

微量同位体比測定のための染色法による方解石-霏石
の分離法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 加藤, 和浩, 和田, 秀樹 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000378

微量同位体比測定のための染色法による 方解石—霰石の分離法

加藤和浩¹・和田秀樹¹

Calcite-aragonite mineral separation using staining method for micro-scale isotopic analyses

Kazuhiro KATO¹ and Hideki WADA¹

Abstract Mineral separation in carbonate group of minerals is a difficult task, and often resolved by staining technique. Feigl's solution and Meigen's solution are commonly used for distinguishing aragonite from the carbonate, the former stains black and the latter stains purple on the aragonite surface, while calcite and other carbonate species are changeless during staining treatment with each solution. Hence, we report a refined staining technique to separate aragonite from calcite using Meigen's solution. This method has advantage in obtaining 100% pure mineral separation for high precision of micro scale isotope analyses. As an example, we analyzed calcite-aragonite pairs from carbonate chimneys and found interesting isotopic results. Especially, radiocarbon activity in coexisting calcite and aragonite is significantly different, and this result suggests the presence of entirely different fluid source for calcite and aragonite precipitation.

Keyword: Staining method, Feigl's solution, Meigen's solution, calcite, aragonite, isotope analyses.

はじめに

方解石と霰石は共に化学組成は CaCO_3 であり、貝殻など生体硬組織の主成分であり、また堆積物中では続成作用の段階で粒間や脈状充填鉱物として普遍的に見られる鉱物である。また霰石は変成岩において低温高压型変成岩の高压相に安定な鉱物である。方解石、霰石の2つの鉱物が混在した状態からそれぞれの鉱物を単離する方法としては、重液分離や染色法が利用されている。重液分離に比べると染色法の方が簡易性が高いので、本研究では染色法による方解石、霰石の分離を行った。

染色法について

代表的な珪酸塩鉱物、炭酸塩鉱物での染色法による鉱物判定が Hutchison (1974) によって紹介され、染色法による炭酸塩鉱物種の分離手順がフローチャートで示されている (Fig. 1)。ここでは Feigl's solution を利用し

た方解石—霰石の分離法が示されている。Feigl's solution は約5重量%に調整した MnSO_4 溶液、100ml に1gの Ag_2SO_4 を入れ煮沸させた後冷却し、 NaOH を1~2滴加える。この染色液を使用すると霰石の表面が黒色に染色されるが、方解石は染色されない (Hutchison, 1974)。また Feigl's solution と異なる染色液 (Meigen's solution) による分離方法が Suzuki *et al.* (1993) で報告されており、方解石—霰石が共存するような貝殻組織観察のために Meigen's solution が利用されている。Meigen's solution は硝酸コバルト (II) を蒸留水に10重量%の濃度に調整するだけで染色液として利用でき、この溶液を用いると霰石表面は紫色に染色されるが方解石は染色されない (Suzuki *et al.*, 1993)。Meigen's solution の調整が Feigl's solution に比べ簡易に行えるので、海水中で無機的に沈殿した炭酸塩鉱物を Meigen's solution で染色し、その後顕微鏡下で染色の有無により鉱物の分離を試みたところ、容易に方解石、霰石の分離が行えたのでその方法を報告する。

¹静岡大学理工学研究科環境科学専攻, 422-8529 静岡市大谷836.

¹Environmental Science, Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan

E-mail: r5544001@ipc.shizuoka.ac.jp (K.K), seh_wada@ipc.shizuoka.ac.jp (H.W)

