

沖縄諸島における 炭酸塩堆積物の化学的研究



兼 島 清 *

琉球大学名誉教授兼島清先生は、この度先生の長年にわたる『炭酸塩鉱物の化学的研究』の御功績により、第5回海洋化学学術賞（石橋賞）を受賞されました。ここに、平成2年4月28日に開催されました第10回石橋雅義先生記念講演会にて行なわれました受賞講演の内容を元に、御寄稿頂きましたので掲載致します。

光栄にも、私がこの度、海洋化学研究所、第五回海洋化学学術賞を拝受しましたことは、ひとえにこれまでの、諸先輩の御指導とともに、研究に御協力賜りました同僚や、後輩の皆様の御陰でありまして、心から感謝している次第であります。

顧みますと、私が炭酸塩堆積物の研究に手をつけたのが、今からおよそ30余年前の事で、沖縄の絶好のフィールドに恵まれた事がこの研究に入るきっかけとなったもので、その生まれ育った環境を有難くそして幸運なことだったと思う次第であります。

地球上に分布する炭酸塩堆積物の量は莫大なもので、それが含むCO₂の量は $1800 \times 10^{20} \text{g}$ と見積もられており、その他の石油、石炭の地球上の全埋蔵量はCO₂にして $0.3 \times 10^{20} \text{g}$ 、大気中のCO₂が $0.023 \times 10^{20} \text{g}$ や海水中に溶存する炭酸物質質量が $1.3 \times 10^{20} \text{g}$ を考えれば炭酸塩堆積物の量の莫大さがわかります。石灰岩の全ては海の生物の炭酸殻として生成されたもので、その主成分のCaCO₃の結晶構造や、それに含まれる各種

の化学成分を通じて、その生成、溶解、堆積を研究することは、地球や海洋の化学ならびにその環境の変遷を知る上で大事な手掛かりに成るものと考えられるのであります。

琉球諸島はおよそ50余の多くの島々からなり、北は九州から南は台湾に至る、飛び石の様に広がる列島であり、年間の平均気温は23°Cで降水量は2200mmに達する高温多湿の亜熱帯地域であります。島の周囲は珊瑚や堡礁に取り囲まれ、陸地には年代を異にする各種の炭酸塩化合物の石灰岩を産します。これら石灰岩は珊瑚の風化や変質堆積によって生成したもので島の各所で見ることができます。

これらの炭酸塩堆積物や、それに関連する物質について、現地に於ける産出状況、その生成年代、鉱物組成や化学成分、特に微量成分の含有量、そして相互の関係、風化によるそれらの移動等を取り上げ、これらを通じて炭酸塩堆積物の地球化学についてこれまでの研究を述べてみようと考えます。

* 琉球大学名誉教授

(1) 試料

沖縄諸島には各種の生成年代を異にする石灰岩を産するが、年代の古いものから古生代の結晶質石灰岩、そして第三紀から洪積世にわたる年代の琉球石灰岩、さらに新しい現世サンゴ等があります。その他にドロマイトや海底沈澱物等その品種は多く各種各様であり、その試料を分類すると次の通りであります。

(A) 結晶質石灰岩：本部半島や国頭の北端に産出する古生代の結晶質石灰岩でフズリナ化石を含む硬質で純度の高い灰白色の石灰岩です。

(B) 那覇石灰岩：琉球石灰岩はMacNEIL (1960)¹⁷⁾ によって第三紀鮮新世から洪積世にわたるものを三つのグループに分類し、時代の古い順から、那覇石灰岩、読谷石灰岩、および牧港石灰岩に分けており、この那覇石灰岩は琉球石灰岩で最も古く、第三紀鮮新世のものと見られ、那覇港の側で見られることからこの名が生まれ、層状をなして堆積し、露出面は硬く結晶している場合が多く、沖縄の中南部に広く分布し、硬質から軟質のものまであり、色は白色から淡黄色或は淡褐色の物があります。

(C) 読谷石灰岩：色は純白のものが多く、軟らかく厚い層をなして堆積し、那覇石灰岩より純度は高い。年代は凡そ7万～9万年と推定され、沖縄の中部読谷の楚辺に大量に埋蔵されており、南部にも広く分布しております。

(D) 牧港石灰岩：牧港の海岸に産することからこの名が出来た。沖縄南部港川に大規模な堆積層があり、粒状の有孔虫が粗に固結したもので第4紀氷河期後期の物で建築材として使用されております。

(E) 造礁サンゴ：生きたサンゴの石灰質の骨格で沖縄近海特に慶良間諸島や勝連半島の近海で採集されたものです。

(F) 海底石灰質沈澱物：海底潜水調査船「読売号」および「東海大Ⅱ世号」によって沖縄近海で採集された石灰質の海底沈澱物であります。

(G) プロトドロマイト：沖縄本島中部地区に産する硬質の那覇石灰岩の変質した物で、白色の物と灰色～淡黒色の二種類あり、MgOを4～12%程含むものです。

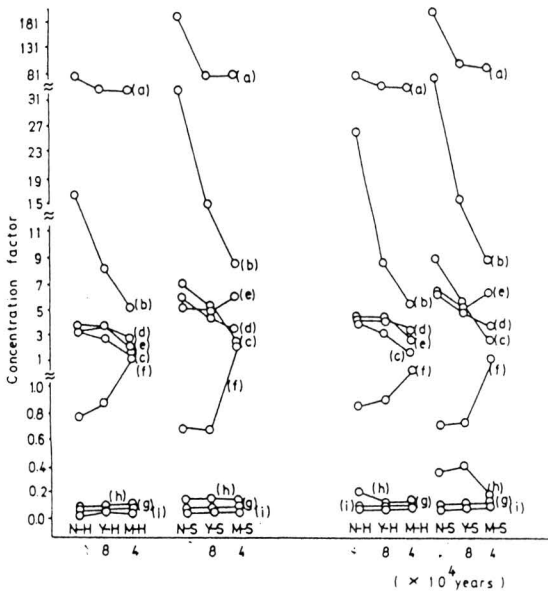
(H) レインボウストーン：南および北大東島に産するドロマイトの一種で色が黒から茶褐、橙、桃、黄および白と、虹のように変化にとんだ各種の色を持つ硬質の石灰岩であります。以上がこの研究に使用した各種の炭酸塩堆積物の試料であります。

(2) 石灰岩の風化による変質

まず、琉球石灰岩がサンゴから変質して行く過程で、それらに含まれる化学種がどのように変化していくのかを見るために、サンゴ試料24個と琉球石灰岩106個に就いて検討してみました。琉球石灰岩は3つのグループに分け、それをさらに硬質と軟質に分類して、データーの内特かけ離れた大きいものや小さい値を除外して、平均値をより正しくする工夫も試みてみました。その結果を図1に示します。図の左はかけ離れた大きな値と小さな値を除いた試料の80%の値であり、右は全部の試料の値であります。この図からサンゴを基礎にした濃縮係数は次の通りです。Fe>Si>Al、P、Mn>Mg>Na、Cl、SO₄の順です。

図1で見ると、MgOは古くなるにつれてより低くなっています。これは陸水環境下に於てAragonite型のサンゴがCalcite型の炭酸塩に変質するときMg-Calciteは生成せず、Mgの低いCalciteが出来、Aragonite中のMgやMg-Calciteは容易に陸水に溶け、その為石灰岩が古くなるにつれてMgOが減少するのが見られるものであります。濃縮係数の高い化学種は年代の古くなるにつれて

その含有量が増加しており、特に鉄とシリカが大きく変化しています。これはマンガンよりも大きく、Na、Cl、SO₄ は変化はほとんど見られません^{1) 16)}。



average values of concentration factor for 80% of all values close to the most probable mean

average values of concentration factor for all samples

Fig.1 Concentration factors for chemical species in various groups of limestones in the Ryukyu Islands. N-H, hardrocky samples of the Naha limestone; N-S, soft-sandy samples of the Naha limestone; Y-H, hard-rocky samples of the Yontan limestone; Y-S, soft-sandy samples of the Yontan limestone; M-H, hard-rocky samples of the Machinato limestone; M-S, soft-sandy samples of the Machinato limestone; (a), Fe₂O₃; (b), SiO₂; (c), Al₂O₃; (d), P₂O₅; (e), Mn; (f), MgO; (g), Na; (h), Cl; (i), SO₄.

