

炭酸カルシウムのシリカによる置換作用

——貝化石にみられる実例——

田代正之・満塩大洗

(理学部地学科)

I. はじめに

筆者の1人田代は長い間動物化石のうち、特に貝化石の古生態や棲息時代などに関する研究を行ない、化石化作用に興味をもってきました（たとえば、田代；1985, 1986など）¹⁾²⁾。一方、満塩はシリカがチャートになる続成作用（たとえば、満塩；1985, 1992；Mitusio and Hirano, 1993など）³⁾⁴⁾や炭酸塩の続成作用に関してその固化作用を実験的に研究してきた（たとえば、Mitusio et al., 1985；松岡他, 1985, 1986など）⁵⁾⁶⁾⁷⁾。その際に、特に炭酸カルシウム CaCO_3 をもつ貝類の殻が固まって化石化する作用と続成作用の観点からこれらを解明しようとした。これら化石化作用や続成作用をむすぶものとして、近年タフォノミーが脚光をあびている（たとえば、Allison, 1988；前田, 1990）⁸⁾⁹⁾。また、資源の観点では、石灰岩やケイ石は鉱産資源として重要なものもある¹⁰⁾¹¹⁾。

これらとも関連して、化石となる生物や岩石の碎屑粒子が、どの様な過程を経て、化石化したり、岩石化するかはきがわめて興味のある問題である。

そこで、本報ではこれらの初步的な取り組みとして、2枚貝化石の CaCO_3 がシリカ SiO_2 に置換される現象に焦点を当てるにした。ケイ化作用は Silicification と呼ばれ、自然界に多くみられ、ケイ化木もこれに関連した問題でもある。

そこで今回は野外における観察とともに、実験室のデータも加えて、ここに報告するものである。

II. 野外での事実

地質時代の貝化石がシリカで置換されている例は、日本では中生界に比較的に多く、ついで、古第三系にみられる。これらをたとえば、中九州の八代付近の八代層にみられるもので検討しよう（田代・池田, 1987）¹²⁾。この層は主として砂岩・泥岩よりなる。泥岩は黒色で塊状のことが多く、貝化石類やその他の動物化石を含んでいる。

本層の貝化石は黒色を呈している。また、これは硬くて、ハンマーでたたいても、容易には壊れない。

これは、貝を構成している炭酸カルシウム CaCO_3 の一部が、シリカ SiO_2 に置換されているものと考えられる。このようなシリカ置換の貝殻は硬く、また、ハンマーなどでたたいても、ふつうの炭酸カルシウムでできた貝殻よりは、はるかに硬い。

III. 室内観察

3-1 肉眼観察

まず、室内において、このような貝化石を肉眼で観察すれば、次のようなことがわかる。すなわち、貝化石の表面は黒くて光沢があり、かつ、堅固である。

さらに、塩酸HClをかけても、発泡しないし、また、殻は溶解もしない。

このように、強固なものは当然ながら、普通の2枚貝化石とは異なっている。

3-2 偏光顕微鏡観察

この貝化石試料の薄片をつくり、偏光顕微鏡で観察を行なった。

そうすれば、図2の最後のステージ(2・3)のようなことが観察される。すなわち、貝化石の周囲の泥岩は微細な粒子で、その造岩鉱物は顕微鏡では鑑定は困難である。

しかし、貝化石について観察すれば、内部の泥岩に近い部分には、 α -石英のかなり粗粒な粒子が観察される。そして、その外側はさらに細粒の α -石英粒子がみられる。すなわち、殻表近くの内側のほうが、内側よりも粗粒になっているのである。

3-3 X線回折

さらに、この試料をメノウ鉢ですりつぶして、X線回折を行なった。貝化石の量が少なかったので、マトリックスの泥岩の混入の懼れが多分にある。

X線回折の結果を図1に示している。図1から明らかなように、構成物は主として α -石英の強いピークがみられる。その他には斜長石類やクローライトもみられる。また、ごく少量のイライトもある。