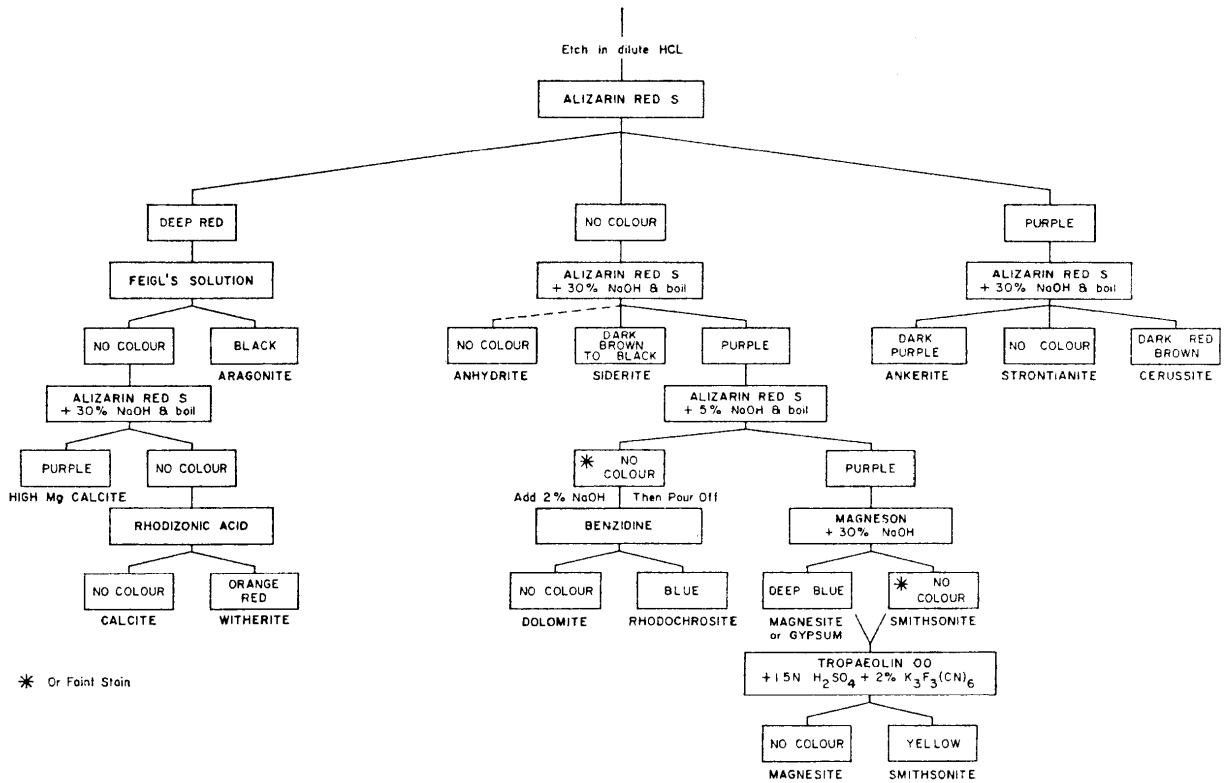


Fig. 1 The flowchart for carbonate mineral separation using staining method (after Warne, 1962).

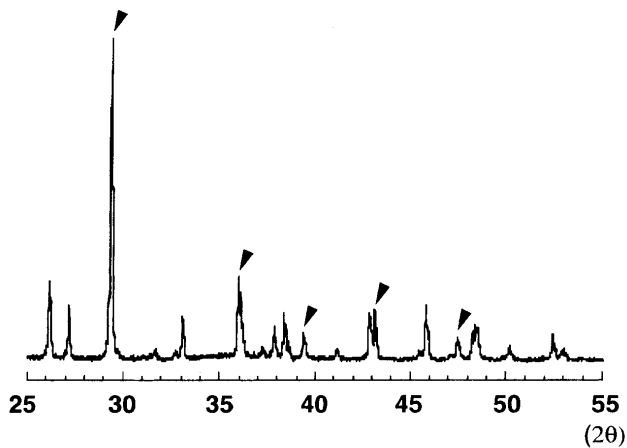


Fig. 2 The XRD result of carbonate chimney. The peaks with solid triangle showing calcite, other peaks are that of aragonite.

染色試料および染色条件

今回染色に使用した試料はマリアナ前弧域にあるコンカル海山山頂（水深3,200m）から採取された炭酸塩チムニーである。チムニー断面は白色を呈する鉱物で構成されており全体的に非常に脆く壊れやすい（藤岡ほか，1994）。この試料は粉末X線回折計（XRD）による測定から主に方解石，霰石という2種類の炭酸塩鉱物で形成されていることが明らかとなっている（Fig. 2）。チムニーの崩れた破片を篩にかけ大きさをそろえ実体顕微鏡で観察したところ Fig. 3 に示したような3種類の結晶形態に分類することができた。すなわち透明～白色を示す平板状結晶（Fig. 3-A），針状結晶あるいはそれらの

