はいないことを予想させる.

に従って算出し、カ

ルシウムの沈澱率に

ものである.ここで  $K^{c}$  is calcite  $\mathcal{E}, K^{A}$ 

は aragonite を生じ る系の分配定数を示

し,一方,Ksr およ

びKmはそれぞれス

トロンチウムおよび バリウムが単独で含

まれる系の,また,

第2図~第5図か



第5図 aragonite を生成する静止系の分配定数(25±2℃) (横軸はカルシウムの沈澱率)

第	2	表	共	存系の	り分	配	定数の	り値。	と単	独
系	٤	の比	較	(25°	±	2°C	;)			

	calcite を生成す る系	aragonite を生成 する系		
	K <sup>c</sup> <sub>sr</sub> 0.09±0.02	K <sup>4</sup> <sub>sr</sub> 1.2±0.2		
t#1. t+0. 77	$K_{Sr(Ba)}^{c} 0.09 \pm 0.02$	K <sup>A</sup> <sub>Sr(Ba)</sub> 1.2±0.2		
加什木	$K_{Ba}^{c} = 0.07 \pm 0.02$	K <sup>A</sup> <sub>Ba</sub> 0.9±0.2		
	$K_{Ba(Sr)}^{c} = 0.08 \pm 0.02$	K <sup>A</sup> <sub>Basr</sub> , 0.9±0.2		
	K§r 0.10±0.03	K <sup>4</sup> <sub>Sr</sub> 1.3±0.2		
MA 16 72	$K_{Sr(Ba)}^{c} 0.10 \pm 0.03$	$K^{A}_{Sr(Ba)}$ 1.2±0.2		
UP IE #	$K_{Ba}^{c} = 0.18 \pm 0.03$	K <sup>A</sup> <sub>Ba</sub> 1.0±0.3		
	$K_{B\alpha(Br)}^{c} 0.17 \pm 0.03$	$K_{Ba(Sr)}^{A} = 0.9 \pm 0.3$		

の炭酸塩が元来 aragonite 形の結晶しかもて ないためである.

ストロンチウムとバリウムの共存によって それぞれの少量および微量元素間の分配定数 の値に影響を与える可能性は,現在の海水の ストロンチウムおよびバリウムの溶存量程度 ではみられず,影響を考慮する必要もなく分 配定数の値が求められる.つまり単独系で求 めた分配定数の値は共存系にも使えるのである. しかしながら,この場合ストロンチウムに比

ら得られた分配定数 の値を第2表にまと めた.静止系の場合, 一定値が得られなか ったが,最終的には 一定値に落ちつくと 考えて,その値を示 した.攪拌系では, ストロンチウムおよ びバリウムのいずれ も、単独で存在する 場合,共存する場合, ともに同じ値が得ら れた.静止系でも, 共存による影響はみ られなかった. 天然 の系を考えると、攪 前… 拌により平衡を保ち ながら反応が進む攪 拌系が天然系に近い ように思われる.ス トロンチウムもバリ ウムも, calcite と aragonite の間では分 配定数の数値に約10 倍の差をもつが、そ れは、これらの元素

#### 化石第23・24号

ペてバリウムの溶存量は100分の1以下であり、バリウムの濃度が大きくなり、両者 の濃度比が小さくなるにつれて、最初に述べたバリウムイオンの結晶生成に対する 異常な影響力により、ストロンチウムあるいはバリウム自身の分配定数の値が影響 をうけるのではないかと予想される.それについては現在実験中である.

#### 文 献

KITANO, Y. (1962), The behavior of various inorganic ions in the separation of carbonate from a bicarbonate solution. Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 35, p. 1973-1980.

KITANO, Y., PARK, K. and HOOD, D. W. (1962), Pure aragonite synthesis. Jour. Geophy. Res. vol. 67, p. 4873-4874.

KITANO, Y., TOKUYAMA, A. and KANAMORI, N. (1968), Measurement of the distribution coefficient of zinc and copper between carbonate precipitate and solution. *Jour. Earth Science, Nagova Univ.*, vol. 16, p. 1-102.

北野 康 (1967a), 貝殼物質を通してみた海水の化学. 科学, vol. 37, p. 9-15.

北野 康 (1967 b), 古代海水の化学組成と温度.科学, vol. 37, p. 366-372.

KITANO, Y. and OOMORI, T. (1971), The coprecipitation of uranium with calcium carbonate. Jour. Oceanogr. Soc. Japan, vol. 27, p. 34-42.

KITANO, Y., KANAMORI, N. and OOMORI, T. (1971), Measurement of distribution coefficients of strontium and barium between carbonate precipitate and solution. *Geochem. Jour.* vol. 4, p. 183-206.

北野 康・金森暢子・大森 保・吉岡小夜子・渡久山章 (1971), 海の生物の石灰質殻中 の微量元素含有量を規定する因子について.地質学雑誌, vol. 77, p. 535-545.

### Measurement of the distribution coefficient of minor elements between carbonate precipitate and solution

- Strontium-barium coexistent system -

Y. KITANO and H. TERAO

#### ABSTRACT

It has been known that the paleo-chemical composition of sea water is expected from the minor element contents of marine calcareous skeletons. The authors have measured the values of distribution coefficient of minor elements such as zinc, copper, uranium, magnesium, strontium and barium between calcium carbonate precipitate and parent solution in the laboratory, to clarify the factors controlling the minor element contents of calcareous skeletons. However, these values were measured in solutions containing one kind of minor element, whereas in the natural system various elements are dissolved in parent media together. Therefore, it is questionable to apply the measured values to the natural system. It was already reported that the coprecipitation of barium with calcium carbonate disturbs the calcium carbonate lattice. And it is supposed that the coprecipitation of barium may have some influence on the uptake of other minor elements present in parent solution with barium. In the present paper, the authors show the measured values of distribution coefficient of strontium and barium which are dissolved in parent calcium bicarbonate solution together. And the values are compared with those measured in solutions containing only strontium or only barium as minor element. In conclusion, in their concentrations of the present sea water, any difference has not been observed in both values.

ラジウム同位体測定とその意義および

#### 環境モニターとしての生物硬組織\*

#### 阪上正信\*\*

#### まえがき

さきに放射化学研究者の立場から,古生物学研究にアプローチする場合,時間的 因子の解析が重要な共通因子であることをのべたが(阪上,高木1966),今回は半減 期1622年の Ra-226 と半減期6.7年の Ra-228 の測定の意義を化石硬組織との関連で のべるとともに,これと関連して人工放射性核種である Pu-239 などの含有量が,広 範な環境の放射能汚染のモニターとしても役立つと考えられることについてのべよ う.

炭酸カルシウムを主体とする海洋性の生物起源炭酸塩が形成されるさい, Ca と 同じアルカリ土類元素に属する Ra が,類似の化学性のゆえに,海水からこれら炭 酸カルシウムにとりこまれることは当然考えられる. ラジウム同位体のうちでウラ ン系列に属する長寿命の Ra-226 に関しては,その娘核種ラドン (Rn-222) がエマネ ーション法により気体として簡単に分離測定しうるので,Ra-226 定量は比較的簡 単で感度もよく,その研究はかなり広範に行われている.すなわち, coral や oolite にラジウムは,ウランの場合と同じように,海水中の Ra/Ca 原子数比とあまり相異 しない割合でとりこまれ,(5~10)×10<sup>-14</sup>g Ra/g の濃度で存在する. 一方各種の貝 競等ではその含有量はさまざまで,gastropod で (0.2~3)×10<sup>-14</sup>g Ra/g, pelcypod, clam で (1~25)×10<sup>-14</sup>g Ra/g, また barnacles では 30×10<sup>-14</sup>g Ra/g に達するもの もある (BROECKER, 1963).

いわゆる "uptake factor" (ある元素と Ca の原子数比の, 貝殻中と海水中での 割合)の検討から, 種々の沿海性貝殻について Ra では0.04~1.03 (平均0.36), U では0.001以下~0.36 (平均0.054)のひろがりを認める一方, 一般に Ra は U より とりこまれやすく, しかもアラゴナイト質のものがカルサイト質のものに比し Ra で 約4倍, U で約7倍とりこまれやすいとの研究もあり (BLANCHARD and OAKES, 1965), 現世および化石試料について親核種との非平衡関係も論ぜられている (BLAN-CHARD, et al., 1967). 以上のような諸事実は各生物の特殊性, 各元素の化学的性質, そのイオン半径 (Ca<sup>2+</sup> = 1.06Å, Ra<sup>2+</sup> = 1.52Å, U<sup>++</sup> = 1.05Å, ウラニルイオンUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>で は長径3.4Å, 短径1.4Å)と鉱物の結晶形等の諸要因がからみあった結果と考えら れる.

一方、海水中のラジウムおよびアクチノイド諸核種の存在量を現在までの成果に

\*\* 金沢大学理学部

Masanobu SAKANOUE: Determination of radium isotopes and the role of biogenic calcium carbonate as environmental monitors.

もとづいて表わすと Fig. 1 のようになる. この図には人工放射性核種 Pu-239. 238 の最近の海洋汚染測定のデータ (MIYAKE and SUGIMURA, 1968; SAKANOUE et al, 1971; BOWEN et al., 1971; WONG, 1971)の範囲も示してあるが, 各放射能壊 変系列に属する天然放射性核種(Fig.2参照)がその系列内で放射平衡関係にないこ とは興味ある事実である. Paや Thに属する諸核種は海底堆積物に濃集しやすく, Fig.1で左側に三角帯状をつけ示してある.なお<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U比のほか,同一系列に属 する <sup>228</sup>Th/<sup>232</sup>Th 比も放射平衡比になく, Th-228 の過剰がみられるが, これには両 核種の中間にある (Fig. 2 参照) Ra-228 の重要な役割が考えられる. 海水中の Ra-228の定量値として、後述するわれわれの研究結果や、既存のわずかの研究者の成 果をもとにその範囲を示したが海域により値が相当に異なる。一方海水中の Ra-226 定量研究はかなり多く、大洋表層水ではほぼ均一で約5×10<sup>-14</sup> g Ra/ (であるが、 深さとともに増し、深海底近くでは海底土からの溶出拡散による供給をうけ 10-13 9 Ra/ℓをや、こえるものもあるが、ともかく全海域につきその値は Fig. 1 に示す ようにせまい範囲内におさまる.これは Ra-226 の半減期が長く,海水中でのこの元 素の長い滞留時間内にかなり均一な混合化が行われるためである.海水中の,Ra-226の定量に関する既存の文献はそれらの採水点の図とともに、 プランクトンと海 水中の Ra-226 の研究を Bahama 海域で行った SZABO (1967) の報文にまとめられ ている.

相対的にかなり多量の Ra-226 共存試料で Ra-228 定量を行うことが困難のため, Ra-228 についての研究は化石硬組織はもちろん各海域の海水についてもおくれてい た.今回われわれの研究室でその測定に有効な放射化学的方法を開発したので,ま ずそれについて述べ,ついでその測定値および将来のこのような研究の化石硬組織 との関連を意味づけてゆこう.

#### Ra-228 と Ra-226 の測定法

試料から化学的にラジウムを分離濃集したとしてもかなりの量の Ra-226 が共存 するときは、β放射体もあるその娘諸核種が間もなく生長するので、最大エネルギ



Fig.1 海水中のラジウム同位体および . アクチノイド諸核種の存在量
ーがせいぜい40keVのよわい $\beta$ 線の放射体Ra-228を $\beta$ 測定で直接定量することはむ づかしい.このため,化学分離されたラジウム部分を1年以上放置して,その間に 生長した Th-228を分離し,  $\alpha$  スペクトルメトリーにより間接定量する方法を適用 した最近の研究がある (MOORE, 1969b; KAUFMAN 1968).しかしこの方法では1 年近くの放置時間を必要とするので,われわれはできるだけ迅速適確に Ra-228 を 評価するため,その娘核種が半減期6.13時間のAc-228 (最大  $\beta$ 線エネルギー2.18 MeV 10%, 1.1 MeV 53%等)であることに着目し,これを,ミルキングにより放 射化学的に純粋に分離, $\beta$ 測定する方法を考えた.この方法ではAcの半減期がか なり短いので,その化学分離から測定まではなるべく早く行うこと,また低レベル  $\beta$ 測定という点に問題はあるが,期間をおいて何度もAc-228をミルキングし,そ の測定を行って Ra-228 定量値の再確認を繰返し行ないうる利点を有する.

Ac ミルキングの方法としては, HDEHP (Di (2-ethyl hexyl) phosphoric acid) による溶媒抽出法を用いた.これのみでは Pb や Bi の同位体にあたる娘核種が Ac と行動をともにするが, このあと陽イオン交換法を適用すれば放射化学的純度のよ い Ac-228 が分離できる.この点は γ スペクトルや放射能減衰曲線解析などにより確 めた (NOMURA, 1972).これらの結果確立した海水試料についての方法を Fig. 3 に 示す.

この方法でははじめ硫酸バリウムと水酸化鉄の同時共沈法を行うが,この沈澱の 酸溶解処理のさいの可溶性部分から Th, Pa, U, Pu などのアクチノイド諸元素をそ れぞれ逐次化学分離し,各電着線源をつくり,それらの諸核種の定量を行いうる.



そのために化学収率をしるためのトレーサー としてこれら諸元素の同位体を最初に加えて いる.なお a 放射体<sup>148</sup>Gd トレーサーとして <sup>241</sup>Am もこの部分から定量する方法もわれわ れの研究室で開発した (SAKANOUE *et al*).

沈澱の酸処理で残存した BaSO<sub>4</sub> は炭酸塩 熔融により可溶性の BaCO<sub>3</sub>にかえ, それを pH 1.3 の溶液としてHDEHP 抽出による Ac ミルキングの母液とするが, 試料からこれ ら化学操作ののち調製されるこの母液までの Ra の化学収率は, それぞれについての Ra-226 含有量のエマネーション法にによる測定 により評価できる.このあと Ac の化学分離, 線源調製までの化学収率を知るには,前記 <sup>148</sup>Gdトレーサー利用も考えうる.しかし Eu ターゲットの陽子照射によりこの核種を製造 するとき (NAKATANI and SAKANOUE 1971). 副生する他の Gd 同位体に  $\beta$  放射体があり,





それが低レベルβ測定の妨害となる可能性が あるので,今回はトレーサーを用いて同一操 作を何度も行い,±3%以内でその収率が一 定になることを確かめ,これを用いた.

なお, HDEHP 抽出のさいのバリウムイオ ン濃度が Ac の収率にどの程度影響するかも 検討したが, Fig. 4 に示すごとく 1 Mまでは 大して影響はない.一方, 化石硬組織を直接 鉱酸に溶解し, その溶液から直ちに Ac ミル キングを行うことができると, 炭酸塩熔融操 作なしで Ra-228 定量がさらに迅速簡便に 行ないうる.これに関連して, Ca イオン濃 度が HDEHP の Ac 抽出及ぼす影響を検討し

た.しかし残念ながらこの場合は Fig.4 に示すように Ca イオン濃度が高いと抽出 率が著しく低下する.それ故このさいは前処理として,BaSO4共沈操作をさけると しても,他の何らかのなるべく簡単な Ca とBaの化学分離法を適用する必要があ り,現在その方向の研究も計画している.

放射化学的に純粋に分離された Ac-228 線源の測定は, ガスフロー低レベルβ 線測 定器による放射能計測, その減衰曲線解析による Ac-228 半減期との合致の確認 (integral plot を利用)を行う. なお.本邦で開発された低レベルβスペクトロメータ - "ピコベーター"による $\beta$ スペクトルによっても Ac-228の確認測定を行った (SA-KANOUE *et al.*, 1970).また極低レベル試料の場合は,千葉県鋸山横穴に設置された 東大核研の極低レベル $\beta$ 測定器による測定も行い,測定の統計誤差がなるべく少な くなるように努力した.

以上われわれの研究室で開発した HDEHP 抽出を利用した Ac ミルキング法は, ほぼ同じころ報告された TTA 抽出利用法 (MOORE, 1969 a) よりも, Ac の抽出を より酸性側で行いうるのでより好都合である。

これにより Ra-228 の迅速適確な定量法はほぼ確立されたものと考えており,今後この方法を適用して種々の試料,とくに化石硬組織についての研究にす、むべきものと考えている.

なお Ra-226 の定量に関しては従来から、キュリー瓶に封入した試料溶液から平 衡量に達したラドン (Rn-222) を電離箱にとり出し、振動容量型電位計を利用して電 離電流を測定する方法が行われており、われわれもこの方法によった.しかし、さ らに高感度を確保する方法として、α線用シンチレーター(ZnS など)を塗付した石 英容器にみちびき、シンチレーション計数による方法が低レベル測定に適用されて おり (LUCAS, 1957; BLANCHARD, 1963)、比例計数管による測定とともに、今後検 討すべきものと考えられる.なお、われわれはラドン測定に活性炭吸着後、セルロ ース・ナイトレートによるαトラック法の適用の予備的実験も行っている(中西等



Fig. 5 Ra-228 定量結果

1971). このほか, 測定線源の調製, それまでの化学収率評価に問題はあるが, 直接 α 放射体 Ra-226 を弁別測定する α スペクトロメトリーも興味があり, トレーサーと しての Ra-225 (半減期14.8日, 娘に<sup>225</sup>Ac, <sup>221</sup>Fr, <sup>217</sup>At あり)の調製利用も今後の 問題である (SMITH and MERCER 1970).

### Ra-228 測定結果および生物起源炭酸塩硬組織中の

プルトニウム同位体

われわれの開発した前述の Ra-228 定量法を実際に適用するため,まず1969年夏, 舞鶴海洋気象台所属の晴風丸による豪雨期定点観測にさいし,九州西南の東支那海 海上で海水数千リットルを採水,船上で共沈操作を実施後,沈澱を実験室に持帰り, Ac-228 ミルキング法で Ra-228 定量を行った (SAKANOUE et al., 1970). 1970年春, 東大海洋研の白風丸の北太平洋 KH 70-2 航海に乗船の機会をえた当研究室の大学院 生野村保により,北太平洋上数地点についての海水採水,沈澱操作の船上での実施, 実験室に持帰った沈澱からの Ra-228 の定量が行われた.これらの結果を図上に採 水地点とともに Fig.5 に示す.なおこの図上のデータの数字上段の Ra-228/Ra-226 放射能比は,それぞれ両核種の測定効率を考慮して求めた値で試料水自身での両核 種の放射能比を10~15%の測定誤差範囲内で反映するものである.一方,持帰った 試料水約20 ℓ からは Ra-226 含有絶対量が少ないため現在の方法では充分な精度の 測定ができない.そこで,数字の下段の Ra-228 の含有量 (dpm/1000 ℓ)は,太洋表 層水の Ra-226 含有量を従来の測定データより5×10<sup>-11</sup>g/100001 と仮定し,各試料 の Ra-228/Ra-226比の値より算出したものである.

図上に示した値からわかるように海域により Ra-228/Ra-226比で0.02~0.73, Ra -228 濃度で 1.7dpm/10001~81dpm/10001と大巾な変動がみられることは興味ある. しかも, アリューシャン列島近くでは 17.8 dpm/10001, さらに東支那海では 81dpm /1000ℓと,陸地に近い海域の海水の Ra-228 含有量が多いことは, Ra-228 の由来と も関連した興味ある事実である.またこれにともない東支那海では<sup>228</sup>Th/<sup>232</sup>Th 放 射能比も35±10と大きな測定値がえられ,<sup>228</sup>Ra がトリウム同位体比の異常に大き な役割をはたしていることが裏付けられた.この海水が黒潮の支流として,台湾や 薩南諸島沿海を洗ってきたものであることに注意すれば高濃度の Ra-228 の由来に ついての手がかりを与える一方,太平洋の中央部,陸岸からも遠く,海底も深く てそれからの直接の Ra-228 の溶出供給をうけにくい海域の Ra-228/Ra-226 比はか なり小さい.この事実は, Ra-228 の半減期が 6.7年で Ra-226 の半減期 1622 年に 比し著しく小さく,海水の移動速度とも関連して, Ra-228 の減衰があることに起因 すると考えられる.

現在までに天然水中の Ra-228 の定量値に関しては、ソ連の LAZAREV ら(1965) が間接的な定量法で、黒海の数点の試料水について 170~370 dpm/1000ℓの値を報 告している。一方、アメリカの MOORE (1969 a, b) もその定量には主として <sup>228</sup>Th 生長をまつ間接法を用い、大西洋、南太平洋、地中海、印度洋等の表面海水につい ての <sup>228</sup>Ra /<sup>226</sup>Ra 比を求めており、沿岸海水では、大洋の中央部の海水に比しこの 比が大きいという、われわれと同傾向、同程度の値を報告している。さらに MOO-RE (1969 a, b) は、<sup>228</sup>Ra /<sup>226</sup>Ra 比は深海水で大きくなる傾向のあること、また太平 洋と大西洋を比較して海底近くの Ra-228 濃度が後者の方が大きいのは、太平洋で は垂直渦動拡散速度が相対的にはやいためであろうとのべている。

なお海岸に生育する貝殻中の<sup>228</sup>Th 量について,もし貝殻が Ra-228 とりこみ後 2.3~9年の期間を経過しておれば,もとの Ra-228 量の約55±5%の<sup>228</sup>Th が生長 しているとの推算にもとづき,沿海水の Ra-228 量を間接的に求めている.そして Ra-228/Ra-226 比として大陸岸に近いところの試料の値は0.1~2.0と高い値である ことを認めている.

このように化石硬組織が、<sup>228</sup>Th保有量をとおしてその生育する海域の海水の Ra -228 量モニターの役割をはたすことは、注目すべき興味ある事実である.しかも <sup>228</sup>Thの測定はαスペクトロメトリーによりかなり極低レベルでも正確に行えるので、 海水採水のごとく試料量を数100 (以上と多量にとらなくともよい.すなわち貝殻中 の0.03~0.1 dpm/gの<sup>228</sup>Ra 量から生長した<sup>228</sup>Th 測定には10 g 前後の試料でもよく、 分析のための大規模な濃縮操作を省略でき好都合である.

さらに環境モニターの観点で化石硬組織としての貝殻をみるとき,その生育した 年代と,含有する微量化学元素や人工放射性核種の量の関係も,環境汚染評価のた めの重要な課題と考える.たとえば,環境中の Pu-239 および Pu-238 は,前者が核 実験由来のフォールアウトに起因し,また後者は SNAP衛星爆発事故に起因して, 全世界的に分布している.すなわちわれわれが Ra-228 測定のために採水した諸海 域の海水試料についても,同時にプルトニウム同位体を測定すると Fig. 6 の結果を えた (SAKANOUE *et al.*, 1971).しかも,与論島海岸に生育する現世サンゴの分析の結

_Sar Date	mple St.No	Water body	Latitude	Longitude	Chemical yield %	Fu-239 pCi	Pu-238	Pu-238 Au-23 activity ratio
70.4.26	St.5	N.Racific	3902N	169'57W	19	0.59 ±005	0.14 :005	0.21 ± 0.04
5.1	St8	N. Pacific	30'05N	170'05W	8	Q61 ±009	0.15 :005	0.25 ±0.09
5.16	St14	N. Pacific	31°54N	14606W	11	0.59 ± 005	0.45 :005	Q74 ±010
6.9	RT3	N.Pacific	4122N	175°52'W	2	1.08 ±0.39	0.23 :016	0.21 :017
6.14	RT4	N. Pacific	3816 N	156°46'E	4	1.02 ±0.23	0.35 : 012	0.34 :014
69.7.1	East C	hina Sea	30°40'N	129°30E	15	0.75 ±004	<049	<0.65
71.4.30	Yoron sh	lskand ore water	2704N	128°25'E	4	1.50 ± 0.33	045 * 022	0.30 = 016
69.3.26	Recent from V	: Coral bron Island	27°04'N	128°25'E	33	pCi/ 1.86 ±022	Kg 0.778 ±0⊮9	Q.42 ±012

\*Concentration factor of plutonium isotopes for coral  $1 \sim 2 \times 10^3$ 

Fig. 6 プルトニウム同位体の測定結果

果, Fig. 6 最下段に示すご とく, この試料中にも明ら かに Pu-239, Pu-238 汚染 をみとめた.そしてその上 に示した同地域の海水中の 含有量と比較すると, 濃縮 係数(同重量あたりの Pu 同位体含有量比)として1000 倍以上の濃縮となる.この ように生物起源炭酸塩硬組 織は, 環境汚染判断の有用 な指標である.とくにプル トニウムについての Pu-238 /Pu-239 同比体比の情報は

年代的地域的にみた Pu-238 降下の状況の解析と関連して重要である. このような ことからさらに他の人工放射性核種, すなわち <sup>90</sup>Sr などの核分裂生成核種や, <sup>60</sup>Co, <sup>54</sup>Mn などのような原子炉運転に伴う誘導放射性核種の環境分布のモニターとしても 貝殻等の分析が有用であろう.一方,同一海域でのそれら諸核種のとりこみ量が生 物種により相異する場合は,これら生物起源炭酸塩硬組織の生育機構解明にも役立 つのではないかと考える.

### Ra-228 同位体測定の意議と今後の問題

前述したように Ra-228 の存在量が,その同位体の Ra-226 に比し変動の多い事実 は,Ra-228 の半減期6.7年が Ra-226 の半減期1622年に比し短かく,数年から数十年 の時間経過でもその減衰がみられることによる.このような特長を生かせば Ra-228 の研究からどんな知見をうる可能性があるか,Fig.7に数例をとりあげ,それらに ついて述べてみよう.

[I] 水塊の混合速度: 簡単のため 3 つの水塊のボックスモデルを考え, それらの Ra-228 濃度 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>から各水塊の混合速度 M<sub>12</sub>, M<sub>23</sub> (<sup>cm/</sup>cm<sup>i</sup> · yr = <sup>cm</sup>/yr) を求め てみよう.この場合各水塊内では Ra-228 濃度は均一で,各水塊の深さや巾は同一 であると仮定して,定常状態を考えれば, Fig. 7, I に示す 2 つの式を得る.なお水 塊「2」と「3」の長さはそれぞれ L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>とする.上式は水塊「2」に入る Ra-228 量(水塊「1」より M<sub>12</sub>C<sub>1</sub>,水塊「3」より M<sub>23</sub>C<sub>3</sub>)が,水塊「2」より減ずる量(水 塊 1 への流出 M<sub>12</sub>C<sub>2</sub>,水塊「3」への流出 M<sub>23</sub>C<sub>2</sub> と Ra-228 の減衰  $\lambda_{R}C_{2}L_{2}$ の和)に等しいとおいたもの,下式は水塊「3」に入る量 M<sub>23</sub>C<sub>2</sub>が水塊「3」より の減少量(水塊「2」への流出 M<sub>23</sub>C<sub>3</sub>と水塊「3」内での Ra-228 の減衰  $\lambda_{R}C_{3}L_{3}$ の 和)に等しいとおいたものである.

図の下式より  $M_{23} = \lambda_R C_3 L_3 / (C_2 - C_3)$ 

December 1972

Application of Ra-228 ( An = 0.693 to geochronological studies

I. Mixing Rate (M<sub>n</sub>) of Water Masses ;



M. C. = M. C. + J. C.I.

 $\frac{C_{a}}{C} = exp(-\sqrt{\lambda_{a}/D} (Y_{a} - Y_{a}))$ 

II. Settling Rate (V) of Thisotopes with Particulate matter :



III. Vertical Diffusion Rate(D) in near bottom water : 1 1.4  $-D \frac{dC}{dV} = \lambda_{a}C$ 

IV. Growth Rate(G) of Ra concentr, material с,  $C_{d} = C_{n} exp(-\lambda_{n} I)$  $= C_{o exp} [-\lambda_{R}(d/G)]$ 



また図の上式  $M_{12} = \frac{M_{23}(C_2 - C_3) + \lambda_R C_2 L_2}{M_{12}}$ 11 M<sub>23</sub>を代入して M<sub>12</sub> =  $\frac{\lambda_R(C_3L_3 + C_2L_2)}{C_1 - C_2}$ となる.たとえば Ra-228 濃度として  $C_1 = 20 \, dpm / 1000 \, l$ ,  $C_2 = 10 \, dpm / 1000 \, l$ .  $C_3 = 5 dpm / 1000 l$ ,  $\pm c L_1 = 2000 km$ .  $L_2 = 1500 \text{km}$ の場合は  $\lambda_R = 0.105 \text{vr}^{-1}$ であ るから, M<sub>23</sub> は約 160 km/vr, M<sub>12</sub> は約 290 km/vr と推算される. このようなモデルは非 常に簡単化したものであるが、Ra-228 測定の 採水点について, その海域におけるひろがり および深さにおいて、より密に多数の測定値 がえられ、しかも Ra-226 の測定値も考慮す れば、海流についての細かい情報をうる貴重 な手がかりとなろう.

[II] トリウムの沈降速度: Ra-228 より生 れる半減期1.9年の Th-228 はその化学的性質により,親の Ra-228 に比し,県独物 等に吸着するなどして海底の方へ沈降しやすい.その沈降速度Vは同一容積内のRa -228 および Th-228 量 (各原子数を N<sub>R</sub>, N<sub>T</sub> とする)を測定することにより求めうる. なぜなら定常状態においては Th-228 の Ra-228 よりの生成率 λrNr は,その減少率 (減衰率 $\lambda_{T}N_{T}$ と沈降率 $VN_{T}$ の和)に等しいとおけるから、

> $\lambda_{\rm R} N_{\rm R} = \lambda_{\rm T} N_{\rm T} + V N_{\rm T}$ J.N.

$$\therefore \mathbf{V} = \left(\frac{\lambda_{\mathrm{T}} \mathbf{V}_{\mathrm{T}}}{\lambda_{\mathrm{T}} \mathbf{N}_{\mathrm{T}}} - 1\right) \lambda_{\mathrm{T}}$$

もし Th-228 の存在量が Ra-228 との放射平衡量の50%しかないとすれば  $\frac{\lambda_R \tilde{N}_R}{N_L} = \frac{2}{1} = 2$ であるから、 $V = \lambda_T$ となる. すなわちトリウムの沈降速度は Th-228の 放射性壊変速度にほぼ等しいこととなる.

(III)海底近くの垂直渦動拡散速度: Ra-228の供給が海底土からの溶出によりた えず行われているとすると、海底土表面からの各部分海水中の Ra-228 濃度Cは、 海底土表面からの距離Yにより異なる.この変化は垂直渦動拡散の速度(拡散係数 D) と Ra-228 の半減期の相対的関係によってきまる.

定常状態では Fig. 7 IIIの上式が成立するから、これをといて

 $C = C_0 \left\{ \exp\left[-\left(\lambda/D\right)^{\frac{1}{2}} \cdot Y\right] \right\}$ 

 $D = \lambda [(\ln C/C_0)/Y]^{-2}$ すなわち

たとえばもし, Ra-228 濃度(C)が海底土表面に接する海水中の濃度(Co)の半分と なる部分が, 海底土表面から 500m(Y=5×10⁴cm)のところであるとすればDは約 25cm<sup>2</sup>/sec と推算される.なお海底土に接する海水の採水が困難であるとしても,

海底土からの垂直距離 Y₁ および Y₂の異なる 2 つの個所の Ra-228 濃度 C₁, C₂ が測 定できれば Fig. 7 Ⅲに示した下式によりDが推算される (MOORE, 1969 a).

[W] ラジウムを含む試料の成長速度:成分が炭酸カルシウムでその成長のさいラ ジウムをとりこむ生物起源化石硬組織にとってもっとも興味があると思われるのは, Ra-228 と Ra-226 の半減期のちがいを利用した試料各部分の年代測定である.すな わち生育中その海域のラジウム同位体比 (Ra-228/Ra-226=C<sub>0</sub>) が一定,つまりたと 之両核種の絶対量が時間的に変動してもその比は変らなければ、とりこまれてのち 数年~数十年たった部分では, Ra-228 が減少して残存し,一方 Ra-226 の減少は無 視できるので, Fig. 7, Wの上式の関係で,その部分の同位体比 C<sub>d</sub>から経過年代 t を求めうる.なおその部分が試料の現在の表面から深さdのところであれば,成長 速度 G =  $\frac{d}{t}$ も, Fig. 7 W下式で求めうる.