(3) 琉球石灰岩中の粘土鉱物

琉球石灰岩中のSiO₂は平均 3.7%もあり、このSiO₂は石灰岩中の不純物のQuartzや粘土鉱物に由来するもので、Dolomite鉱3種、琉球石灰岩4種について1N塩酸で処理した残渣について、X線回折法で鉱物種を同定した結果、全ての試料についてQuartzのピークが現れ、また雲母鉱物のIlliteが琉球石灰岩に顕著に見られ、Dolomiteにはやや少なく現れます。Kaoliniteのピークは逆にDolomiteで強く琉球石灰岩に弱く出ます。また、FeldsparやMontmorilloniteが出るのであれば、全く見ることの出来ないものもあり、粘土鉱物が不純物として混入していることを示しております。

Table 1. The mineral composition of the insoluble residue of Ryukyu-limestone and protodolomite treated with dil. HCl.

Sample No.	Quartz	feldspar	Illite	Kaolin	Montmori.
39-24	+++	+	+	+	-
37	+++	±	+	+	-
37-2	+++	±	+	++	-
21-4B	+++	±	+++	+	±
32-1	+++	-	+++	±	-
21-4A	+++	+	+++	+	-
6-3	+++	-	++	+	-

(4) 炭酸塩堆積物のBaおよびSr含有量

琉球石灰岩、サンゴ、ドロマイト鉱ならびに石灰質沈澱物の四種の炭酸塩堆積物の中から82個の試料を選び、そのBa含有量について同位体希釈法を用いて定量しました。(T. J. Chow、Science、193.57-58、1976) その結果を表2に示します。表に示すように、Baの平均含有量はサンゴ8.5ppm、琉球石灰岩13.5ppm、ドロマイト鉱14.2ppm石灰質海底沈澱物140.1ppmでありました。

Table 2. Average of major elements and Ba contents of Ryukyu Limestone and Associated Materials.

	SiO ₂ (%)	Ca(%)	K(ppm)	Sr(μppm)	Ba(μppm)	(Ba/Ca) _w	(Ba/Ca) _l _w
Corals Mean	0.112	37.98	139	7895	8.55		0.82
Number of Samp.	(17)	(19)	(8)	(20)	(20)		(17)
Min.	0.013	35.64	115	3800	3.81		0.38
Max.	0.668	38.69	170	8700	22.6		2.3
	SiO ₂ (%)	Ca(%)	K(ppm)	Sr(μppm)	Ba(μppm)	SO ₄ (ppm)	
Ryukyu Mean	3.25	37.32	595	333	13.56	151	
Limestone	(19)	(19)	(18)	(19)	(18)	(19)	
Min.	0.12	31.98	17	130	1.93	10	
Max.	14.31	39.64	3970	700	78.9	370	
Dolomite Mean	12.29	26.78	n.d.	1284	14.24	3413	
Number of Samp.	(13)	(13)		(13)	(13)	(13)	
Min.	2.83	21.84	n.d.	330	5.36	170	
Max.	20.84	33.35	n.d.	2800	32.1	9360	
Marine Sediment Mean	33.46	21.84	8810	1456	140.1	3892	
Number of Samp.	(31)	(31)	(20)	(28)	(30)	(25)	
Min.	0.25	0.89	170	110	6.4	300	
Max.	87.39	35.94	18560	4500	405	6400	

(): Number of Sample

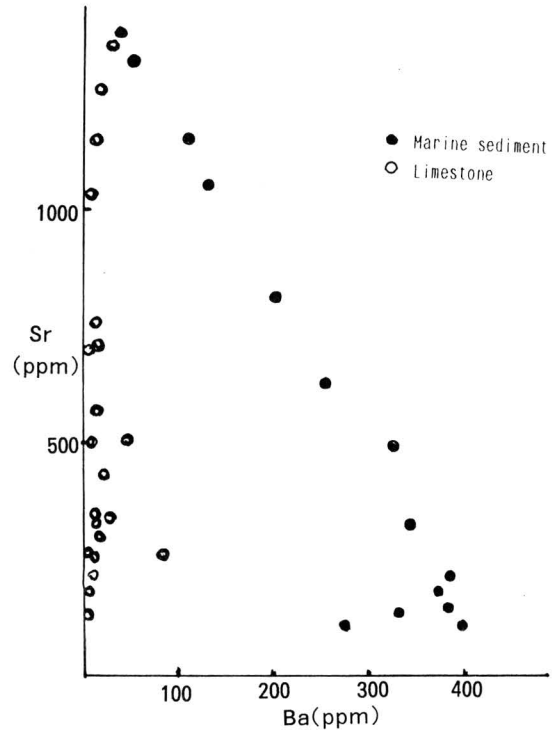


Fig.2 Relationship between Ba and Sr.

(4-2) BaとSrの関係

図2にBaとSrの関係を示します。図に見るように、BaとSrは海底沈澱物中では明瞭な負の相関を示すが、琉球石灰岩、サンゴやドロマイト鉱でははっきりとした関係は見られません。これは海底沈澱物に特にシリカが多く、Baはこの中に高濃度に含まれ、またBaと炭酸塩とは負の相関があり、Srは炭酸塩の中のAragonite に多く含まれるからと考えられます。

(4-3) Baと塩酸不溶残渣との関係

Baはケイ酸塩の中に含まれている可能性があるため試料を6N塩酸で処理し、その濾液と残渣についてBaを分析しました。その結果、表3に示すようにBaはほとんど残渣をフッ酸と過塩素酸で処理した部分に見ることが出来ます。この事はBaがケイ酸塩部分に含まれることを示しています。

Table 3. Difference of Ba content on treatment with GM HCl and HF+HClO₄ Solution.

No.	69-35-42M	70-24-65M	1A-21-2	37-6
SiO ₂	70.59%	83.77%	0.50%	2.83%
Ba	GM HCl	0.55ppm	14.07ppm	9.20ppm
	HF+HClO ₄	337.1 "	383.4 "	9.67 "
			5.51ppm	8.74 "

(4-4) BaとKとの関係

BaとKの間には高い正の相関があります。Ba(ppm)=0.0225×K(ppm)の関係式が成立します。この事はその各々のイオン半径がBaは1.35ÅでKが1.33Åと非常に近い値を示していることから、これらが結晶格子中で交替しやすいことが予想されます。このようなことはEngelhardt(1936)も火山岩中にKの高いものにBaが高い事を示しており、またChow、等(1978)もMariana諸島のLavaの中にBaの高い物にKが高いということを示しています。

報告していることから、炭酸塩堆積物中のBaの大部分はKを含む雲母やイライトを含む粘土鉱物、その他のケイ酸塩中に存在するものと考えられます。これをFig. 3 に示します²⁾。

(4-5) サンゴの中のBaの分配について

海底沈澱物のBaはSiO₂に比例し、SiO₂80%の試料で300~400ppmのBaを含むことから、この割合でケイ酸塩に含まれるものとして計算すると、サンゴのSiO₂は平均で0.11%であるので、サンゴのSiO₂から来たBaは0.55ppmとなり、サンゴのBaは3.8~22.6ppmで平均8.5ppmとなり、8.5-0.55=7.95ppmとなります。海水中のBa/Caの原子比を7.29×10⁻⁶(T. J. Chow)として、分配定数 $(Ba/Ca)_{coral} / (Ba/Ca)_{sw}$ の値を計算すると平均値が0.83となります。実験室でのBaの分配定数は北野康ら(1971)³⁾によれば20℃でAragoniteに対してはほぼ0.9程度であり、室内実験の結果とサンゴについて求めた値はほぼ同じ値になり、サンゴの中へのBaの取り込みの機構は室内実験によって説明できるものと考えられます。

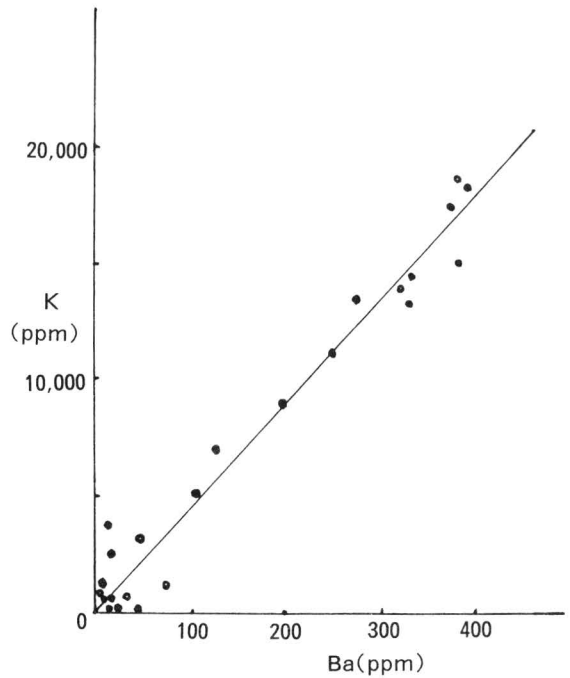


Fig.3 Relationship between Ba and K

(5) 沖縄本島中部地区産

ドロマイト鉱について

沖縄本島中部地区の沖縄市や具志川市一帯には、

Table 4. Difference in chemical composition between the dark-and light-colored parts of the Pleistocene Naha Limestone, central Okinawa.