集合体（Fig. 3-B），塊状でガラス質，淡黄色を帯びた粒子（Fig. 3-C）であった。観察された3つの結晶を実体顕微鏡下で集め，それぞれについてXRDを使って鉱物を確認した結果が Fig. 4 である。平板状，針状結晶の測定の結果得られた全てのピークは霰石であり（Fig. 4-A），結晶形態の違いから方解石と霰石とを区別することはできなかった。このように結晶形態から肉眼観察による方解石，霰石分離は困難であった。一方，塊状粒子はXRDにおいて明確なピークが検出されなかったので非晶質物質と考えられる（Fig. 4-B）。

染色は Suzuki *et al.* (1993) で紹介されている条件に基づいて行った。染色液は硝酸コバルト（II）を10重量%の濃度に調整し，シャーレなどの容器に分割し，温度をオイルバスを使って70℃の一定に保った。そこに染色したい結晶試料を浸したまま15分間加熱した。溶液の温度が低いと染色に時間がかかる傾向があり，温度を70℃に設定した場合にも，染色時間を15分より短くした場合は，染色される表面の濃度が薄くなり方解石と霰石の区別がしにくくなることが確認された。本研究においては温度70℃，染色時間15分で行うのが霰石を最も効率良く染色できる条件だった。溶液の加熱後，試料をろ紙を使い溶液と分離した後，蒸留水を使い試料を洗浄した。染色液を加熱している間は方解石，霰石ともに粒子表面には色彩の上で変化がなく，蒸留水で試料を洗浄している時に粒子表面が紫色に染色されるものとされないものが識別されるようになる。

染色結果

前項で述べた染色条件で試料を処理した結果，白色～透明を呈する炭酸塩粒子は結晶表面が紫色に染色されたものと，染色されず白色～透明のままのものが観察され，

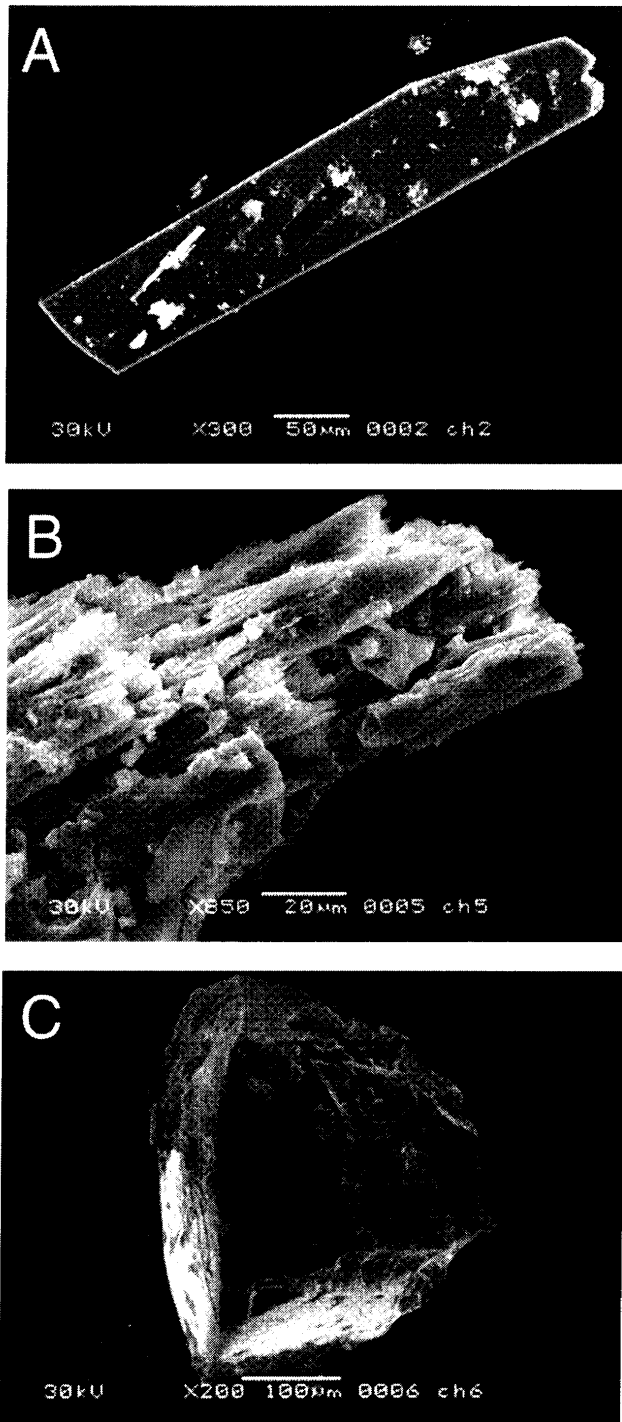


Fig. 3 The SEM image of the carbonate fragments which formed the carbonate chimney. Scale bar is shown in each picture.