このような Ra-228 の減衰を利用した年代測定,成長速度推定は硫酸バリウムを 主体とする放射性温泉沈澱物として有名な秋田県玉川温泉産の北投石について試み られているが (SAITO et al., 1963), この場合は Ra-228 量をその娘諸核種の成長に ともなう放射能から面倒な数式計算により評価する方法であった.われわれの開発 した Ra-228 定量の新方法によれば,このような高ラジウム含有量の温泉沈澱物はも とより,「さんご」や貝殻等の生物起源炭酸塩について,より正確に若い年代測定, 成長速度推定が可能となると考える.ただし充分な測定精度をあげるには,Ra-228 含有量が 0.1 dpm/g 以下のような試料では Ra-228 の絶対量を確保するため,かなり 大きな試料でなければならないという制限はある.なおこのような炭酸カルシウム 試料についての Ra-228 定量簡易化のため,Ac-228 抽出に妨害となるカルシウムを, バリウムを担体としたロジオン酸塩によるラジウム共沈操作で除去し,この沈澱を 酸化分解して調製した塩化バリウム溶液からAcミルキング法を行なう方法も検討 したい.

さらにこのような研究により化石硬組織の年代が求まれば、その人工放射性核種 (Pu-239, 238 や Sr-90 など)の含有量も同時に定量してそれらを比較対照すること により、長期の環境放射能汚染の変動をしるなど有意義な研究をなしうると考える.

以上,海水および化石硬組織等に関する Ra-228 の研究は,いまだ緒についたば かりであるが,それぞれに有効な試料をとり扱い,測定データを拡充するとともに, 上記各方面への応用に少しづつ進みたいと考えている.

#### 参考文献

- BLANCHARD, R. L. (1963), Uranium decay series disequilibrium in age determination of marine calcium carbonates, Ph. D. dissertation, Washington University, St. Louis, Mo.,
- BLANCHARD, R. L. & OAKES (1965), Relationships between uranium and radium in coastal marine shells and their environment. J. Geophys. Res., vol. 70, no. 12,

p. 2911-2921.

- BLANCHARD, R. L., CHENG, M. H. & POTRATZ, H. A., (1967), Uranium and thorium series disequilibria in recent and fossil marine molluscan shells. J. Geophys. Res., vol. 72, no. 18, p. 4745-4757.
- BOWEN, V. T., WONG, K. M. & NOSHKIN, V. E. (1971), Plutonium-239 in and over the Atlantic Ocean. J. Mar. Res., vol. 29, no. 1, p. 1-10.
- BROECKER, W. S. (1963), A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. J. Geophys. Res., vol. 68, no. 9, p. 2817-2834.
- KAUFMAN, A. (1968), The distribution of  $Ra^{228}$  and  $Th^{228}$  in the oceans. CU-3139 -1.
- 小西健二・猪郷久義(1968),造石灰岩生物による環境解析.地質学論集,第3号.p.87-98.
- LAZAREV, K. F., GRASHCHENKO, S. M., NIKOLAYEV, D. S. & DROZHZHIN, V. M. (1965), Mesothorium-I concentration in the Black Sea (USSR). *Doklady Akademii Nauk SSSR*, vol. 164, no. 4, p. 910-912.
- LUCAS, H. F. (1957), Improved low-level alpha scintillation counter for radon. *Rev. Sci. Inst.*, vol. 28, p. 680-683.
- MIYAKE, Y. & SUGIMURA, Y. (1968), Plutonium content in the Western North Pacific waters. 気象研究所研究報告, vol. 19, no. 3, p. 481-485.
- MOORE, W. S. (1969 a), Measurement of Ra<sup>228</sup> and Th<sup>228</sup> in sea water. J Geophys. Res., vol. 74, no. 2, p. 694-704.
- MOORE, W. S. (1969 b), Oceanic concentrations of Radium-228. Earth Planet. Sci. Letters, vol. 6, p. 437-446.
- 中西 孝・福島和子・大久保隆・阪上正信(1971),トラック法によるα 放射体,とくに Pu, Ra, 定量法の検討.昭和46年日本原子力学会保健物理分科会予稿集, p. 28-29.
- NAKATANI, M. & SAKANOUE, M. (1971), Preparation of carrier-free <sup>148</sup>Gd (*a*-emitter) from proton-bombarbed europium. *Radioisotopes*, vol. 20, no. 9, p. 417-421.
- NOMURA, T. (1972), Radium-228 in sea water, M. S. Thesis, Kanazawa University.

SAITO, N., SASAKI, Y. & SAKAI, H. (1963), Radiochemical Interpretation on the formation of hokutolite. Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs, p. 182-198.

- 阪上正信・高木友雄 (1966), 古生物に対する放射化学からのアプローチー Activography, Fission Track, 年代測定一. 化石, 増刊号, p. 39-51.
- SAKANOUE, M., NOMURA, T., IMAI, T. & UZUYAMA, H. (1970), Radiochemical studies on <sup>228</sup>Ra in sea water and <sup>231</sup>Pa in sea sediments. 1970 Intern. Symp. Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, International Association of Geochemistry and Cosmochemistry (IAGC).
- SAKANOUE, M., NAKAURA, M. & IMAI, T. (1971), Determination of plutonium in environmental samples. Rep. Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, STI/PUB/280, p. 171-181.
- SMITH, K. A. & MERCER, E. R. (1970), The determination of radium-226 and radi-

um-228 in soils and plants, using radium-225 as a yield tracer. J. Radioanal. Chem., vol. 5, p. 303-312.

SZABO, B. J. (1967), Radium content in plankton and sea water in the Bahamas. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 31, p. 1321-1331.

WONG, K. M. (1971), Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments and marine organisms. *Anal. Chim. Acta*, vol. 56, p. 355-364.

# Determination of Radium Isotopes and the Role of Biological Calcium Carbonate as Environmental Monitors

M. SAKANOUE

### ABSTRACT

Radium isotopes are incorporated into marine biological carbonates from sea water during their growth.

Though a popular radium isotope, Ra-226, in these samples has been well studied, the study of another radium isotope, Ra-228 (half-life, 6.7 yr.) has been very few until now, because of its analytical difficulty. The new method for the determination of this nuclide has been developed by applying the milking of its daughter nuclide, Ac-228. Several sea water samples from the Pacific Ocean were successfully analysed for Ra-228 by this method, the determination of plutonium isotopes in these same samples due to fall-out being also carried out. Together with these results, the data about the content of Ra-228 in sea water are reviewed and the application of Ra-228 for oceanographical study is mentioned. The geochronological and environmental studies by both Ra-228 and artificial radionuclide in carbonate samples are also discussed.

# 造礁性石サンゴとシャコ貝よりもとめた

### アラレ石・海水間の Sr<sup>2+</sup> に関する分配定数\*

小西健二\*\* 大村明雄\*\* 原田知子\*\* 中山千賀子\*\*

### はじめに

無脊椎動物の硬組織をつくる代表物質である炭酸カルシウムは,常温・常圧の地 表条件のもとで,アラレ石・方解石・ヴァテライトおよび非晶質の4つの相として 存在する.それ故,生物硬組織をつくる炭酸カルシウムのなかに含まれる微量元素 の濃度も,1)上記の鉱物種――相依存性――,2)したがって母液中の濃度――塩度 と相関――,さらには3)水温――温度依存性――により規定されることが予想でき る.換言すれば,問題の微量元素に関する母液と炭酸カルシウムの間の分配定数 K<sup>CaCO</sup>, は,まず相と温度によりきまってしまう.

しかし,生物硬組織の場合は,さらに見掛け上,4)生物の種類による生理作用の 差ともいうべき,遺伝的な要素による支配——生理的選択性——が認められる.た とえば,同一水温下の同じ水域に生息した,同じ鉱物種の硬組織からなる生物種の 間でも,微量元素濃度を異にすることが知られている(LOWENSTAM,1964).この事 実は,生物硬組織中の微量元素量を溶液化学の平衡論の立場から取扱う場合,まず 第一に考慮にいれねばならぬ点である.一方,この生理的選択の強弱,つまり,室 内実験や理論計算による期待値からの偏差は,硬組織の形成機構(ご、では石灰化 作用)の "複雑さ"の目安になりうる.同様な考え方は,今迄にも ODUM (1957), LOWENSTAM (前出),DODD(1967)らにより,系統上の進化レベルの差の反映と してとらえられてきており,間接的だが,chemical taxonomyに用いうる訳であ る.

こうして,生物硬組織中の微量元素の研究も最近では,"母液"(海水ないしは体液) と硬組織の間の分配,という形で解析される方向に進みつ、あるが,一方では,炭酸カルシウム硬組織中の微量元素の存在状態も,(1)アラレ石または方解石との固溶 体 (2)別の鉱物種(たとえば燐酸塩・硫酸塩・水酸化物など),(3)結晶表面におけ るイオン吸着,(4)有機物,(5)流体包有物 などの多様性を示す可能性が論ぜられる 様になってきている(たとえば DODD,1967の総括).しかしながら,炭酸カルシウ ム硬組織中に相当量存在するストロンチウムは,アラレ石(または方解石)の結晶 格子内で,Ca<sup>2+</sup>イオンを置換するものが大部分であることは,第一近似として,ま ず誤りないところである.

Kenji KONISHI, Akio ÔMURA, Tomoko HARADA and Chikako NAKAYAMA: Observed partition coefficients of strontium between sea water and aragonite of hermatypic corals and Tridacnid bivalves.

<sup>\*\*</sup> 金沢大学理学部地学教室

この様に,生物硬組織内の微量元素につき問題点が整理されてきた中で,アラレ 石・海水間の Sr<sup>2+</sup>の分配定数の温度依存性を,室内実験で明示した KINSMAN & HOLLAND(1969)の研究は,細部では批判の余地が残されるものの,これまでの経 験的なストロンチウム温度計(たとえば DODD, 1965: HALLAM & PRICE, 1968) に,理論的な拠所を与える重要な貢献であった.KINSMAN (1969)は,ペルシャ湾と バハマ諸島の石サンゴ目の Sr<sup>2+</sup>量を,それぞれの海域の水温よりきまる分配定数と 海水のms<sup>4+</sup>/mc<sup>4+</sup> 濃度から算定される予測値と比較し,両者が比較的近いことから, このグループの生物は,海水から母液にいたる過程で,ms<sup>4+</sup>/mc<sup>4+</sup> が殆んど変らぬ, つまり,生理的選択性が極めて弱い道筋をへて石灰化がすすむことを推論した.表 現は異なるが,LOWENSTAM(前出)も同様な結論をのべている.このことは,muo<sup>4+</sup>/mc<sup>4+</sup> についてもいえて,このグループの生物の一つの特徴である(小西, 1971).

そこで、この生理的選択性の弱い石サンゴ目のアラレ石という天然物質で、上述の KINSMAN & HOLLANDの示した、分配定数の温度依存性を検討してみる為、本小論では、生息水温の異なる、南西諸島(喜界島・沖永良部島・与論島)、小笠原諸島(父島)、マライ半島(プラウ・ルウ、プラウ・カパス、シンガポール)、ニューブリテン島(タウイ岬)の8地点より採集された、造礁性石サンゴ目の現生試料と付近の海水を材料に、それぞれのms<sup>1</sup>/mc<sup>31</sup>より、見掛けの分配定数を求めてみた\*ただし、共生藻類 (zooxanthellae)の影響をはじめ、試料をなるべく等質化するために、分析試料は、造礁性で、かつ共生藻類を伴うものに限った.なお、石サンゴ目のほかに、生理的選択性を示すシャコガイ(軟体動物斧足類)も、与論島産と Duke of York 産のものを、比較試料として分析した.

謝 辞

本研究に使用した試料のうち南西諸島産のものは、文部省科学研究費による1967 ~68年の野外調査と、東大海洋研研究船淡青丸の KT-71-11 次航海の際、小笠原・グ ァム・ニューブリテン島産のものは、東大海洋研研究船白鳳丸の KH-71-1 次航海 の際、それぞれ採集されたものである.上記航海への参加をす、めて下さった海洋 研奈須紀幸所長と友田好文教授に厚く感謝するとともに、試料採取に御協力下さっ た玉田・神野両船長、加賀美英雄・本座栄一両博士はじめ、両航海同乗研究員・乗 組員の各位に、心から御礼申し上げる次第である.なおマライ半島の野外調査に際 しては、シンガポール国立博物館長アルフレット氏とシンガポール大学動物学教室の シャーマン博士に並々ならぬ御援助を頂いた.螢光X線分析とともに、原子吸光な らびに炎光分光分析法について御教示下さった岡山大温泉研究所の桜井義人と金沢 大の坂野昇平の両博士にも深く感謝の意を捧げたい.

<sup>\*</sup> た、し一部はストロンチウム濃度のみ分析した.



第1図 造礁性石サンゴの産地(×印は本研究のため試料を採取した産地)

1. 海水(何れも水深2m以浅の表層水)

(1) 喜界島沖 (129°42'E: 28°15'N) (1971 年 8 月採取)

(2) 父島二見湾 (142°11.5'E: 27°05'N) (1971年1月採取)

(3) Pulau Ru (102°35′E:5°50′N) (1969年8月採取)

(4) Singapore 南端沖の小島 (103°50'E: 1°15'N) (1969年8月採取)

(5) New Britain 島 Tawui 岬 (152°10'E: 4°08'S) (1971年2月採取)

なお、参考試料として、次の4点の海水も分析した.

(6) 大島海峡久慈湾(129°15′E:28°12.5′N)(1971年8月採取)

- (7) 与論島赤崎沖(1971年4月採取)
- (8) 与論島茶花沖(1971年4月採取)

(9) Guam 島 Toguan 湾 (144°39.5′E: 13°16.5′N) (1971年2月採取)

2. 石サンゴ (何れも深度3 m以浅)

- (1) 喜界島西岸坂峯の海岸 (129°59'E: 28°19'N) (1968年7月採取)
- (2) 父島二見湾北東岸 (142°12′E: 27°05′N) (1971年1月採取)
- (3) New Britain 岛 Tawui 岬 (152°10′E: 4°08′S) (1971年2月採取)
- (4) Pulau Ru (102°35'E:5°50'N) (1969年8月採取)
- (5) Pulau Kapas (103°15′E:5°10′N) (1969年8月採取)
- (6) Singapore 南端沖の小島海岸(103°50'E:1°15'N)(1969年8月採取)

昭和47年12月

- (7) 与論島ウカチ海岸(128°25′E: 27°03.5′N)と赤崎沖リーフ(128°28′E: 27°02′N)
   (1968年4月採取)
- (8) 沖永良部島新城沖泊海岸 (128°34′E: 27°24′N)と知名西の白浜海岸 (128°35.5′
   E: 27°19.5′N) (1968年8月採取)
- 3. シャコガイ
  - (1) 与論島ミナタ離 (128°27′E: 27°03′N) 海浜打上げ.(1968年4月採取) Tridacna crocea.
  - (2) Duke of York 島西岸 (New Britain 島北東端の東約20km) (152°26.5′E:4°
     11′S) T. squamosa, T. maxima, T. gigas.

### 分析 方法

1. 海 水

海水は採水後,数ヶ月実験室に放置したものを,0.45µ membrane 濾紙で濾過後, Sr は原子吸光分光分析(日本ジァレル・アッシュ原子吸光分光分析装置使用),Ca は炎光分光分析(上記装置を炎光分光分析用にセットの上,使用)で,それぞれ0.3 mg-atom/1のSr 標準溶液と,0.1mg-atom/1のCa 標準溶液を用い,何れも標準添 加法で測定を行なった.た、しCaの場合は,発光強度とCa 濃度の一次関数関係 をうるためと,他イオンによる干渉を消すために,海水試料をSrCl<sub>2</sub>0.1%含む稀 釈海水にして測定した.測定条件は次の通りである.

	Sr	Ca
波 長:	460.7mµ	422.7mµ
陰極ランプ電流:	20mA	
水素ガス圧:	0.7kg/cm <sup>2</sup>	0.7kg/cm <sup>z</sup>
空気圧:	1.0kg/cm <sup>z</sup>	1.0kg/cm <sup>2</sup>
光電子增倍管:	450V	450V
gain	6.9	78.0
damping	1	1

海水中の塩素量測定は,基準化されている Mohr の滴定法によった.

2. アラレ石(石サンゴおよびシャコガイ)

アラレ石中の Sr<sup>2+</sup> 量は, 試料を超音波洗浄後, Spex ボールミルで200メッシュ以下に粉砕し, 螢光X線分析(理学電機, 螢光X線分析装置使用)による混合標準法よりもとめた.標準試料には, SrCO<sub>3</sub> と CaCO<sub>3</sub> (ともに特級化学試薬)の混合物 (Spex Mixer で 1 時間混合)で SrCO<sub>3</sub> が0.2%毎に 0~2.0%まで含まれる範囲のものを用い, SrK $\alpha$ の強度と Sr 濃度の関係を示す検量線を作成し, 定量を行なった. 測定に際しての統計誤差は次の様であるが, ほかに計数誤差・器械誤差・粒度差による誤差が考えられる.

Sr (ppm)	統計誤差		
7000<	<± 1.3%		
5000~7000	<± 1.7%		
$2500 \sim 5000$	$<\pm$ 2.2%		
$1000 \sim 2500$	$<\pm$ 4.2%		
<1000	$<\pm 20.2\%$		
測定条件は次の通りである.			
対 陰 極:W	attenuation	:	2
加速電圧: 50KV	low level	:	240
管球電流: 20mA	window	:	500
分光結晶:LiF	position	:	1

アラレ石中の Ca<sup>2+</sup> 量は,粉末試料0.1gを 6N-HCl 10mlに溶解後,稀釈溶液にし, 海水の場合と同様に,炎光分光分析でもとめた.

2

#### 測 定 結 果

海水の Sr, Ca 濃度, Sr/Ca 比, 塩素量の測定結果は, 第1表に示した通りであ る.石サンゴの産地および種あるいは科別の,Sr,Ca量,Sr/Ca比を示したのが第 2表で、こ、では、各産地の年平均水温のほか、第1表に示した海水の msr<sup>2</sup>/mca<sup>2</sup> を用いて見掛けの分配定数をもとめた結果も示してある。第3表はシャコガイの分 析結果を示したものである.

#### 暑 察

渔 水

海水中の Sr/Ca 比は今迄にも多数の研究者により世界各地で測定されてきてお り,何れも(0.82~0.90) × 10<sup>-2</sup>の範囲に入るとされている (MACKENZIE, 1964: CULKIN, 1965). たとえば KINSMAN (1969)は,平均値として,(0.86±0.04)×10<sup>-2</sup> を用いている.しかし実際には,Sr 濃度のバラツキ (たとえば ANGINO et al, 1966) からも予想される如く、可成りの地域差が認められ(たとえば金森、1961)、今回の 分析結果も同様な結果を与えている.た、し,喜界島沖の一例を除き, Sr 濃度, msrt/mcat·の何れも、金森が、西部太平洋中~低緯度域より報告した範囲に入る. グァム島 Toguan 湾,シンガポール, Pulau Ruは,塩素量からも推定される様に, 何れも,河川を通じ相当量の陸水の流入のある地域である.

### 石サンゴ目

石サンゴ目のアラレ石中の Sr/Ca 値については, THOMPSON & CHOW (1955), ODUM (1957). LOWENSTAM (1964)をはじめ、いくつかのすぐれた報告がある. LOW-ENSTAMに似たアプローチで、Pulau Ru, Pulau Kapas, Singaporeの3地点で、 石サンゴ目を検討した S AKURAI (1970 MS) は,前述の様な石サンゴ目の生理的選

択性の弱さを再確認するとともに、細かにみた場合、石サンゴ目のなかでも、科の レベルによる差を認めうることを示した(第2図). Pulau Ruや Pulau Kapasの Acroporidae (ミドリイシ科)と Pocilloporidaeの一部は、同一産地の他の科にく らべ Sr 濃度が高く、喜界島の例もこのことを示唆している. Acroporidae のこの 様な特性はUについても知られている(化石については BROECKER *et al.*, 1968: 現生試料については大村ほか、1969). これが Acroporidae の科としての特性か、

	Sr mg-atom/l	Ca mg-atom/1	$Sr/Ca \times 10^3$	Cl ‰	
喜 界 岛 沖	0.080	10.5	7.6	19.00	
父 島 (二見湾)	0.092	10.0	9.2	19.23	
Pulau Ru	0.089	10.5	8.5	18.3	
Pulau Kapas		—		—	
Singapore	0.084	10.0	8.4	17.8	
New Britain (Tawui Point)	0.091	10.0	9.1	19.04	
大島海峡(久慈)	0.095	10.0	9.5	18.88	
与論島(赤崎)	0.102	9.5	10.7	19.25	
与論島(茶花)	0.102	9.5	10.7	19.21	
Guam (Toguan Bay)	0.094	9.0	10.4	18.00	

第1表 海水の分析結果

第2	2 表	石サ	ンゴ	(造礁性)	の分析結果
----	-----	----	----	-------	-------

	種又は科名	Sr ppm	Ca mg-atom/1	$\mathrm{Sr}_{/\mathrm{Ca}} \times 10^{3}$	分配定数 (Sr/Ca)サンゴ (Sr/Ca)海水
客 界 島 (24.0℃)	Acropora sp. Favites virens Pocillopora sp.	8540±100 · 7970±100 8330±100	0.98 0.95 1.00	9.95 9.52 9.50	1.31 1.25 1.25
父島(二見湾) (23.6℃)	Galaxea fascicularis Pocillopora sp.	$7850 \pm 90$ $7980 \pm 90$	0.81 0.98	11.10 9.95	1.21 1.04
New Britain (Tawui Point) (28.0くて)	Seriatopora crassa Favia palauensis Favia paelida Orbicella curta Coeloseris mayeri	$7610 \pm 90 7570 \pm 90 7690 \pm 90 7610 \pm 90 7630 \pm 90 7630 \pm 90 $	0.99 0.95 0.94 0.98 0.95	8.77 9.09 9.32 8.87 9.16	0.96 1.00 1.02 0.97 1.01
Pulau Ru (28~29°C)	Acroporidae 5 spp. Fungiidae 6 spp. Faviidae 2 spp. Pocilloporidae 2 spp. Pectiniidae 1 sp.	$8190 \pm 120$ $7800 \pm 95$ $7665 \pm 215$ $7425 \pm 475$ 7850	 		
Pulau Kapas (28~29°C)	Acroporidae 4spp. Fungiidae 1sp. Pectiniidae 1sp. Pocilloporidae 1sp.	8380±90 7680 7960 8080	 	  9.71	
Singapore (28-29°C)	Faviidae 3spp. Poritidae 2spp.	7870±140 7930±630		_	

		Sr ppm	Ca mg-atom/1	Sr <sub>/Ca</sub> ×10 <sup>3</sup>	分配定数 (Sr/Ca)シャコガイ (Sr/Ca) 海水
Tridacna aian	内層	1180±50	0.92	1.46	0.16
(New Britain)	外層	$1290 \pm 50$	0.99	1.48	0.16
Tridacna	内層	$1210\pm50$	0.85	1.64	0.18
(New Britain)	外附	1260±50	1.01	1.43	0.16
<b>Trid</b> acna	内層	(1) $1190 \pm 50$ (2) $1490 \pm 50$ (3) $1250 \pm 50$ (4) $1260 \pm 50$	1.04 0.89 1.02 0.99	1.31 1.91 1.40 1.45	0. 14 0. 21 0. 15 0. 16
(New Britain)	外層	(1) $1130 \pm 50$ (2) $1170 \pm 50$ (3) $1070 \pm 50$ (4) $1110 \pm 50$	0, 98 0, 99 0, 93 0, 86	1.32 1.34 1.31 1.47	0. 15 0. 15 0. 14 0. 16
Tridacna	内層	(1) 1570 (2) 1620	_	_	_
(与論島)	外層	(1) 1990 (2) 1970	_	-	_
Glycymeris	内屑	3800±100	_	_	_
(北海道)	外層	950±100	_	_	_
Cardium	内層	<ol> <li>(1) 2850</li> <li>(2) 3570</li> <li>(3) 3180</li> <li>(4) 3410</li> </ol>	_		_
(Europe)	外層	(1) 1920 (2) 1360 (3) 2530 (4) 2630	_	_	_
		U ppm			
Tridacna	内層	$0.065 \pm 0.004$ $0.043 \pm 0.001$	_		-
crocca (与論島)	外層	$0.479 \pm 0.011$ $0.263 \pm 0.006$	_	-	_

第3表 シャコガイの分析結果 (ただし他の種類の二枚貝の既報分析結果も含む)

同科で代表される様な,一般に枝状で,生長速度が早く,また群体の中の部分で生 長率の異なる(TAMURA & HADA,1932: GOREAU, 1961, 1963) グループの特性か は,なお検討の余地がある.石サンゴ目の生長速度は,光や水温の様な外界条件の ほかに,種,群体の年令・群体の中の部分・酵素の活性などにより規定されると考 えられる.非造礁性サンゴや共生藻類をもたぬ造礁性サンゴを,共生藻類をもつ造 礁性サンゴと比較した場合に認められる,SrやU量の差(THOMPSON & LIVING-STON, 1970) も,両者間の生長速度の差として把えることができる.

なお,第2表に示された各産地の平均水温から(倉田,1969:重井,1970:杉山, 1937:高橋,1968など),父島と New Britain 島の間で4~5℃の減少,したがっ て見掛けの分配定数の増加が予想されるが,分析結果も,この考えを裏付けている.

		Sr	content	(IO <sup>3</sup> ppm)
	7.0	7.5	8.0	8.5
ACROPORIDAE	•		(5	) ' i) (4)
POCILLOPORIDAE		(2)	× (1)	
FUNGIIDAE		× (1)	(6)	t"
FAVIIDAE		(2)		
PORITIDAE			- (3)	
PECTINIIDAE			(1) × (1)	• PULAU RU
AHERMATYPIC				- X PULAU KAPAS
DENDROPHYLLIDA	E			SINGAPORE
L	<b>I</b>			···· • • • • • • • • • • • • • • • • •

第2図 マレイ半島東岸産造礁サンゴ骨格の Sr 量 (SAKURAI, 1970 MS)

ただし水温差のほとんどない喜界島と父島でも,かなりの差がある点は. 生長速度 の異なるものを一括したためと解釈される. さらに, Sr 量のみによる比較を許せば Pulau Ruや Pulau Kapasと喜界島・与論島 (8440±155 ppm, 3標本の平均)・沖 永良部島 (8570±45 ppm, 3標本の平均) など南西諸島との間で, Acroporidae の示 す著しい差異は,生長速度の差を上廻る温度支配の可能性を強く示唆している. つ まりアラレ石骨格中の Sr 量と水温の間の負の相関関係は, Acroporidae をはじめ, 共生藻類を件う造礁サンゴでは明かに成立っている. しかしながら, 天然試料より 得られた "見掛けの分配定数"の与える水温 (KINSMAN & HOLLAND 1969) は, 父島の例を除き,実際の生息水温と一致せず,なお生理的選択作用の働いているこ とを物語っている. なお,さきに指摘した生長速度との正の相関については,更に 詳細に検討中である.

シャコガイ

シャコガイより求めた見掛けの分配定数を、石サンゴ目のそれと比べれば、子想 通り、生理的選択性は明瞭であり、シャコガイの extrapallial fluid か、貝殻形成 の場の"溶液"の msr/mcar が、海水のそれと異なることを示唆している.与論 島産と New Britain 島産の間で、共通種を欠くため、推論の域を脱しないが、仮 に、外層か内層の何れか一方の、見掛けの分配定数を比較してみると、両地点間で 可成りの差が認められ、これは 1)両地点間の平均水温の差の反映か、2)種による 差、あるいは、3)両者の組合せによるものと考えられる.種による差としては、Palauの同一産地産シャコガイのうち、T. croceaが、他の種(T. elongata, T. cumin gi, T. squamosa)にくらべ Sr を濃集している事実(LOWENSTAM,1964)からも,同種の特性が考えられる.しかし, Mytilus edulisの内層(DODD,1965)や Cardium eduleの外層(HALLAM & PRICE,1968)について,経験的に確立された Sr 量と水温 の逆相関の関係が Tridacna でも成立つ可能性は強い.

次に、内・外両層間でSr量の差が、与論島産 T. crocea では最も明瞭で、New Britain 島産 T. squamosa をはじめ、T. gigasや T. maxima では、殆んど不明瞭な 点を考察してみよう.ODUM (1957)は、膨大な分析結果から、二枚貝の内外両層間 でmsr/mca<sup>+</sup>に関し、有意の差がないと結論したが、同一個体内でも微量元素濃度 が決して均質でないことが次第に知られる様になってきている.Mytilus edulisの 様に、内外両層が、それぞれアラレ石と方解石という、2つの異なった鉱物種から なる場合は、相依存性により当然であるが、Cardium eduleや Glycymeris yessoensisの様に、両層ともアラレ石からなる場合でも、両層間で有意の差があることが 示されている (HALLAM& PRICE,前出:KONISHI & SAKAI, 1972: 第3 表参照).

与論島産 T. crocea では、Sr は内層よりも外層に濃集するという、Uや Na と同様の傾向が認められる. 極く僅差ではあるが、New Britain 島産 T. gigas について も、同様の傾向が読みとれる. しかし、同一産地でも、T. squamosa の場合は、両 層間に有意の差があるとは認め難く、T. maxima では、これまた僅差ではあるが、 むしろ外層よりも内層に濃集するという、上記の Cardium eduleや Glycymeris yessoensis と同じ傾向を認めることができる.

シャコガイの外層と内層は、それぞれ外套膜縁で形成される crossed lamellar structure と,外套膜表面で形成される complex crossed lamellar structure とい う差はあるが,ともに一つの生長層として,extrapallial fluid から, ほゞ同時に沈 積され,付加 (accretion)により次第に生長してゆく.したがって, New Britain 島の T. spp.の様に両層間でアラレ石中の微量元素量や見掛けの分配定数に有意の 差を生じないことの方が理解しやすく, 与論島産 T. croceaなどに認められる不均 質分布は説明が必要となる.勿論,これも種による差異として説明しうるが,逆に New Britainの3種とも著しい差がないことは,石灰化作用に対する水温のような 外界条件の影響として考える余地を残している.あるいは,内層と外層で貝殻の形 成機構に差があることを示唆するものかもしれない、両層間で成長速度の異なる点 (SWAN, 1956: NELSON, 1963) も,現在手許にある不充分な資料からは解析不能で ある.こ、では,二枚貝殻中のSrの分布が,常に内・外両層間で不均質であるとは限ら ず,種によっては,ODUM (1957)の指摘した様に,両層間で殆んど差異を示さぬ場 合や,不均質でも内層よりも外層に濃集する種 (T. crocea)も存在することを報告す るにと、めたい.なおSrの分布の不均質性については,生長速度や個体年令など と関連して,検討を続けている.