	Number of analyzed samples	MgO (%)	SO ₄ (%)	K ₂ Cr ₂ O ₇ consumption (mg/g)	Cl (%)	P ₂ O ₅ (%)
Dark-colored						
Mean	23	9.57	0.49	38.7	0.012	0.047
Min.		5.16	0.16	13.0	0.008 ₂	0.014
Max.		15.49	0.94	73.6	0.025	0.101
Light-colored						
Mean	13	7.51	0.070	3.6	0.0051	0.0438
Min.		3.97	0.012	0.3	0.0010	0.002
Max.		12.59	0.226	8.2	0.0016	0.030

貝の化石を多く含んだ硬質のドロマイト鉱を産します。これは灰～灰黒色と白～淡褐色の二つに分けられます。MgO含有量は3.9～15.5%でDolomitic limestoneからCaleitic dolostoneの部類に属します。

灰黒色部分と白色部分の分析結果をまとめたものが表4に示してあり、灰黒色部分のMgOの平均含量が9.46%で、白色部分のMgOは6.59%で灰黒色に高い値を示しています。さらに、SO₄も灰黒色部分に0.59%、白色部分に0.09%とこれも灰黒色部分に高い値を示しています。

(5-2) ニクロム酸カリ消費量とSO₄の関係

ニクロム酸カリ消費量とSO₄との間には正の相関が見られます。この事はSO₄の多い灰黒色部分に有機物やPyriteの様な還元性の物質を多く含んでいることを示しております。白色部分に低い値を示すのは、より風化を受けて酸化溶脱したものと見られ、Mgもこの時共に失われたものと考えられます。これを図4に示します。

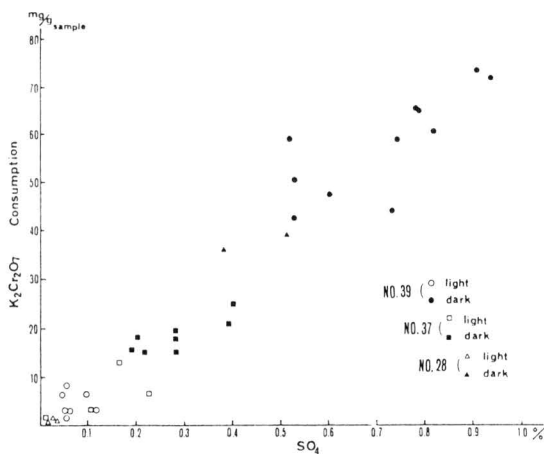


Fig.4 The relation between the amounts of SO₄ and "K₂Cr₂O₇ consumption" and their change from the dark-to the light-colored part in the carbonate rocks of the Naha Limestone, central Okinawa.

(5-3) X線による解析

X線回折法によって構造を解析した結果、灰黒色部分にはQuartzのピークの外のCalcitic DolomiteおよびMg-Calciteのピークが見られます。しかし、白色部分にはMg-Calciteのピークが見られず、QuartzとCalciteやDolomiteのピークだけであります。それはMg-Calciteがより不安定で溶出し易いため風化によって流出したものと考えられます。それを図5に示します。

この試料は協同研究者の小西健二ら(1972)によってδ¹³Cやδ¹⁸Oの測定を行って¹³Cの不足と¹⁸Oの濃縮の異状から浅海のラグーンで生成されたものであると報告がなされました¹⁾。

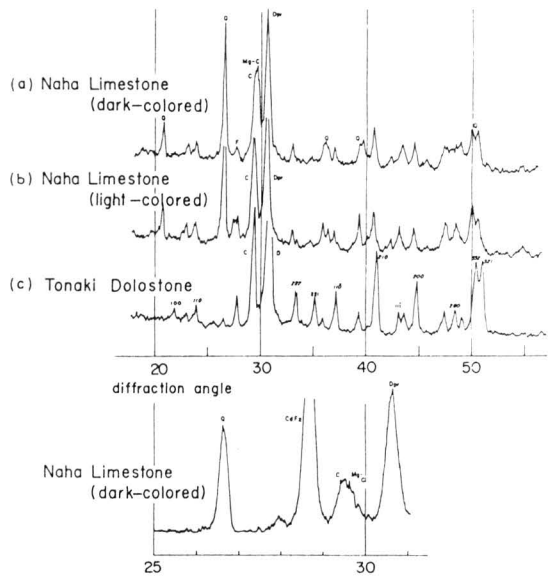


Fig.5 X-ray diffractograms of (a) bulk rock of the dark-colored part, and (b) that of the light-colored of the protodolomite-bearing Naha limestone, and (c) ordered dolomite-bearing dolostone of the Tonaki Formation: Dpr; protodolomite; C, calcite; Mg-C, magnesian calcite; Q, quartz; F, feldspars.

(5-4) ドロマイト鉱のDTA

このドロマイト鉱のDTAの測定を行った結果、図6に示したように、DTAの吸熱ピークに灰黒色部分と白色部分に相違のあるのが認められました。

すなわち、灰黒色の試料には780°Cと805°Cの二つの吸熱ピークが認められますが、白色試料には780°Cのピークだけで805°Cのピークはないのです。この800°C付近の特徴のあるピークは白色試料にFerroan-dolomiteを混入することによって見ることができ、このことから灰黒色試料にはFerroan-dolomiteが含まれていることを示すものです。

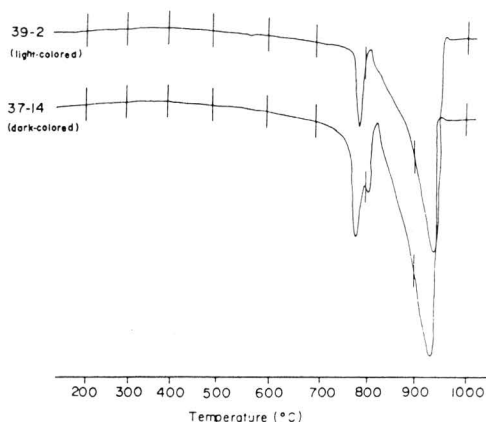


Fig.6 DTA curves of two representative dolomite samples from southern Okinawa, the Ryukyu Islands; 39-2 light-colored portion, 37-14 dark-colored portion.

灰黒色試料を水を用いて溶出実験を行った結果780°Cのピークは減少し、その代わりに805°Cのピークが増大しました。次に0.5N塩酸で処理すると、805°Cの吸熱ピークは消滅し、780°Cのピークだけが残りました。そして470~480°Cの発熱ピークが増大しました。この発熱ピークはPyriteの酸化発熱によるもので、灰黒色試料がPyriteを含んでいる証拠であります。この黒色残渣はX線解析によってもPyriteであることが確かめられました。これ

を図7に示します。

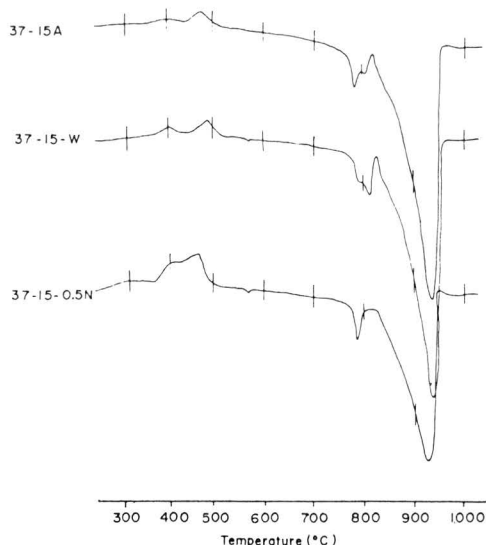


Fig.7 DTA curves of residual matters in dissolution experiment. 37-15-A: dark-colored protodolomite-bearing sample, 37-15-W: treated with water, 37-15-0.5N: treated with 0.5N hydrochloric acid.