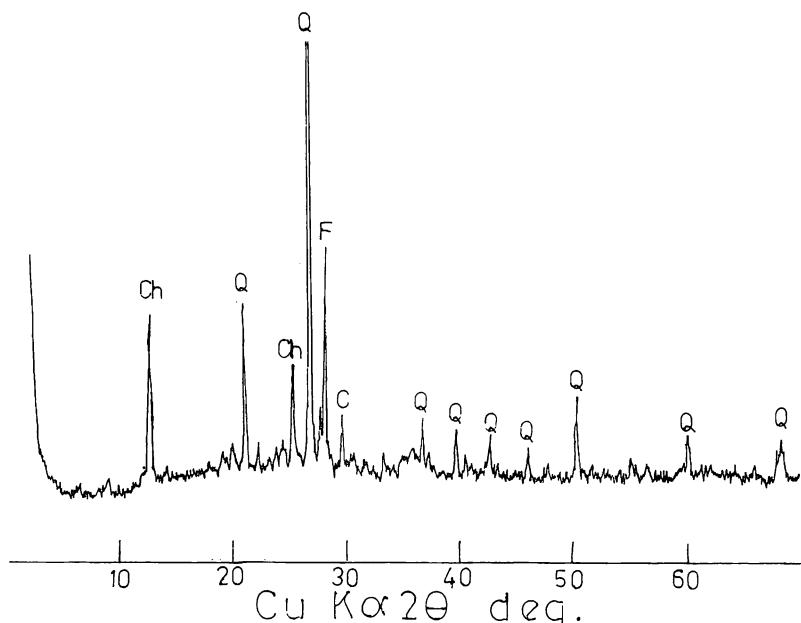


図1. 熊本県八代層(下部白亜系)産貝化石殻のX線回折図。

条件: 30kV 10mA 2000CPS 2°/min slit = 1-0.3-1

Q, α -石英 F, 斜長石類 Ch, クローライト

C, カルサイト (少量のイライトも含む)

4. 炭酸カルシウムのシリカによる置換作用

さらに重要なことは、カルサイトのピークが少量みられることである。これは明らかに、貝化石の炭酸カルシウムが残存しているものである。また、クローライトは泥岩にはみられなかった。

ただし、これらの鉱物類はカルサイトを除いて、貝化石が含まれている泥岩にもみられるので、注意が必要である。

IV. 考 察

以上の諸事実を検討すれば、次のことが考えられる。これには、3つのステージ（段階）が考えられ、模式的に図2に示している。

ステージ(1)は貝化石の初めの状態である。表面の殻皮は当然溶けて消失しているが、殻はカルサイト(C)からなる。そして、内側はアラゴナイト(A)からできている。Mは泥岩である。

これがステージ(2)となり、ケイ化の途中の状態となる。この状態では、Bの部分はツルツルしていて、硬度は硬くなり、ケイ化している。さらに内側では、かなり粗粒な α -石英の粒子(Q)がみられる。

さらに、ステージ(3)の最終段階では、表面のBの部分は1部は欠損している(Sの部分)。また、Mは泥岩である。結果としてAのアラゴナイトはCのカルサイトに変わり、Qの粗粒な α -石英が残っている。

以上を総合して考えると、この場合は明らかに、初めにあった炭酸カルシウムのカルサイトとアラゴナイトがあり、このメカニズムとしては、次のことが考えられる。

まず最初に貝殻の炭酸カルシウムがあって、これが地層の荷重圧などによって、表面から1部が溶解し、運び去られてしまう。そして、貝殻の殻表の1部に空隙(void)ができる。次に周囲の泥岩からシリカ溶液が入ってきて、その空隙を埋めていく。さらに、貝の内側ほど結晶化が進むのである。このように、内部ほど結晶化が進んでいる現象は、アフリカケニア産のケイ化木にもみられる。すなわち、ケイ化木の内側はより結晶化のよい α -石英で、外側はそれほど結晶化の進んでいないものからなっている。このようにして、サンプルにみられるような、最終的には現在(3)にみられるような殻の1部は破損していたり、あるいは、完全体でみられるのである。

今後の問題点として、アラゴナイトがシリカで置換されている場合はカルサイトより緻密な構造を呈するが、一般にはカルサイトのシリカ化がアラゴナイトよりも先行していることが多い。これは後者の結晶が前者より密であるためであろう。また、化石の下面（地層の下側）よりも、上面か