### 参考文献

- ANGINO, E. E., BILLINGS, G. K. and ANDERSON, N., 1966, Observed variations in the strontium concentration of sea water. *Chem. Geol.*, vol. 1, p. 145-153.
- BROECKER,W. S., THURBER, D. L., GODDARD, J., KU, TEH-LUNG, and MATTHEWS, K. J., 1968, Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep-sea sediments. *Science*, vol. 159, p. 297-300.
- DODD, J. R., 1965, Environmental control of Sr and Mg in Mytilus. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 29, p. 385-398.
- DODD, J. R., 1967, Mg and Sr in calcareous skeletons: a review. *Jour. Paleont.*, vol. 41, p. 1313-1329.
- GOREAU, T. F., 1961, Problems of growth and calcareous deposition in reef corals. *Endeavour*, vol. 20, p. 32-39.
- GOREAU, T. F., 1963, Calcium carbonate deposition by coralline algae and corals in relation to their roles as reef-builders. Ann. N. Y. Acad. Sci., vol. 109, p. 127-167.
- HALLAM, A. and PRICE, N. B., 1968, Environmental and biochemical control of strontium in shells of *Cardium edule. Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 32, p. 319-328.
- 金森暢子,1961,気圏・水圏におけるカルシウム・ストロンチウム,特にストロンチウム の分布と循環(名大理学博士学位論文手記)
- KINSMAN, D. J., 1969, Interpretation of Sr concentrations in carbonate minerals and rocks. *Jour. Sed. Petrol.*, vol. 39, p. 486-508.
- KINSMAN, D. J. and HOLLAND, D. D., 1969, The co-precipitation of cations with CaCO<sub>3</sub> IV. The co-precipitation of  $Sr^{2+}$  with aragonite between 16° and 96°C. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 33, p. 1-17.
- 小西健二, 1971, 古生物による海底堆積物の年代決定. 海洋科学, vol. 3, no. 13, p. 38-44.
- KONISHI, K. and SAKAI, H., 1972, Fibrous aragonite of fresh-water origin in sealed Pliocene *Glycymeris yessoensis. Japan. Jour. Geol. Geogr.*, vol. 42, nos. 1-4, p. 19-30.
- 倉田洋二, 1969, 小笠原諸島礒根資源調查報告書.( 東京都水産試験場報告), p. 1-32.
- LOWENSTAM, H. A., 1964, Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the Recent marine biota at Palau and from fossil Gastropoda. *in* "Isotopic and Cosmic Chemistry (Edited by H. CRAIG, S. L. MILLER and G. J. WASSERBURG (North-Holland) Pub. Co., Amsterdam), p. 114-132.
- MACKENZIE, F. T., 1964, Sr content and variable Sr-chlorinity relationship of Sargasso Sea water. *Science*, vol. 146, p. 517-518.
- NELSON, D. J., 1963, The strontium and calcium relationships in Clinch and Tennessee River mollusks. *in* "Radioecology" (edited by V. SCHULTZ and A. W. KLE-MENT, Jr.) (Reinhold, N. Y.), p. 203-211.
- ODUM, H. T., 1957, Biogeochemical deposition of strontium. Publ. Inst. Marine Sci., Univ. Texas, vol. 4, no. 2, p. 38-114.
- 大村明雄・小西健二・浜田達二,1969,造礁サンゴの<sup>230</sup>Th および<sup>231</sup>Pa 年令と<sup>14</sup>C 年令, 化石増刊号(化石硬組織内の同位体) p. 53-65.

- ÔMURA, A., KONISHI, K., NAKANISHI, T. and SAKANOUE, M., 1973 (in press), Heterogeneties of uranium distribution in fossil and present-day *Tridacna* shells and their implication to dating (submitted to *Japan. Jour. Geol. Geogr.*, vol. 43).
- PILKEY, O. H. and GOODELL, H. G., 1963, Trace elements in Recent mollusk shells. Limn. & Oceanogr., vol. 8, p. 137-148.
- ROSEWATER, J., 1965, The family Tridacnidae in the Indo-Pacific. Indo-Pacific Mollusca, vol. 1, no. 6, p. 347-396.

SAKURAI, T., 1970, Strontium contents in biogenic calcareous skeletons. Grad. thesis, Dept. Earth Sci., Fac. Sci., Kanazawa Univ., 72 p. (Unpublished manuscript)

- 重井陸夫,1970,小笠原諸島の海産無脊椎動物相."小笠原の自然"----小笠原諸島の学術天 然記念物調査報告書---(文部省・文化庁) MEJ 6774, p. 45-60.
- 杉山敏郎,1937,本邦沿岸産現棲造礁珊瑚に就きて.東北帝大理地質古生物邦文報告,№ 26,60 p.
- SWAN, E. F., 1956, The meaning of strontium-calcium ratios. *Deep-sea Research*, vol. 4, p. 71.
- TAMURA, T. and HADA, Y., 1932, Growth rate of reef building corals, inhabiting in the South Sea Islands. Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ., Ser. 4, vol. 7, p. 433-455.
- 高橋淳雄,1968,自然公園としての奄美群島沿岸海況の特徴,奄美群島自然公園子定地基 本調査書(鹿児島県刊) p. 31-52.
- THOMPSON, T. G. and CHOW, T. J., 1955, The strontium-calcium atom ratio in carbonate-secreting marine organisms. Pap. Mar. Biol. and Oceanogr., *Deep-Sea Res. Suppl.* to vol. 3, p. 20-39.
- THOMPSON, G. and LIVINGSTON, H. D., 1970, Strontium and uranium concentrations in aragonite precipitated by some modern corals. *Earth & Planet. Sci. Lett.*, vol. 8, p. 439-442.
- TUREKIAN, K., 1964, The marine geochemistry of strontium. *Geochim. Cosmochim.* Acta, vol. 28, p. 1479-1496.

# Observed partition coefficients of strontium between sea water and aragonite of hermatypic corals and Tridacnid bivalves

K. KONISHI, A. ÔMURA, T. HARADA and C. NAKAYAMA

### ABSTRACT

Zooxanthellae-bearing hermatypic corals characterized with a very feeble physiological discrimination against minor elements (U, Sr), and their inhabiting sea water were collected from the tropical (New Britain and Malay Peninsula) and subtropical (Ogasawara and Ryukyu Islands) localities, and the  $m_{Sr}$ ./ $m_{ca}$ . of the coralline aragonite and sea water samples were measured in order to observe the partition coefficients of strontium between them.

The result suggests some physiological control possibly attributable to a rate of growth, operating to discriminate a slight amount of strontium even within the hermatypic corals. Fast growing Acroporidae tend to concentrate more strontium than the families with slower growth. Nevertheless, a temperature dependence of the observed partition coefficients is demonstrable in the zooxanthellae-bearing hermatypic corals with a similar growth rate. Tridacnid shells analyzed for comparison show a distinct difference in strontium concentration between two structural layers in *T. crocea* from the Ryukyus, but almost uniform distribution in *T. gigas, T. maxima* and *T. squamosa* from New Britain. *T. crocea* on hand concentrates more strontium in the outer crossed-lamellar layer, in contrast to some aragonitic bivalves previously reported (e. g. HALLAM & PRICE, 1968; KONISHI & SAKAI, 1972).

### 現生および化石サンゴ中のウランの偏在について\*

大村明雄\*\*・小西健二\*\*・中西 孝\*\*\*

### はじめに

ウラン (<sup>238</sup>U) およびアクチノウラン (<sup>235</sup>U) とそれぞれの娘核種であるイオニウム (<sup>230</sup>Th) およびプロトアクチニウム (<sup>231</sup>Pa) の放射能比 (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U あるいは <sup>230</sup>Th/ <sup>234</sup>U, および <sup>231</sup>Pa/<sup>235</sup>U) が,第四紀後期の年代測定に有効であることが BARNES ら (1956) および SACKETT and POTRATZ (1963) によって指摘されて以来,炭酸塩を 主成分とする各種の生物硬組織に含まれているウランについては,よく知られるよ うになってきた.たしかに,イオニウムおよびプロトアクチニウム成長法といわれ る上記年代測定法は炭素-14法の測定限界をこえ,カリウム・アルゴン法およびル ビジウム・ストロンチウム法などでは信頼性が低いとされている数万~数十万年以 前の地史解明には有効な手段であろう.しかしながら,主として用いられてきた材 料が,生物の生理作用を通して形成されたもので,その形成機構の内容が充分に把 握されていない現在では,上記諸核種がどのようにして硬組織内に固定されていく かは未解決の問題となっている.また炭酸塩は珪酸塩などと比べて天然の条件下で は,溶解あるいは再結晶化などに代表される続成作用を被むりやすいが,それにと もなって,ウランなどがどのように挙動するかも,上記年代測定法にとってもっと も基本的な問題でありながら,決して充分な検討がなされているとはいえない.

本小論では,生理作用の結果造礁性サンゴの硬組織中に,ウランがどのように分 布するか,また結晶型などから続成作用を被むっていないとされる(判定基準は大 村・小西,1970,を参照されたい)化石硬組織中のウラン分布とを比較して,同様 の分布パターンが得られるかを検討し,新知見を得たのでここに報告したい.

報告を行なうにあたり, αスペクトル法による諸核種の分析には, 阪上正信教授 をはじめとする金沢大学理学部放射化学教室の各位から,また原子炉における熱中 性子照射に際しては,京都大学原子炉実験所の橋本哲夫氏をはじめとする同実験所 の各位から,それぞれ御便宜をはかっていただいた.ここに深く謝意を表する.な お本研究の一部には,文部省科学研究費を使用した.

### 試 料

本研究に用いた試料は,現生サンゴ2個,化石サンゴ3個の計5個で,いずれも 塊状の造礁性サンゴである.

<sup>\*</sup>Akio ÔMURA, Kenji KONISHI and Takashi NAKANISHI: On the unhomogeneous distribution of uranium in present-day and fossil corals.

<sup>\*\*</sup> 金沢大学理学部地学教室

<sup>\*\*\*</sup> 金沢大学理学部化学教室

現生試料のうち, CEM-1 は沖永良部島国頭岬付近で, 干潮時の水深約50cmから採 集された Favia sp. で, 群体 (colony) は直径約25cm, ほぼ半球形を呈する. CYM-7 は与論島茶花北北西約500mの礁湖内(干潮時の水深約1m)で採集された Porites sp. で, 群体は不定形塊状, 最大径約30cm, 高さ約25cmの大きさを有する. なお両 試料とも採集時に, 軟組織(ポリプ)をできるだけ破損しないように注意し, 数日 間各採集地で自然乾燥をした. したがって, 試料の表面部は, 乾燥した軟組織が付 着した状態で実験室に持ち込まれた.

化石試料として用いた3個はいずれも直径数10cm以上のブロックの一部である. CK-42は喜界島志戸桶海岸(高潮位上約0.7mの地点)の隆起サンゴ礁から,CE-3 は沖永良部島白浜海岸の沈水サンゴ礁(水深6m)から,またCE-17は同島国頭岬 付近(現空港付近,海抜約15mの地点)の中川(1967)の瀬利覚層から採集された. CK-42およびCE-17の採集地の石灰岩層はいずれも,成長方向を保持したままの大 型のサンゴ化石を密集して産するところから,サンゴ礁として堆積したものである と予想される.

### 分析 方法

ウラン・トリウムおよびプロトアクチニウムの同位体量および同位体比は, αス ペクトル法を用いた.本法の詳細はすでに報告済みなので既報論文(大村・小西, 前出)を参照していただきたい.ウランの分布については,中西ら(1971)と同じ フィッション・トラック法を用いた.今回の熱中性子照射には,京都大学原子炉実 験所の KUR 炉(出力5,000KW)の気圧輸送管(Pn-3;熱中性子束密度, 2.34×10<sup>13</sup> 中性子/cm<sup>\*</sup>・秒・5,000KW)を使用した.この際.試料中のウラン含有量に応じて, トラック密度が10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>トラック/cmになるように,照射時間(実際には20分間) を選定した.また,ウランの定量の一部もフィッション・トラック法によったが, これには,超音波洗浄器で充分洗浄後,α スペクトル法に用いられたと同じ量(約 40~50g) を混合しながら粉粋し, 粒径を200~250 mesh にそろえた粉体 試料を用 いた. 直径約5mm,長さ約10mmのポリエチレン管の底部に,熱希塩酸で洗浄して表 面汚染を完全に除去した白雲母を入れ,その上に約2mmの厚さに試料粉体を一様に つめ、脱脂綿およびポリエチレン管の蓋で固定したもの(第1図)を、あらかじめ α スペクトル法でウラン含有量が求められている試料をモニターとして, 試料と同 時に熱中性子照射を行なった.実験条件は上記と同じく, KUR の Pn-3 で20分間 (熱中性子束は2.8×10<sup>16</sup> 中性子/cm・5,000KW)の照射である.照射後,試料および 白雲母の誘導放射能の減衰を待ち,白雲母を取出し,室温(約20℃)・46%フッ化水素 酸で約30分間腐食処理をした.水洗・乾燥後,光学顕微鏡で100倍に拡大し観察を 行ない,モニターとして用いたウラン量の既知試料から,核分裂現象をフィッショ ン・トラックとして検出する効率(中西らの式〔1〕のK)を求め、試料のウラン 量を計算によって求めた.

ウラン分布を知るには、各試料中に測線を設け、それに沿ったウラン量の変化を

求める方法をとった.しかしながら,シャコ貝などと違い,骨格内には一見して明瞭な"成長線"を示さない造礁性サンゴを試料としたため,axial な成長方向に平行な断面と垂直な断面を得,それぞれの断面で第2回に示すような方向に測線を設けた.各断面の空隙にエポキシ樹脂を完全にうめこんだ後,カーボランダムおよび酸化クローム粉を用いて完全に平面化した.これにトラック検出器としての白雲母を密着させ,ポリカーボネイトおよび"セロテープ"で固定して,熱中性子照射を行なった.照射後,白雲母を上記と同様に処理し,前に設定した測線にそって,0.3 mm巾で,0.05mm毎の長さに区切った連続した計数単位(面積1.5×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>)を作った.

なおフィッション・トラック法の原理については,中西ら(前出)に詳しいので, ここでは省略する.





第2図 サンゴ骨格中に設けられたウラ ン分布を知るための測線

第1図 フィッション・トラック法によ るウラン定量のための原子炉照射試料

CAMDUE	ISOTOPE CONTENT					ACTIVITY	Y RATIO		APPARE	APPARENT AGE	
SAMPLE	234U (ppm)	232Th(ppm)	280 Th(dmg)	231Pa(dmg)	234U/234U	230Th/202Th	200Th/254U	211Pa/225U	Th Age(yr.)	mpa Age(yr.)	
CEM-1	2.70	0.116	0.0788	0.0168	1.15	2.86	0.0346	0.184	3,800	9,500	
	±0.07	±0.005	±0.0022	±0.0008	±0.03	±0.14	±0.0012	±0.009	±100	±500	
CYM-7	2.10	0.0143	0.00700	0.0108	1.10	2.06	0.00412	0.153	450	7,800	
	±0.04	±0.0012	±0.00043	±0.0005	±0.03	±0.21	±0.00026	±0.007	± 30	±400	
CK-42	3.06	0.0873	0.114	0.0166	1.06	5.49	0.0477	0.160	5,300	8,200	
	±0.07	±0.0062	±0.004	±0.0008	±0.03	±0.43	±0.0018	±0.009	±200	±500	
CE-17	2.89	0.0742	1.32	0.0835	1.09	74.5	0.570	0.854	92, 000	90,000	
	±0.05	±0.0072	±0.02	±0.0020	±0.02	±7.4	±0.13	±0.024	±2,000	±3,000	
CE-3	3.04	0.0362	0.0867	0.0150	1.17	10.0	0.0331	0.146	3,600	7,400	
	±0.17	±0.0031	±0.0027	±0.0004	±0.09	±0.9	±0.0021	±0.009	±150	± 200	

第1表分析結果



第3回 CEM-1 試料の日測線上のウラン量の変化



第4回 CEM-1 試料の Va・Vb・Vc 測線上のウラン量の変化



果

α スペクトル法によって求められた各試料中のウラン・トリウムおよびプロトア クチニウム同位体量と同位体比を,見掛けのイオニウムおよびプロトアクチニウム 年令とともに第1表に示す.本法での分析に,筆者らは現生・化石試料とも40g(ア ラレ石の比重を2.94とすると体積にして13.6cmとなるが,サンゴ骨格は多孔質であ るため,見掛けの体積はより大きい)の試料を用いているため,第1表の各値は, それぞれの試料中の平均値としてよかろう.

ウラン分布を知るために行なったフィッション・トラック法で、今回は誤差を生 ぜしめると思われる諸条件の検討が必らずしも充分ではないため、第3・4・5お よび6図は、ウラン量の変化を、各測線上に前記のように設けられた計数単位中の トラック数を計数し、連続的にトラック密度の変化として表わしたものである.な お、骨格表面に付着する軟組織あるいは共生藻類の zooxanthelae など他の生物体 の影響を除くため、前記の水洗以外に、過酸化水素・水酸化ナトリウム・塩酸ヒド ロキシルアミンおよびアンチホルミンなどの一般に用いられる有機物分解剤で処理 を施したものについての結果も同時に示している.

各分析結果を示した図から、サンゴ骨格中には、シャコ貝の外層と内層の間でみ られたような偏在(大村・小西,1971;中西ら,前出)はないにしても、ウランが 決して一様に分布していない事は明らかである.なお図中のトラック密度の差は 各計数単位内のトラック数が100個前後であることから、統計処理によって得ら れる計数誤差(約10%)を考慮に入れても、充分有意の差といえる.このようなサ ンゴ中の axial および radial 両成長方向ともにみられるウラン分布の不均一性には、 0.3mm×0.05mm(面積1.5×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>)の計数単位における計数では、規則性がみられ ない.また、現生・化石試料とも、とくにトラック密度の変化に関して目立った差 を示していないことから、本研究で用いられた化石試料については、死後ウランの 混入および溶脱がなかったと判断できよう.

現生サンゴ中のウラン分布の不均一性については,先に SCHROEDERら(1970)に よって, 骨格周縁の20~90ミクロン巾の部分に,内部の1.6~1.9倍のウランが多い "濃集帯"(種類によって形やウラン濃集度が違う)の存在が報告されている.しか しながら,今回の実験では,現生・化石試料とも彼らの骨格周縁部の"濃集帯"相 当部に,顕微鏡観察でもトラックの濃集が認められなかった.このことは,もっと も外側に設けられた計数単位内のトラック密度(各図中の斜線で示した値)が他と 比べて必らずしも大きくないことからも支持されよう.

上記有機物分解剤中に浸し,水浴上での加熱処理を行なった試料については,単 に水洗しただけのものと比較して,トラックパターン・トラック数ともに変化がみ られず,この結果だけから,ウランと硬組織の一部をなす有機物(基質)との関係 について述べることはできない.しかしながら,別に粉体試料を用いて,有機物分 解によるウラン量の変化を検討したところ(第7図),現生試料(CYM-7)において, 一部明瞭なウラン量の減少がみられた.このCYM-7は採集・乾燥後,表面より内 化石第23·24号







部へ約5 mmの厚さの部分に軟組織が付着 していたもので,有機物処理によって, はじめてそれらが除去され,骨格内部と 同じように漂白されたものである.した がって,このようなウラン量の減少は, 上記の方法で除去された軟組織(共生藻 類の zooxanthellae も同時に除去されて いよう)中に,硬組織の主体をなす炭酸 塩中より,比較的多くのウランが含まれ ていることを,間接的ながら示唆してい るように思われる.しかし,ここでは直 接軟組織中のウランを定量していないの で,結論づけることはできない.

以上のように塊状の造礁性サンゴ骨格 中には,上記の計数単位中のトラック数

を計えた限り,全く不規則にウランが散在しているようにみえる.もし,このようなウラン分布の不均一性が確かであれば,計数単位の大きさをどのように規定しても,同様の結果が得られるはずであると考え,測線巾(0.3mm)を変えず,長さを0.1mm・0.2mm・0.3mm・0.4mmおよび0.5mmの5段階にとって,それぞれの計数結果を第3図などと同じように表わしてみた.それらのうち,基本的な計数単位の10倍の長さ(0.5mm)をもつ計数単位(面積は1.5×10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>)中のトラック数を,axial な成長方向に設けられた測線にそって連続的に示したのが第8および9図である.その



(上は水洗のみ,中はアンチホルミンで,下は水酸化ナトリウムで有機物 分解が行なわれたもの)

結果,以前の計数で得られたウラン分布の不規則性に対し,axialなな成長方向に おおよそ2~4mm(最大6mm)の巾をもった周期的なウラン量の変動が,現生・化 石試料ともに明らかになった.ウラン分布を検討するために設けた基本的な計数単 位を最初,前に筆者らがシャコ貝試料について好結果を得たと同程度の大きさにし たが,本研究で用いられたサンゴ骨格中のウラン分布の周期性を知るには,小さす ぎたと判断される.当然このような作業には,材料として用いられる生物の種類に よって,成長率そのほかを充分考慮に入れて計数単位の大きさを決定する必要があ ろう.

考

察

以上のように、今回材料として用いた塊状の造礁性サンゴ骨格中で、ウラン分布 の周期性が、現生試料のみならず、結晶型がアラレ石のまま保持されている化石試 料においても、同様にみられた.しかしながら、例えば KINSMAN and HOLLAND (1969)のストロンチウムに関する研究のように、溶液と炭酸塩沈澱の間のウラン の分配定数を規定する要因が充分明らかでない現在、こうしたウラン量の周期的 な変動を示す要因を、ここで明らかにすることはできない.ただ2~4 mmの周期巾 が VAUGHAN (1915)によって示された CEM-1 と同種のサンゴの年間成長率と一致 する点は注目される(第10図).このことは、サンゴの硬組織形成に際して、海水 からとりこまれるウラン量が、季節的に異なることを示唆しているように思われる\*



このように, ウラン分布の周期性が, 単に季節変 化に依存しているとしても, 実はその内容は非常 に複雑である. それは, サンゴの硬組織形成に関 与するあらゆる要因が含まれているからである. 例えば温度変化をはじめとし, 日射量の変動・潮 の干満差・栄養分の量的変化およびサンゴの炭酸 塩沈着量に多大の影響を及ぼすとされている(GO-「REAU, 1963) zooxanthellae の量あるいは活動度 の変化, さらにそのような外的要因によって影響 をうけるサンゴ自身の代謝作用など, 全てが複合 しているため, 果して何がもっとも, ウラン導入 に影響を及ぼすか, 一義的に結論付けることはで う きない. しかし, 現生試料について行なった有機 物分解の結果, 上述のように比較的多くのウラン が軟組織中に含まれていることが確かであれば,

<sup>\*</sup> もしこの推論が正しいとすれば,一般に成長率の大きいとされている枝状の造礁性サンゴで は,ウラン分布の周期巾はより大きいはずであると考え,目下, Acropora sp. について検 討中である.

December 1972

軟組織の形式が活発な時期,あるいは zooxanthellae の繁殖期に,そこに比較的多 くのウランが trap され,硬組織へは少量のウランしか導入されぬため,結果として 硬組織中のウラン分布に周期性をもたらすとも推論される.

いずれにせよ、イオニウムおよびプロトアクチニウム成長法に、もっとも好都合 の材料とされてきたサンゴ骨格中の、こうしたウランの不均一分布が、年代測定に どのように影響するかを考慮しなければならないことだけは確かである.

生育時に導入された、いわゆる初生的なイオニウムおよびプロトアクチニウムを 含まない試料では、ウランの分布様式は、年代測定にとっては関係ない.たとえウラ ンの偏在があるにしても、ウラン同位体からそれぞれの娘核種が成長する過程は、 時間の長さのみに関係するからである.しかしながら、第1表のように初生的なイ オニウムおよびプロトアクチニウムが含まれているときには、各核種の分布様式を 無視することはできない. この場合,見掛けの年令値は maximum age としての意 味しかもたず,真の年令値は測定された全娘(ここではイオニウムおよびプロトア クチニウムをさす)量から,初生的な娘量(時間経過とともに減少している)を差 引いて求められる、もちろん、親核種であるウランの分布様式と娘のそれが全く等 しい、いいかえれば、現生試料のどの部分をとっても各同位体比(230Th/234Uおよび <sup>231</sup>Pa/<sup>235</sup>U比)が等しいときには、問題は生じない.しかしながら、前に筆者らはシ \*コ貝の内層・外層間に、ウランの著しい不均一性がみられるにもかかわらず、そ の娘核種であるイオニウムおよびプロトアクチニウムが比較的均一な分布を示す事 実を,現生試料で見出した(大村・小西,1971).各核種の化学的挙動の差をあわ せて考慮すると、サンゴ骨格中でも、ウランとその娘核種が、現生試料では決して 同じ分布様式を示しているとは考えられず、ここではウランの上記のような不均一 性に対して、トリウムおよびプロトアクチニウムは均一に分布していると仮定して 以下の議論を進める.

いま,ウラン分布が検討された CEM-1 試料を例に,時間の経過にともなう各核 種量の変化を考えてみる.まず,現在(t=0の時点で)サンゴ骨格内における諸 核種量,各同位体比およびそれらから求められる見掛けの年令値を第2表にまとめ ておく.この場合,第8および9図から,ウランの最多部と最少部の差を仮りに30 %とし,平均量としては第1表の値を用いている.先に娘核種を均一分布と仮定し ているところから,当然各部の各同位体比からもとめられる見掛けの年令値には第 2表のような差がみられる.初生的な娘だけに注目すると,時間(t)の変化にともな うその量的変化は次の一般式から得られる.

 $N_{230Th} = N_{230Th}^{0} \cdot e^{-\lambda^{230}Th \cdot t}$ 

 $N_{231Pa} = N_{231Pa}^{0} \cdot e^{-\lambda^{231}Pa \cdot t}$ 

各同位体比は第11図のような関係になる.すなわち,初生的な娘は t の増大にとも なって次第に減少するとともに,部分的な各同位体比の差も小さくなることが明ら かである.しかしながら,実際は, t の変化にともなう娘の量的変化を考えるとき

	ACTIVITY (dmg)				ACTIVIT	LA RATIO	APPARENT AGE(yr.)	
	238U	234U	<sup>230</sup> Th	23ºPa	230Th/234U	231Pa/235U	<sup>230</sup> Th Age	<sup>231</sup> Pa Age
ウラン最多部	2.28	2.62			0.0301	0.160 (Rx)	3,300	8,200
ウラン平均部	1.98	2.28	0.0788	0.0168	0.0346	0.184	3,800	9,500
ウラン最少部	1.72	1.98			0.0398	0.212 (Rm)	4,400	11,000

第2表 CEM-1 試料の各部に推定される各同位体量,各同位体比および見掛けの年令



第11図 CEM-1 試料中の初生的なイオニウム/ウランおよび プロトアクチニウム/ウラン比の時間経過にともなう変化 (図中の白印はプロトアクチニウム/ウラン比,黒印はイオ ニウム/ウラン比;上向き三角印はウラン最少部,丸印はウ ラン平均部,下向き三角印はウラン最多部を示す)

には、生育時にとりこまれたウラン同位体からの成長もあるので、より複雑な関係 となる。そこで次に、ウラン同位体からの娘の成長と初生的な娘の減衰とをあわせ、 プロトアクチニウムを例に、tとの関係を第12図を用いて説明する。第12図には、 初生的なプロトアクチニウムが0の、年代測定にとって理想的な材料中の娘の成 長曲線 (Gt) と、CEM-1 のウランの最多部(Gx) と最少部(Gm)における娘の成 長曲線 とをあわせて示してある。いま任意のtをとり、理想曲線上のプロトアク チニウム/ウラン比を Rt, ウランの最多部の値を Rx、最少部を Rm とすると、初生 的なプロトアクチニウムを含むこの試料では、当然 Rx・Rm ともに Rt より大 き く、それぞれの差は計算によって求まる(図中の rx および rm).この rm と rx の差 (Rx と Rm の差も等しい;図中の r)がもつ意味は次のように説明されよう。すな わち CEM-1 が将来化石として産し、それの年代測定をするとき、部分的にr によ る年令差( $A_{m-x}$ 年)が、見掛けの年令値に誤差として常にともなっているということ



第3表 時間(t)経過にともなう CEM-1 試料の部分的な年令値の差の変化

t	(yr.)	0	1000	5000	10000	50000	100000
	<sup>230</sup> Th Age	1,100	1,100	1,000	1,000	700	500
A <sub>m-x</sub> (yr.)	<sup>231</sup> Pa Age	2,800	2,800	2,700	2,400	900	300

である.こうしたrによる見掛けの年令値にともなう誤差と,年令値との関係を計 算によって求めることは可能である(第3表).このように,数万年以上の見掛け の年令値を示す試料で2,000年以下の誤差としかならず,通常測定結果を示すときに 付記されている統計誤差の中に含まれてしまい,問題とならないが,1万年以若の 試料では,大きく,初生的な娘を含むイオニウムおよびプロトアクチニウム成長法 で年代測定をする際の重大な問題の一つとしてあげられる.いいかえるなら,上記 のようなウランの不均一分布は,数千年というオーダーの試料を上記年代測定法に よって年代測定するときに不都合な要素となり,このような比較的若い試料につい ては,他の方法(例えば炭素-14法)を適用する方がより信頼できることを示唆し ていよう.

對:

文

- BARNES, J. W., LANG, E. J. and POTRATZ, H. A. (1956), Ratio of ionium to uranium in coral limestones. *Science*, vol. 142, p. 175-176.
- GOREAU, T. F. (1963), Calcium carbonate deposition by coralline algae and corals in relation to their roles as reef-builders. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 109, p. 127 -167.
- KINSMAN, D. J. J. and HOLLAND, H. D. (1969), The coprecipitation of cations with CaCO<sub>3</sub>-IV. The coprecipitation of Sr<sup>++</sup> with aragonite between 16 and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33, p. 1-17.
- 中川久夫 (1967), 奄美大島・徳之島・沖永良部島・与論島・茎界島の地質(1). 東北大地 質古生物研邦報, no. 63, p. 1-39.
- 中西 孝・大村明雄・阪上正信・小西健二(1971),フィッション・トラック法および放射 化オートラジオグラフ法による化石シャコ貝中のウラン,ナトリウムの偏在の研究.化 石,21号, p. 6-14.
- 大村明雄・小西健二 (1970), 化石サンゴの示す見掛けのイオニウム年令の評価.地質雑, vol. 76, p. 387-397.
- 大村明雄・小西健二 (1971),現生および化石シャコ貝中のウラン・トリウム・プロトアク チニウム同位体量と年代学への応用.化石,21号, p. 15-27.
- SACKETT, W. M. and POTRATZ, H. A. (1963), Dating of carbonate rocks by ionium -uranium ratios, in "Subsurface geology of Eniwetok atoll": U. S. Geol. Survey Prof. Paper 260-BB, p. 1053-1066.
- SCHROEDER, J. H., MILLER, D. S. and FRIEDMAN, G. M. (1970), Uranium distribution in Recent skeletal carbonates. *Jour. Sed. Petrol.*, vol. 40, p. 672-681.
- VAUGHAN, T. W. (1915) On Recent Madreporaria of Florida, the Bahamas, and the West Indies, and on collections from Murray Island, Australia. *Carnegie Inst. Washington, Yearbook*, vol. 14, p. 220-231.

# On the unhomogeneous distribution of uranium in present-day and fossil corals

A. ÔMURA, K. KONISHI and T. NAKANISHI

### ABSTRACT

The fisson track method applied to examine a uranium distribution in hard tissue of the coralline aragonite reveals a periodicity of 2 to 4mm in width of growth increment along the axial growth direction of a hermatypic species, *Favia* sp. Such periodicity may be caused by any yearly variable factors, because the width corresponds to an annual growth rate reported from the same genus by  $V_{AUGHAN}$  (1915). The variation of the uranium concentration was estimated to be in the magnitude of 30 percent at the maximum.

These heterogeneities in uranium distribution have no effect on the deficient ionium or protactinium dating of fossil coral samples which did not contain the measurable amount of the daughter nuclides of uranium initially. Even though the initial ionium and protactinium were contained, the heterogeneities offer no problem, if the daughter nuclides were distributed in an equal proportion to uranium. As both fossil and present-day samples contain a measurable amount of thorium, it is certain that they contained an appreciable amount of the initial ionium. Furthermore, it is assumed that the initial thorium and protactinium isotopes are not necessarily distributed in corallites together with uranium, because of the difference in chemical behavior between uranium and thorium or protactinium.

Hence, the apparent ionium and protactinium ages of present-day coral samples may be discordant, at least, partly, and the ages of the fossil hermatypic corals younger than  $10^4$  years can not be determined with satisfactory accuracy by these methods. Yet the magnitude of the variation in uranium concentration may not be large enough to affect the ages older than  $10^4$  years.