(6) Rainbow-stoneについて

沖縄の東方400kmの太平洋上にある南および北大東島には黒から茶褐色、橙、桃、黄および白色の美しい虹のような色々な色をもったDolomite鉱を産出します。それはこのように虹のような多くの色をもつことから、Rainbow-stoneと名付けられています。

(6-1) Rainbow-stoneの

鉱物組成と化学組成

試料をX線回折法を用いて鉱物組成を調べた結果、大部分はDolomite鉱を含むものであるが、中にはDolomiteのピークの低いものにCalciteやMg-CalciteまたはAragoniteを含むものもあります。試料を分析した結果、MgOを1.7~19.7%含んでおり、そしてその色によって4つのグループ

Table 5. Chemical composition and color of Rainbow stone from Kita and Minami Daito Islands

Sample No.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na	Cl	Mn	Color		
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	H	V	C
KD-28B	0.02	0.12	0.76	6.24	47.00	2500	3570	23000	} Grayish black 0—11—0	}	
KD-27	0.03	0.04	0.33	17.91	33.46	3200	4030	9300			
D-3-F	0.07	3.28	0.41	18.38	31.30	2000	2230	7300			
D-3-E	0.05	3.32	0.31	18.42	32.15	1200	1680	3400			
D-3-D	0.08	3.76	0.25	18.16	32.07	1100	1390	2000	} Brown 4—14—4	}	
D-3-B	0.02	3.64	0.36	17.96	31.90	1200	1560	230			
D-3-G	0.10	4.80	0.38	17.13	32.19	1800	2060	130	} Light Brown 4—16—4	}	
D-3-H	0.03	4.04	0.20	17.56	32.43	840	1040	1300			
D-3-A	0.84	2.97	0.64	9.87	40.50	3100	4050	80			
D-3-I	0.42	2.10	0.20	17.43	33.93	720	770	87	} Brilliant Yellow Orange 7—18—4	}	
D-3-C	0.02	0.39	0.17	18.79	33.47	1700	2220	550			
KD-35A	11.18	2.01	4.47	9.12	32.99	2400	2740	730	} Pale Yellow Pink 7—19—3	}	
KD-35B	6.00	1.64	4.06	11.64	33.43	3300	3480	120			
KD-36C	7.67	1.20	2.32	7.28	39.31	2200	2490	540			
KD-5	4.31	0.64	0.92	10.04	41.55	550	400	120			
D-11B	0.15	0.06	0.11	1.65	53.81	270	220	90	} Grayish White 0—19—0	}	
D-11A	0.07	0.04	0.13	17.98	34.53	960	870	340			
KD-28A	0.10	0.01	0.12	19.71	32.97	480	410	67			

H = Hue, V = Value, C = Chroma.

に分けることが出来ます。

第一のグループは灰黒色～褐色で、このグループはMnを2,000～23,000ppmと高濃度に含むのが特徴であります。

第二のグループは淡褐色～淡黄橙色であり、酸化鉄を0.4～4.8%と多量に含んでおります。第三のグループは薄桃色で酸化アルミニウムやシリカすなわちアルミノケイ酸塩を多量に含んでいるものです。

第四のグループは白～灰白色で不純物の少ない試料です。これらのことから、着色の原因はマンガ、鉄、アルミニウムなどの酸化物やケイ酸塩によるものであることがうかがわれます。これを表5に示します。

(6-2) Rainbow-stoneの電子顕微鏡とE. P. M. Aによる観察

Rainbow-stoneを薄片にして電子顕微鏡とE. P.

M. Aで観察すると、黒色試料にはMn-ノジュールの微細な粒子が多量に含まれ、そして酸化鉄を核にして、その周囲をMnO₂の黒い微細な粒子が取り囲んでいることが明瞭に認められます。これを図8に示します。

表5に見るように、Rainbow-stoneの中にはNaとCl含有量が特に高く、Naの平均値は1400ppmであり、これは琉球石灰岩の10倍高い値で、またClの含有量も平均値が1950ppmで、これも琉球石灰岩のおよそ20倍の高い値であります。

南大東島産の黄褐色の3D-H試料のCa、MgおよびFeのE. P. M. Aの写真を図9に示しますと、電顕のイメージ写真では黒く四角の穴の跡があり、これは食塩の結晶の在った跡で薄片づくりの途中失われたものと思われます。この穴を中心にMgとCaのX線の白いイメージが菱型に拡がっており、これはドロマイトが食塩の結晶を核にして生長したことを物語る証拠であると考えます。

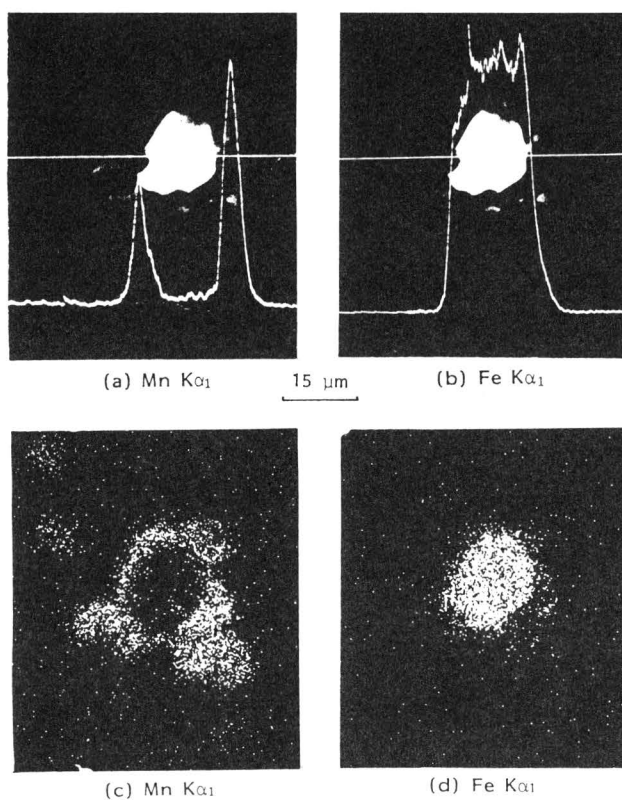


Fig8. EPMA for Mn and Fe in sample KD-28B(black colored porion)($\times 1200$). (a)Composition image and line profile for Mn $K\alpha_1$ X-ray, (b)Composition image and line profile for Fe $K\alpha_1$ X-ray, (c) Mn $K\alpha_1$ X-ray image. (d) Fe $K\alpha_1$ X-ray image.

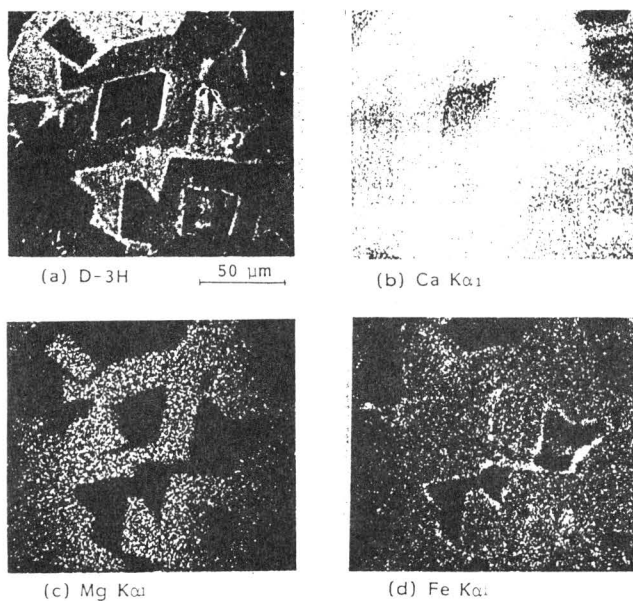


Fig9. EPMA for Ca, Mg and Fe in sample D-3H(yellowish brown)($\times 600$). (a) Composition image. (b) Ca $K\alpha_1$ X-ray image. (c) Mg $K\alpha_1$ X-ray image, (d) Fe $K\alpha_1$ X-ray image.