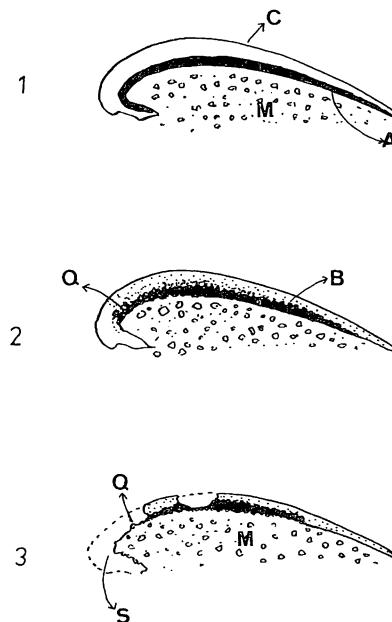


図2. 貝化石殻のケイ化のモデル図。

- 1, ステージ(1)=初めの状態
 - 2, ステージ(2)=ケイ化の途中の状態
 - 3, ステージ(3)=ケイ化の最終状態
- M, 泥岩 A, アラゴナイト
C, カルサイト B, ケイ化した殻
Q, α -石英 S, 貝殻の破損部分

田代正之・満塩大洸

らのシリカが優勢である。このような問題を含めてさらに、貝化石のケイ作用の研究を進める必要がある。

V. まとめ

以上の結果を要約すれば、次のようになる。

- 1) 貝化石の炭酸カルシウム CaCO_3 の1部が α -石英になっていて、内部ほどこの結晶は大きい。
- 2) このメカニズムとしては、殻の CaCO_3 の1部が溶脱して空隙ができ、後にこれを埋めるように、 SiO_2 液が浸入してきたものと考えられる。

謝辞

この報告をなすにあたり、ご助力・ご助言いただいた理学部地質学教室の中川昌治博士・木村壮一郎氏・渡辺章倫氏、および、水熱実験所の山崎仲道教授に厚く感謝します。

引用文献

- 1) 田代正之, 1985. 白亜紀海生二枚貝フォーナと層序. 地質学論集, (26) : 43-75.
- 2) 田代正之, 1986. 西南日本白亜系の古地理と古環境. 化石, (41) : 1-16.
- 3) 満塩大洸, 1992. シリカゲルの水熱変化、その17, A1化合物の効果. 水熱報, 7(8) : 65-72.
- 4) Mitusio, T. and Hirano, N. 1992. Hydrothermal Changes of Silica Gels, Part 19, Effect of the mixed additions of Al_2O_3 and Ca(OH)_2 . *Mem. Fac. Sci. Kochi Univ., ser. E, Geology.* 14 : 35-40.
- 5) Mitusio, T., Matsuoka, K., Nishizawa, H., Yamasaki, N., and Yanagisawa, K. 1982. Hydrothermal synthesis of dolomite with organic compounds. *Proc. First Intern. Symp. on Hydrotherm. Reactions*, : 730-737.
- 6) 松岡 清・満塩大洸・西沢 均, 1979. 天然産アラゴナイトおよびカルサイトより菱苦土鉱の合成. 水熱研報, 5(3) : 34-36.
- 7) 松岡 清・桑原良和・山崎仲道・満塩大洸・山崎重明, 1979. 炭酸カルシウムの水熱ホットプレス. 水熱研報, 3(3) : 8-11.
- 8) Allison, P. A. 1988. The taphonomy of the Eocene London Clay biota. *Paleontology*, 31 : 1079-1100.
- 9) 前田晴良, 1990. 化石のメカニズムを探る—タフォノミーへの招待—. 科学, 60(3) : 159-163.
- 10) 満塩大洸, 1991. 地球上のカルシウムの循環、特に有効利用. 石灰, (422) : 1-10.
- 11) 満塩大洸, 1991. カルシウムの分布と循環、水圈中のカルシウム(2), 未利用資源の研究, その12. ウェイストリソース, (23) : 10-15.
- 12) 田代正之・池田昌久, 1987. 熊本県八代山地の下部白亜系. 高大学研報, 36 : 1-20.