アラレ石ー水および方解石ー水系の温度スケール\*

堀部純男·大場忠道\*\*

### 要 旨

青森県陸奥湾において飼育されているアカガイ・ホタテガイを用いて,炭酸カル シウムの多形であるアラレ石・方解石結晶の温度スケールを求めた.方解石につい ては

 $t = 17.04 - 4.34(\delta_s^+ - \delta_{sw}^+) + 0.16(\delta_s^+ - \delta_{sw}^+)^2$ 

アラレ石については

 $t = 13.85 - 4.54(\delta_s^+ - \delta_{sw}^+) + 0.04(\delta_s^+ - \delta_{sw}^+)^2$ 

の温度スケールが得られた.これらの堀部-大場の温度スケールは,両結晶形を同 一個体にもつ現生のヒメエゾボラについて検証し,その正しい事が証明された.

千葉県木下の上岩橋層で採取された化石ヒメエゾボラについて、同一時期に生成 したと推定される両結晶形の酸素同位体比より、その生成温度を算出すると、90℃ が得られた.また、その生成時の海水の酸素同位体比は-1.45% であって、同地層 付近はかなり陸水の影響を受けていることが推定された.また、木下層の露頭にお いて採取されたアラレ石形結晶のエゾワスレ、および方解石形結晶のアカニシより、 その生成時の水温を算出するとそれぞれ6.5~27.7℃、6.8~19.6℃の季節変化が得 られた.

### 1. 緒 言

炭酸カルシウムと水との間の酸素同位体の交換反応の平衡定数の温度変化を利用 する古代海水温度の測定の可能性は,理論的に UREY (1947)によって指摘された. MCK INNEY ら (1950)によって,Nier 型の同位体比質量分析計 (NIER, 1947)が改良 されて,よい精度で酸素同位体比の変動の測定が可能となると同時に,MCCREA (1950), EPSTEIN ら (1953)による精力的な基礎研究によって,温度スケールが確立 され,古代海水温度の測定が可能となった.その後,EMILIANIを初めとして多くの 研究者によって古代海水温度の研究が行なわれたが,それらの結果はBOWENの著 書 (1966)にまとめられている.温度スケールに関する詳細な考察が CRAIG (1965) によってなされ,EPSTEIN ら (1953)の与えた温度スケールに修正を加えた次式で 与えられる温度スケールが最終的なものとして報告されている.

<sup>\*</sup>Yoshio HORIBE and Tadamichi ÔBA: Temperature scales of aragonite-water and calcite-water systems

<sup>\*\*</sup> 東京大学海洋研究所

これらの研究はいずれも方解石形の炭酸カルシウムの結晶を用いたものである.上 式を用いて古代海水温度を測定するにあたっては,実測し得る炭酸カルシウム中の 酸素同位体比 & のほかに,炭酸カルシウムが生成した海水の酸素同位体比 & \* w を 知っている必要がある.実際には, & w = 0 と仮定される場合が多い.この難点を解 決するために,他の系の温度スケールを求めることが試みられ, LONGINELLIら (1965)によるリン酸塩と水との間の交換平衡を利用する方法がある程度成功してい る.

著者らは炭酸カルシウムの多形であるアラレ石および方解石の結晶形と水との間 の酸素同位体の交換平衡定数およびその温度変化に差のあることに着目して,それ ぞれの結晶形の温度スケールを求めることを試みた.まず,両結晶形を無機化学的 方法によって合成し,ある合成条件のもとで,両者ともほぼ100%の結晶を得るこ とができた.しかし,このように無機化学的方法によって合成された単一結晶の炭 酸カルシウムは,へリウム気流中で加熱することによって,その同位体比が変化す ることを見出した.このことは,現在常法としてひろく用いられている化石試料の 処理方法の物理化学的意義を明らかにする手掛りを与えるものであるが,その詳細 な研究結果は別に発表することにしたい.また一方,一定の環境で飼育されている 貝類の殻のアラレ石と方解石を用いると,それぞれが再現性のある温度スケールを 与えることがわかった.これらのことは,生物の細胞より分心される炭酸カルシウ ムは,生物体内の一定の条件下で生産されるのに反して,ビーカー内で一見単純な 条件下で沈澱される炭酸カルシウムは,実は液体内における固体表面の反応の結果 生成されるために一定の条件下で生成しているものでないことを示しているものと 言えよう.

本報告では, 貝殻のアラレ石・方解石形結晶を用いて作った両結晶-水系の温度 スケール,および同一貝殻中に両結晶形をもつ現生のヒメエゾボラによる結果の検 証と, 千葉県成田層の化石貝殻の方解石とアラレ石による温度測定結果について報 告する.

### 2. 温度スケール

2.1. 試料

アラレ石の結晶形の貝殻をもつアカガイと方解石の結晶形の貝殻をもつホタテガ イを試料とした.両者はともに青森県水産増殖センターにおいて詳細に研究されて おり,年間かなりの広い温度範囲にわたって,既知の水温のもとで飼育されている ものである.

試料の貝殻は水温の異なる1970年3月20日,6月21日,8月31日に採取された. 第1図には採取前2週間の飼育海水の表面温度を示してある.試料として用いた炭酸カルシウムはこれらの貝殻の先端1mmをけずり取って用いた.小川弘毅氏の研究によると、アカガイの場合、殻長とその1mm当りの成長日数の関係は第1表に示してあるように3月・6月・8月にはそれぞれ10.8日,6.3日,10.5日程度である.
また,一方,岩崎泰頴氏および小池裕子氏の研究によると,貝殻の切断面には1日 に1本づつ生じると推定される日輪が認められる.この日輪を数えることによって, 1mm成長するのに要した日数を決定することができる.第2表には,これらの方法 により求められた貝殻1mm生成するのに要した日数を示してある.なお,ホタテガ イは6月においては3月・8月よりも成長が早いので,1mmあたりの生長日数を5 日と推定した.この日数とさきに第1図に示した表面温度とより,採取した炭酸カ ルシウム試料の生成した時の温度の平均値を求め,第2表に示してある.なお,海 水表面温度と試料の貝殻の存在するネット中とでは,3月・6月・8月には,それ ぞれ+0.2℃, -0.2℃の温度差があったので,これらの補正値も加えてある.

このようにして生成温度の確定された炭酸カルシウム試料は,いずれも理学電機 製X線回折装置によって結晶形を確認した.

2.2. 同位体比の測定

試料の炭酸カルシウムは,すでに堀部ら(1969)によって報告したように,常法に したがって,酸素を除去したヘリウム気流中で加熱処理後,25.0℃において 100%



海水試料はその1mlを二酸化炭素約4ml (NTP)と混合し,25.00℃の定温槽中に おいて2日保って,同位体平衡に到着し た二酸化炭素を抽出精製した.得られた 二酸化炭素の酸素同位体比は同位体比質 量分析計(PANDORA)を用いて測定し, 質量分析計の補正を加えてδ値をSMOW 基準で表示する.本報告においては, SMOW 基準のδ値は, $\delta^+$ で示してある (堀部,1966).

リン酸と反応させて二酸化炭素を得た.

2.3. 結 果

第3表a, bにそれぞれアカガイ(ア ラレ石),ホタテガイ(方解石)の結果を まとめてある.これらの結果より,温度

月日	3.18	5.7	6.5	7.7	8.19	9.18	11.24	12.28	2.18
殼長 (cm)	1.72	2.14	2.58	3.06	4.1	4.4	4.9	5.0	5.2
成長日数 (日/mm)	10	).8 6	.9 6	.3	4.2 1	0.5 13	.6 35	.0 26	.0

第1表 アカガイの成長速度

1コのネット中の個体数が50である場合

t と同位体比(δξ-δ<sub>m</sub>)との関係式を求めると,次式のようになる. アラレ石(アカガイ)について

t = 13.85-4.54( $\delta_s^+ - \delta_{sw}^+$ )+0.04( $\delta_s^+ - \delta_{sw}^+$ )<sup>2</sup> .....(2) 方解石 (ホタテガイ) について

 $t = 17.04 - 4.34(\delta_{s}^{+} - \delta_{sw}^{+}) + 0.16(\delta_{s}^{+} - \delta_{sw}^{+})^{2} \cdots (3)$ 

第2表 アカガイ・ホタテガイの先端1mmの成長日数 と平均水温

試料	月	3月	6月	8月
アカガイ	日数(日)	8~10	6	8
	平均水温(%)	4.5	15.4	23.2
ホタテガイ	日数(日)	8~10	5	5
	平均水温(℃)	4.5	15.5	23.3

第3表a アカガイの酸素同位体比 & (%)

	7	k 温 (℃)	
	4.5	15.4	23.2
	+1.71	-0.62	-2.31
アカガイ(δ;)	+1.72	-0.65	-2.32
			-2.34
			-2.37
海水 (>+…)	-0.36	-0.30	-0.29
(中小 (0's ₩)	-0.40	-0.30	-0.33
$\delta_{s}^{+} - \delta_{s}^{+} w$	+2.10	-0.34	-2.03

第3表b ホタテガイの酸素同位体比

	z	k 温 (°C)	
	4.5	15.5	23.3
	+2.92	+0.01	-1.72
ホタテガイ(δš)	+3.00	+0.05	-1.72
		+0.05	-1.72
		+0.06	
		+0.07	
海 水(δţ w)	-0.33	-0.31	-0.29
	-0.35	-0.32	-0.31
$\delta_{\rm s}^{\star} - \delta_{\rm s}^{\star}$ w)	+3.30	+0.36	-1.42

ここで、 $\delta_{s,}^{t}$ 、 $\delta_{s,w}^{t}$ はそれぞ れ炭酸カルシウムと海水の 同位体比を SMOW 基準で 表わした $\delta$  値である.式(2) と(3)は堀部-大場の温度ス ケールと名づける.

方解石の堀部-大場の温 度スケールは, Epstein-の温度スケール (CRAIG, 1965) とほとんど一致して いる.第2図に示してある ように, Epstein-Craigの 温度スケール(1)は、われわ れが得た方解式の式(3)に比 べて,高温においてやや低 い温度を、低温においてよ く一致する温度を与えるが 実験誤差の範囲でよく一致 していると言える.また一 方,アラレ石の式(2)は明ら かに方解石の式(3)と異なり 低温において 4.5℃, 高温 においては3℃低い温度を 与える.

# 現生および化石の 貝殻による古代海 水温度

3.1. 現生ヒメエゾボラ ヒメエゾボラの貝殻は, 内層と外層とに分れており 内層はアラレ石形,外層は 方解石形の結晶よりなるこ



第4表 現生ヒメエゾボラ3個体の殻口外舌 部内外層の酸素同位体比

-+	酸素同位体比	δ\$ (‰)
武州田万	内層(アラレ石)	外層(方解石)
1	-0.17	+0.54
2	-0.76	+0.33
3	-1.00	-0.27

第5表 現生ヒメエゾボラより算出された海水 の酸素同位体比と温度

試料番号	海水の酸素同位体比 δ <sup>*</sup> <sub>sw</sub> (‰)	温度(°C)
1	+0.35 + 2.96	$\begin{array}{c} 16.2 \\ 28.5 \end{array}$
2	-2.54 + 5.71	5.9 45.0
3	-0.48 + 1.62	16.1 25.8

とが知られている.これらの2つの 結晶形は, 貝殻の生長の際に同時に 生成するので、それらの炭酸塩の酸 素同位体比を実測し、それぞれ式(2) および(3)に代入すれば、海水の温度 tとその同位体比δtwの2つの未知 数を含む2つの2次式が得られる. 現生のヒメエゾボラの貝殻3個体の 殻口外舌部1mmを内層(アラレ石) と外層(方解石)とに分けてけづり 取り試料とした. X線回折によって、 それぞれ 100% のアラレ石・方解石 であることを確かめて後,常法にし たがって酸素同位体比を測定した. 得られた結果は第4表に示してある. 同一個体のアラレ石・方解石の酸素 同位体比 ð まをそれぞれ式(2)・(3)に代 入して,温度を消去すると、 るま に 関する2次式が得られる、そこで、 この2次式をとくと、Staw の値とし て2つの値が得られ,それに相当す る水温を算出することができる.得 られた結果は第5表に示してある.

青森県の太平洋岸における海水の 酸素同位体比の実測例は乏しいが, 上記ヒメエゾボラの死殻を採取した ときに同時に採水した表面海水の酸 素同位体比  $\delta_{sw}^{*}$  (d-0.11%) であっ た.また, CRAIGら (1965) の全世界 の海水の同位体比に関する研究結果 から,海水の酸素同位体比が  $\delta_{sw}^{*}$  = +0.5‰を越えることはまれであろ うと予想される.このことより,試 料番号1のヒメエゾボラの場合には, 海水の酸素同位体比として+0.35‰ を採用するのが妥当である.この値 より海水温度として16.2℃が与えら れる.試料番号2および3において

计数束导	酸素同位体比	δ <sup>+</sup> <sub>s</sub> (‰)
武平 田 夕	内層(アラレ石)	外層(方解石)
4	+1.23	+1.68
5	+0.84	+1.11
6	+0.43	+1.55

第6表 化石ヒメエゾボラ3個体の内層と外 層の酸素同位体比

は、同様の理由によって、5.9℃, および16.1℃がそれらの生息した水 温である.これらの算出された水温 は、現在の尻屋付近の表面海水温度 1~20℃の範囲内に入り、この方法 が妥当であることを示すものである. このように、海水の酸素同位体比を 仮定することなく水温を算出できた ことは、2つの温度スケールを同一 温度で生成した試料に対して適用で

きたためである.なお,この方法を生成温度既知のヒメエゾボラに適用して,その 実測例を増加することは今後の研究課題の1つである.

3.2. 化石ヒメエゾボラ

千葉県の木下駅付近の利根川南岸に露出する上岩橋層から化石ヒメエゾボラ Neptunea arthritica (BERNARDI)を採取した.まず,貝殻の断面の微細構造を検討する ため,成長方向に直角な切断面のレプリカをスンプ法で作製し顕微鏡観察を行なっ た.その結果,内層と外層が同一時期に生成したと推定される部分から,それぞれ 1 mmずつ削り取って試料とした.このようにして得られた3個体の化石ヒメエゾボ ラの試料の酸素同位体比は第6表に示してある.

試料4および5は内層と外層の酸素同位体比の差は小さいが,試料6はその差が 1.12%である.3.1.の場合と同様の方法で,δぎを堀部-大場の式(2)および(3)に代 入してδ‰を求めると,試料4および5では虚数の値が得られ,試料6では+7.09 %,-1.45%の値が得られた.試料4と5のδ‰が実数で得られなかった理由は, 試料化石の内層のアラレ石の部分が変質して方解石になったのであろうと予想され た.そこで,試料4,5,6の内層をとくに注意して削り取り,外層の混入しない 内層試料についてX線回折によってその結晶形を調べたところ,試料4と5にはい ずれも,10~20%の方解石が混在していることが確認された.また,試料6には方 解石の存在は認められなかった.このことは,アラレ石の再結晶によって生じる方 解石は,周囲に存在する水との同位体交換によってもとのアラレ石の酸素同位体比 を保存していないことを示すものであって,アラレ石を古水温測定の試料とする場 合には,X線回折による結晶の再結晶の有無を確認することが重要であることを示 している.

試料 6 の同位体比より算出された古代海水の同位体比のうち,+7.09‰ は海水の 酸素同位体比としては大きすぎ,天然に存在したとは考えられない値である.また 一方,測定に用いた化石ヒメエゾボラは汽水性や内湾性の貝化石と共存するもので あることが小島(1957)によって報告されている.このことは,試料貝化石が存在 した海域は陸水の影響を受けていたことが想像されるので,算出された古代海水の 酸素同位体比が-1.45‰ であることは妥当なものである.そこで,δ<sub>5</sub>=-1.45と 昭和47年12月

して水温を式(3)によって求めると、 9.0℃が得られる.

3.3. 木下層産貝化石

千葉県印成町亀成地域に露出する木下層において、全く同一層順からエゾワスレ
 *Callista* (*Ezocallista*) brevisiphonata (CARPENTER) およびアカニシ、 Rapana venosa (VALENCIENNES) を採取した(第3図). これらの貝は、X線回折によって、前者がアラレ石、後者が方解石の結晶形であることが確かめられた. 両者とも成長 方向に直角な切断面のレプリカをスンプ法で作製し(第4図、aおよびb)、貝殻断



第3図 木下層の露頭. 試料は矢印で示したアカニシとそのすぐうしろから採取した エゾワスレを用いた.



第4図a エゾワスレ Callista (Ezocallista) brevisiphonata (CARPENTER, 1865) とその彀の成長方向に直角な断面.数字は生長線を示している.



第4図b アカニシ Rapana venosa (VALENCIENNES) とその殻の成長方向に 直角な断面



4図aの数字と同一位置であることを示している.



76

面の微細構造を検討しながら,各成長段階に応じて試料をできるだけ細かく採集した. エゾワスレではいわゆる生長線が7本明瞭にみられるが,試料はそのうち5本におよんで合計44個である.アカニシは殻口外舌部より幼年期へ向って約20cmまでの間に試料を15個採集した.各試料は常法にしたがってその酸素同位体比を測定し,結晶形に応じた温度スケールを使って水温を求めた.ただし,この場合は $\delta_{\text{sw}} = 0$ と仮定した.エゾワスレは明瞭な季節変化を認めることができ,最高温度は27.7℃,最低温度は6.5℃である(第5図).また,生長線の部分が一年のうちで最も高温の夏に当っている.このように,結晶形がアラレ石であっても,その酸素同位体比は十分に保存されていることが分かった.第6図にはアカニシの結果を示してある.アカニシの場合は,エゾワスレ程明瞭な季節変化を認めるには至っていないが,最高温度は19.6℃,最低温度は6.8℃である.

従来,木下層の堆積時の古環境は含有される貝化石群集から若干の親潮域の貝化 石も含まれるが全体として黒潮域の内海で上部浅海帯(20m以浅)と考えられてき た(小島,1958).今回の調査は,僅か2個の試料ではあるが,ふ==0の仮定が成 立するとすれば,エゾワスレの季節変化から明らかなように黒潮の影響下であった ことが推察される。今後,共存する多くの貝化石について酸素同位体比法で個々の 貝の生棲温度領域を測定すれば,それらの古環境が現在のどの辺の場所に相当する か具体的に示されるであろう.また,ヒメエゾボラのように炭酸カルシウムの多形 結晶を持つ貝を使って調査すれば,当時の真の温度と酸素同位体比が分かり,塩分 についてもある程度の推測が可能になると思われる.

木下層の多くの貝化石は底流のはきよせ作用によって堆積したと考えられている が,それらの酸素同位体比を測定し,現地性のものと比較して,より浅い所から, あるいは,より深い所から運ばれて来たものを区別することができる.また,場合 によっては,陸水の影響が著しい河口付近の貝を識別することもできよう.

以上のように、古環境の解析に当たって、酸素同位体比法は水温を算出できることはもとより、塩分や堆積状態についても有効な資料を提供するものと考えられる.

#### 4. 結

論

海水の温度と酸素同位体比が既知の条件下で飼育されたアカガイとホタテガイを 用いて、アラレ石形および方解石形の炭酸カルシウムの温度スケール(堀部-大場 の式)を決定した.方解石形の温度スケールは EPSTEIN-CRAIGの式とよく一致す る温度を与える.堀部-大場の式は両結晶形を内外層にもつ現生のヒメエゾボラに ついて検討し、それが正しい温度を与えることをたしかめた.千葉県木下付近の上 岩橋層より採取された化石ヒメエゾボラの両結晶形の酸素同位体比より、付近の過 去の海水の同位体比は-1.45%であって陸水の影響を受けていること、および水温 が 9.0℃であることが明らかとなった.また、千葉県印西町の木下層の同一層準よ り採取されたアカニシとエゾワスンより、当時の水温が28~6℃の間を上下してい たことが明らかとなった.このことは、アラレ石形結晶の化石も、その結晶形が保 持されている場合には正しい水温を与えるものである.

生成条件既知のアカガイとホタテガイの試料の採取に御協力を賜わった青森県水 産増殖センター津幡文隆所長,菅野溥記技官,小川弘毅技官,貝化石の鑑定と有益 なご意見を賜わった東京大学海洋研究所堀越増興助教授,東京大学総合研究資料館 岩崎泰頴博士,人類学教室小池裕子さんに感謝致します.

#### 文 献

BOWEN, R. (1966): "Paleotemperature Analysis", Elsvier Publ. Co.

- CRAIG, H. (1965): The measurement of oxygen isotope paleotemperature, *in* "Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures" ed. E. TONGIORGI, Spoleto, 161-182.
- EPSTEIN , E., R. Buchsbaum, H. A. Lowenstam, H. C. Urey (1953): Revised carbonate -water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 64, 1315-1326.
- 堀部純男(1966):軽元素の同位体比測定法,質量分析,14,113-120.
- 堀部純男,大場忠道,新麦信明(1969):水温変化と酸素同位体比.化石, 増刊号, 15-20.
- 小島伸夫(1957):木下地方に発見された上岩橋化石帯について.地質学雑誌, 63, 541-543.
- 小島伸夫(1958):木下地方の洪積層に含まれる貝化石群の産状について、地質学雑誌,

*64*, 213-221.

- LONGINELLI, A., S. NUTI (1966): Oxygen isotopic composition of phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. *in* "Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures", ed. E. TONGIORGI, Spoleto, 183-197.
- MCCREA, J. M. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys., 18, 849-857.
- MCKINNEY, C. R., J. M. MCCREA, S. EPSTEIN, H. A. ALLEN, H. C. UREY (1950): Improvements in mass spectrometers for the measurements of small differences in isotope abundance ratios. *Rev. Sci. Instr.*, 21, 724-730.
- NIER, A. O. (1947): A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Rev. Sci. Instr.*, 18, 398-411.
- UREY,H. C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc., 562-581.

## Temperature Scales of Aragonite-Water and Calcite-Water Systems

Y. HORIBE and T. ÔBA

#### ABSTRACT

Aragonite- and calcite-water temperature scales were formulated by the use of cultured Anadara broughtoni and Patinopecten yessoensis in Mutsu Bay, Aomori Prefecture, Japan. Horibe-Oba's equation of temperature scales are for aragonite (Anadara broughtoni),  $t = 13.85 - 4.54(\delta_5^* - \delta_{sw}^*) + 0.04(\delta_5^* - \delta_{sw}^*)^2$ ; and for calcite (patinopecten yessoensis),  $t = 17.04 - 4.34(\delta_5^* - \delta_{sw}^*) + 0.16(\delta_5^* - \delta_{sw}^*)^2$ ; where  $\delta_5^*$ , and  $\delta_{sw}^*$  are oxygen isotopic composition (SMOW) of carbonate and sea water, respectively. The temperature scales were applied to calcite and aragonite layer of present day living Neptunea arthritica and it was shown that Horibe-Oba's equations gave the same temperature from both aragonite and calcite within experimental error.

The same method was applied to the fossil *Neptunea arthritica* which were found at Kioroshi area. Oxygen isotopic compositions of calcite and aragonite layers which were assumed to be formed at the same time in fossil *Neptunea arthritica* were introduced in Horibe-Oba's equations, and they gave the temperature of 9°C and  $\delta_{sw}^{+} = -1.45\%$  as isotopic composition of sea water at the time of formation of fossil *Neptunea arthritica*. This showed that the layers were influenced by the meteoritic water which had lower oxygen isotopic composition. It was also pointed out that the method could not be applied to the aragonite layer which contains calcite crystals. Seasonal variations were found in both fossil shells of calcite form (*Rapana venosa*) and aragonite form (*Calista brevisiphonata*) and the temperature ranged between 27.7°C and 6.5°C.

## 化石硬組織の酸素同位体比に基づく 掛川層群堆積時の古水温推定\*

青島睦治\*\* · 鎮西清高\*\*

#### 1. 緒 言

静岡県西部に分布する鮮新統の掛川層群については、古くから層位学的古生物学的に多くの研究がある。 MAKIYAMA (1931, 1954など)は、同層群の堆積環境について、岩相と軟体動物群組成をもとに論じ、分布の西部には陸棚上の堆積物が、東部にはその前面の斜面から、深海盆にかけての堆積物がみられると述べた。その後の多くの研究もこの見解を大局的には支持している。

我々は,掛川層群の有孔虫および軟体動物化石群を調べて,これらの底生群集の 構成の水平的変化を認め,そのような変化は槇山などが述べているような古地理の 相異に由来する海の深さの違いや堆積相の違いに主要な原因があるのであろうと考 えた.そこでこのような古環境特に水深の相異を反映し,生物の分布を規定する重 要な環境要因の一つである古水温を,化石硬組織中の酸素同位体比によって推定す ることを試みた.

化石の石灰質硬組織中の酸素同位体比(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)をきめる要因には,温度だけで なく当時の海水の同位体組成があり,そのほかにも生物種による相異や続成過程に おける変質なども考慮しなくてはならないので,同位体比の測定値から直ちに古水 温を求めることにはまだ多くの問題のあることはよく知られている.とはいえ,現 状でもこれによって従来は手のとどかなかった古水温に関する多くの手がかりを得 ることができるのも,また事実である.

そこで,掛川層群中にみられる凝灰岩層を利用して,同一時間面にそい,また浮 遊性および底生有孔虫,軟体動物のそれぞれについて測定試料を作成して,酸素同 位体比法における上記のような問題点をできるだけ消去するようにした.

本稿では、これまでに得られた測定結果の大要を示し、それにもとずいて、可能 と思われる範囲で掛川層群堆積当時の海の水温構造を考えてみたい.

測定は,東京大学海洋研究所の共同利用外来研究(昭和44~46年度)として,同 研究所海洋無機化学部門で行なわせて頂いた.御指導,御協力頂いた堀部純男教授 はじめ,重原好次博士,大場忠道博士その他の同部門の皆様,また日頃御指導,御 討論頂いた東京大学地質学教室の高井冬二名誉教授・花井哲郎教授・岩崎泰頴博士 その他,化石硬組織グループの皆様にあつく御礼申し上げる.

<sup>\*</sup> Mutsuharu AOSHIMA and Kiyotaka CHINZEI: Paleotemperature analysis of the Pliocene Kakegawa Group by means of oxygen isotope ratios in the fossil calcium-carbonate.

<sup>\*\*</sup> 東京大学理学部地質学教室

2. 掛川層群の層序・岩相および化石群の概要

掛川層群の層序については多くの研究があり(MAKIYAMA,1931,1954など; TSU-CHI,1961; UJIIÉ,1962 など),小論ではその概要を記すにとどめる. 第1図に概念 化した岩相図を,第2図に時間面を水平にとって表わした層序図を示す.



第1図 掛川層群の岩相図とサンプリング地点

掛川層群は,掛川市付近を境として西部の方が南東部より一般に粗い堆積物から なる.西部には,下部に主として中粒砂からなる大日砂層があり,それと一部指交 して掛川層群の主部を占める宇刈層\*がある.宇刈層は細粒砂ないし粗粒シルトを 主とするが,岩相は場所によりかなり変化し,砂シルト互層となる部分もある.南 東部では,掛川層群の主部は砂泥岩の有律互層からなる堀ノ内層で,上部は塊状シ ルト岩を主とする土方層となる.

底生有孔虫化石群の種構成は、岩相の変化に対応して西部と南東部では著しく異



なる. 酸素同位体比を測定した T-3 層準と T-4 層準では, 西部 (301~305, 401~403 地点) には Rectobolivina raphana, Ammonia takanabensis, Uvigerina schwageri, Bolivina subangularis ogasaensis, Hanzawaia nipponica, Lenticulina calcar などが多いのに対 して, 南東部 (306~314, 404~ 413 地点) には, それらはほとん ど見られず, Cassidulina carinata, Bulimina aculeata, Bolivinita quadrilatera, Stilostomella lepidu-

la, Hyalinea balthica などが特徴種となっている.

軟体動物群をT-3 層準についてみると,西部の302,303地点付近では,Glycymeris rotunda を主とし, Paphia schnelliana, Venus foveolata その他を混えるが,304, 305地点付近ではG. rotunda は急減して,代りに V. foveolata を主とする群集とな る.306~308では, Nassaria lischkei, Makiyamaia coreanica を主とし,Lischkeia hirasei, Fulgoraria (Musashia) hirasei, Limopsis tajimae などを伴なう.310地点 付近ではL. tajimae が優占種になり,311付近より南では, 貝化石はほとんど見ら れなくなる.このように,軟体動物群集にも,西部と南東部では種構成の上で著し い相異がみられる.

3. 酸素同位体比測定のサンプル

同一時間面における同位体比変化を追跡するために,掛川層群の上部および中部 にあって比較的よく連続する凝灰岩層 T-3 および T-4 にそってサンプリングを行な った.第1図の301~314,401~413はそれぞれの層準における有孔虫の,また 3A ~3CはT-3 にそう軟体動物の採集地点を示す.有孔虫については T-3 層準で 7 ケ 所, T-4 層準で 9 ケ所を選び,測定用のサンプルを作成した.なお互層部(409, 410,412)では泥層から採集した.サンプルは次のような方針で作成した.

A 有孔虫

1) 地点ごとに底生と浮遊性の両方について測定した.

2) 底生有孔虫では単一の種で1つのサンプルを作った.1サンプルは10~15mg( 200~1,500個体)で、同一地点で数種について測定するようにした.ただ、個体数 が少なく単一種で必要量が得られない場合には、やむをえず2~3種を一緒にして 測定した場合がある.

3) 底生種はその地点で最も多く見られる種から選んだ.これは優勢種はその地点 の環境を最もよく代表していると判断されること,およびサンプルを集める便宜か 昭和47年12月

らである.全地点を通じて同一種を用いて測定すべきであるが,共通に多産する種 はまったくいない.

4) 浮遊性有孔虫は個体数が少なく,時間的制約があって単一種サンプルを全地点で作成できなかった.そこで多くの地点では底生種殻の変質の有無を検討することを主な目的として数種を合せてサンプルをつくり,可能なものについて単一種サンプルを作成測定した.

B 軟体動物

T-4 層準には西部を除き測定可能な大型化石が発見されないため, T-3 層準についてのみ調べた.

1) 軟体動物の場合には、次に述べるような方法でサンプルを作成したので多数の 個体を扱うことができず、止むを得ずサンプリング地点を限定し、軟体動物群集の 組成が著しく異なる3地点を選び、それぞれの優勢種のうちから1個体をとった、 有孔虫と同様に全域にわたる優勢種がいないので、3地点とも異なる種である。

2) 同一個体における生長に伴なう酸素同位体比の変動を知るために, 殻の生長に 直交する方向に短冊状の切片をとり, 内層を除いた後, 外層から生長線にそって連 続的に約10mg (殻の厚さにして0.2~0.5mm) づつけずり落して, 1 個体につき15~ 20のサンプルをつくった.

なお,有孔虫・軟体動物ともに,X線および薄片によって,結晶形を確認し変質 の有無を調べた.有孔虫はすべてホウカイ石\*,軟体動物はすべてアラレ石である. 軟体動物では,アラレ石でも殻がチョーク状に白濁して見える部分は除いた.

4. 測定方法

堀部ほか(1969)に従った.ただ前処理の有機物焼却をヘリウムでなく窒素また は水素中で行ったものがある.いずれの場合にも結果は特に問題はなかった.

5. 測定結果

測定結果の詳細については別に報告する予定である.ここでは結果の概要を第3 ~7図に示す.いずれも縦軸にδ<sup>18</sup>O (SMOW)値をとり,横軸には,3・4図では 採取地点を西から東へ順に,5~7図では貝殻の腹縁(または外唇)からの距離を 生長に直交する方向での殻の厚さで,それぞれとってある.

底生有孔虫では、同一地点で種による δ<sup>18</sup>O 値の相異がみられる.種による差異 は最大0.85% (303地点)に及ぶ.またT-3, T-4 層準ともに場所による変化が目立 つ.両層準とも西部域(302,303および402,403地点)ではδ値がほぼ0と+1% の間にあり、地点間の違いも少ないが、南東部域ではほとんど+1.5%以上で、西部 域との間に明瞭な差がみられる.T-3 層準では南東方ほどδ値が大きくなり、最大

<sup>\*</sup>ここで扱った有孔虫はすべて, low magnesian calciteの殻をもつといわれている属にはいる種である (BLACKMON & TODD, 1959).