次にNa/Clの比の試料と海水の濃縮係数についてプロットしたのが図10であります。これにはサンゴや海底沈澱物についても示してあります。この図からRainbow-stoneのNa、Clの濃縮係数はClの大きな変化にかかわらず、1.6とほとんど一定であります。これはNaとClはNaClの形で含まれているためと考えられます。これに反し、サンゴでは8から30の値を示し、Clが増加するにつれて、この値は減少しています。海底沈澱物ではこの中間であります。Naの大部分はサンゴの中

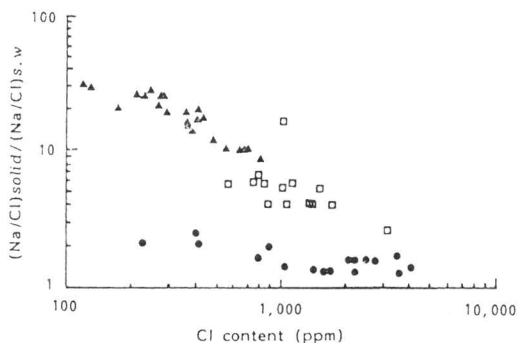


Fig10. Relationship between relative concentration ratios, $(\text{Na}/\text{Cl})_{\text{solid}}/(\text{Na}/\text{Cl})_{\text{s.w.}}$, and Cl content. $(\text{Na}/\text{Cl})_{\text{solid}}$ and $(\text{Na}/\text{Cl})_{\text{s.w.}}$ denote Na/Cl ratios in sample and in sea water, respectively. Solid circles (●) are for Rainbow stone, solid triangles (▲) are for corals and open squares (□) are for marine sediments.

ではNaClの形だけでなく Na_2SO_4 の形も含まれるだろうということは渡久山章(1974)⁶⁾が報告しております。このようにNaとCl高い正の相関や濃縮係数の一定値を示すことはNaClの結晶の含有を示すものだが、これは図11の電顕とE. P. M. AのX線写真によって明らかに認められます。

このようにRainbow-stoneの微細構造を詳細に観測することによって、Dolomiteの生成環境が、海水が濃縮して食塩が沈澱して濃厚な MgCl_2 の溶液が出来たラグーンのようなところで生成したことが明らかに推察され、この意味で大東島のRainbow-stoneは貴重な試料であるということが出来ます⁷⁾。

(7) 琉球石灰岩ならびに関連物質の希土類元素、Sc、Hf、Cs、ヒ素およびSbの含有量

琉球諸島の各種の炭酸塩堆積物について、京大原子炉実験所において、希土類元素、Sc、Hf、Cs、AsおよびSbの非破壊中性子放射化分析を行った結果、石灰岩の生成した環境を推定する手掛かりを得ることが出来ました。

南大東島の試料についてはOhde, et. al(1981)⁸⁾も報告しています。ここでは希土類元素のうち分

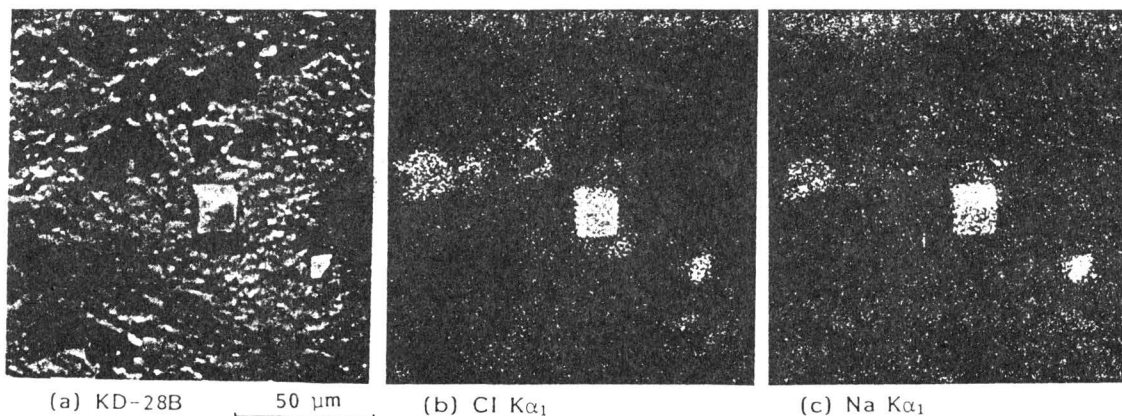


Fig11. EPMA for Cl and Na in sample KD-28B (black portion(×600)). (a) Composition image, (b) Cl $K\alpha_1$ X-ray image, (c) Na $K\alpha_1$ X-ray image.

Table 6. Average of REE, Sc, Hf, Cs, As and Sb Contents of Ryukyu Limestone and Associated Materials.

	La	Ce	Sc	Eu	Gd	Dy	Yb	Lu	Sc	Hf	Cs	As	Sb
Ryukyu Limestone	3.34 (63)	7.30 (68)	0.76 (63)	0.24 (49)	1.05 (12)	0.68 (18)	0.51 (62)	0.06, (58)	1.41 (62)	0.59 (61)	0.76 (49)	3.78 (58)	0.68 (60)
Daito Dolomite	3.45 (13)	7.62 (16)	0.58 (17)	0.15 (12)	0.99 (5)	0.32 (8)	0.42 (8)	0.06, (10)	1.04 (15)	0.76 (14)	1.71 (16)	22.99 (16)	3.12 (16)
Akamichi Dolomite	3.17 (25)	9.99 (25)	1.34 (25)	0.11 (25)	0.92 (15)	0.31 (9)	0.26 (25)	0.04, (20)	0.79 (25)	0.65 (25)	0.92 (25)	17.71 (25)	1.45 (25)
Marine Sediment	2.65 (23)	5.99 (23)	0.57 (23)	0.13 (22)	0.86 (6)	0.28 (12)	0.32 (23)	0.05, (23)	1.23 (23)	0.53 (20)	1.00 (22)	50.19 (22)	1.44 (21)
Motobu Cryst. Limestone	1.26 (15)	1.87 (14)	0.22 (15)	0.08 (12)	0.51 (4)	0.35 (5)	0.25 (11)	0.02, (13)	0.63 (14)	0.36 (7)	0.41 (12)	0.88 (8)	0.32 (13)
Coral	0.45 (6)	1.29 (14)	0.31 (14)	0.02 (5)		0.02 (3)		0.06, (12)	0.05 (14)	0.13 (6)	0.11 (10)	1.11 (4)	0.13 (13)

() : Number of Samples

析の容易なLa、Ce、Sm、Eu、Gd、Dy、Yb、Luなどの定量を行いました。分析結果の平均値を表6に示します。

(7-1) 分析結果について

表に見るように、一般にサンゴと結晶質石灰岩は不純物のシリカや鉄、アルミニウムの含有量が低く純度の良いせいで、REEやその他の含有量も低いのが特徴であります。REEのうちSmについては明道Dolomiteが特に大きく、他の琉球石灰岩、大東島Dolomite、海底沈澱物の間には差異は見られません。またCsはRainbow-stnoeが大きく、他は相違はなく、SbはRainbow-stnoeが最も大きく、明道Dolomite、海底沈澱物>琉球石灰岩の順で差異があります。Scはサンゴの0.05ppmが最も低く、琉球石灰岩が1.41ppmと最も高い値ですが、石灰岩中では通常1ppm程度の微量の値であると報告されていることから、琉球石灰岩もそんなに高い値ではありません。ヒ素は琉球石灰岩で3.7ppmでRainbow-stnoeでは22.9ppm、そして海底沈澱物で50.2ppmと異状に高い値を示します。これは海洋性の動物や海草中に有機のヒ素が2~110ppmの高濃度に含まれているというLunde (1977)⁹⁾の報告等から海底泥等に影響され

たものと考えられます。Hfは炭酸塩堆積物の平均値が0.13~0.76ppmでRainbow-stnoeに多くサンゴに最も低い値であります。

(7-2) REEの存在度パターン

炭酸塩堆積物の希土類元素の存在度パターンを見るために、Chondrite(Leedy)によって規格化した値を図示したのが図12であります。図に見るように、いずれも軽希土の濃度が高く、重希土に低下が見られます。そして、Euに負のアノマリーを示しております。これは上岡や増田(1986)らの示した、古生代~中生代および先カンブリア時代の石灰岩等に皆共通して見られるREEパターンであります。Ceについては琉球石灰岩やその他の物において、ほとんど負のアノマリーが見られません。この点は上岡、増田等の示した、先カンブリア時代の石灰岩のREEパターンに良く一致しております。これらは炭酸塩堆積物の生成した環境との関連、すなわち海水のREEパターンと深い関連を持つことが予想されますので、海水のREEパターンと比較しますと、深海の海水にはCeの負のアノマリーが顕著であるが、表面海水に於てはEuの負のアノマリーはあるが、Ceについてはあまり顕著でなく、季節によって