また塊状でガラス質の淡黄色を帯びた粒子は染色されなかった (Plate 1-A)。また Plate 1-B は薄片を染色した結果を示している。それぞれの粒子を実体顕微鏡下で集め XRD を使い鉱物の確認を行った結果を Fig. 5 に示す。この結果、粒子表面が紫色に染色された試料で得られた全てのピークが霽石に一致し (Fig. 5-A)、また染色されず白色～透明の試料では全てのピークが方解石に一致した (Fig. 5-B)。塊状でガラス質の淡黄色粒子は、処理後も表面の色がほとんど変化せず、方解石、霽石と

は明らかに区別することができる。

応用例

炭酸塩チムニーについて炭素・酸素安定同位体測定を行った例

先にも述べたようにマリアナ前弧海盆の蛇紋岩海山山頂で採取されたチムニーは方解石、霽石で構成されている。Fig. 7 はサンプリングポイントとその安定同位体測定結果を示している。チムニーを輪切りにしたものを樹脂で固定し、図のような見かけの中心を通る横断線に沿って試料を採取した。A-2～A-5 までは 2 つの鉱物が混在した試料のまま同位体比測定を行い、#-1～#-4 は前項のように方解石、霽石の鉱物分離をしそれぞれの同位体比測定を行った (Fig. 6-A)。Fig. 6-B は鉱物分離を行い酸素同位体測定を行った結果を示している。グラフ中に書かれている文字は Fig. 7-A のサンプリングポイントに対応している。黒塗の円プロットが霽石、白抜き円プロットが方解石の酸素同位体比を示している。鉱物分離を行った結果、方解石、霽石ともにチムニーの外側から内部に向かって次第に ^{18}O に富む傾向を明確にとらえることができた。同様に方解石、霽石が混在した状態での同位体測定結果でも、チムニーの内側に向かって ^{18}O に富む傾向を示しているが、鉱物分離を行って得られた結果に比べばらつきが大きい。(加藤ほか, 2000)。

炭酸塩チムニーについて放射性炭素同位体測定を行った例

蛇紋岩海山山頂で炭酸塩チムニーが発見されたとき、チムニーから湧水の染み出しが観察されているので、炭酸塩を沈殿する流体の起源として、周辺の海水と染みだしている湧水の 2 つが考えられる。どちらの流体がチムニー形成に大きく関係しているかを明らかにするために放射性炭素同位体測定を行った。チムニーから染みだしている湧水中の放射性炭素濃度は不明だが、炭酸塩チムニーが海水から沈殿したのであれば、チムニーの炭酸塩鉱物は周辺海水が持っている放射性炭素の濃度に近い値を示すはずである。

前述の蛇紋岩海山から得られたチムニーの破断した炭酸塩塊から方解石、霽石の 2 つの鉱物が混在した状態での放射性炭素同位体比は $\Delta^{14}\text{C} = -875\text{‰}$ であった (高橋・和田, 1998)。鉱物分離を行った結果、霽石の $\Delta^{14}\text{C}$ は -831‰ 、方解石の $\Delta^{14}\text{C}$ は -975‰ という結果が得られた。 $\Delta^{14}\text{C}$ は国際的 ^{14}C 標準物質である NIST (National Institute of Standards & Technology) の 蔦酸 (SRM-4990C) を他の試料と同様に処理し、その ^{14}C 濃度の 74.59% を 1950 年の大気中の放射性炭素濃度とし、その値からの 1000 分偏差として定義されたものである。測定試料中に含まれる放射性炭素濃度が低い場合、あるいは年代が古くなると $\Delta^{14}\text{C}$ の値はマイナス側に増加していき、試料中に放射性炭素が全く含まれない時は -1000‰ となる。チムニーが採取された周辺海水の $\Delta^{14}\text{C}$ は約 -225‰ (Broecker & Peng, 1982) と推定されるので、チムニーを構成する方解石、霽石の放射性炭素濃度は海水に比べ薄められている事が明らかとなった。また方解石の方が霽石よりも放射性炭素の濃度が低いことが今回初めて明らかとなった。この結果は方解石、霽石沈殿に関係した流体の放射性炭素濃度の違いを示している。つまり方解石は放射性炭素を含んでいる周辺海水が非放射能溶液に数パーセント混合した流体から沈殿している事を示し、一方霽石は非放射能溶液に約 20% 周辺海水が混合した流体から沈殿していることを示している