第3回 1-3 層準における序壁性および底生 有孔虫の殻の示すδ<sup>18</sup>0値、302, 303 地点が 西部域に, 306以下が南東部域にはいる



第4図 T-4層準における浮遊性および底生 有孔虫の殻の示す ð<sup>18</sup>O値(記号は第3図と同 じ).402,403が西部域に,404以下が南東 部域にはいる

値は最東端の314地点で Stilostomella ketienjiensis の示す+3.25%である. T-4 層準 でも明瞭ではないが同じ傾向がみられる.

一方浮遊性有孔虫では、両層準とも底生有孔虫にみられるような場所による差異 は特に認められない.また各地点とも底生有孔虫よりもつねに小さい  $\delta^{18}$ O 値を示 す.底生有孔虫の結果との差は西部に小さく南東部に大きく、最大4.36% (314)に 及ぶ.なお Globigerinoides ruberの示す値は他に比べて小さく、逆に Globorotalia spp. (G. inflata と G. crassaformisの混合) では大きくなった. Globigerina spp. (G. bulloides を主体とする 2~3 種の混合) では中間の値を示す.

軟体動物では,西よりの2地点で生長に伴なう  $\delta^{18}$ Oの周期的変動が明瞭に認め られる.3A地点(西部域)の Glycymeris rotunda では,変動幅は1.61%,中央値\* は-0.25%,また3B地点(南東部域の西より)の Musashia hiraseiでは変動幅は 1.15%,中央値は+0.74%となった.3C地点(南東部域の中央)の Limopsis tajimae では,変動はみられるが周期性は明瞭でない.変動幅として0.72%,中央値+ 1.31%が得られた.すなわち,西から南東に向って,変動幅が小さく,中央値が大 きくなる.中央値の差異は,底生有孔虫でみられた西から南東への変化と比較し得 る.

軟体動物の示す δ<sup>18</sup>O 値は,近接地点の底生有孔虫の値と比較すると全体に低い 結果が得られた.これは,両者の結晶形の相異にもとづく差であると思われる.

6. 古水温推定の前提条件について

前項で述べたような測定結果から古水温を推定するためには,前提となるいくつ かの問題点について吟味が必要となる.

一般に海水の酸素同位体比は場所によって異なり,また時代的にも変動している

 <sup>・</sup> 殻の生長速度は部分によって異なると思われるので、重みつき平均を求めても、温度の平均値を 得るにはあまり意味がない。



第6図 T-3 層準 3B 地点 (南東部域)の Fulgoraria Musashia) hirasei の殻の, 生長に伴う 8<sup>18</sup>0 値の変動

(例えば CRAIG, 1965) この研究では,ほぼ同一の時間面にそってサンプリングしているので,厳密に見れば問題は残るが,一つの層準内では時代の違いにもとずく海水の同位体比の違いは無視してもよいであろう.しかし,場所による相異,特にこの地域の西方に河口があったと思われる当時の天竜川(UJIIÉ, 1962 など)からの淡水の混入による,局所的相異の可能性は考慮しておかなくてはならない.

当時のこの地域の地形は, MAKIYAMA(1954) が図示したように, 現在と同じよ うに直線的な海岸線をもち,外洋に向って広く開けた海域であったと考えられる. また含まれる化石群はすべて現在では外洋水に生息する種からなる.これらのこと から,ここで問題とする地域は全体として沿岸水の影響下にはなかった可能性が強い.現在の遠州灘東部の陸棚上では,海水の塩分濃度は岸ぞいの水深20m以浅の部



生長に伴うδ<sup>18</sup>O値の変動

分を除いて年間通してほとんど変化なく、34.5%前後の値を示す.これから類推す れば、淡水の混入による酸素同位体比の場所による変動は、あってもそう著しいも のではなかったと考えられる.以下の議論のように主として底層水温の場所による 違いを論ずる場合には、無視しても大過ないと思われる.

更に、測定された ð<sup>18</sup>O 値から温度値を求めるときには、当時の平均的大洋水の 酸素同位体比についても考慮しなくてはならない。鮮新世の気候はほぼ現在と似た 状況にあり、極の氷床の規模も現在と大差なかったと思われるので、当時のð<sup>18</sup>O 値 は現在とあまり大きな違いはなかったと考えてよいようにみえる、温度値について は、今後信頼し得る推定がなされるまで、参考として以下では〔〕内に示すにと どめておく、

ここで測定に用いた有孔虫と軟体動物は、その殻のCaCO<sub>3</sub>と海水との間に無機的 な同位体平衡が成立していた、すなわち、いわゆる vital effect はないものとされ てきた分類群である.しかしこれも厳密な意味で立証されているわけではない(例 えば小西、1971).

底生有孔虫では、同一地点でも種によるδ<sup>18</sup>O 値のばらつきが見られる. これは、 或は vital effect による相異かもしれないが、いずれも軟体動物の示す変動幅の範 囲内なので、ここでは殻の成長期が種によって違うためのばらつきと考えておくこ ととする (EPSTEIN & LOWENSTAM, 1953). 軟体動物は1地点で1個体しか測定し ていないため、種あるいは個体によるばらつきを論ずることができない.

なお、サンプルの続成変質の有無を調べるため、薄片あるいはX線による検査を 行なったが、このような方法では見出されない変質によってδ<sup>18</sup>O値に変化が起って いる可能性はある.ただ、同一地点の浮遊性種と底生種とでδ値が異なり、浮遊性 種の方が低いこと、軟体動物では生長に伴なう周期的変動があること、底生種では ホウカイ石殻・アラレ石殻ともにほぼ同じ温度値が得られたことなどから、著しい 昭和47年12月

変質はなかったと判断される.

#### 7. 古水温

得られた∂<sup>18</sup>O値を堀部・大場(1972)の同位体比一温度スケールによって温度値 に換算した.このスケールによれば,有孔虫(ホウカイ石)と軟体動物(アラレ石) の結果を直接比較することができる.換算の結果を第8図に示す.

前述のように、測定された δ<sup>18</sup>O 値から当時の海水の温度を求めるとき前提となる べき諸条件についてはまだ仮定が多く、古水温を数値で議論するには限界がある. しかし、第8図に示すような水温の型(同一層準内の地点間の相対的温度差、3種 類の生物群間の温度差、温度の季節的変動幅など)は、温度スケールがほぼ直線に 近似されるので、平均的海水の同位体比が現在と違っていても大きくは変らず、お およその議論は可能である.

底生有孔虫の結果は、その地点の底層の平均的水温を示していると考えられる. 同一地点での種によるδ値の違いは、前述のように種による殻形成期の相異による もので、それぞれの値はその形成期の平均的水温を示すと考えておく. 従って同一 地点における温度値は、いずれもその地点での底層の水温の年間最高最低温度の間 に入るはずである.第8図に示すように、底生有孔虫の示す温度幅は、ほぼ軟体動 物の示す温度の変動幅の中に入る.

底生有孔虫の示す水温は、西部域と南東部域とで明瞭な差がある。両層準とも西部域の各地点はほぼ同じ値を示し〔T-3層準で14~16℃,T-4層準で13~15℃〕,南東部域との間に5~10°の差が認められる〔南東部域ではT-3層準で11°→5℃と南東に低くなり、T-4では11°~6℃とばらつく〕.

軟体動物の結果の示す周期性は水温の季節的変動によるもので、1周期が1年を 表わすと思われる.従ってこれから各地点における底層の水温の年間変動幅が知ら れる.3C地点のLimopsis tajimaeで周期的変動が明瞭でないのは、例えば、水深 が大きく水温の季節的変化が明らかでなかったためと説明されよう.

各サンプルはある期間内に形成された殻の混合なので、得られたそれぞれの値は その期間の平均的値であり、また年間を通じて殻形成を行なっていたかどうかわか らないので、この変動幅は実際の水温変動幅の下限を示す.西部域の3A地点では、 得られた変動幅は約7,2℃、南東部域の3Bでは約5.1℃、3Cでは約3.5℃となっ た.また中央値の差は、3A-3Bで4.5℃、3B-3Cで2.7℃となった〔温度値 では3Aが15℃、3Bは10.5℃、3Cは7.8℃〕.

このように,軟体動物の示す変動幅は西から南東に向って小さくなり,中央値も 低下する.これらの値は底生有孔虫で得られた結果とよく合っており,西部域と南 東部域の温度差も同様に認められる.

浮遊性有孔虫の場合は混合サンプルが多いため細かな議論にはたえない. Globigerinoides ruber での結果は,恐らく最も表面に近い部分の水温を示していると考 えてよいであろう.底生種の結果から底層水温が相対的に高かったと思われる西部



域でも,それらの中央値より10℃ほど高い温度を示す〔約25℃〕.同じ G. ruber で も,南東部域では西部域より2~3℃低い値を得た.

8. 要約と討論

T-3 層準について得られた温度変化をみると、西部域では、表層と底層の温度差 はおよそ10℃前後、底層での季節的変動幅が約7℃、南東部域の西よりの地点では、 底層水温の西部域との温度差およそ5℃、変動幅は約5℃、そこから南東に向って 底層の水温は次第に低下し変動幅も小さくなる、東南端付近での底層水温は、表層 に比べて約15~20℃低い、T-4 層準の場合も同じ温度変化のパターンが認められる。

このような温度構造は、仮に各地点の相対的位置関係が深度関係を表わし、西部 域から南東に向って深くなるとしてみると、現在の遠州灘などで認められる水温の 垂直的変化と大変よく似ている。西部域と南東部域の間の底層水温の差異は、一種 の水温躍層がその間に存在したことを示しているのではないだろうか。従って、西 部域と南東部域の間の底生動物相の対立の原因の一つとして、水温の相違あるいは 水温の相違をもたらした水深や海底地形の相違を考えることができよう。

これまで、古水温を推定するための前提となる諸条件、特に当時の海水の酸素同 位体比の問題になるべく抵触しないように注意して議論を進めてきた.それでもな お、同位体比の場所による変異や、扱った生物体内での代謝効果による差異が存在 するか否かなど、不確定の問題を含んでいる.特に軟体動物については、各地点1 個体だけの測定なので、あとの問題について論ずる資格はない. 堀部・大場 (1972) によれば、同一個体の内層と外層で CaCO₄の結晶形が異なる 軟体動物を利用すれば、当時の海水の同位体比を求めることができる.ここで扱っ た層準ではそのような種類のサンプルを採集することができなかった.場所による 同位体比の変異を知るためには、少くも2地点以上で同じことを試みねばならない が、掛川層群の場合には、このような殻をもつ軟体動物化石が少ないので、これは かなり困難と思われる.

### 引用文献

BLACKMON, P. D. & TODD, R. (1959), Mineralogy of some foraminifera as related to their classification and ecology. *Jour. Paleont.*, vol. 33, pp. 1-15.

- CRAIG, H. (1965), The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. pp. 161-182. Consig. Natl. Ricerche, Lab. Geol. Nucleare, Pisa.
- EPSTEIN, S. & LOWENSTAM, H. A. (1953), Temperature-shell growth relation of recent and interglacial Pleistocene shoal-water biota from Bermuda. *Jour. Geol.*, vol. 61, pp. 424-438.

堀部純男・大場忠道・新妻信明(1969),水温変化と酸素同位体比. 化石増刊号, pp. 21-30.

堀部純男・大場忠道(1972), アラレ石―水およびホウカイ石―水系の温度スケール.化石, nos. 23-24, pp. 69-79.

小西健二(1971),同位体古生物学の最近の動向. 化石, no. 21, pp. 43-56.

- MAKIYAMA, J. (1931), Stratigraphy of the Kakegawa Pliocene in Totomi. Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. B, vol. 7, pp. 1-53, pls. 1-3.
- MAKIYAMA, J. (1954), Syntectonic construction of geosynclinal neptons. Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto, Ser. B, vol. 21, pp. 115-149.
- 槇山次郎・坂本 享(1957), ½π地質図,見付及び掛塚図幅,同説明書.地質調査所,pp. 1-43.
- TSUCH, R. (1961), On the late Neogene sediments and molluscs in the Tokai region, with notes on the geologic history of the Pacific coast of Southwest Japan. *Japan. Jour. Geol. Geogr.*, vol. 32, pp. 437-456.
- UJIIÉ, H. (1962), Geology of the Sagara-Kakegawa sedimentary basin in Central Japan. Sci. Rep., Tokyo Kyoiku Daigaku, Sec. C, vol. 8, no. 75, pp. 123-188.

# Paleotemperature analysis of the Pliocene Kakegawa group by means of oxygen isotope ratios in the fossil calcium-carbonate

M. AOSHIMA and K. CHINZEI

## ABSTRACT

Oxygen isotope ratios (<sup>16</sup>O/<sup>16</sup>O) in fossil calcium-carbonate of the Kakegawa group have been analysed to obtain the temperature structure of the sea at the time of deposition of the group. In the middle and upper Kakegawa group there are two facies, a sandy facies in the west and a muddy facies in the southeast (figs. 1, 2). The benthonic foraminiferal and molluscan assemblages also change their composition from west to southeast. MAKIYAMA (1931, 1954 etc.) concluded that the facies in the western area was deposited on the continental shelf while in the southeastern area deposition was on the slope and in the geosynclinal trough in front of the shelf.

The samples were collected along two tuff layers (T-4 and T-3) intercalated in the middle and the upper horizons of the Kakegawa group. Analyses were made of benthonic and planktonic foraminifers and benthonic molluscs. Each benthonic foraminiferal sample is composed of individuals of a single species, and more than two samples were analysed for each locality. Three molluscan shells were collected from the three localities along the T-3 horizon, one in the west and the other two in the southeast. In examining the molluscs serial samples were taken radially across growth bands to determine the seasonal variation in temperatures.

Some aspects of the temperature structure of the sea, e.g., relative temperature variations of the bottom water along the same stratigraphic horizons, differences in temperature between the bottom and surface waters, extent of seasonal variation of bottom temperature etc., may be estimated from the obtained variation of oxygen isotope ratios ( $\delta^{18}$ O). There are some indeterminate factors, such as oxygen isotope composition of the sea water at the time of shell deposition, difference in metabolic effects by species upon the isotopic ratio of organic calcium-carbonate etc., which control the isotopic ratios of fossil shells other than the water temperature. The  $\delta^{18}$ O values from benthonic foraminifers show the average temperature of bottom water (figs. 3, 4), while the values from a planktonic foraminifer (*Globigerinoides ruber*) suggest the temperature of the surface water. Those from the molluscs indicate annual fluctuations of bottom temperature (figs. 5-7).

The obtained  $\delta^{18}$ O values have been converted into temperature values according to HORIBE and OBA's temperature scale of calcite-water and aragonite-water systems (1972). As shown in fig 8, the bottom temperature in the western area is fairly uniform among the localities, with a seasonal fluctuation of about 7 °C. Those in the western part of the southeastern area are approximately 5 °C lower than

those of the adjoining western area, and decrease gradually southeastward. In the southeastern area annual fluctuation also decreases southeastward from about 5° to 3 °C. The presumed surface temperature is about 10 °C higher than the average bottom temperature in the western area. The difference between the surface and the bottom temperatures becomes 15° to 20°C at the southeastern end of the studied area.

When one accepts the earlier conclusion by MAKIYAMA that the sea became deeper toward the southeast at the time of the Kakegawa deposition, the geographical change at the bottom temperatures would reflect the variation of water temperature with depth. The paleotemperature structure during Kakegawa time thus reconstructed is similar in general pattern with what is observed at present along the Pacific coast of central Japan near the Kakegawa district.

## 酸素同位体比からみた"成田層群"産 貝化石の古水温とその古生物学的検討\*

菅野三郎\*\*·平 一弘\*\*· 增田富士雄\*\*

#### まえがき

化石の硬組織を形成している炭酸塩中の酸素同位体比(<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O)を測定し,古水温 を推定する方法はUREY (1947)が理論的に可能であるとして以来,数多くの報告が なされ,かなりの精度で古水温の推定が行なわれてきた.しかし古水温の推定につ いては,過去の海水自体の酸素同位体比が現在と同じであるという仮定が必要であ る.また一方では,貝化石の酸素同位体比は単に古水温の変化だけでなく,その他 の環境の要因,たとえば塩分濃度と関係して変化したり,その化石の変質程度によ って変わったりすることも知られている.すなわち正しい古水温の推定には,これ らの因子がどの程度影響しているかを知る必要がある.貝化石,特に内湾性の群集 については,酸素同位体比の測定が古水温のみならず,他の古環境の因子を推定す る有力な手法となりうる可能性がある.

この報告は房総半島北部に広く分布する洪積世の"成田層群"産の貝化石につい て行なった酸素同位体比の測定結果である."成田層群"については層序学的にも, 古生物学的にも古くから数多くの研究があり,各層準に豊富な貝化石がみられ,そ れらの貝化石は硬組織学的,鉱物学的にも二次的な変質が少ない.筆者の一人菅野 はこれまで古生物学的な群集解析から,古水温の変化に着目してきた.貝化石の酸 素同位体比の測定結果によれば,各層準で若干の差がみられるものの,各貝化石層 内では,水温変化で説明できるような一定の垂直的な変化がみられる.また種によ って測定値に違いがみられた.これらの結果と貝化石の群集解析から考えられる環 境の変遷と較べ,その意味を考察した.

#### 試料採集地点と貝化石群集

房総半島北部に広く分布する下総層群\*\*\*は、いわゆる成田層あるいは成田層群と 呼ばれてきた厚い砂層と比較的薄い泥層や礫層のくりかえしからなり、中・上部洪 積世の堆積物である.下総層群の下位は、上総層群と呼ばれる第三紀からの連続し た海成層である.下総層群の層序については、古くから数多くの研究がある.しか

\*\*\*青木(1964)による

<sup>•</sup>Paleotemperatures measured from oxygen isotope and faunal analyses of the molluscan shells from the Pleistocene Narita Group.

<sup>\*\*</sup>Saburo KANNO, Kazuhiro TAIRA and Fujio MASUDA, 東京教育大学理学部地質学鉱物学 教室



第1図 試料の採集地点

し岩相が単調で露頭条件がわるい ことから,いまだにいくつかの問 題が残されている.

青木ら(1971a, 1971b)によれば, 下総層群は下位から,金剛地層, 泉谷層,地蔵堂層,瀬又層,上泉 層,成田層に分けられ,この狭義 の成田層はさらに下位から,清川 部層,上岩橋部層,木下部層に区 分される(第2図).これらの各層 のうち,今回酸素同位体比を測定 したものは,地蔵堂層,瀬又層, 成田層で,よく各地層を代表して いて比較的貝化石層が厚く発達し ている露頭を選んで試料を採集し た.

#### 〔成田層〕

<木下部層> 採集地点:中の口

(印旛郡印西町, 第1図①) 成田線木下駅南西約2.5km, 道路際の砂採取場. 沖積而 よりやや上に泥層がみられ, その上位に約12mの貝化石を含んだ中粒砂層があり, 中部約2.5mに密集帯がみられる(第5図A). 貝化石 群集は密集帯の中頃で上部と 下部に分けられる. すなわち上部は Mactra sulcataria とカシパンウニが密集して おり, ほかに Tapes philippinarum, Gomphina neastartoides, Cadella delta, Gly cymeris vestita, Anadara subcrenata, Sunetta menstrualis, Peronidea venulosa な どからなる. この群集は下総層群では独特な群集である. 下部は Solen krusensterni, Mactra sulcataria, Raeta yokohamensis, Siligua pulchella, Pillucina lamyなど の薄い殼の二枚貝を散在的に産する.

採集地点: 浦部(印旛郡印西町, 第1図②)中の口の南西約1km. ここでは 泥層の直上に貝化石の密集帯がみられる(第5図A). これは先に述べた中の口の貝 層の中部の密集帯にあたる化石群集である.

<上岩橋部層>

採集地点:大谷流(印旛郡八街町,第1図③)総武本線八街駅南西約5.5km. 泥層が道路面にみられ,その上方約10mに貝化石を含んだ砂層がある.この砂層の 下から7.5m程のところに薄い15~20cmの泥層がみられ,この泥層より下位が上岩 橋部層で,上位は木下部層と考えられている(第5図B).下位の砂層には豊富な貝 化石がみられ,上岩橋部層の典型的な群集を示す.上岩橋部層産貝化石群集は上下



に2分でき,下部は Solen krusensterni, Mactra sulcataria, Fabulina nitidula, Raeta yokohamensis, Siliqua pulchella などの薄い殻をもつ二枚貝を主とし,木下部層 下部のものとよく似ているが, Mercenaria stimpsonii, Anadara broughtonii, Erodona amurensis, Glycymeris yessoensis, Felaniella usta などを多く産する点でやや 異なる.上部は Glycymeris yessoensis, Felaniella usta の二種類が大部分で,下部 のものよりはやや他生的で密集して産する.

(清川部層)

採集地点:吉野田(君津郡平川町,第1図④) 久留里線橫田駅南南西約1.5km. 泥層の上位に約8.5mの含貝化石中粒砂層があり,この上部3~4 m が密集帯を形 成している(第5図C).上部は Glycymeris yessoensis が最も優勢で,最上部25cm程 は破片がかなり混入している.一般には Spisula sachalinensis, Tapes philippinarum, Umbonium costatum, Sunetta menstrualis, Gomphina neastartoides, G. melanaegis, Erodona amurensis, Anadara granosa bisenensis などがみられ,先に述 べた上岩崎部層の上部や,あとで述べる瀬又層上部の群集に似る.中部は Mactra sulcataria が密集しており, Umbonium costatum, Tapes philippinarum, Batillaria zonalis, Neverita didyma などで特徴づけられる.この群集は木下部層のものに似 るが, Umbonium が多いことで区別がつく.さらに下部にも貝化石が存在するが, この露頭では土砂がかぶって採集できない.

採集地点:上泉(君津郡平川町,第1図⑤)吉野田の北北東約5.5kmの県道際 砂採取場跡.道路而上約2mに生痕化石のみられる泥質砂層(約1m)があり,上位 に貝化石の密集した砂層(1.3m),中粒〜細粒砂層(3.5m),さらに上位に20~40 cm程の Mactra sulcataria の密集帯が3枚あり,約1mの砂層をはさんで50cm程の化 石層がみられる.試料を採集した中部の Mactra の密集帯は先に述べた吉野田の中 部の層準にあたると考えられている.

清川部層は青木ら (1971 a) によって再定義されたもので,従来の研究によれば, これら両地域の貝化石を含んだ地層は,"藪層"とされ瀬又層と地蔵堂層の間の地層 と考えられていた.

〔瀬又層〕

採集地点: "瀬又の堰"(山武郡土気町越智下新田, 第1図⑥) 房総東線誉田 駅南東約2.3km. 瀬又層の模式地であり豊富な貝化石産地として古くから有名な所 である。約25mの中粒砂層がみられその中上部約13mに貝化石が産出する(第5図 D). この貝化石層の群集は大きく3つに分けられる. 下部は Glycymeris pilsbryi が特徴的で Mactra sulcataria, Patinopecten tokyoensis, Glycymeris yessoensis な どが普通にみられるほか, Aequipecten vesiculosus, Limopsis cummingi, Minolia subangulata, Anomarocardia minuta, Granulifusus musashinoensis, Poromia flexosa などを産する.また単体サンゴ・腕足類を伴なうことも特徴である.なお Gly cymeris yessoensis, Mactra sulcatariaなどは幼殻しかみられず, 最下部は薄質・小 型の種類が多く殼片が密集して、その一部には下位の地層中にポケット状に落込ん でいるのがみられる、これは化石層の堆積時における乱流(渦巻流)によるものと 思われるが、この中では貝類の配列が著るしく乱れている. 中部は Glycymeris yessoensis を主体とするが上部ほど密集せず、むしろ散在的にSolen krusensterni, Mactra sulcataria, Fabulina nitidulaなどの殻の薄い二枚貝を多産し, Patinopecten tokyoensis, Mercenaria stimpsoni, Cadella lubrica, Siphonalia fusoides, Natica janthostomoides, Olivella fabula なども普通にみられる.二枚貝は凸面を上位にして層 理面と平行に配列するが, Panope japonica, Solen krusensterni などには合弁,直 立の自生的産状を示すものもある.上部は Glycymeris vessoensis が密集し. Mercenaria stimpsoni, Patinopecten tokyoensis, Soletellina olivacea, Mactra sulcataria, Peronidea venulosa, Cadella lubricaなどからなり単体サンゴの破片などを伴なう. 二枚貝は殻の厚い大型のものが多く、多くの殻が著るしく磨耗している。

この露頭の貝化石層についての研究は多い.内尾(1961)は有孔虫化石群の検討 から、中下部は暖流系群集で外洋的な環境を示し、上部は寒流系群集でより内湾的 に変化していることを述べている.青木ら(1962)は貝化石群の垂直的変化を調べ, 下位の温暖な古水温を示す群集から上位の寒冷な古水温を示す群集に変ることを明 らかにして,上位の群集が成田層の上岩橋化石帯のものによく似ていることを指摘 した.小島(1962,1963)および生越(1967)はこの見解をさらに強くうち出し,こ の貝層の上部を成田層,下部を瀬又層としている.また大原(1968)により詳しい 貝化石群の垂直的変化が記載された(第7図).大原によれば,下部の群集のうち最 下部の群集は上浅海帯の暖海系種と,寒海系種の幼殻が多い群集とが混って堆積し ている.このような群集構成は,上浅海帯の暖流系種が,海流・潮流などによって 中~亜浅海帯に運ばれ,そこに棲息する寒流系種の幼貝の群集に混合したものとし, このような現象は外洋水が流入する流路か,湾口付近の環境下であろうと推定して いる.下部は暖海・寒海両系要素が混入し,やや浅い中浅海帯付近の環境を,中部 は上浅海帯で,たとえば湾央とか湾奥部のような所で冷温な環境であり,さらに上 部は寒海系の貝類でハキョセ的産状であるとしている.

#### 〔地蔵堂層〕

採集地点:地蔵堂(君津郡平川町,第1図⑦)久留里線馬来田駅東方約4.5km. 地蔵堂層の模式地. 道路際の6~7mの高さの露頭で下から約50cmに25~30cmのゴ マ塩状浮石層があり,この上下に貝化石帯がみられる(第5図E).これはいわゆる 地蔵堂化石帯(坂倉,1935;青木ら,1962)で腕足類や単体サンゴが多い.貝化石 は Glycymeris pilsbryi, Limopsis azumana, Polynemamussium intuscostatus, Aequipecten vesiculosus, Siphonalia spadicea, Ancilla hinomotoens s, Asprella spp. な どを含む特異な群集である.これは地蔵堂層中部にあたり,鈴木ら(1962)は有孔 虫化石群集から温暖期とし,青木ら(1962)も貝化石群集の検討から同様の結論を 得ている.

#### 試料作成と測定法

サンプル方法は以上述べた各貝化石層の露頭で50cmあるいは1m間隔に,約10~20cmの上下巾に存在する貝化石を採集した.必要に応じて各単層毎に採集した.こうして採集した貝化石のうち,今回酸素同位体比の測定に使用したものは Mactra と Glycymeris である.両属とも下総層群全体から産出し,その個体数も多い.また 貝殻の内層・外層ともアラレ石から成っており,この種の研究には扱い易いもので ある. Mactra は比較殻が薄く,その保存状態から運搬の程度が推定しやすい.逆に Glycymeris は殻が厚く,二次的な変質の影響が少なく,地層中に残り易い利点 がある.

これらの貝化石の中から比較的新鮮なものを選び, 殻頂から腹縁まで(歯の部分 は除く.)を3~8mm巾に切断し, 表面を薄く削り取り,残りを粉末にした.これを MCCREA(1950), UREYら(1951), 堀部(1967, 1969)に従って酸素同位体比を測定し た.

測定結果はスタンダード\*の重酸素濃度からの偏差(δ<sup>18</sup>O)として与えられる.本 報告におけるδ<sup>18</sup>O値はすべて PDB-1の値からの偏差値として示す. なおδ<sup>18</sup>Oの 測定値の精度は±0.1%である.

#### 貝殻の内層・外層および成長線に沿った測定結果

同じアラレ石の結晶からなる殻でも,構造の差から内層と外層でる<sup>18</sup>O 値が違うで あろうことは予想できる.本報告における試料は先に述べたように殻の殻頂から腹 縁にいたる内層と外層を同時に粉末にしたものを用いた.これは Mactra sulcataria



<sup>\*</sup>スタンダードとして台湾恒春半島の寿山石灰岩を用いている.これは PDB-1 に換算して -3.6,の <sup>18</sup>O 濃度を示す.

の殻の厚さが薄く外層と内層の分離が技術的に難かしいこと,および Glycymeris で 試みた2例について外層と内層のδ<sup>18</sup>0値の差が,ともに誤差の範囲内であったため である\*、しかし今後この点についてもっと例を増やす必要があろうと考える.

貝殻を成長線に沿って細かくサンプリングして、その貝の成長過程における酸素 同位体比の変化を調べ、その貝の成育温度の変化や成長線の形成時期、産卵期との 関係などを述べた例はいくつかある (BOWEN, 1966; 堀部ら, 1969; 酒井ら, 1969). これら成長線に沿った酸素同位体比の値の変化とこの研究で用いた試料の意味を考 えるために、上岩橋層の Glycymeris yessoensis について、第3図に示したように外 層において  $\delta^{18}$ O 値を測定した.これによれば明らかに規則的な  $\delta^{18}$ O の変化がみられ 最大約 1.2% の差があった.内層と外層を混ぜた全体の  $\delta^{18}$ O 値は 1.01% で,内層は 0.99%、外層は 0.98% という値が得られた.現在,第3図に示したような成長線に 伴なう  $\delta^{18}$ O 値の変化はその貝殻の成育水温と考えられている.サンプリングの巾を 狭くすることにより、 $\delta^{18}$ O 値の最大と最小の差はもっと大きくなることは予想でき る.このことから以後述べる殻頂から腹縁までを使用した時の  $\delta^{18}$ O 値は往その貝の成 育水温の平均値を現わしているものと考えられる.すなわち各測定値は 1.2% 以上 の $\delta^{18}$ O 値の巾を加え持っていることになる(第5図B中にある黒丸印はこのことを 意味している.).

#### 貝化石層の酸素同位体比の測定結果

〔成田層〕

<本下部層>中の口および浦部における貝化石層のGlycymeris vestitaが示する<sup>18</sup>0

5 <sup>-</sup> 0 <sup>16</sup> (‰) PD	в-1 0		•1	2	3
T(°C) Epstein	et al.(1953)	15		10	5
KIOROSHI Mb.	(0.5s) (0.88)	ං ඉලංශ	စာ ဝင်ာထ		
KAMIIWAHASHIMb.	(1.1 a) (1.5 2)		හා වේ වී මං	0 0	0
KIYOKAWA Mb.	(1.58) (1.35)		0 00	8 0 8 0	
SEMATA Form.	(1.42) (2.32)	٥	ංසි අ	මංභි විදි ර	00 08,00'
JIZODO Form.	(1.52)		ø	00 0	
		- s - (	D Mactra	⊙ Glycyn	neris

第4図 下総層群の酸素同位体比

<sup>\*</sup>上岩橋化石帯の Glycymeris yessoensisの2個体について,外層によるδ<sup>i8</sup>O値から内層の値を引い たものは,それぞれ −0.0<sub>1</sub>,−0.1₄であった.

値は平均+0.5<sub>5</sub>で, Mactra sulcataria は平均+0.8<sub>8</sub>である(第4図). これら両地点 での垂直的なδ<sup>18</sup>Oの変化は第5図Aに示す通りである. 浦部における値は, 古生物 から考えられている層準, すなわち中の口の中部の値によく一致する. Mactraから 得られた結果と Glycymerisからのものはよく相関して変化している. 全体としてみ ると最下部でδ<sup>18</sup>O値が相対的に大きい方から下部で小さくなり, 中部で再び大きく なり上部でやや小さくなり, 最上部で大きくなる.