も変化すると報告があります。これらの事を参考にした時、琉球石灰岩や海底沈澱物や大東Dolomiteなど炭酸塩堆積物のREEパターンは表面海水のREEパターンに良く類似しており、これらの炭酸塩堆積物が浅海の酸化環境で生育したサンゴや石灰質を分泌する生物の殻等から生成した事を物語っております¹⁰⁾。

(8) 鹹水を用いてProtodolomiteの合成研究

炭酸塩の地球化学に於てDolomiteの生成の問題は非常に興味深い問題であります。

Dolomiteの高温高圧のもとにおける合成については多くの報告がありますが、常温常圧下での合成についての試みは成功していません。常温でMgを含むCalciteの合成については北野康(1966)¹¹⁾らが報告しております。

ここでは濃縮海水に Na_2CO_3 溶液を加えることによってProtodolomiteを合成する実験を試みてその生成に成功しました。

(8-1) 合成実験

沖縄近海の海水を70°Cで蒸発濃縮して汙別して、これに粉末石灰岩を懸濁させて、炭酸ガスを通して後これを汙別します。そして24~37°Cで、0.4 Mの Na_2CO_3 溶液を60mmol/lまで滴下します。母液の最初の $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ のモル比は4から60となつて、PHは最初は6.35で最後は8.23となりました。そして0~7日の間に生成した沈澱は蒸溜水で水洗し、50°Cに乾燥してX線で確認を行いました。

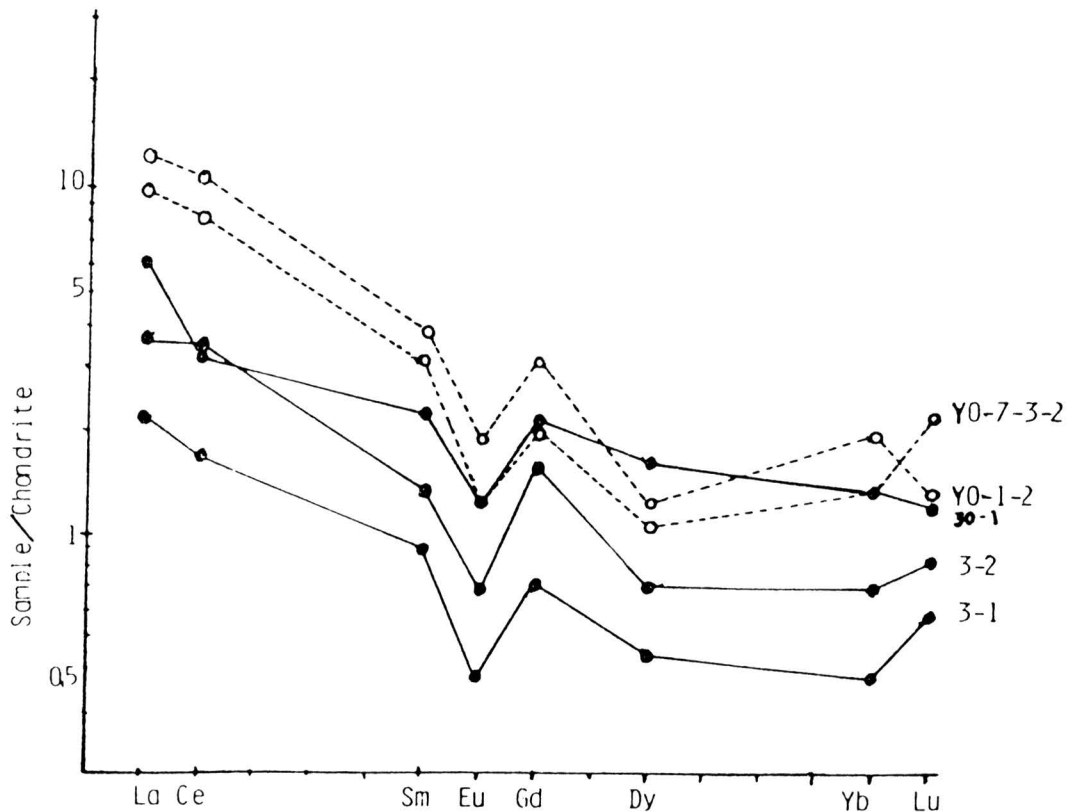


Fig12. Chondrite normalized REE patterns of Ryukyu Limestone and Marine sediments.

(8-2) 海水の濃縮度と生成沈澱の
回折角の変化

海水を蒸発濃縮させて Mg^{2+}/Ca^{2+} の比を上昇させます。最初は海水を蒸留水で薄めて濃度を $1/4$ とし徐々に濃縮して10分の1程度まで濃縮します。この母液の250mlに0.4Mの Na_2CO_3 溶液の20mlを除々に加えて $33^\circ C$ に保ち、そして7日後この沈澱をX線によって調べると、X線の回折角 2θ (104)がいちじるしく影響を受けて変化します。それは斜方六面体の炭酸塩の(104)の間隔が 29.4° から 30.8° へと母液の Mg^{2+}/Ca^{2+} の比が変化するにつれて大きくなって行きます。そしてAragonite、やMg-Calcite、high-Mg-CalciteやProtodolomiteが生成します。この変化を図13に示します。

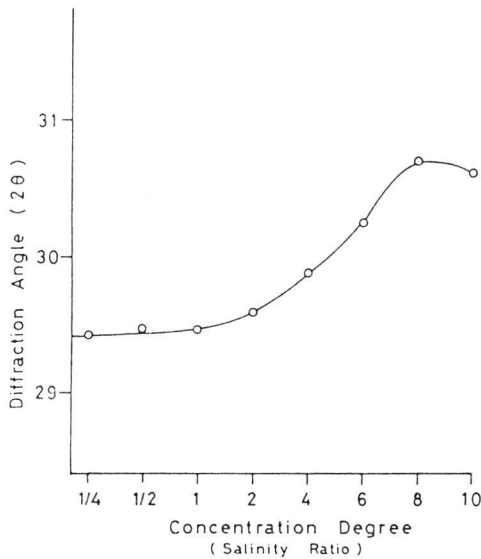


Fig13. Effect of concentration degree (volume of original sea water/volume of diluted and/or evaporated brine water) on diffraction angle; 2θ ($CuK\alpha$) of (104) spacing of rhombohedral carbonates.

次にその生成したProtodolomiteのX線回折図を図14に示します。この図には沖縄で採取した天

然のDolomiteと比較してあり、よく一致していることが認められます。これは8倍に濃縮した溶液から $33^\circ C$ で7日掛かって生成したProtodolomiteです。

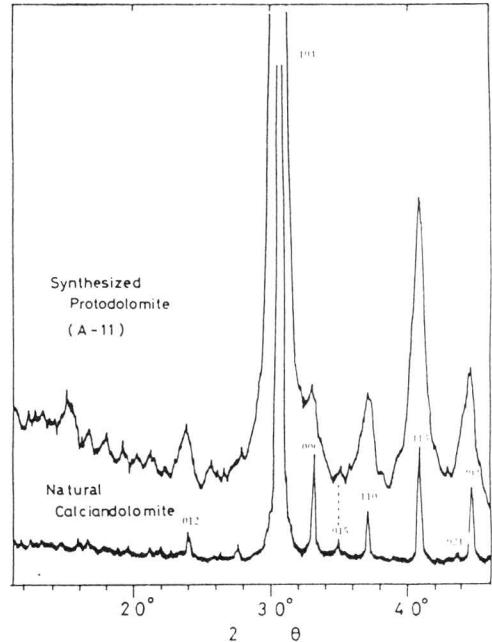


Fig14. X-ray diffraction pattern of synthesized protodolomite and natural calcian dolomite. Synthesized protodolomite was obtained by dropwise addition of 50ml of 0.4M- Na_2CO_3 solution into 380ml of parent brine solution at $33 \pm 1^\circ C$, which was prepared by evaporating normal sea water to one eighth of its original volume. Reaction time; 7 days. pH range; 5.58 (initial)8.00 (final). Condition of X-ray instruments; target; $Cu(K\alpha)$, 30KV-10mA, count range; 125, time constant; 8. Natural calcian dolomite was a fossil coral collected from Riukiu Limestone (Pleistocene) at Yonehara, Okinawa. Condition of X-ray instruments; target; $Cu(K\alpha)$, 30KV-10mA, count range; 1,000, time constant; 1.