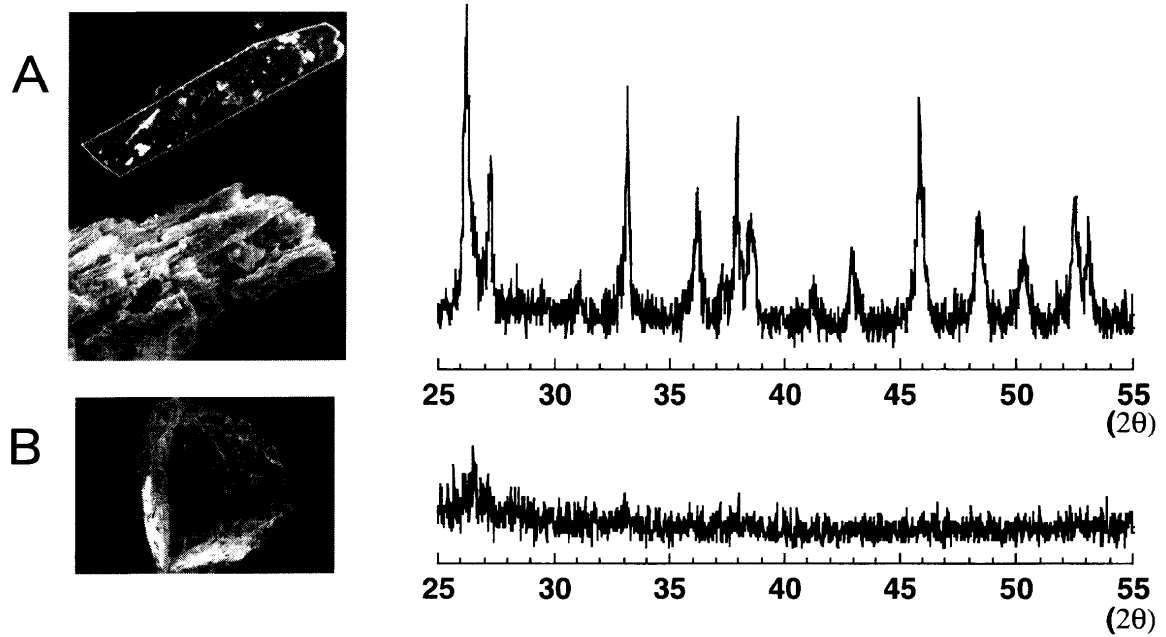


Fig. 4 The XRD results for minerals separated by crystal form under the microscope.