〈上岩橋部層〉大谷流の貝化石層の上部に夾在する泥層より上の1点の測定値は +1.0% で木下貝化石帯の下部の値に一致する.泥層より下の貝化石の $\delta^{18}$ 〇値は, *Glycymeris yessoensis* で平均+1.1<sub>s</sub>, *Mactra sulcataria* で平均+1.5<sub>2</sub>% となる(第4 図). 垂直的な変化をみると,上部と下部で $\delta^{18}$ 〇値が相対的に大きくなる傾向がみ られる(第5図B).同一層準で採集した *Glycymeris* 2ヶについて測定を行なった 結果0.2<sub>8</sub>‰の差があった.

〈清川部層〉吉野田の貝化石層では最下部は試料の採集が出来ないが、上部のものについてはる<sup>18</sup>O値が中部より大きくなっているのが解かる. Glycymeris yessoensisの平均は+1.5<sub>8</sub>%で, Mactra sulcatariaは平均+0.7<sub>9</sub>である.また同一層準で採 集した Glycymeris yessoensis間の差は0.1<sub>4</sub>%であった.上泉の貝化石層では中部に Mactra sulcatariaの密集帯が3枚みられ、そこの値は平均+1.6<sub>6</sub>%であり、吉野田の中上部と同一層準とされ、矛盾しない.

〔瀬又層〕"瀬又の堰"の貝化石層の $\delta^{18}O$  値は Glycymeris yessoensis で平均1.42 ‰, Mactra sulcataria で2.32‰ である(第4図). この貝化石層はすでに述べたよう に, 化石群集から上・中・下に3分される.下部については Glycymeris yessoensis で+1.62‰, G. pilsbryi で平均+0.99‰, Mactra sulcataria で平均+2.37‰ である. これに対して中上部では Glycymeris yessoensis で平均+1.19‰, Mactra sulcataria で+2.36 である.垂直的な変化をみると下部の貝層では $\delta^{18}O$  値が一度小さくなって から再び大きくなる傾向にあり,中上部の貝層でまたこのサイクルがみられる(第 5図E). Glycymeris と Mactra はほぼ相関しているが,中上 と最下部ではその差 が大きく最大約1.3‰の違いが同一層準のサンプル中にみられた.また同じ層準の, 同じ Glycymeris 属でも yessoensis と pilsbryi と種が異なると $\delta^{18}O$  値が違っているこ とがわかる.貝層最上部の同一層準の Glycymeris yessoensisの違った2個体間では 約0.4‰の $\delta^{18}O$  値の差がみられた.

〔地蔵堂層〕模式地における貝化石層でのGlycymeris (yessoensis, pilsbry, rotunda) の $\delta^{18}O$ 値は平均+1.52% である(第4図および第5図E).

#### 同一層準の Glycymeris と Mactra の酸素同位体比

酸素同位体比の測定から貝化石層の古水温の変化を知るには,その貝化石が現地 性であることが必要である.下総層群の場合,多くの部分で,水流によって運ばれ



(C) KIYOKAWA MBR.



第5図 各貝化石層の酸素同位体比の垂直的変化. 1.泥,2.砂,3.礫,4.パミス,5.タフ,6.スコリア,7.泥炭,8.貝化石, 9.生痕化石,10.ラミナ.

化石第23・24号



Fossils Nos. 23 · 24

てから堆積されているものの, 殻の薄い貝殻の Mactra などの保存状態からみて, 一部を除いてはそう遠くから運ばれたものではないと推定される.すなわちほぼ現 地性的であろうという前提に立って古環境を推定しても著るしい矛盾はないものと



第6図 同一層準(同一堆積面)における Glycymeris と Mactra の示す酸素同位体比 値の違い.

判断される.しかし将来,この堆積学的な 面からの細かい検討は,ここで行なう古生 物学的な面からの検討とともに非常に重要 であると考えている.

同一層準\*の Glycymeris についての $\delta^{18O}$ 値の測定は大谷流(上岩橋部層),吉野田( 清川部層),瀬又層について数例行なった. 大谷流と吉野田のものについては,同一層 準の2個体の示す値の差がそれぞれ $0.2_{3}$ ,  $0.1_4\%$ で近い値を示した.一般にはこの らいのばらつきは当然子想されうる.瀬又 層のものについては,最上部の Glycymeris yessoensis で $0.3_9\%$ の差がみられた.この



第7図 群集解析との関係(大原, 1968より) a. 瀬又の堰の貝化石群集と頻度.



<sup>\*</sup>前章あるいはここで用いている同一層準とは,サンプル採集方法において先に述べたように5~10 m巾をもった同一堆積時の層準という意味である.

層準は明らかに流れの影響でハキヨセ的な産状を示しているので,このことが2種 のδ<sup>18</sup>O 値の差を大きくしているものと考えられる.また瀬又の堰の貝層下部の同一 層準の Glycymeris yessoensis と G. pilsbryiの差はさらに大きく,平均0.6<sub>8</sub>‰の差が ある.この層準もかなりの流れの強さを示す堆積状態を示す.すなわち両種が違っ た生育環境で育ったのちに混合したものであることを示すものかもしれない.また それだけでなく次に述べる Mactra と Glycymerisの差と同じ意味のものが,同じ属 の種間の違いにもあるものかもしれない.

各貝化石層の垂直的な酸素同位体比の変化をみると、Mactra sulcataria と Glycymeris yessoensis あるいは G. vestita の示す値はお互に相関して変化ししているが、 同一層準の試料についてる<sup>18</sup>O値が異なるのがわかる.第6 図は同一層準における Glycymeris と Mactra のる<sup>18</sup>O値のかたよりを示している.すなわち Glycymerisの方 が一般に Mactra よりも小さいる<sup>18</sup>O値を示す.この差は堆積作用による同一種の2 個体間の値よりはるかに大きいし、瀬又層下部の Glycymeris yessoensis と G. pilsb ryic考えられる生育環境の違いでは説明がつかない.同じアラレ石からなる両種で 違った同位体組成を示すことは、属あるいは種によって<sup>18</sup>O の殻への取り入れ量が 違っていることを示すものかもしれない.しかしこれらの疑問の解決の早道は生育 温度のわかった現生の貝について、酸素同位体比の測定を行なうことである.同一 層準の Mactra と Glycymeris のる<sup>18</sup>O値の差は大きいだけに、今後再検討すべきこと で、堆積学的な面からの検討とともに今後の問題点である.

考 察

酸素同位体比の測定結果とそれの有する意味を考えながら、現在までに知られている古生物学的な面からの環境解析との関係を考察すると次のようになる。

δ<sup>16</sup>O 値の変化はどの貝化石層においても一定のパターンがみられるようである. すなわち最下部と最上部でδ<sup>16</sup>O 値が中部より大きい.これを水温の変化として考え ると貝化石層堆積の時,だんだん暖かくなりながら形成し,厚い貝化石層を堆積し たのち再び水温が低下するようである.青木ら(1971a)は下総層群の多くは海進 時の貝化石層であるとしているし,植田(1969)や小島(1963)による堆積環境の 同一パターンのくりかえしは注目に値する.酸素同位体比の変化にみられるこのサ イクルが,木下・上岩橋・清川の各部層に1回づつ,瀬又層には2回認められる.

各貝化石層の相対的なδ<sup>18</sup>O値の差を温度変化として一番矛盾なく説明つくのは木 下部層と上岩橋部層である.前者は後者より暖かい環境下で堆積したことは昔から 知られている.現生貝類の緯度分布の中間値の中央値 (SCHENCK ら, 1939; SCHENCK, 1945)からみると,木下部層産のものと上岩橋部層産のものでは緯度に して約3°の差がみられ,上岩橋部層産の群集はN37°内外,木下部層産の群集はN 33.5~34°を示す.またこれを酸素同位体比からみると、δ<sup>18</sup>O値で0.64‰の差が

あり、これを温度に換算\*すると3℃程の差になる. 各貝化石層で似た群集について は、同位体比も似ている。それらを温度変化として考えても現在までの古生物学的 な研究結果と矛盾しない、大原(1968)の詳しい瀬又の堰の貝化石の群集解析と対 応させても矛盾しない、しかし従来から瀬又層の下部や地蔵堂層の模式地の貝化石 については暖流系との考え方が強いが、この点は酸素同位体比の測定結果と異なる 点である.大原が述べているように瀬又層の下部はやや深い所での堆積ではないか と考えれば、このことは解決する。またこの両層準が成田層のように浅い内湾での 堆積物ではないので、すぐδ<sup>18</sup>0、値を水温に換算して較らべられない. EPSTEIN ら (1953)は海水の塩分濃度とδ<sup>18</sup>0値が相関することを見出した. また STANTON ら (1970)は内湾群集については水温に関係するよりも塩分濃度の変化により大きく関 係して, 貝殻の d<sup>18</sup>O 値が変わることを述べている. すなわち汽水性から淡水性にな るにつれ, δ<sup>18</sup>O 値が小さくなるというものである. 下総層群のような浅海棲の貝化 石群集の多い所では、塩分濃度の違いによる影響も一部にみられるはずであり、相 対的な変化や古地理を考える時にはこの点が大切になってくるであろう、しかし今 回調査した各露頭では、先に述べたように貝化石層に一定のパターンがみられるこ とは、温度変化がより大きな影響力を与えていると考えられる.

酸素同位体比の測定は従来知ることが出来るよりも細かいレベルで貝化石層の温 度変化を推定できるし、より詳しい群集解析や堆積学的な解析と組み合わせること により、その他の環境因子を知りうる可能性があり、古環境復元には有効な手段と なるであろう.

この研究は、はじまったばかりであり、一方では試料の作成をより精密にすると ともに、他方では今後データの数を増やし、さらに正確な貝化石層内での垂直変化 を明らかにし、各種の貝化石についても検討をかさね、同一層準の水平的な変化を も明らかにしていく必要性を感じている.

#### 謝 辞

酸素同位体比測定にあたり,質量分析計等に関する種々の御指導をいただいた東 京教育大学化学教室の松尾禎士助教授,日下部 実博士をはじめとする同研究室の 方々に深く感謝する.この研究にあたってサンプル採集に同行され,終始御意見を いただいた同大地質学鉱物学教室の青木直昭博士をはじめ,結果について御討論を たまわった同教室の橋本 互教授・渡部景隆教授にお礼申し上げる.また同教室の 神谷英利・磯貝文男両氏には貝殼構造に関して有益な御意見をいただいた.千葉大 地学教室の大原 隆助教授には貴重な "瀬又の堰"の貝化石を提供していただき, 結果についても御意見をいただいた.慶応幼稚舎の馬場勝良氏には層序や露頭位置 について御教示を願った.これらの方々に深甚の謝意を表する.

#### 参考文献

青木直昭ほか8名(1962),地蔵堂層および藪層の模式層序と貝化石群の再記載.地質雑,vol.68, p. 507-517.

青木直昭(1964), 房総・三浦両半島の鮮新世―更新世の地層の対比. 石油技協誌, vol. 29, p. 100-105.

青木直昭・馬場勝良(1971a),木更津一市原地域の漸又,上泉および成田層の貝化石群 とその産出層準.地質雑,vol.77,p.137-151.

青木直昭・馬場勝良・堀口 興(1971b), 房総・木更津一大谷地域の更新統. 地質雑, vol. 77, p. 741-748.

BOWEN, R. (1966), Paleotemperature analysis. *Elsevier Publ. Co., Amsterdam*, 265 pp.

EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H. A. and UREY, H. C. (1953), Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol. 64, p. 1315-1326.

EPSTEIN, S. and MAYEDA, T. (1953), Variations in O<sup>18</sup> content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 27, p. 213-224.

堀部純男(1967),古代海水温度の測定.第四紀研究, vol. 6, p. 180-185.

堀部純男・大場忠道(1969), インド洋深海底コアーの炭酸塩温度計法による古水温. 化石(増刊号), p. 21-29.

堀部純男・新妻信明・酒井豊三郎(1969),生物遺骸の示す古水温.化石(増刊号), p. 31-37.

坂倉勝彦(1935),小櫃川流域の層序(その2).地質雑,vol. 42, p. 753-784.

小島伸夫(1962),印旛沼南方から大網白里町に至る地域の成田層群について.地質維, vol. 68, p. 676-686.

-----(1963),手賀沼周辺から大網白里町にかけての成田層群の堆積状態と地史について.地質雑, vol. 69, p. 172-183.

MCCREA, J. M. (1950), On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, vol. 18, p. 849-857.

生越 忠(1967),南関東における更新世の海進および海退について. 佐々還暦記念論文 集, p. 57-70.

大原 隆(1968), 模式地の瀬又層. 千葉大文理紀要(自然), vol. 5, p. 303-318.

酒井 均・小西健二・中道 修(1969),南西諸島および台湾産二枚貝ならびにさんご化 石の炭素・酸素同位体比. 化石(増刊号), p. 1-14.

SCHENCK, H. G. and KEEN, A. M. (1939), An index method for comparing molluscan fauna. *Proc. Amer. Philos. Sci.*, vol. 77, no. 2.

SCHENCK, H. G. (1945), Geologic application of biometrical analysis of molluscan assemblages. *Jour. Paleont.*, vol. 19, no. 15, p. 504-521.

STANTON, R. J. and DODD, J. R. (1970), Paleoecologic techniques-comparison of faunal and geochemical analyses of Pliocene paleoenvironments, Kettleman Hills, California. *Jour. Paleont.*, vol. 44, p. 1092-1121.

鈴木達彦・青木直昭(1962), 茂原市北西の地蔵堂層および藪層の層序と有孔虫化石について.地質雑, vol. 68, p. 497-506.

内尾高保(1961),「瀬又の堰」貝層の有孔虫化石群とその層位学的意義. 横山教授記念 論集, p. 239-247.

植田房雄(1969), 房総半島北部の地質, 堆積輪廻(その1)および(その2). 東洋大 学紀要(教養・自然). no. 11, p. 1-30; no. 12, p. 25-120.

UREY, H. C. (1947), The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc.*, p. 562-581.

UREY, H. C., LOWENSTAM, H. A., EPSTEIN, S., and MCKINNEY, C. R. (1951), Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of

England, Denmark, and southeastern United States. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 62, p. 399-416.

# Paleotemperatures measured from Oxygen Isotope and Faunal Analyses of the Molluscan Shells from the Pleistocene Narita Group

S. KANNO, K. TAIRA, and F. MASUDA

## ABSTRACT

The Molluscan fossils collected from the Pleistocene Narita Group in the northern part of the Boso Peninsula were studied for comparison of the paleotemperatures estimated from the results of faunal analysis and oxygen isotope measurements. Detailed samplings were made at the type localilies of the Kioroshi, Kamiiwahashi, and Kiyokawa Members of the Narita Formation, and also from the Semata and Jizodo formations of the Narita Group. The fossils from these strata are well preserved and abundant in both species and individuals. The oxygen isotope measurements were on the shells of *Glycymeris yessoensis* (SOWERBY), *G. vestita* (DUNKER), *G. pilsbryi* (YOKOYAMA), *G. rotunda* (DUNKER), and *Mactra sulcatria* (REEVE). The shell materials of those species consist largely of aragonite.

The average oxygen isotope compositions in the conventional-values of the Glycymeridae are about 0.6 % lower than that of the Mactridae on the same depositional plane. These differences are called "Vital effect".

In the respective shell beds of the formations named above, there is a significant pattern of the oxygen isotope ratios and these change according to stratigraphic level, namely, the lowermost and uppermost shell beds have higher oxygen-18 content than the middle part. These results suggest that the marine temperature increased progressively from the lowermost to the higher shell bed, and reached the maximum in the middle part of shell bed. Subrequently there was a sudden decrease of temperature towards the higher horizons.
#### 昭和47年12月

## 化石第23・24号

The average paleotemperature of the Kioroshi Member is about 3°C warmer than that of the Kami-iwahashi Member. The shells from the upper part of the Semata Formation and the Kami-iwahashi Formation indicate a temperature cooler than that of the Kioroshi. The Kiyokawa Member was deposited under slightly lower sea water temperature than the other formations. The lower part of the Semata Formation and the so-called "Jizodo Fossil Zone" do not indicate a warm water temperature as judged from the faunal analysis of molluscan assemblages. However, in general, the results of faunal analysis and geochemical measurements of the molluscan shells from the Narita Group coincide with respect to paleotemperature.

# General considerations on isotopic paleotemperature determinations and analyses on Mesozoic and Cenozoic Molluscs

Reiner JORDAN\* and Wolfgang STAHL\*\*

The original isotopic composition of a calcareous shell, which is characteristic of the paleotemperature of the sea, has been changed in many cases by isotopic exchange processes leading to wrong temperature data in paleotemperature determinations. Postmortal stress of aragonitic fossils, however. can easily be recognized by the extent to which the primary aragonite has been converted to secondary calcite, and the amount of secondary calcite can be used as indication of the degree of an isotopic exchange. So, paleotemperature analyses on aragonitic fossils should only be carried out, if the sample material shows a good preservation of the aragonite. Unfortunately, on the other hand, it often proves difficult to distinguish between the primary and the secondary calcite in calcitic fossils. Paleotemperature determinations on calcitic fossils therefore should be carried out only if the samples are in association with aragonitic fossils which show a good aragonite preservation.

The suitability of these proposals for sample selection in oxygen isotope analyses has been proved by paleotemperature determinations on Jurassic and Cretaceous ammonites, nautiloids, belemnites, pelecypods and on Cenozoic molluscs. Analysing the septa material of Jurassic and Cretaceous ammonites and nautiloids seasonal temperature variations have been measured. These data render the paleotemperature of the sea at that time and allow for example the exact determination of the rate of growth of these fossils. These investigations are described in detail in the following two publications:

- STAHL, W. and JORDAN, R. : General considerations on isotopic paleotemperature determinations and analyses on Jurassic ammonites. *Earth and Planetary Science Letters*, 6, (1969), p. 173-178, 3 figs., 1 tab., Amsterdam 1969.
- JORDAN, R. und STAHL, W. : Isotopische Palaeotemperatur Bestimmungen an jurassischen Ammoniten und grundsaetzliche Voraussetzungen fuer diese Methode. *Geologisches Jahrbuch*, 89, p. 33-62, 9 figs., Hannover 1970.

<sup>•</sup>Niedersaechsisches Landesamt fuer Bodenforschung, 3 Hannover-Buchholz, Alfred-Bentz-Haus, West-Germany.

<sup>\*\*</sup>Bundesanstalt fuer Bodenforschung, 3 Hannover-Buchholz, Alfred-Bentz-Haus, West-Germany.

## 生物殻非晶質シリカの結晶化\*

#### 井上 雅夫\*\*

## まえがき

周知のように,堆積物(堆積岩)には,シリカ(SiO₂)を成分とする構成分が種々 含まれている.たとえば,火山ガラス・石英などのシリカ鉱物粒,シリカから成る 生物殻などである.ここでは生物殻シリカだけをとりあげることにする.

生物殻シリカは,堆積物中に普遍的に存在する重要な構成分であり,その挙動(形 成過程・堆積過程・量・分布や堆積後の変化等)は地質学的にもきわめて興味深い.

シリカより成る殻には, 珪藻殻, 大部分の放散虫殻, 珪質海綿骨片, 珪質ベン毛 虫類殻などが主にあげられる.

これら生物の現生のもののシリカ殻は、X線的には非晶質のオパール(SiO<sub>2</sub>・ nH<sub>2</sub>O)である.シリカ鉱物で通常の温度・圧力においてもっとも安定なのは結晶の 石英であるから、死滅して一たん堆積物の構成分となった生物殻(オパール)\*\*\*は時 間とともに結晶化して安定な石英への道を進むと考えられる.

筆者が現在やろうとしていることは、その結晶化の経過およびその間にもとの生 物殻にどのような変化が生ずるかを追跡することである.ただその際に生物による 結晶化の難易があることも予想されるので、同じ非晶質シリカであっても生物の種 類別ないし種別位まで細分してそれぞれについて結晶化を検討するのが望ましい. しかし実際上は多量に集めるのがむずかしいものもあるため、検討できる材料は集 めやすい生物殻にある程度限られる.

以下, 珪藻および海綿骨針について現在までわかったことを述べたい. それと同時に, 俗に OST と呼ばれる興味深い生物殻についても少しふれることにする.

結晶化の進み方はきわめておそいため、研究試料は現世から地質時代のものまで わたる必要があるが、現在のところ第三紀までで、それより古いものはまだ検討し ていない.

#### 研究方法

まず種々なシリカ構成分のうち結晶化を検討すべき対象を純粋に近い状態で分離 しなければならない.同じシリカでも非晶質シリカと石英(砕屑性)を分離する必 要がある.また生物別に分離することも必要である.前者は,原理的には比重の違

\* Masao INOUE: Crystallization of Amorphous Silica of Biogenic Fragments.

\*\* 東京大学海洋研究所

\*\*\* 生存中は, 珪藻のペプチン, 海綿骨片のスポンジ (大森, 1970)のような有機基質も存在 するが, 死後はおそらくなくなってしまうのであろう. い\*を利用し重液で分離が可能である.しかしシリカから成る各種生物殻どうしの分離を厳密に行なうには,手で拾いださねばならない.もちろん形態の違い\*\*により 傾しゃ (decantation) などである程度の濃集は可能であるが,最終的には拾いだす ことが必要である.しかしその作業が可能なのは砂粒大以上(63µ以上)のものに ほぼ限られる.そこで,シルト大の殻が多い珪藻については珪藻土を試料とした が,海綿骨片やOST については砂粒大以上のもののみを対象とした.すなわち堆 積岩を過酸化水素溶液中でしゃ沸,さらに必要な場合は塩酸で処理後,250メッシ ュ(63µ)のふるいで篩別しその上に残ったものを顕微鏡下で抽出した.抽出した 試料はX線回折で結晶化をチェックし,珪藻については単独の珪藻殻の結晶化を調 べるためさらに電子線回折を行なった.

#### 非晶質シリカ生物殻の結晶化

#### 珪 藻

試料とした珪藻土は,第三紀鮮新世から中新世までのものである. X線回折 (Fig. 1)によれば,ほとんど珪藻だけから成る純粋な珪藻土は,非晶質の特徴である 4 Å



Fig. 1. 珪藻土のX線回折.

上から,能取珪藻土(鮮新統・北海道網走),呼人珪藻土(左に同じ),瀬棚珪藻土(中新統・北海道 瀬棚),臼尻珪藻土(中新統・北海道茅部郡臼尻村),尻岸内珪藻土(中新統・北海道龟田郡根田内 村),珠洲珪藻土(中新統・石川県珠洲市),能登中島珪藻土(中新統・石川県中島町).20°(4Å)付 近の幅広い盛り上がりが特徴.粘土鉱物・石英・斜長石のピークは砕屑物によると考えられる. ときに低温型クリストバル石のピークが顕著.とくに瀬棚および能登中島の珪藻土で目立つが, ともに粘土鉱物のピークも顕著でありきわめて細粒.能登中島の珪藻土は淡水成,他は海成とい われている.(ターゲットCu;フィルターNi)

<sup>\*</sup> 石英は2.65位,非晶質シリカは2.2位.

<sup>\*\*</sup> たとえば,長柱状(海綿骨針に多い),球状に近いもの(一部の放散虫等),円板状(多くの 珪藻)というような違い。

昭和47年12月

附近(図で2θ=22°附近)の幅広いピークしか本来示さない(例白尻珪藻土).し かし実際には不純物として粘土鉱物や石英粒を含んでいることがまれでない.それ に加えて,珪藻土のうちにはシリカ鉱物の一種である低温型クリストバル石(Cristobalite)の回折線を示すものがある(Fig. 1).筆者は,それが各地の珪藻土でふつう に認められる現象であることから,珪藻殻の非晶質シリカの結晶化によるものでは ないかと考えた.

そこで, 珪藻殻の結晶化であることを確認するために, 能取(のとろ) 珪藻土





Fig. 2. 珪藻殻の電子線回折.

能登珪藻土の珪藻殻を用いた、上図に示された珪藻殻の回折を行なった、下図の回折線は高温型 クリストバル石のものである、回折時に電子線のあたったところが低温型から高温型への転移 (二百数十度で容易におこる)をおこしたため、高温型のパターンがでているのかもしれない、 × 7500. (Fig. 1)中の珪藻殻で電子線回折を試みた (Fig. 2). その結果,珪藻殻がクリストバル石の回折線を示すことがわかった.そのことから,少なくとも珪藻殻において結晶化が起こるらしいことが予想された.

一方北海道網走地域では鮮新統の能取珪藻土の下に中新統の固いシルト岩があり, それがX線回折ではきわめて強いクリストバル石の回折線を示す(Fig. 3e).この固



Fig. 3. 珪質シルト岩のX線回折.

いずれも網走地域の岩石. 呼人層は鮮新統, 能取層(b~f)は中新統と考えられている. f は下部 能取層に属するが, e と異なり砕屑粒の多いシルト岩であり石英の回折線が顕著.



Fig. 4. ドロマイトノジュールの顕微鏡写真.

Fig. 3. eと同じ下部能取層に属する. このノジュールのまわりが Fig. 3. e のような岩石と考え てよい. ひも状にみえる珪藻殻が写真の左下にいくつか認められる. 中央上部の円形の白い部分 をはじめ, 散在する白い部分は本来孔隊だったところに他の部分より大きなドロマイト結晶が成 長しているところである. × 120. いシルト岩は偏光顕微鏡でクロスニコルでみる限りほとんど暗黒に近く(非晶質ないし等軸晶系に近い)珪藻の痕跡を認めるのが困難であるが,その中に存在するドロマイトノジュールには多数の珪藻殻が痕跡をとどめており(Fig. 4),この固いシルト岩も本来珪藻殻の多い岩石である可能性が強い.おそらく非晶質シリカ殻がクリストバル石に変わってゆくときに痕跡が消失したと考えられ,わずかに痕跡らしきものが認められる場合がときどきある.



Fig. 5. 海綿骨針.

浜田層(鮮新統上部,下北半島前川産)の砂より抽出したもの.骨針の中心軸に沿って管が通っていることが多い.この管の中には細粒物質がつまっている(写真で黒くみえる)ことがある. × 60.



Fig. 6. 海綿骨針のX線回折.

いずれも非晶質特有の幅広いピークを示し、石英のピーク以外に顕著な回折ピークは認められない. (ターゲット Cu; フィルター Ni).

かように 珪藻殻に認められる結晶化過程が他の生物殻シリカでもみられないであ ろうかと考えてつぎに海綿骨針をとりあげてみた.

#### 海綿骨針

ここには三つの試料をあげる.一つは相模湾で採取したガラス海綿から抽出した 骨針で現生と考えられる.2番目は下北半島の浜田層の砂(上部鮮新統)から拾い 出した骨針(Fig. 5),3番目は能登半島七尾の珪藻泥岩(中新統)から拾い出した骨 針である.後2者は化石であるが,浜田層の骨針は比較的大きく(長さ約5mm)破 片が少ないのに対し,七尾の珪藻泥岩中の骨針はほとんど破片で小さい.しかしと もに透明なものがほとんどであり,骨針の中心軸のところに管\*がみられる(Fig. 5).

この3 試料でX線回折を行なうと、現生の骨針はやはり4Å付近に非晶質であるこ とを示す幅広いピークを示す(Fig. 6a). 化石骨針もやはり非晶質のパターンを示す が、石英のピークがわずかながら認められる(Fig. 6b, c). この石英を結晶化の結果 と考えるか、外来粒の混入と考えるかが問題となる.骨針を拾い出すときに骨針の 外側に微小粒の石英がくっついてくる可能性と前述の骨針の中軸を通る管状空隙に 細粒砕屑物が入ってくる可能性を考えねばならない、現在のところ断定はできない が砕屑性石英の混入であるおそれがあると考えている\*\*.

#### OST

その存在はかなり以前から知られているが、1967年に HUANG によって放散虫の新



#### Fig. 7. OST の外観.

能登半島七尾の含海緑石シルト岩から抽出し たもの、Fig.6の最下段の図の海綿骨針は同 じ地層中のものである。上からみると写真の ようにだ円に近いものが多いが、なかには円 や三角形その他不規則な形をしているものも まれにある、本文で無色透明としたものの方. × 80.



Fig. 8 OST の内部構造 外側から中心に向かって針状突起がのびる. 突起と外殻との間には何ら区別が認められず, クロスニコルのもとでは完全に消光する.写 真では中心にバルサムが浸透していないため 中心部が外側と異なるようにみえるが,本来 は構造上何ら異ならない. × 250.

<sup>\*</sup> 本来有機物があったとされる (SCHROCK and TWENHOFEL, 1953).

<sup>\*\*</sup> 浜田層の骨針の石英については混入であることが確認された.あとがきも参照.

属新種 Hataina ovata HUANG として記載された.それが放散虫であるかどうかは 疑問とする人もあるが,酸にとけにくく珪藻土や珪藻泥岩中で他のシリカ生物殻と 共生することが多いので,シリカ殻より成る可能性が大きい.

多くは回転だ円体をつぶして平板状にしたような形をしており (Fig. 7),表面には 微小な穴が多数ある.本来は無色透明なものと思われるが,ときに白色不透明なも のがある.化石として各地の第三系より他のシリカ殻生物とともに普遍的に産出す るが,現成堆積物からも多数産出する(井上, 1969).



Fig. 9. 珪質シルト岩中のノジュールの顕微鏡写真.

上 ノジュールの外.きわめて明瞭な珪藻殻が多数みられる.やわらかければ珪藻土といってさし つかえない. × 120.

下 ノジュールの内.ノジュールの径15cm位. 珪藻殻が溶解してぬけたようなあとが多数みえる. × 120. ここで問題にしたいのは結晶化の事実である.すなわち,針状突起が中心に向か う内部構造を有する (Fig. 8)が, 偏光顕微鏡下でクロスニコルにより観察すると全 体が完全に消光するのでおそらく非晶質と思われる.しかし HUANG (1967)は表面部 分が結晶質で石英のようにみえるものがあり内部が非晶質であるのと区別できると している. HUANG はこれをOST の属性としているが,記載された喜界島の鮮新統 早町層群中のOSTは表面が結晶化した例ではないかと筆者は考える.前述の白色 不透明にみえるOSTもあるいは結晶化を示しているものかもしれない.白色不透 明にみえるものの多少は地域によって異なっており,白色不透明になるのが地域に よって差があることを暗示する.これが結晶化を意味しているかどうかの確認のた め現在分離を継続中である\*.

#### 結晶化の遅速

結晶化の程度は,堆積後の経過時間もたしかに一つの要因であろう.しかし同一 地層中でもノジュールの内外で結晶化の程度が異なる例もある.つぎに述べるのは その例である.





Fig. 10. 非晶質シリカの結晶化および転移 (MIZUTANI, 1966). 時間がたつとクリストパル石に石英がまじるようになってゆく.その反応速度温度が上がると速くなる.

\*本講演後判明したところでは、能登半島の中新世の地層から抽出したOST(不透明なもの と透明なものとを分けていないが透明なものの方が多い)は、X線回折で非晶質のパターン を示した。石英のピークもわずかにみられるが混入と考えてもよいほど弱い、これと共存す る海綿骨片は低温型クリストバル石に結晶化しており(あとがきでふれている骨片である), 生物による結晶化の差異を示しているのかもしれない。 上)のに,ノジュール中では珪藻が溶解したようにみえる(Fig.9下)ものがある. しかもX線回折(Fig.3c,d)によると両者の低温型クリストバル石の回折強度には差 があり,ノジュールの中の方が低温型クリストバル石への結晶化が進んでいるよう にみえる.

結晶化の遅速(難易)はおそらく構成粒の大きさの相違によっても異なる.たと えば珪藻土の中でも粗粒部分の少ない珪藻土の方が低温型クリストバル石の回折強 度が強い傾向がある(Fig.1, 瀬棚珪藻土・能登中島珪藻土)ことは,体が小さく単 位表面積の大きい方が結晶化しやすいということを示すのかもしれない.そうだと すれば,海綿骨片のような形の単純なものは珪藻のように微細な表面構造を持つも のよりは結晶化しにくいということがあるかもしれない.