(8-3) 炭酸ナトリウムの影響

海水を8倍に濃縮した溶液に0.4Mの Na_2CO_3 の溶液を $0 \sim 60 \text{ mmol}/\ell$ 、 $33^\circ C$ で加えた時、 Na_2CO_3 の添加量と沈澱中の Mg^{2+}/Ca^{2+} の変化

は図15の通りであります。0から10mmol/lのNa₂CO₃を加えたときはAragoniteだけが沈澱し、20から55mmol/lの間はAragonite、high-Mg-CalciteおよびProtodolomiteが沈澱し、ごく微量のmono-hydrocalciteとmono-hydromagnesiteが沈澱します。60mmol/lの時にはHuntiteとAragoniteが沈澱します。沈澱中のMg²⁺/Ca²⁺の比はNa₂CO₃の添加量によって変化していきます。炭酸ナトリウム溶液の添加はCalcite型の斜方六面体の炭酸塩のhigh-Mg-CalciteやProtodolomiteやHuntiteのようなMgを多く含む沈澱が生成し易く、斜方六面体の炭酸塩の回折角は炭酸ナトリウムの添加の増加によって30.65から30.80度変わります。最も良い母液の濃度は8倍に濃縮した溶液であり、炭酸ナトリウムは40から50mmol/lであります。

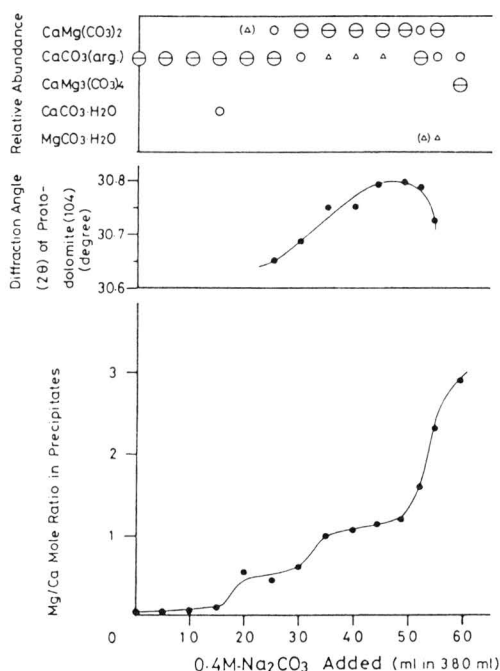


Fig15. Mg/Ca molar ratio in precipitates, diffraction angle(2θ-CuKα) of (104) spacing of protodolomite and relative abundance of the minerals vs. volumes of 0.4M-Na₂CO₃ added to 380ml of the 8 times concentrated brine waters at 33°C. Symbol; large ⊖>○>△>(△)=trace.

(8-4) 反応時間の影響

8倍に濃縮した鹹水に0.4MNa₂CO₃溶液を加え30mmol/lにして、温度を35°Cおよび23°Cで攪拌しました。ある時間たった後、沈澱を濾別してX線回折法で確かめました。その結果が図16であります。最初はmono-hydrocalciteとmonohydromagnesiteだけが生成し、Protodolomiteは微量しか生成しなかった。時間が立つにつれてProtodolomiteは徐々に増加し、monohydrocalciteは消失して、Aragoniteが生成します。23°Cではamorphous-Carbonateが最初の2時間では生成し、Trihydromagnesite、monohydrocalciteおよびAragoniteが40時間後に出来たが、23°Cでは96時間立ってもProtodolomiteは出来なかった。

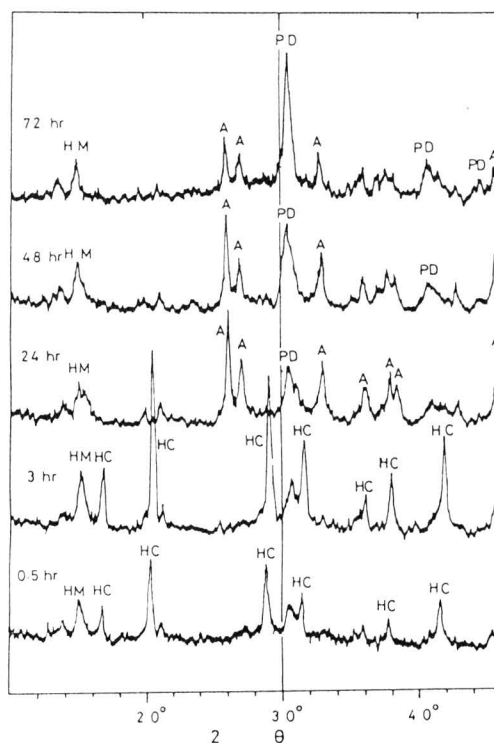


Fig16. Effect of reaction time on mineral composition of precipitates at 35°C. Condition of X-ray instruments; target: Cu (Kα), 30KV-10mA, count range: 500, time constant: 2, (A: aragonite, PD: protodolomite, HC: monohydro-calcite, HM: monohydro-magnesite).

(8-5) Mgを含む炭酸塩の生成範囲

Mgを含む炭酸塩の沈澱する範囲を示したのが図17であります。Na₂CO₃として加えた炭酸イオンの濃度の増加と母液の濃縮度 (Salinity ratio) の増加はCalcite型の生成を促します。

すなわちlow-Mg-Calcite、high-Mg-CalciteおよびProtodolomite等が沈澱します。

Mgの多いCalciteやProtodolomiteと母液のMg²⁺/Ca²⁺との関係については北野康ら(1966)¹¹⁾が考察を行っており、MgのCalciteと溶液の間の分配係数はλ_{mg}=0.0681でDolomiteの化学量論的なMgの含有量からすると、母液のMg²⁺/Ca²⁺はmol ratioでこれは海水濃度の6倍 (Salinity ratio=6) のこの実験の比に匹敵します。この実験から鹹水の濃度はできるかぎり、7~10倍 (Salinity ratio=7-10) で、Na₂CO₃の濃度は15~55mMが適当であります。Na₂CO₃の濃度が50mMで鹹水の濃度が7~8倍のときProtodolomiteが生成しております。アルカリの炭酸塩はSO₄の還元によって供給されるものであり、そして50mMの高アルカリ性溶液は時々海底沈澱物の嫌気性の間隙水や深井戸の水の中で見られるものです。この実験で得た物は南オーストラリヤやPersian-Gulf等で産するdolomiteによく似た物で、自然界においてdolomiteの生成を考えるのに貴重な助けになるものと考えられるものです¹²⁾。

(9) 陸産マンガンノジュールの地球化学

琉球石灰岩地帯にはその石灰岩の上層に必ず赤色の風化土壌が堆積されています。そしてこの土壌中には黒色の球状のMn-noduleを産出します。このMn-noduleはMnを7~15%含み、各種の金属微量成分を多く含み、琉球石灰岩の生成や風化過程を研究する上で色々な知見を得るための貴重な材料であります。つぎにそれらの産状や成分さ

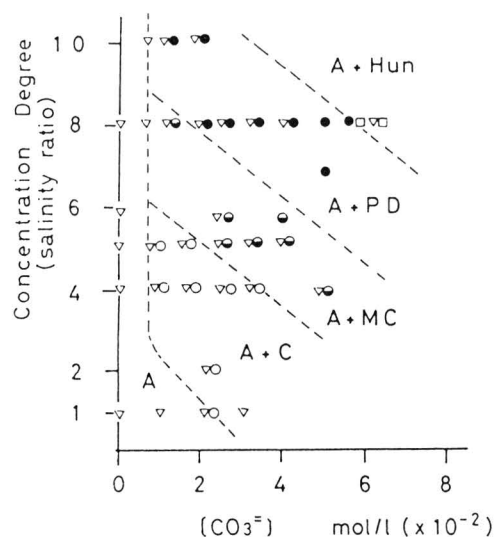


Fig17. Formation field of Mg-bearing carbonates at 35±2°C in relation to concentration degree (volume of original sea water / volume of evaporated brine water) vs. concentration of CO₃²⁻ added as Na₂CO₃. (▽: aragonite, ○: calcite, ●: Mg-calcite, ●: protodolomite, □: huntite)

らに成長年代など琉球石灰岩との関連について述べてみます。

(9-1) Mn-noduleの化学組成

Mn-noduleは主として赤色風化土壌の表面に多く産し、その大きさは径が0.5~2.0cmでそのうち大部分は1~1.5cmで色は黒~黒褐色であります。その主成分と微量成分の分析結果を表7に示し、写真を図18に示します。

成分は表に見るようにMnO₂が17.6~24.9%で平均21.0%を示し、SiO₂が平均29.6%、Fe₂O₃が平均16.36%でAl₂O₃が9.0%と鉄やアルミのケイ酸塩を不純物として多量に含んでおります。

(9-2) Mn-noduleの成長と

化学成分の変化

今帰仁産の試料N-6と備瀬産のBI-1の2つの試料について主成分と微量成分について成長と化

Table 7. Results of chemical analyses for terrestrial ferro-manganese nodules.