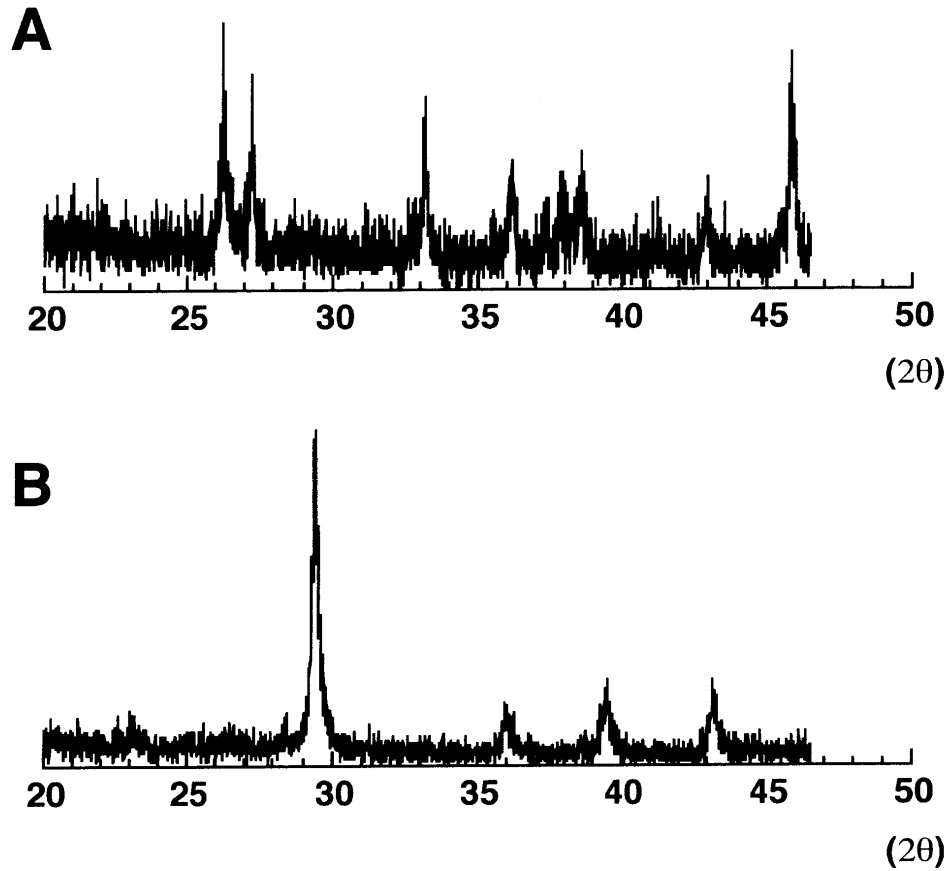


Fig. 5 XRD results of the carbonate mineral after treatment of mineral separation using the staining technique.

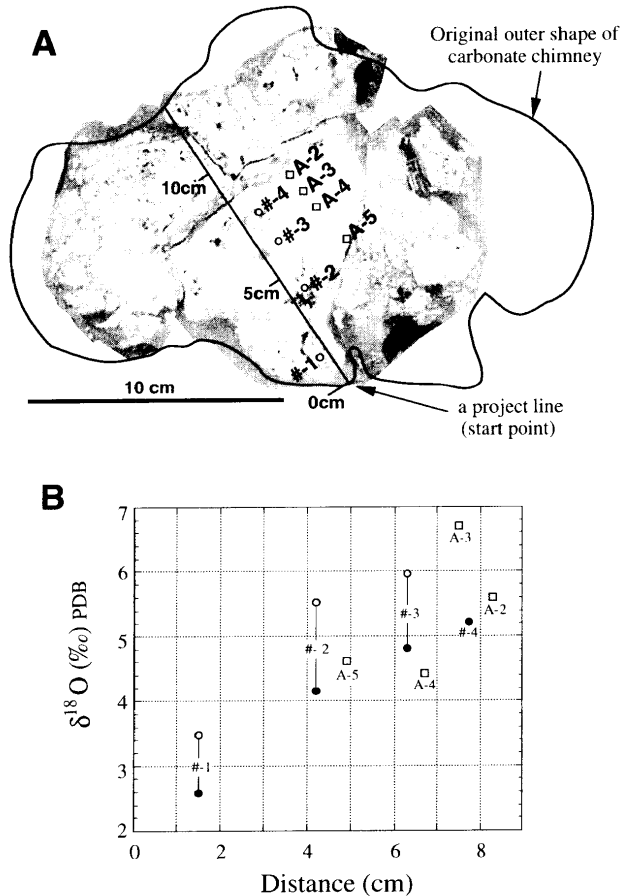


Fig. 6 A; Cross section of the carbonate chimney showing sampling location. B; The oxygen stable isotopic results of calcite and aragonite pairs in a carbonate chimney collected from the Conical Seamount, at Mariana Forearc. The tie line shows the isotopic result of coexisting calcite and aragonite, open circles are calcite and solid circles are aragonite. Open squares is mixture of calcite and aragonite.

(Kato *et al.*, submitted).