#### まとめ

以上述べたように, 珪藻においては結晶化が明らかに認められる\*. その経路は, 非晶質シリカから出発してまずクリストバル石へ進むらしい.

このことは,非晶質シリカの結晶化の実験(例 MIZUTANI, 1966)とも対応させる ことができる. MIZUTANI の実験(Fig. 10)は,無機材料のシリカゲルを用い薄いKOH 溶液中で100気圧程度の圧力下(地下400m位の圧力に相当)で行なったものである. 時間がたつにつれて,非晶質シリカ→低温型クリストバル石→石英へと結晶化・転 移が起こってゆく.反応速度が天然と実験とでは異なるかもしれない\*\*が,同じ結 晶化経路が認められるといえよう.

結晶化は固相のままで起こり得るかもしれないが、クリストバル石の多い岩石は 非晶質シリカの多い珪藻泥岩などと比べればより固く岩石全体の比重が大きいこと がふつうである.これは結晶化と膠結作用 (cementation) がきわめて密接な関係が あることを予想させる\*\*\*.すなわち非晶質シリカの溶解・再沈積という可能性もあ る.

結晶化の結果微細な構造(痕跡)は消失してゆくおそれが大きい.もしクリスト バル石化のときすでに珪藻の痕跡が消滅する\*\*\*\*ならば,それ以後に石英に転移し たとしても転移の追跡は困難になる.痕跡が残される一つの方法は,結晶化が進ま ないうちに(早期に)シリカ以外の成分によって置換されることである.たとえば 前述のように,網走地域には生物の痕跡のほとんどみられない珪質シルト岩中にド

- 海綿骨片についてはクリストバル石への結晶化から、さらに石英への転移も認められる。
   あとがき参照。
- \*\* KOH が原材料表面を活性化することも考えられる.
- \*\*\* bulk density は, 珪藻土が0.8程度, クリストバル石が多く 珪藻痕跡のほとんど消失した シルト岩 (Fig. 3e) で1.4程度, 前述のノジュールの外 (Fig. 3c) と内 (Fig. 3d) では外が1.1, 内が1.7程度である.
- \*\*\*\* 確実に 珪藻化石とされる最古のものは白亜紀のものであり、それ以前には 珪藻がいたかい ないかわからない.これはすでに痕跡が消失したためである可能性もある.

ロマイトノジュールが存在するが、その中にはきわめて明瞭にドロマイトに置換\* された 珪藻の痕跡が残っている.古生層でも、石灰質ノジュール中には比較的多く の放散虫・海綿骨針などが置換されて残っているという報告もある.逆に石灰質殻 の生物がシリカに置換されて痕跡を残しているチャート(井上ら、1969)もある. 置換による痕跡保存はきわめて興味ある問題であり、一見無機源である岩石が生物 源であることを証明する際の有力な傍証ともなり得る.

以上,非晶質シリカ生物殻の結晶化についてシンポジウムで発表した内容をまと めた. 同様な検討は放散虫においてもなされる必要があると考える\*\*.終わりに,こ の報告をシンポジウムで発表する機会を与えて下さった金沢大学理学部小西健二教 授に感謝の意を表したい.また下北半島浜田層の海綿骨針は東京大学理学部地質学 教室山口寿之氏よりいただいた砂より抽出したものであり,海綿骨針の存在の示唆 および試料提供に対し感謝の意を表するしだいである.

#### あとがき

シンポジウムでの講演後さらにいくつかの事実が明らかになった. それについて は稿を改めて述べるつもりであるが,海綿骨針については,脚注でふれたようにや はり低温型クリストバル石化および石英化の事実があることおよび浜田層の海綿骨 針は非晶質(すなわち石英は砕屑粒であった)であることが判明した.海綿骨片の 問題の一部については,1972年4月日本地質学会で,"珪質フラグメントとしての海 綿骨片の続成変化"と題して講演. さらに詳しくは, M. INOUE: Crystallization and Recrystallization of Siliceous Sponge Spicules in Some Marine Sediments of Japan (in print)において述べる.

#### 引用文献

HUANG, T. (1967) A new Radiolaria from the Sômachi formation, Kikai-jima, Kagoshima Prefecture, Japan. Trans. Proc. Paleont. Soc. Japan, N. S., 68, 177-184.

- 井上雅夫・奈須紀幸・服部陸男・本座栄一(1969) 白風丸KH-67-5 次航海の地質調査 報告.海洋地質,5(1),28-38.
- 井上雅夫(1969)三陸沖の現世珪質堆積物(演旨).地質雑,75(2),87.

INOUE, M. (in print) Crystallization and Recrystallization of Siliceous Sponge Spicules in Some Marine Sediments of Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan.* 

MIZUTANI, S. (1966) Transformation of silica under hydrothermal conditions. *Jour. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 14(1) 56-88.

大森昌衛(1971)潮間帯. 浅海地質学(海洋科学基礎講座 7), 東海大学出版会, 1-108. SCHROCK, R. R., and W. H. TWENHOFEL (1953) Principles of invertebrate paleontology. McGraw-Hill, London, 816p.

- ドロマイトは砕屑性石英粒は置換していない、非晶質シリカは置換できるが、石英は置換で きないことを示すのかもしれない。
- \*\* 能取 珪藻土中の放散虫 (Spongodiscus)を抽出しX線回折をしたところ低温型クリストバル石の明瞭なビークを認めた.放散虫でも結晶化が認められるわけである。

# Crystallization of Amorphous Silica of Biogenic Fragments

# M. INOUE

#### ABSTRACT

Crystallization of amorphous silica (opaline silica) of diatom frustules and sponge spicules in diagenetic processes was discussed.

Frustules and spicules of Recent organisms are amorphous, but some fossil frustules and spicules show evidences of crystallization.

Some diatom frustules were recognized as crystalline by means of X-ray diffraction or electron diffraction of diatomites (Pliocene to Miocene). First stage of crystallization is crystallization of amorphous silica to low cristobalite.

Some sponge spicules of Miocene also show evidences of crystallization to low cristobalite, but spicules of Pliocene and some spicules of Miocene are amorphous.

Rate of crystallization may differ by kinds of organisms and especially by differences of their size and form. Besides fine structures of organisms may disappear in process of crystallization (for example diatom frustules).

### 総合討論

北野:総合討論の司会を私と小林先生とでお引受けいたしました.討論に入る前 に,この会合のために会場のお世話をしていただきました堀部先生と,実際にこの 会合を organize して下さいました小西先生に心から感謝したいと思います.今回は 過去二回の会合で強く希望されていた生物学専攻の方々の御出席を頂き,地質学・ 地球化学・生物学と異なった専攻分野の研究者が,お互いに共通の問題を共通の言 葉で討論し合えた点が非常に有意義だったと思います.特に川口先生がお話しされ ましたように,ある問題に取組む場合に,最も適した材料を選ぶ為には生物学専攻 の方々に相談することが非常に重要な事だと思います.最初に,この二日間を通し てのこの会合に対する御感想などを,特に生物学専攻の方々からお伺いしたいと思 います.

和田:地質学の方面では,確かに生物硬組織を,ある面ではよく観察されている ように感じました.と申しますのは、硬組織をつかって古環境の推定であるとか、 あるいは地質年代の見積りなどへの応用が非常に精力的だということです。軟体動 物を専門にしている者として伺った中では、今回御報告されました大場さんの試料 の扱いが慎重で、非常に合理的だったと思いました。ここでは軟体動物の硬組織形 成について、いくつかの問題点をあげてみようと思います. 生体の中での crystallizationにおいてはある ruleがあって、それは外 套膜の部分によっては差がないよう ですが、ただそれを使っている細胞の性質から考えますと、出されている物質が多々 違うのではないか、いわゆる有機物自体も違いますが、ほかに無機元素の方も選択的 に違いが出てくるのではないかと思われます。これは細胞の中の構造とか染色線が 違うので,このように推測するわけです.また硬組織を使って御仕事をされる場合, 貝の種類によって microstructure が違う点, さらに同一個体でも部分によっては異 なった型の構造を示すことは事実で、それらを同じように扱って良いかどうかとい うこと、もう一つ感じますのは生態の差です。例えば生活環境として常に水中で貝 殻を閉じている時に溶けることが知られていますが、干上ること自体で、こういっ た現象がなお一層はげしく行われるのではないだろうか、こうした点も考慮して欲 しいと思います、そして一方、貝殻の成長の方からみますと、貝の種類によって多 少違いますが、成長方法は個体発生の違った stage で卓越的に伸びる方法が違って まいります、アコヤガイを例にとりますと、年令によって、面積(広がり)を増や す方の成長が盛んな時期と、厚さを増す成長が盛んな時期との間に多少ずれがある ようです.こういった成長様式の差は季節によっても違うようです.それから貝殼 の重量の方からみますと、水温と parallel に動いていくのですが、完全に一致しな い、水温が上がりますと、アコヤガイは成長も早くなりますが、水温の最高は8月 ですが、貝殻の成長は9月が maximum である. したがって生物種を充分考慮する と同時に、さらに貝殻が形成されていく過程を充分検討して欲しい.

北野:ただ今の和田さんのお話しは"貝殼物質"を取扱うとき、その硬組織を形

成した 生物の種類, 硬組織の構造, 生物の成長, いいかえますと貝 殻物質の生成と いった3点が非常に重要になってくるように要約できるようです. こういった点で 今日御発表されました大場さんのすばらしい成果は, 材料の取扱いも慎重ですばら しかったといえると思います. それでは次に分野の違う御出席者の方の御意見をお 伺いしたいと思いますが……….

松本:専攻分野の異なった人々のこうした会合に出席いたしまして,特に感じた ことは,生物・化学・地質の分野の人々がいかにお互いをかみ合わせて,内容を良 いものにしていくかが第一の問題点で,まだお互いが多少かみ合っていないという 印象を受けました.研究体制をもっとさらに組織的に進めていけばより improve で きるのではないでしょうか.

堀部:私が質量分析計を使おうと思いまして、物理の教室に相談にいったのです が、同じ機器を使ってもねらうテーマが全く違っていて、そういった点で化学と物 理という二つの分野でも言葉が通じ合わず、実際かみ合わせる事の難しさを痛感し たことがあります。本当に異なった分野のかみ合わせをしようとするなら、例えば お互いの助手が半分そっくり入れ換わるといったように、人事の交流を活発にしな ければやっていけないように思います、全体としてこういった会合が必要でしょう、 話しはわかりますが、今回の御講演を聞きまして感じたことを申し上げたいと思い ます.私共が実験室で無機的に作るときには大きいビーカーの中で作るわけですが, ところが,実際に貝殻として炭酸カルシウムの結晶ができる場合にはμオーダーの 層からできるとおっしゃいました.だといたしますと,分子の目でみると1000~数 千個の入れ物の中からそれを作ることになります。ところが、私共が実験室で作る 場合には10の10何乗個といったところで作っているということで、全く作られるメ カニズムが違うことになります. 無機的に作るときには, いわば液体と固体の反応 ということになり,これは表面の diffusion というものをいっている. chemical kineticsの方からいいますと、液体と固体との反応が最も複雑で、これまでは避けて 通る傾向があった。そういった意味からもこうした結晶の取扱いは非常に難しいと 思います. 生物の場合, それがうまくいっているというのは, diffusion が効かない ような1µという小さいビーカーの中で,生物というある control された条件で炭 酸カルシウムが作られていて,違った条件というのは私の目からみれば温度だけで あり、しかも反応としてはほとんど平衡状態で進んでいるというふうにみられるか らであると今回勉強いたしました. isotope に関していえば無機的な実験から得た データーと生物を材料にして得られたデーターとうまくあうとこれまでいわれてき たし、私共も今回そういうふうに報告しましたが、実は問題があるので、無機的な 結果というのは実は本当の条件をつかんでいないのではないかと考えています。

北野:確かにその通りだと思います.私も pure な reagent として使うときには, 生物の作ってくれたものを使うことが非常に多くあります.その方が無機的に作ら れたものより安定で,いわゆる熱力学的に近いものを提供してくれます.ほかに, 堀部先生が初めにお話しされた各分野のかみ合わせという点で,若い人達の意見を 聞きたいのですが…….

新妻:私は海洋研に来て初めて isotope の事を学びまして,それから化学の方の 人達ともようやく話し合えるようになってきました.いつも,そのようにできるだ け歩いて多くの研究者の人と接触するように努めているわけです.今回の会合で, 生物学専攻の方々のお話しをお伺いし,こんなにも多くの事がわかってきていると いうことを再認識いたしました.今後は化学方面の人だけでなく生物学方面の人に 協力いただいて仕事をしてみたいと思いました.共同で仕事をしていくときに大切 なことは,ただ私共地質の方の人間が測定機器をお借りするというのではなくて, お互いが責任をもった仕事を進めていけばかなり議論ができると思います.私は現 在 mollusca の方に興味をもっていて,その方面の方々とも共同で仕事を進めたい と考えていますが,そうした時の受け入れをしていただく事と,お互いに価値のあ るテーマをこういう機会に討議して,いろいろな人が手分けして進めれば,意外と 進展が望まれるのではないでしょうか.

北野:大変具体的な御意見でした.それではこの辺で,話題を変える意味でも, どなたか今回の会合の印象などお聞かせ願えないでしょうか.

堀越:今日伺ったお話しの中で,同じ isotope を使われたにもかかわらず,大場 さんのお話しでは, ring のあるところで水温が高く, 鎮西さんの場合は ring のある ところで水温が低いという反対の結果が出ていたようで、このくいちがいは解釈し にくいように思われるかもしれません.たまたま山本先生と ring についてお話しし たときに,大変面白い事をお伺いしたことがあります.それは,よく marine biologyの方のtissueを含めての常識として,ringは大体冬できるものだといわれて いるけれども,陸奥湾のホタテガイの ring は夏できるということです.さらに興味 のあることは同じホタテガイで北海道のものは冬に ring ができる.これは要するに 生物には tolerance というものがあって,ある一定の温度範囲内で activity が高い, それを越えると死んでしまうというようなことがある.ホタテガイは冷水域に生息 する種なので、冬の水温が成長の check になっている。ところが陸奥湾はホタテガ イの南限に近いので、むしろ夏の水温が check になっている.要するに、tolerance rangeの両端で成長の check が行なわれているということになるのですが, 生物の 生息している locality によって ring ができるのが夏であるか冬であるかが決まりま す.大場さんの使われたのはエゾワスレですからホタテガイと同じ位か,あるいは 少し冷い水域に住む種ですから夏に ring ができたと考えると, 鎮西さんの結果との くい違いは非常にうまく説明がつくように思いますし,marine biologyの常識にも match することになります.しかし常識に合うからといって真実かどうかは判りま せんので,一層検討していただきたいと思います.

小林:生物専攻の一人として古生物学者とどのような所で接点をもったら良いか という点を議論し合うことでこの会合に出席したのですが,司会者の一人として一 言申し上げたい.私は輪紋を lifework にしようと思っている者ですから,堀部先生 ともそういう点で進められたらと思って話し合ったのですが,幸い私共が実際扱っ ている現生生物をまず素材として、theory にしたがって皆様のこれまでの御仕事を 実証する方向に進められたことに敬服いたしました.生物学者の立場からみて大事 なことは、現生動物を使う場合には life cycle のわかっている種類を使って、集中 的に御仕事を進められると色々なことが明らかになってくるのではないかというこ とです.life cycle がわかっているというのは、生態学の初歩の Shelford の耐忍の 法則という、生物には個々に upper と lower limit があって、その中で生物は耐え る、まあ温度につきましても同様でありますが、したがってその中に optimum の 温度があります.私の耳台の場合は19℃という温度がそれにあたります.この19℃ を選ぶときにも金魚の life cycle がよく判っているから実験をうまく進めること ができたのです.ring そのものは生活の履歴だという立場から考えれば、それぞれ の ring のもっている意味は非常に重要になりますので、現生の生物を素材として集 中的に、御仕事を進められるのであれば幸いだと思いますが、古生物を取扱ってい る人々が、そのような方向で仕事を進めることは可能なのでしょうか.

北野:只今,小林先生から御提案がありましたように,どんなふうに研究を進め ていけば良いかという点で御意見がありませんでしょうか.と同時に,もしこうい う会合をもつことができるとすると,どういう話題を中心に討議していけばよいか という点についても,御意見をお伺いしたいと思います.

古谷:私元来植物生理のもので,私からみますと石灰沈着のメカニズムが代謝の 面でどうなっているのかという点が考えさせられます.とくに,現在炭酸カルシウ ムをもっている生物の代謝の方のメカニズムを併せて考えていただきたいと思いま す.

山里:司会者の御指摘から離れますが,今日お伺いした講演に対しての感想を少 し述べてみたいと思います.大村さんのサンゴ中のウランの偏在についてのお話し を伺って,私実は逆の事を考えていました.と申しますのは,先程の結果のように ウランの分布があんなに規則的ではないと推測していました.何故かと申しますと, サンゴの calcification rate を測定していますと非常に個体差がありまして,一つ一 つの個体を全く同じような条件でみましても,<sup>45</sup>Caを全く uptake しない状態があ ります.もしこうした<sup>45</sup>Caもウランも生体中への uptake が環境に支配されている のであれば,ウランなどの分布は非常に不規則になると考えたからであります.次 に北野先生方の inorganic system の場合にも非常に micro な立場の相違というよ うなものがあることを伺いましたけれども,サンゴの場合にも,例えば<sup>45</sup>Caの uptake を測定している場合,一つの polypが開いたり閉じたりするわけですけれど も,閉じる場合には胃腔内の pH が非常に変化しやすい為に,こういったサンゴを 材料にしていく場合には環境的な factor を control しているつもりでも,生物自体 が新しい環境を作ったりすることがある事などを注意していただきたいと思いまし た.

小林:私は昨日10℃と19℃と28℃という一定の温度の下で硬組織を作らせた結果 を紹介いたしました.この方法が,大場さんの場合には,field でいわゆるある一定 の seasonal に fractuate する温度の中で飼ってそれを温度と対応させた. そうでは なくて私の場合のように一定の温度の中で作られた硬組織の中の oxygen や carbon の分配係数を測っていただけないでしょうか.

新妻:その点について一言申し上げたい.淡水の場合ですと<sup>18</sup>Oの濃度が非常に 試料毎に違い,海水のように一定していません.また蒸発させますと<sup>18</sup>O濃度も変 化しますので,温度を一定にした場合,それと同じ位の精度で水の同位体比も一定 になっているかどうかという点が気になりますが……….

小林:タンクの中で飼って、海産業では、実際 heater を入れて実験が進められて いますし、evaporationの問題もあるというお話しですが、私が申し上げたいのは、 ある問題で、一番適当な条件を満足する材料をどうして選ぶかという問いかけを受 けると思っていたのですが……….

鎮西:私共の方では,現在有孔虫を海水中で飼っていますが,私自身は mollusca に興味がありますので,同じ水槽内で一定水温の下で貝を飼っています.しかし相 当空気を送ってやらないと貝がすぐ死んだり,生きていてもほとんど成長いたしま せん.また相当量空気を送るという事で海水中の isotope ratio が変化するとも予 想されます.そこで何か飼育上の問題を突破できるような良い方法をお伺いしたい と思います.

小林:飼育自体は,いろいろな栽培センターというものが,我が国に発達してき ましたので,そんなに大きな問題もないと考えています.

北野:こうした会合はこれで3回目ですが,今回のようにいろいろな分野の人が かみ合うという意味で今後も続けていきたいと思います.特に今回は生物の方々の 御出席をいただいた点で非常に有意義だったと思います.最後に一言づつまとめる という意味で,御意見をいただきたいと思います.

小林:私達の方では年輪についてのシンポジウムを近い将来開きたいと考えてい るのですが,その事も含めて化石屋さん,同位体の方々などが,それを目標にして, そういった chance を皆様方の力でもつことが出来ればと思いますので,ここで申 し添えておきます.

小西:来年の宿題として、一年間でこういう事はどうだろうかと考えていますの で一言申し上げたいと思います.私は形態的なことで成長ということを最近気にし ています.只今のお話しの年輪などもそうですが、何か生物の成長の過程を、例え ば先程の古谷先生のように代謝と結びつけるよりも、私共は"物"がないと仕事が 出来ないわけですが、いずれにしても成長の過程を形態的なものでも構いませんし、 このグループがやってまいりました isotope なり trace element なりで、成長とい うものに絞って、各自が得意とする生物を使ってやってみたらどうかと思いますが.

北野:私は生物の種というものを geological な分野の人はどう思うか, physiochemical な人はどうみるのか, isotopic な事をしている人はどういうふうにみるのか, それに対して biological な分野の人はどうみるのかという事を,それぞれ興味のあ る人からのお話しを伺えればと思います. Jordan:私の友人達も,こちらの講演の内容を知りたいと思います.どうぞ次の 論文には短い英語の summary をつけて下さい.

北野:確かにおっしゃる通りで、ここで討論された問題は決して local な問題で はありませんで、international な subject だと思いますので、例えわずかな論文で も abstract をつけ、英語の表題をつけることを最少限実行したいと思いますね.

小西:私共は一歩一歩研究を続けてまいったわけですが,私共のやっている仕事 は決して国際的にみましても, 遜色のないものだと思いますので,是非我々の業績 を早く海外へも知らせる努力はしなければならないと思います.

松本:今 abstract と申されましたが,それだけではなく,是非 full paper をお 書きになって,海外へも知らせるという意味で,もし原稿が集まりましたら,私の 方で出版のお世話をしたいと思います.

北野:どうも有難うございます.せっかくやったものですから他の人に読んでも らって,いろいろ御批判をいただくことは我々にとってもはりあいになることです から,こうした出版という事も我々には大きな課題になると思います.

小西:それでは2日間にわたりまして大変有益な御発表・御討議をいただき,ま た遠路御出席していただきまして有難うございました.特に会場のお世話をしてい ただきました海洋研の堀部研究室の皆様に感謝いたしたいと思います.

(文責:小西健二・大村明雄)

# 第3回国際パリノロジー会議\*

# 高橋 清\*\*

第3回国際パリノロジー会議が1971年7月19日から7月25日まで、ソ連科学アカ デミーの地球科学部門の尽力により、西シベリアの中心地ノボシビルスクで開催さ れた.筆者はこの会議に出席したのでその概略を報告する.

前回会議 (1966, オランダ) で選出された国際委員会 International Working Group of Palynologists (IWGP) [President—F. P. JONKER; Secretary—A. A. MANTEN; 委員33名] により第3回会議の開催希望国がソ連と決定され, ソ連で 開催される運びとなった.またこの委員会は第3回国際会議でInternational Association of Palynologists (IAP) を設立するための準備をすることになっており, 開催までにその下準備が手紙の連絡によりなされた.

開催国ソ連では科学アカデミーの地球科学部門を中心として Organizing Committee (President—A. L. YANSHIN; Vice-Presidents— M. I. NEISTADT, V. N. SAKS; Secretaries—E. D. ZAKLINSKAJA, A. F.KHLONOVA), Program Committee (Chairman—M. L. NEISTADT), Technical Committee (Chairman—S. A. ARCHIPOV), Ladies' Committee (Chairman—I. T. ZHURAVLEVA)が組織された. circular (英・露2ヶ国語)は2回にわたり配布された.

本会議はノボシビルスクから25kmはなれた,オビ湖に近い松と白樺の林の中にあ る Akademgorodok として知られる町の「科学者の家」で開催された.「科学者の 家」の近くにホテル Zolotaya Dolina (Gold Valley) があり,ここのロビーで受付が あり,登録し,プログラム,講演アブストラクト,巡検案内書等の交付を受けた. これらは英・露2ヶ国語のものが別々に用意されていたが,我々外国人には英語の ものが配布された.

本会議参加者は,正式の発表がなかったので不明であるが,28ヶ国以上,約400 人と推定される.日本からは次の5名が参加した.川崎次男(東京学芸大学),藤 則雄(金沢大学),塩田正行(上板橋第2中学校),高橋 清(長崎大学)夫妻.

開会式は7月19日11時から「科学者の家」大ホールで開催された.続いて,午後 15時30分から Evening Session として大ホールで F. P. JONKER (オランダ)の司 会で4つの講演が行われた. Plenary lectures はこの初日を除いて,10時から13時 05分まで,合計19講演が1人30分ずつ行なわれた.これら講演のプリントが英・露 2ヶ国語で用意された.そして露一英の同時通訳がなされた.

<sup>\*</sup>Report on the Third International Conference on Palynology.

<sup>1972</sup>年1月22日日本古生物学会年会(千葉大学)において報告.

<sup>\*\*</sup>長崎大学教養部.

一般講演は9つの分科会に分れ,毎日午後15.00~19.00の間に行われた.予定された講演(持時間1人15分)は355を数えるが,sectionにより若干の増減があったようである.筆者はもっぱら section 6に属した.

Section 1: Morphology of pollen and spores of modern plants as applied in phylogeny, systematics and the study of fossil flora (20~ 22日).

座長: L. A. KUPRIYANOVA(USSR), D. P. ROWLEY(Sweden), K. FAEGRI(Nor-way), P. S. SORSA (Finland).

講演 (22):- USSR(12), India(3), Sweden(2), Norway(1), France(1), Finland(1), E. Germany(1), Japan(1).

T. KAWASAKI: Studies on the fern spores in Japan.

Section 2: Morphology, nomenclature and systematics of fossil pollen and spores  $(20 \sim 22 \text{ H})$ .

座長: N. A. BOLKHOVITINA(USSR), S. R. SAMOILOVICH(USSR), W. G. CHA-LONER (Great Britain), E. BOLTENHAGEN (France).

講演(17):- USSR(7), Great Britain(2), France(2), Poland(1), Hungary(1), Bulgaria(1), Netherlands(1), Italy(1), Brazil(1).

Section 3: Methodical problems in palynology  $(20 \sim 24 \square)$ .

• Methods of interpretation of palynological data  $(20 \exists)$ .

座長: A. M. MEDVEDEVA(USSR), N. BOSHOAIU (Rumania).

講演(11):- USSR(8), Denmark(1), Netherlands(1), India(1).

· Mathematical research methods in palynology ( $21 \square$ ).

座長: M. B. KABAILENE (USSR), A. TRAVERSE (USA).

講演(8): - USSR(4), USA(2), Sweden(1), Netherlands(1).

• a) Electronic microscopy, b) Correlation between spore-pollen spectra and genesis of deposits (22 □).

座長: G. NORRIS(Canada)

講演 (11): - USSR(7), BRD(1), Canada(1), Hungary(1), Czechoslovakia(1). • New trends in palynology. Miscellaneous (23日).

座長: L. K. KÖNIGSSON(Sweden), A. M. MEDVEDEVA(USSR).

講演 (11): - USSR(10), Sweden(1).

- Section 4: Palynology of Paleophyte and Proterophyte (20~24 □).
   Permian (20 □).
- 座長: S. N. NAUMOVA (USSR), B. E. BALME (Australia).

講演 (9): - USSR(7), Australia(1), India(1).

• Carboniferous (21日).

座長: E. I. WALZ(USSR), G. PLAYFORD (Australia)

講演 (11): - USSR(5), Great Britain(2), Poland(1), Bulgaria(1), Belgium(1), Argentine(1).

・その他(22~23日)

座長: E. CHIBRIKOVA(USSR), M. STREEL (Belgium), G. G. KEDO(USSR). 講演 (16): - USSR(11), Great Britain(2), USA(1), BRD(1), Belgium(1).

・Section 4 と Section 8 の合同会(24日)

座長: S. N. NAUMOVA (USSR), T. F. VOZZHENNIKOVA (USSR).

講演 (11): - USSR(6), Great Britain(2), BRD(1), USA(1), Czechoslovakia(1). Section 5: Palynology of Mesophyte (20~24日)

座長: A. F. KHLONOVA(USSR), N. HUGHES (Great Britain), V. A. VAKH-RAMEEV (USSR), J. V. TESLENKO(USSR), J. TAUGOURDEAU (France), V. N. SAKS(USSR), L. G. MARKOVA(USSR), N. A. BOLKHOVITINA(USSR), N. D. MCHEDLISHVILI(USSR), D. D. PANT(India).

講演 (52): - USSR(38), Great Britain(3), France(2), Canada(2), India(2), Netherlands(1), Rumania(1), Poland(1), Jugoslavia(1), Czechoslovakia(1).

Section 6: Palynology of Cenophyte (before Pliocene)  $(20 \sim 24 \text{ H})$ .

座長: E. D. ZAKLINSKAJA (USSR), S. ARKHANGELSKY (Argentine), M. KONZALOVA(Czechoslovakia), E. P. BOYTSOVA(USSR), B. PACLTOVA(Czechoslovakia), K. TAKAHASHI(Japan), G. M. BRATZEVA(USSR), S. CHERNY-AVSKAYA(Bulgaria).

講演 (59): — USSR(38), India(4), USA(3), Hungary(3), Rumania(3), Czechoslovakia(3), Bulgaria(1), Japan(1), Canada(1), Australia(1), Argentine(1).

K. TAKAHASHI: Spore and pollen assemblages from the Upper Cretaceous Futaba group, North-East Japan.

Section 7: Palynology of Pliocene, Pleistocene and Holocene (20~24 □).
North-West Europe (20 □)

座長: V. P. GRICHUK (USSR).

講演 (5):- BRD(2), Poland(2), USSR(1).

- North-East Europe (20日).
- 座長: J. C. OSZAST (Poland).

講演(5):,- USSR(5).

• Holocene Palynology (20日).

座長: N. A. KHOTINSKY (USSR), P. M. DOLUKHANOV (USSR).

講演 (10): - USSR(5), Poland(2), BRD(1), Norway(1), Finland(1).

• Ukraine, Centre of the European part of the USSR, Hungary (21日). 座長: A. LEROI-GORHAN(France)

講演(6):- USSR(5), Hungary(1).

• Pre-Urals, western Siberia (21日).

昭和47年12月

- 座長: Y. VASURI(Finland).
- 講演(6):- USSR(6).

• Mediterranean and Caucasus (22日).

- 座長: F. OLDFIELD(N.-Irland).
- 講演(6):- France(2), Netherlands(2), USSR(1), Italy(1).
- · Caucasus. Middle Asia, Transbaikal (22 日).
- 座長: Van ZEIST(Netherlands).
- 講演(6):- USSR(6).
  - Palynology of Holocene (22日).

座長: L. R. SEREBRGANNY (USSR), E. LANGE (DDR).

講演 (11): - USSR(6), DDR(3), USA(1), Japan(1).

N. Fuji: Principles for palynological research on the origin of rice agriculture and its practical application in Japanese islands.

• North-East of the USSR (23日).

- 座長: J. C. RITCHIE(Canada).
- 講演(6):- USSR(6).

• North America, Kamchatka, Sakhalin and the Far East  $(23 \square)$ .

座長: G. BENG (BRD).

講演(6):- USSR(4), BRD(1), Canada(1).

- ・Marine Palynology (23日).
- 座長: E. V. KORENEVA(USSR), A. TRAVERSE(USA).
- 講演 (9): USSR(6), France(1), Italy(1), USA(1).
- Pliocene of Europe and Pleistocene of non-European countries (24日). 座長: E. N. ANANOVA(USSR), V. P. GRICHUK(USSR).
- 講演 (9): USSR(4), Great Britain(1), Belgium(1), Poland (1), Hungary (1), Mexico(1).

·Holocene (24日) 討論会

- Section 8: Phytomicroplankton, fungi and microfossils of uncertain systematic position (20~24 □).
- 座長: T. F. VOZZHENNIKOVA (USSR), A. COMBAZ (France), B. V. TIMO-FEEV (USSR), D. HABIB (USA).
- 講演 (19): USSR(13), BRD(2), USA(1), France(1), Belgium(1), Bulgaria(1). 22~23日は Proterozoic と Paleozoic の材料の薄片の検討と討論会.
- Section 9: Air Palynology, Melittopalynology, Palynology in medicine 9.0 (23~24 □).
- 座長: A. D. ADO(USSR), F. PERLMAN(USA).
- 講演 (13): USSR(9), France(2), USA(1), Bulgaria(1).

7月21日10.00~13.00は参加者全員がそれぞれ4つの巡検班の内,希望する1つ を選び,見学した.筆者は船によるオビ湖周遊に参加した.この班の参加者は非常 に多かった.本国際会議は女性研究者の参加が非常に多く,まことに華やかなもの であったが,このオビ湖周遊の船上でも色々とりどりの服装,ビキニ姿での日光浴 と少ない男性にとってはまことに良い目の保養となった.家内はキモノ外交で大変 もてて,あちこち引っぱりだこであった.お蔭で私は多くの美人をカメラにおさめ る事が出来た.ソ連の世界的に著名な女性研究者とも親しく接する機会が持てた. まことに有意義な巡検であった.

第2回国際会議で国際委員会は第3回国際会議に IAP について構想を練るべく義務付けられていた.前もって President および Secretary から IAP の構想について 規則まで付して提案され, 各委員はこれに対して意見を送っていた.これに対し1971 年1月20付の Norway の K. FAEGRI 委員からの上記提案に対する批判および新提 案の文章が委員に送られた.その要点は, 1) 現段階では提案されているような規則 や細則などを取りきめた組織を作る必要がない.小さな working groupを作り,そ れが世界の Palynologists の間の連絡につとめる.委員はあまり広くない地域から 選び,少くとも1,2回会合をもつ.費用は IUBS に補助金を頼む.2) working group は Palynology と Palaeobotany が 1 つの organization に融合する可能性を 探すように責任をもってやらせる.3) IUBS と IUGS の組織の中でこの organization の位置を定めるべきである.

国際委員会はIAP問題をめぐり会を重ね,7月24日の総会に,まとめた見解を発 表する段どりとなった.この総会でこれに先だち,ソ連科学アカデミー,地理学研 究所の M. NEISTADT 教授に Palynology の Erdtman メタル贈呈が行われ,同教授 の功績がたたえられた.

国際委員会のIAPに対する決議は上記FAEGRIの提案の主旨に沿った形で行われた.

Palynology は IPU との関係を通して IUGS と,また Botanical Section との関 係を通して IUBS と密接に関係しており,これらの関係がInternational organization における Palynology の位置を条件付けるものである. Palynology の活動は これらの 2 つの International Unions と組織的に手をむすばねばならぬ, かくて ICP に 2 つの Sub-committees を置く. 1 つは Palaeopalynology で, もう 1 つは recent palynology である.

ICP の Council に次の members を置く事に決定した.

President .....N. F. HUGHES (Cambridge, England)

Vice-President ...... D. C. BHARADWAJ (Lucknow, India)

Chairman of the Organizing Committee of the

Fourth International Conference on Palynology

Chairman of the Palaeopalynology Subcommittee

昭和47年12月

Vice-President ......J. MULLER (Leiden, The Netherlands)

Chairman of the Recent Palynology Subcommittee Past-President ……….F. P. JONKER (Utrecht, The Netherlands) Secretary …………未決定 (President が決める) Members …………… ARCHANGELSKY, NAIR, ZAKLINSKAYA,他 3 名は 未決定

第4回国際パリノロジー会議はインド政府とBirbal Sahni Institute of Palaeobotanyの要請により、1976年、インドのLucknowで開催される事になった.

野外巡検は会議前と会議後の2コースがあり,筆者は日程の関係上,後者の巡検 に参加した.

○会議前(7.11~7.18)

$$\label{eq:starses} \begin{split} & \neg - \varkappa : \text{Moscow} - \text{Novosibirsk} - \text{Osinovoe} \ \ \text{Pleso} - \text{Krapivino} - \text{Kemerovo} \\ & - \text{Novosibirsk} \end{split}$$

· Permian 堆積物—Kuznetsovskaya suite, Iljinskaya suite, Erunakovskaya suite.

・Triassic と Jurassic 堆積物.

· Lower Carboniferous 堆積物.

・Upper and Lower Devonian の海成堆積物を見学.

West Siberian Geological Survey と Institute of Geology and Geophysics of Siberian Division of the Academy of Sciences of the USSRにによる組織.

案内者: Y. S. NADLER, V. I. ILYINA.

費用: 約195ドル

日本からの参加者: 藤 則雄 (金沢大学).

案内書: Guide for an excursion to sections through the Paleozoic and Mesozoic deposits of the Kuznetsk basin (英文).

○会議後(7.25~8.1)(飛行機とバス使用)

コース: Novosibirsk – Moscow – Yaroslave – Moscow – Leningrad – Moscow.

a) Rostov-Yaroslavsky 附近の interglacial deposits の見学

b) Leningrad 附近の Shuvalovo Bog, Holocene 堆積物の見学.

ソ連科学アカデミーの Institute of Geography により組織された.

案内者: V. P. GRICHUK, N. A. CHOTINSKY.

費用: 約200ドル.

日本からの参加者:川崎・藤・塩田・高橋.

案内書: Pleistocene of the central part of the Russian Plain

- Interglacial deposits in the Region of Rostov-Yaroslavsky.
   Guide to Field Route No. I-B-Holocene of the north-west of
- the Russian Plain-Shuvaloff Bog.

• Appendix to guide for Field Route No. I-B-The problem of the boundary horizon, with special reference to the Shuvaloff peat bog.

Ladies' Committee による program も会期中行われ, 家内は連日参加した.

その他,7月24日には記念撮影,夕方からお別れパーテイなどが催された.会期中,ソ連研究者による研究成果が各時代にわたりパネルにより図示し,展示されていた.

ソ連科学アカデミーは第3回国際パリノロジー会議のため出版物を発行している. 筆者の手元にあるものは,すべてではないが念のため記してみると次のようなもの である(全てロシヤ語).

- ・Institute of Geology and Geophysics, Siberian Branch: Floras Kainozoic in Siberia to data of Palynology (英文要約付き).
- ・Institute of Geology and Geophysics, Siberian Branch: Mesozoic microfossils of Siberia and Far East. (英文要約付き)
- Institute of Geology, Yakutsk branch of Siberian Division: Palynological characteristics of the Palaeozoic, Mesozoic and Cainozoic deposits of Yakutsk.
- Institute of Botany, Institute of Geological Siences, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR: Problems of Palynology.
- Institute of Geology, Academy of Sciences of the Kirgizskaya SSR: Dispersed Remains of fossil floras of Kirgizsk.
- Rostov-na-donu national University, Geological administration of the Volga-Don territorial area : Palynology of Lower Don and north Caucasas.
- Central Siberian botanical Garden, Siberian Branch: Characteristic features of the plant cover of the Ob valley from Barnaul to Kryvoshenno.

第2回国際浮遊性微古生物学会議に出席して\*

### 氏家 宏\*\*・林 信一\*\*\*

第1回の International Conference on Planktonic Micro-fossils は, 1967年秋 にジュネーブで開催され,多数の参加者とすぐれた研究発表および活発な討議をみ て成功裡に終わった.その成果は1969年末に745ページ,194図版の大部の本として 発刊されたが,そのなかには BLOWの新第三紀浮遊性有孔虫分帯に関する集大成と もいうべき大論文をはじめ,数多くのすぐれた論文が掲載されている.

こうした成功に支えられて、1970年9月29日より10月7日までの9日間にわたり ローマ大学地質学部で開かれた第2回会議も、36カ国から175人の登録者をかぞえ、 約100篇の論文が発表されるなど大変な盛会であった。しかし、日本からの出席者 は第1回の時の5人にくらべ、ドイツとスイスでの会議の合い間を利用された金谷 太郎元東北大学助教授と、科学技術庁国際研究集会派遣旅費支給の面接審査にパス した氏家のみであった。さらに発表された論文も氏家とその共同研究者による2篇 という淋しさであった。

また,林はアメリカの Office of Naval Research とワシントン大学海洋学部の Contract (Nonr 477 (37), Project NR 083-012)から旅費補助を得て出席したこと を感謝する.

会議の日程は次の通りで,時には午後6時すぎにおよびながらも,ほぼ予定通り 進められた.

- 9月29日午前:開会式とカクテル・パーティ
- 同日午後: 珪質微化石に関するシンポジウムと, ナンノプランクトンに関するシ ンポジウム(2会場)
- 9月30日:前日の2シンポジウムの続行(2会場)
- 10月1日午前:有孔虫類の殼構造,分類および進化
- 同日午後:有孔虫類の分布と生態および渦鞭毛虫類(2会場)
- 10月2日:深海ボーリング計画に関するシンポジウム
- 10月3日:ローマ近郊の野外巡検
- 10月5日午前:第四系層序の進歩とカルピオネラ類(2会場)
- 同日午後:中生界層序の進歩
- 10月6日:古第三系層序の進歩
- 10月7日:新第三系層序の進歩

Report on the II Planktonic Conference; Contr. No. 581 from the Department of Oceanography, University of Washington, Seattle, Washington 98105, U. S. A.

<sup>\*\*</sup> Hiroshi UJIIÉ, 国立科学博物館

<sup>\*\*\*</sup> Hsin-Yi LING, University of Washington, Seattle, U. S. A.

会議全体を通じての印象は, 微古生物学最大の利点が地層対比にあり, その面の 実績が著しいだけに, 10月2日以降の生層序学に関する部分に充実が認められた. 長期間の会議にありがちなような,後半にだらけることなく,かえって盛り上りを 見せた点は組織者の配慮の成功といえよう.対比論に関連してアメリカの国家的規 模の海洋調査・研究の一つである深海ボーリング計画が,いかに微古生物学者らに よるイニシャチブで企画・続行されているかを10月2日のシンポジウムは如実に示 してくれた(ただし,その講演の大部分が Proceedings に発表されなかったのは残 念である).

なお,有孔虫に関する講演・討論に対する感想は,すでに日本学術振興会発刊の 学術月報,vol.23,no.12,1971にのべたことがあるので省略する.ナンノプランク トンについては,第2回会議のメイン・イベントとして事前から広く呼びかけられ ていただけに,その研究者が多数出席した.概括した感想では,地味だが堅実かつ 量感のある報告としては,ナンノプランクトンの示準化石としての有用性がいかに 定着しつつあるかを示す化石層序的研究があげられる.また同類全体をカバーする 二,三の分類体系の提示も目立ち,議論としておもしろかったのは,ナンノプラン クトンの分類学的所属に関するもので,それを単に大型藻類の胞子の一種にすぎな いと決めつけるものもいたことなどである. 珪質微化石,特にナンノプランクトン と並行して開かれたそのシンポジウム部門については林が報告する.

TYNAN と WORNARDT が世話人となって1日半にかけて行なわれた珪質微化石 シンポジウムは、一口に印象を語ると低調であったといわねばならない.その原因 としては、講演要旨を送りながら1人もソヴエトの研究者が出席できなかったこと、 1967年のケンブリッジにおける SCOR のシンポジウムや第1回の本会議の成功から 林が期待を寄せすぎていたこと、事実、程度の高くない論文も発表されたことなど が挙げられよう.

29日午後は講演者欠席のため,RIEDELがPETRUSHEVSKAYA のNassellarian 放 散虫の亜科より上の分類についての論文を紹介した後は座談会のような形式となっ た.話題は深海ボーリング計画や古地磁気層序との関係などに集中した. 30日は JERKOVIEの珪鞭毛虫類の走査電顕(SEM)による観察,KLINGのTriplean 放散虫 のdimorphism,SCHRADERの海面より水深3000mまでにおける浮遊性微生物遺骸 の溶解傾向に関する講演などがあった.林もベーリング海底質表面における放散虫 の分布と,女川層真山珪藻土部層中の珪鞭毛虫と放散虫について報告した.しかし, 他のいくつかの論文には,科学的データのないもの,走査電顕写真の紹介に終った もの,あるいは文献のまとめにすぎないものなどがあり,3年に1度の国際会議と してはお粗末といわざるを得ない点があった.

シンポジウムの他に提出された 珪質微化石関係の論文についてもふれておく.10 月2日の深海ボーリング計画のシンポジウム中で,RIEDELは大西洋における Leg-I-Wの放散虫による成果,つまり中部中新世より現世にかけての,19の放散虫化 石帯を紹介した(詳細は同計画の Initial Report の1巻から4巻までと,同学の徒 に配られた Leg WIの草稿中に書かれている). ただし,この分帯は中緯度ないし高 緯度地方には直接あてはめられないとの考慮を必要とする. 現に彼の助手である SANFILIPPOは,10月7日にイタリー漸新統ないし中新統放散虫を報告し,西太平 洋域海底からの結果と比較した上で,イタリーでは大洋底でのそうした特徴種が少 ないことと形態的差がある点を強調していた. MARTINIが西太平洋の Leg WIの結 果を基にして浮遊性有孔虫・放散虫・石灰質ナンノプランクトン・珪鞭毛虫のそれ ぞれによる分帯を比較した表を示したのは新しい試みであった.

終わりに述べるべきことは、この会議の報告は下記のように、第1回に匹敵する 量の論文集(2冊にわけて整本)として1971年5月に出版されている点で、日日更 新する微古生物学の現状に、もっとも望ましいスピーデイな処置である。組織委員 の1人である FARINACCI 教授の努力の賜物ともいえよう。また、同女史がナンノフ オッシルの専門家ということと相まって、この機会にナンノプランクトン研究者の 国際的連絡組織がつくられ、下記報告末尾にその状況・名簿が掲載されている(日 本人研究者としては、東北大の高山俊昭氏のみをみかけるのは淋しい限りである).

なお,次回は3年後にドイツの Kiel で開かれる予定である.

A. FARINACCI, ed.: Proceedings of the II Planktonic Conference, Roma 1970; Edizioni Tecnoscienza, via Tevere 48, 00198 Roma, Italia, 1369 pp., 1971. 国際古生物学連合(IPU)アジア部会ニュース-VI\*

## 高井冬二\*\*

- A IPU が国際生物学連合 (IUBS)の古動物学部門に加入したことは既報の通りで ある. IUBSの古植物学部門には国際古植物学機構 (IOP)が既に加入しているの で、これと交渉の上最終的には古生物学部門に一本化した形で、IPU が IUBS に 加入する方針で、特別委員会 (N. F. HUGHES – UK, B. PACLTOVA – Czechoslovakia 他)が検討中である.
- B 1972年8月25日 Montreal での IPU 総会に提案されるConstitution およびBye-Laws の改訂草案は政策委員会から全会員に通報されている (IPU-Notices, Vol. 1, No.1 および Lethaia, Vol. 4, No.3 付録参照). この改訂草案に対する意見 は政策委員会 E. GERRY 幹事宛提出することを希望している.
- C Individual member 24, Subscription member 356, Corporate member 5 (団体名下記の通り)

International Association of Mathematical Geology-J. E. KLOVEN (Canada).

Palaeontological Association-W. S. MCKERROW (UK).

Paleobotanical Section, Botanical Society of America-H. P. BANKS (USA) Geological Institute, Academy of Sciences of Cuba-N.A. MAYO (Cuba). Palaeontological Society of Japan-鹿間時夫

- D 活動中の International Research Group は次の通り.
  International Bryozoologists' Association N. SPJELDNAES (Denmark).
  Cambrian Internationale A. R. PALMER (USA).
  Deep sea Ostracoda of Tethys R. H. BENSON (USA).
  Saline Ostracoda of Tethys N. KRSTIC (Yugoslavia).
  Shallow Marine and Freshwater Ostracoda of Tethys K. G.MCKENZIE (UK)
  "Trace Fossils" の結成を O. S. VIALOV (USSR) が呼びかけている (24th. IGC, 2nd Circular, p. 22 参照).
- E 第24回万国地質学会議(IGC)第7部においては1971年10月1日現在,論文要旨 105,論文59を受領している.予定しているテーマは次の通り.
  - Structure, chemistry and functional morphology of fossil invertebrates - H. K. ERBEN (GFR).
  - 2) Paleoecology R. F. HECKER (USSR), R. WEST (USA).
  - 3) Evolutionary rates, extinction and stratigraphic breaks -C. TEICHERT

<sup>\*</sup>News on the Asian Filial of the IPU.

<sup>\*\*</sup>Fuyuji TAKAI

(USA), E. T. TOZER (Canada).

4) Mathematics in Paleontology-R. A. RAYMENT (Sweden).

5) Paleontological evidence for or against the relative movements of continental blocks-G. Y. KRIMHOLZ(USSR), A. HALLAM(UK).

6) Precambrian environment and the origin of life-M. F. GLAESSNER (Australia), H. HOFMANN (Canada).

7) General papers.

8) Palaeobotanical facies and methods of time correlation of non-marine with marine strata -N. F. HUGHES(UK), G. NORRIS(Canada).

F Directory of Palaeontologists of the Worldの第3版(1972)は E. GERRY (Israel)の許でまとめており、今夏には刊行の予定である。今回は世界中を網羅 することになっている。

(1972年1月12日記)

# 国際古生物学連合第9回総会に出席して\*

#### 高井冬二\*\*

国際古生物学連合 International Palaeontological Union (IPU)の第9回総会は 1972年8月カナダ国 Montreal 市で万国地質学会議 International Geological Congress (IGC)の第24回会議と同時に開かれた.

筆者は日本学術会議の命により, IPU 第9回総会に出席するほか, IGC 第24回会 議その他関連ある幾多の委員会にも出席することとなり,去る8月19日出国し,9 月17日帰国した.IGC 出席者(五十音)は次の35名であった.秋本俊一・青柳宏一 (在加)・飯山敏道(在仏)・池辺展生・稲森 潤・石崎国熙(在米)・井沢英二 在加)・ 植村 武(在英)・上田誠也(在米)・小倉義雄・加藤 昭・久城育夫(在米)・小林勇 ・斎藤常正(在米)・佐々木昭(在加)・柴田 賢・白石辰己・菅原 健・鈴木 信・ 諏訪兼位・高井冬二・高柳洋吉・武内寿久弥・田中治雄・橋本光男・橋爪道郎(在 加)・東中秀雄夫妻(在シリア)・広岡悦郎・都城秋穂(在米)・宮本正太郎・村上正 嗣・八木健三・力武常次・渡辺武男,このうち IPU に出席したのは,筆者の他,池 辺展生・石崎国熙・斎藤常正・高柳洋吉の4君であった。

会期は8月22~29日で,総会はQueen Elizabeth Hotel で, 部会およびシンポ ジウムはQueen Elizabeth Hotel および Hotel Chateau Champlain で行なわれ た. プログラムは次の通り.

8月22日(火8:30-13:30 第7部会: Structure, Chemistry and Functional Morphology of Fossil Invertebrates.

14:15-17:00 Symposium 109: Late Neogene Epoch Boundaries.

23日休8:30-13:50 第7部会: Paleontological Evidences for or against the Relative Movements of Continental Blocks.

14:15-17:00 Symposium 109 (続)

24日(木) 8:30-13:50 第7部会: Paleoecology.

14:15-17:00 Symposium 109(続)

25日(金)8:30-13:50 第7部会: Evolutionary Rates, Extinction and Stratigraphic Breaks.

14:15-17:00 総会

18:00-20:00 The Redpath Museum, McGill University 見学および レセプション

26日(出) 8:30-9:30 第7部会: Mathematics in Paleontology

\*\*Fuyuji Takai.

<sup>\*</sup>Report on the 9th General Meeting of the IPU.

昭和47年12月

28日(月) 8:50-13:50 第7部会: Paleobotanic Facies and Methods of Time

Correlation of Non-Marine with Marine Strata.

29日(火) 8:30-14:10 第7部会: General Papers

常務委員会と政策委員会との合同会議(21日14:15)では評議員会へ提出する議 題について審議した.役員指名委員会(DAVID(仏)・MENNER(USSR)・高井(田)・WES-TERMANN(姉)は22日17時から開かれ,後記するような原案を協議の上作製した.評 議委員会(23日14:15)では総会へ提出する議題について審議した.

25日14:15からの総会は President の B. BOUČ EK 司会のもとに始められ, 次い で政策委員会委員長の P. C. SYLVESTER-BRADLEY から新 Statutes および Bye-Laws (Lethaia に掲載の予定) について説明があり, 万場一致でこれを採択した. このあと President の B. BOUČEK の演説 (予め配布) と Secretary-General の G. E. G. WESTERMANN の報告 (予め配布) が行なわれた. ここでヨーロッパ部会会 長を永く続け, IPU の発展に多大の寄与をされた Prof. M. LECOMPTEの逝去をい たみ黙疇を捧げた.

次いで役員指名委員会で協議した下記のような次期役員案が提案され,万場一致 で承認された.

President	L. S. RUSSELL (Canada)
Vice-Presidents	B. S. Sokolov (USSR)
	N. F. HUGHES (UK)
	松本達郎(日本)
Members-at-Large	H. K. ERBEN (W. Germany)
	A. J. AMOS (Argentina)
Secretary-General	G. E. G. WESTERMANN (Canada)
Treasurer	E. L. YOCHELSON (USA)
Coordinator	D. A. BROWN (Australia)

ここで L. S. RUSSELL が B. BOUČEK に代わって議長席につき, 会長就任の挨拶 を行なった. なお E. L. YOCHELSON から1973年夏 Colorado 州 Boulder 市におい て開催を予定されている First International Congress of Systematic and Evolutionary Biology の際 IPA の会議が開かれるという紹介があった. 又 D. LAU-RENCE (USA) から Paleoecological Dictionary を刊行することについての紹介が あった. 更に Vice-President の N. F. HUGHES から IPU における Palaeobotany と Palynology についての報告があった.

次回の会議は1976年6月オーストラリア国シドニー市で開催されることになった. 今回の総会で採択された Statutes および Bye-Laws は別紙の通りで,今後はIPU に代わって国際古生物学協会 International Palaeontological Association (IPA) と呼ぶことになった. Membership Fee は年額 Subscribing Member US\$10, Ordinary Member US\$3, Corporate Member US\$10 と決まったが, Subscribing Member の US\$10 については Lethaia の値上が予想されているので, 常務委員会 の議を経て改訂されることが了承された.

以上で国際古生物学連合第9回総会出席報告を終るが、国際地学連合 International Union of Geological Sciences (IUGS) および同傘下の組織の新役員を紹介 する.

IUGS	President	P. H. ABELSON (USA)
	Past President	K. Dunham (UK)
	Vice Presidents	J. E. CUDJOE (Ghana)
		ATTINLEI (Turkey)
		G. GRASELLY (Hungary)
		J. A. KATILI (Indonesia)
		R. LAFFITTE (France)
		G. SALAS (Mexico)
		V. I. Smirnov (USSR)
		Australia で任命する
	Secretary-General	S. Van der HEIDE (Netherlands)
	Associate Secretary General	J. PETRANEK (Czechoslovakia)
	Treasurer	K. METZ (Austria)
	Ex-Officio Member	Australia で任命する
IUGS-Commission on Stratigraphy		
	President	D. J. MCLAREN (Canada)
	Vice-Presidents	H. D. HEDBERG (USA)
		M. F. GLAESSNER (Australia)
	Past President	V. V. Menner (USSR)
	Secretary	W. W. NASSICHUK (Canada)
IUGS-Subcommission on Cambrian Stratigraphy		
	President	A. R. PALMER (USA)
	New Subcommission Ordovic	ian Stratigraphy
	President	WILLIAMS
	New Subcommission on Silur	rian Stratigraphy
	President	N. SPJELDNAES (Denmark)
	New Subcommission on Deve	onian Stratigraphy
	President	H. K. ERBEN (W. Germany)
	New Subcommission on Perr	nian Stratigraphy
	President	Stepanov
	New Subcommission on Tria	ssic Stratigraphy
	President	J. H. RICOUR (France)

New Subcommission on Paleogene Stratigraphy V. V. MENNER (USSR) President Subcommission on Neogene Stratigraphy President R. SELLI (Italy) Regional Committee on Pacific Neogene Stratigraphy Chairman 池辺展生(日本) Subcommission on Stratigraphic Classification H. D. HETBERG (USA) President Vice-President T. SORGENFREI (Denmark) Subcommission on Stratigraphical Lexicon President M. C. R. LORENZ (France) Subcommission on Geochronology President JAEGER (Switzerland) New Subcommission on Palaeomagnetism President N. D. WATKINS (USA)

兼ねてから懸案になっていた IUGS と UNESCO との共同事業である国際地質対 比計画 International Geological Correlation Programme (IGCP) については米代 表 V. E. MCKELVEY の提案による Resolution A, B が採択され, 今秋 Paris での UNESCO 総会でこれとほぼ同じ Resolution がなされれば, 1971年10月 Paris で行 なわれた Intergovernmental Conference of Experts for preparing IGCP の最終 報告にのっとって IUGS として正式に活動を開始することとなった。

IGCP Projects のうち International Commission on Stratigraphy で承認され た Projects は 17件であるが、IGCP Board で大幅にけづられることになろう. (1972.10.1) 第1回太平洋地域新第三系国際会議の開催について\*

池 辺 展 生\*\*·高 柳 洋 吉\*\*\*

IUGS (International Union of Geological Sciences) O Commission on Stratigraphy の中に,新第三系関係のものとして,従来地中海地域のもの (Committee on Mediterranean Neogene Stratigr.)と、北方地域のもの(Committee on Northern Neogene Stratigraphy) があり,特に前者は1959年に Wien で第1回会議を開 いて以来, Madrid (1961), Berne (1964), Bologna (1967), Lyon (1971) と 5回の国 際会議を重ね,新第三系の標準層序と stratotype の問題について大きな成果をあげ てきている.日本からは Bologna 会議に浅野 清・高柳洋吉・高山俊昭・池辺展生 が参加, Lyon 会議には高井冬二・森下 晶・中川久夫・新妻信明・池辺展生が参 加した.Bologna 会議以来,日本を中心として太平洋地域の新第三系の会議の開催 が要望されるようになり、Lyon 会議の終りにはそれがかなり具体的な要望として 現われ,その議事録にも記録されるに至った. 池辺は Academ. V. V. MENNER (President of Commission on Stratigraphy), Prof. R. SELLI (Past President of Committee on Mediterranean Neogene Stratigraphy; President-Organizer of Subcommission on Neogene Stratigraphy) および斎藤常正 (Organizer of Symposium on "Late Neogene Epoch Boundaries," IUGS, Montreal, 1972) と 相談した上, M. F. GLAESSNER, O. L. BANDY, J. P. KENNETT, W. A. BERGG-REN, R. SELLI, T. SAITO, N. IKEBE の署名で, 8月25日に Montreal で開かれた Commission on Stratigraphy (2 Committee on Pacific Neogene Stratigraphy の設置を要望した.この提案は同日受入れられ、同 Committee の設置 (President-Organizer: 池辺, Secretary: 高柳) が正式に認められ, また1975年に第1回国際 会議を日本で開くことが決定された(ただし、同年に開催が決定されている Committee on Mediterranean Neogene Stratigraphy とは時期が重ならないように Lr. SENES (Blatislava)と相談するという条件付である). さらに 8月26日の IUGS の Council Meeting でこれが正式に承認されるに至った.

私どもは目下 Committee members の選定を太平洋地域の各国の研究機関と相談 して行なっているが、一方これと共に1975年の日本での第1回会議開催について、 できるだけ早く組織委員会を作り、その First Circular を内外の関係研究者にお配 りできるよう準備を進めている.とりあえず、9月15日に日本学術会議、関係研連、

<sup>\*</sup>The first Session of the Committee on Pacific Neogene Stratigraphy - an announcement.

<sup>\*\*</sup>Nobuo IKEBE 大阪市立大学理学部地学教室

<sup>\*\*\*</sup> Yokichi TAKAYANAGI 東北大学理学部地質学古生物学教室
関係学会,地質調査所,関係研究グループの方にお集まりいただき準備会を開いた. 従来の地中海地域の会議は9月に開かれているので,太平洋のものは1975年秋10~ 11月に開くことになる見込みである.中心となるテーマは太平洋各地域のNeogene の chronostratigraphy とその対比であるが,その基礎となる stratigraphy, micro-および macro-biostratigraphy, volcano-stratigraphy, sedimentation, tectonics, dating, paleomagnetism なども含められている.

日本学術会議,関係研連,関係諸学会,関係大学等の研究機関,関係研究者のいろいろの意味での御支援,御協力を要請する次第である.

この会議についてご意見や関心をお持ちの方は,池辺展生(大阪市大)または高 柳洋吉(東北大)までお知らせ願いたい.

## 化石投稿規定

- 1. 古生物学・層位学を中心としたシンポジウム報文・論説・解説・評論を主体 とし、これに国際会議・学会の報告、伝記・旅行記などの短報を掲載する.
- 原稿は日本古生物学会会員のものを主とするが、一般からも募集することが ある.内容については編集者または世話人の責任において改訂を求めることが ある.
- 3. 原稿は、400字詰横書原稿用紙を用い、1論文の長さは30枚をこえないものとする。表題の欧文訳およびローマ字書きの著者名は著者の所属とともに脚注にいれる。学名のイタリック、人名の小キャピタル等の指定は著者自身が行ない、参考文献はページ数まで完記するなど、原稿の体裁は日本地質学会誌にならう。図版および折り込み図表は原則として著者の負担とする。
- 別刷は30部までを無償とし、それをこえる分は著者の負担とする.必要の部 数・表紙の必要の有無は原稿に明記する.
- 5. シンポジウム特別号の編集については世話人を依頼し、特別の規定を設ける ことがある.

1972年12月25日印刷

1972年12月30日発行

 編集者
 浅野
 清・高柳洋吉

 化石第23・24号
 発行者
 日本古生物学会

 1400円
 東京大学理学部地質学教室内

 印刷者
 東光印刷株式会社

 伊東
 略

購読申し込み先:〒980 仙台市青葉山

東北大学理学部地質学古生物学教室内

化石編集部

(振替口座 仙台 17141 番)

## PALAEONTOLOGICAL SOCIETY OF JAPAN

Jossils

Nos. 23 · 24 December 30, 1972

## Contents

3rd Symposium on Isotope in Hard	Tissues	of	Fossils
----------------------------------	---------	----	---------

K. KONISHI and S. HORIBE: Foreword 1
Y. KITANO, S. YOSHIOKA and N. KANAMORI: The mineral composition
of calcium carbonate formed in the processes of separation from
bicarbonate solution 3
Y. KITANO, S. YOSHIOKA, N. KANAMORI and T. TSUZUKI:
The transformation of aragonite to calcite in aqueous solutions15
Y. KITANO and H. TERAO: Measurement of the distribution
coefficient of minor elements between carbonate precipitate
and solution-strontium-barium coexistent system26
M. SAKANOUE: Determination of radium isotopes and the role
of biogenic calcium carbonate as environmental monitors33
K. Konishi, A. Ômura, T. Harada and C. Nakayama:
Observed partition coefficients of strontium between seawater
and aragonite of hermatypic corals and Tridacna bivalves44
A. ÔMURA, K. KONISHI and T. NAKANISHI: On the unhomogeneous
distribution of uranium in present-day and fossil corals56
S. HORIBE and T. ÔBA: Temperature scales of aragonite-water
and calcite-water systems69
M. AOSHIMA and K. CHINZEI: Paleotemperature analysis of the
Pliocene Kakegawa Group by means of oxygen isotope ratios
in the fossil calcium-carbonate80
S. KANNO, K. TAIRA and F. MASUDA: Paleotemperatures measured
from oxygen isotope and faunal analyses of the molluscan
shells from the Pleistocene Narita Group92
R. JORDAN and W. STAHL: General considerations on isotopic
paleotemperature determinations and analyses on Mesozoic
and Cenozoic molluscs (abstract) 108
M. INOUE: Crystallization of amorphous silica of biogenic fragments 109
General discussion ······ 120
◊
K. TAKAHASHI: Report on the Third International Conference
on Palynology 126
H. UJIIÉ and HY. LING: Report on II Planktonic Conference 133
F. TAKAI: News on the Asian Filial of the IPU (VI) 136
F. TAKAI: Report on the 9th General Meeting of the IPU 138
N. IKEBE and Y. TAKAYANAGI: The First Session of the
Committee on Pacific Neogene Stratigraphy-an announcement 142