まとめ

Suzuki *et al.* (1993) が紹介した貝殻を作る方解石と霽石の組織観察に使用されている Meigen's solution 染色法を海洋環境で無機的に沈殿した方解石、霽石で構成されている炭酸塩岩に試みた。結果は非常に簡易にしかも完全に2つの鉱物を分離できることが確認できた。この方法は化学分析の際に必要な鉱物量を確保するのに非常に有効な手段である。安藤 (1992) は Hutchison (1974) の教科書に紹介された Feigl's solution を利用して California の Franciscan 変成岩中における方解石-霽石の安定同位体比分析を行った。この同じ変成岩に Meigen's solution を使って染色を試みたが、染色の程度が Feigl's solution に比べ低いことが確認された。したがって扱う試料によって染色溶液を使い分ける必要がある。Meigen's solution で染色される色は非常に鮮やかな紫色になり色調が明るく観察が容易に行えること、溶液の調整が簡易であることがこの染色法の利点である。

付加体堆積物中によく見られる炭酸塩ノジュールには、

複数の炭酸塩鉱物が知られ (Wada *et al.*, 1981; 和田, 1983), また陸上露頭でも化学合成細菌を胚胎していた二枚貝化石に伴って産出する炭酸塩セメンテーション (北崎ほか, 2001) は複数の炭酸塩鉱物からなっている。北海道稚内沖においても、上述した二枚貝を含む炭酸塩セメンテーションが得られ複数の炭酸塩で構成されていることが明かとなっている (間嶋ほか, 2000)。これら炭酸塩セメンテーションは方解石、霽石、苦灰石などで構成されている。ここに述べた方解石、霽石の分離のほか苦灰石の染色法について Hutchison (1974) では更に実効的な方法が述べられており、これらを分離するのに非常に有効な手段となると考えられる。

謝辞

東京大学原子力総合研究センタータンデム部門、小林絃一博士、松崎浩之博士、春原陽子氏には放射性炭素同位体測定に関する便宜を図って頂いた。静岡大学理学部の北村晃寿博士、石川剛志博士、生形貴男博士には草稿を査読して頂いた。静岡大学理学部 M. Satish-Kumar 博士および S. Binulal 氏には英語校正をして頂いた。ここに記して感謝いたします。

引用文献

- 安藤隆丸 (1992), フランススカン変成帯 CAZADERO 地域における同位体地球化学的研究, 静岡大学卒業論文, 258, 43p.
- Broecker W. S. & Peng T. -H. (1982), *Tracers in the sea*, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, New York, 690p.
- 藤岡換太郎・和田秀樹・沖野郷子・スーザン・デバリ・徳山英一・長沼毅・小川勇二郎・パトリシア・フライヤー・青池寛・加藤久佳・西村はるみ (1994), 伊豆・小笠原弧横断潜航一海洋地殻断面, 蛇紋岩海山, マンガン舗装一, JAMSTEC 深海研究, 10, 1-35.
- Hutchison C. S. (1974), *Laboratory Handbook of Petrographic Techniques*. John Wiley & Sons, New York, 527p.
- 加藤和浩・和田秀樹・藤岡換太郎 (2000), マリアナ前弧域にある蛇紋岩海山, コニカル海山で得られた炭酸塩チムニーの炭素・酸素同位体, 及び放射性炭素同位体, 日本地球化学会第47回年会議講演要旨集, 369.
- Kato K., Wada H. & Fujioka K. (submitted), Dead carbon in calcite and active carbon in aragonite from the carbonate chimney.
- 北崎朋美・間嶋隆一・和田秀樹・加藤和浩 (2001), 横浜市の下部更新統上総層群から産出する化学合成群集の規模とその内部構造, 日本古生物学会第150回例会予稿集, 100.
- 間嶋隆一・加藤和浩・和田秀樹・宮内敏哉 (2000), 稚内沖の化学合成群集. 月刊海洋号外, 20, 146-154.
- Suzuki S., Tago Y. & Hikida Y. (1993), Using Meigen's staining for aragonite-calcite identification in fossil molluscan shells under the scanning electron microscope. *The Journal of the Geological Society of Japan*, 99, 1-8.
- 高橋秀一・和田秀樹 (1998), 静岡大学放射性炭素年代集 (2). 静岡大学地球科学研究報告, 25, 19-29.
- Wada H., Niitsuma N., Nagasawa K. & Okada H. (1981), Deep sea carbonate nodules from the middle America Trench area off Mexico, *Deep Sea Drilling Project Leg66 Initial Report*, 66, 453-474.
- 和田秀樹 (1983) 海溝域から得られた炭酸塩団塊. 海洋科学, 16, 19-24.

Warne S. St. J. (1962), A quick field or laboratory staining scheme for the different ion of the major carbonate minerals, *Journal of Sedimentary Petrology*, **32**, 29-38.

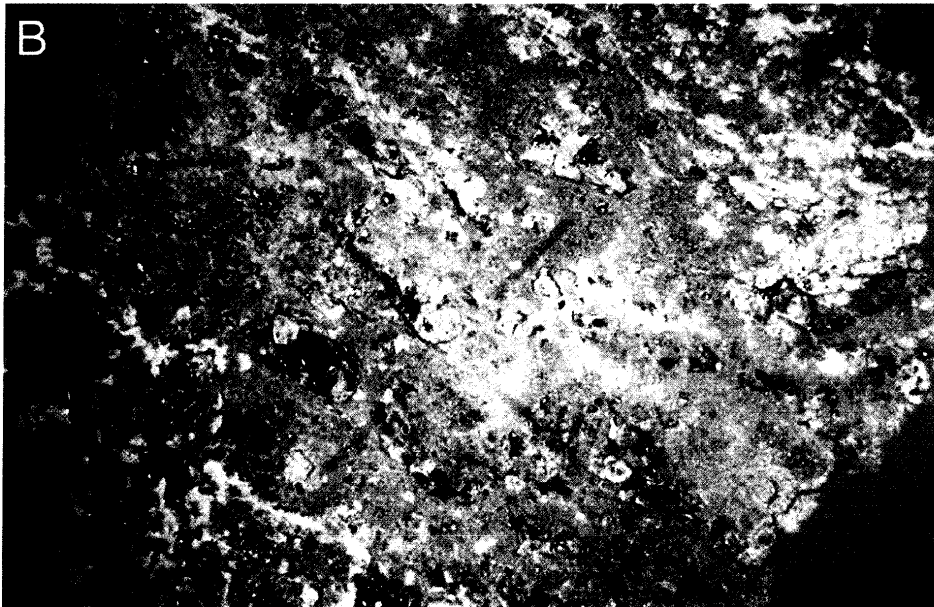
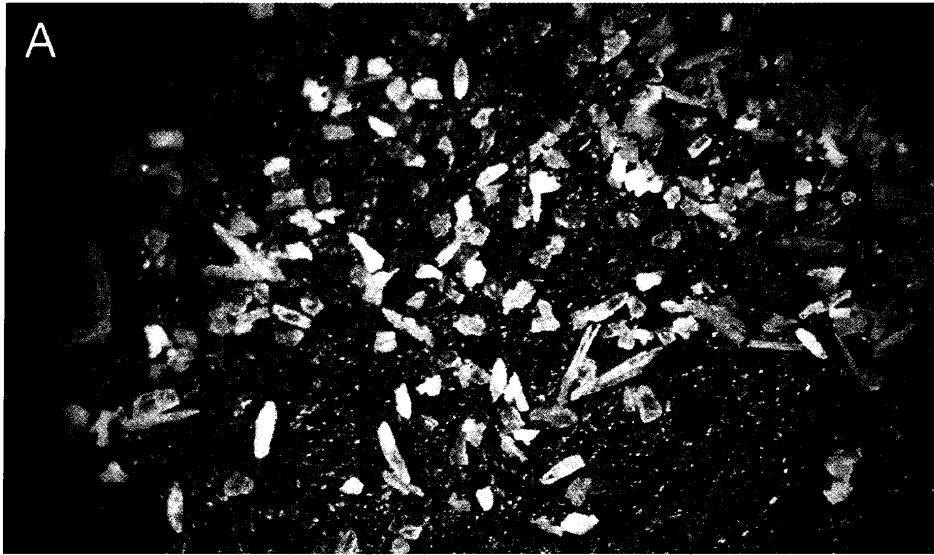


Plate 1 The result of staining treatment using Meigen's solution. Stained crystals (A) and stained thin section (B) after treatment with Meigen's solution. Scale bar is shown in each picture.