Sample	SiO ₂ (%)	MnO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Co (ppm)	Pb (ppm)	Sr (ppm)	Mn/Fe
N-3	36.27	19.9	15.37	2.00	0.25	0.34	120	90	160	60	1,000	1,200	95	1.17
N-5	29.07	20.7	17.45	11.06	0.40	0.37	140	170	210	70	890	1,100	160	1.07
M-8	36.62	17.6	14.60	8.64	0.70	0.23	100	50	180	64	950	160	320	1.09
M-9	34.44	18.3	8.66	15.34	0.38	0.18	60	50	200	17	350	130	240	1.91
S-1	26.66	19.3	21.61	10.00	0.21	0.28	90	90	150	42	700	930	35	0.80
S-4	29.91	21.1	11.95	15.25	0.41	0.47	60	120	190	47	310	72	110	1.60
S-5	24.40	19.8	22.28	9.42	0.26	0.21	80	100	160	72	1,000	260	71	0.80
KI-1	25.25	24.9	16.55	10.41	0.23	0.29	120	150	160	51	1,300	550	130	1.36
Y-1	28.13	23.4	15.71	4.49	1.10	0.41	120	150	200	71	830	850	550	1.34
Y-2	29.84	23.3	13.55	7.12	1.23	0.51	140	130	230	100	490	590	490	1.55
Y-3	29.96	21.5	18.88	6.18	0.43	0.30	90	90	160	37	930	1,200	95	1.03
Y-4	28.89	22.8	15.15	6.78	1.00	0.44	140	130	220	58	970	780	410	1.36
Gi-3	23.20	19.7	18.24	10.01	0.45	0.24	100	90	150	68	720	140	140	0.97
T-1	30.58	20.4	17.45	10.45	0.55	0.40	100	140	190	51	770	380	400	1.05
K-1	30.71	21.7	17.93	7.86	0.69	0.61	190	220	460	64	680	490	590	1.09
Av.	29.59	21.0	16.36	9.00	0.55	0.35	110	120	200	58	790	590	260	1.21

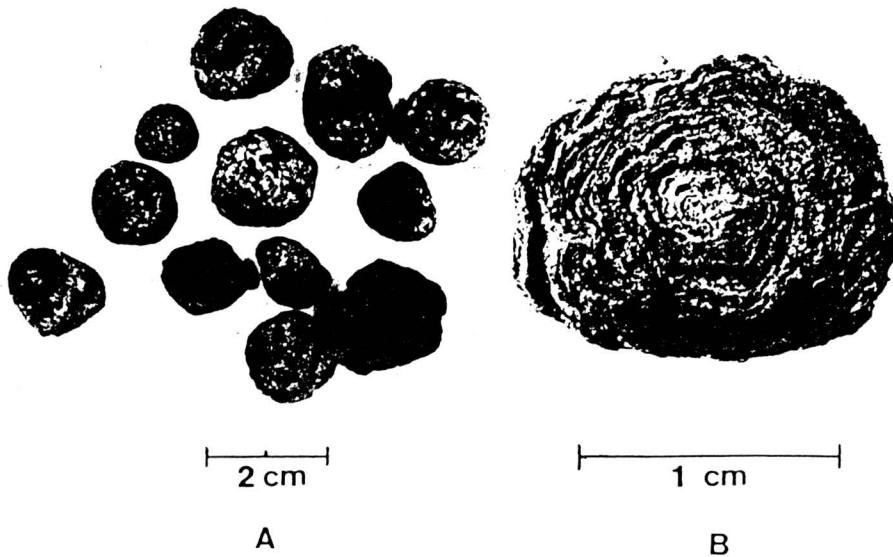


Fig18. Photographs of terrestrial ferro-manganese nodules
(A) Physical appearance and (B) cross sectional feature of the manganese nodule.

学成分の変化をプロットしたのが図19であります。図に見るように鉄はノジュールが小さいときは濃度が高いが生長するにつれて減少し0.2cm以上になるとほぼ一定の値となるが、Mnは小さい間は濃度が低いが生長するにつれて増大し0.2cm以上

になるとこれも一定になる傾向が見られます。微量元素成分のCoとPbも生長するにつれて急激な増大が見られるが0.3mm以上になるとほぼ一定になる傾向が見られます。Zn、Cu、NiおよびCdは比較的低い含有量で変化もあまりないようであります。

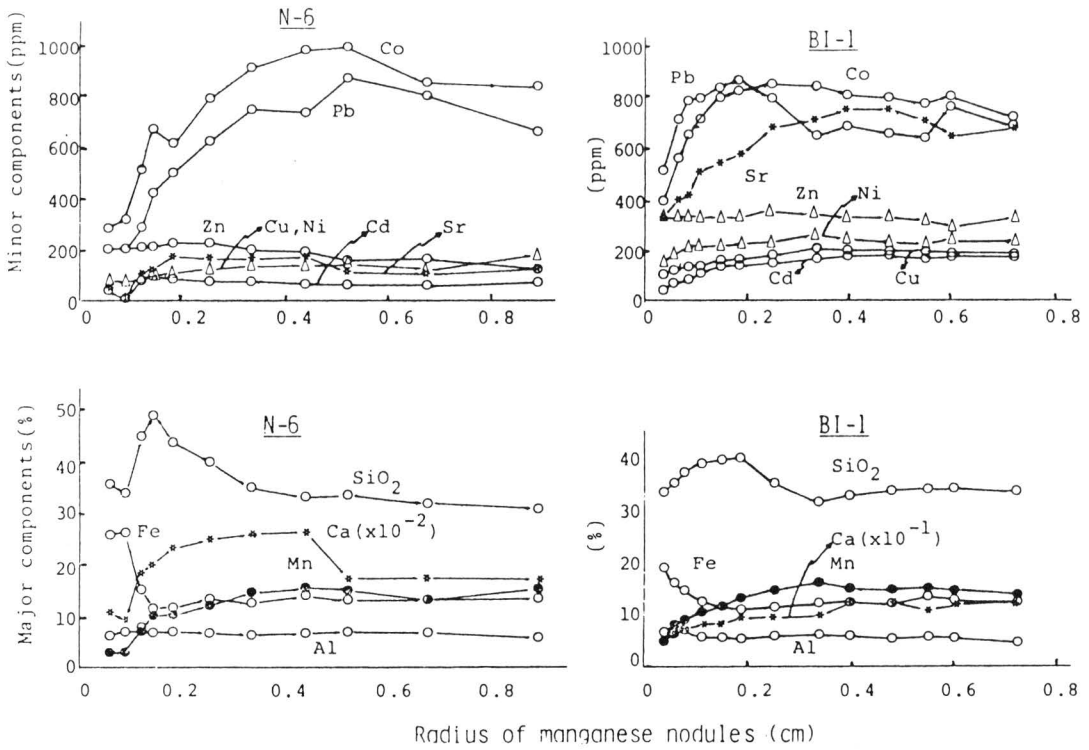


Fig19. Changes in major and minor components in manganese nodules with nodule size.

(9-3) $MnO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3$ の三角図表

Mn-noduleの成長過程に於けるMnや鉄およびアルミニウムの挙動を見るために、これらの三角図表を作ってみました。図20に示します。図に見るように、土壌中ではほとんど鉄酸化アルミナだけでMnは無いが、ノジュールの粒径が大きく成長するにつれて、Mnの含有量が増大し、三角図表の中心部に向かって成長していくのが認められます¹³⁾。

(9-4) Mn-noduleのDTAの測定

Mn-noduleのDTAの測定を行った結果、図21に見るように4組のグループに分けられます。すなわち、123~135°Cの大きな吸熱ピークと552~572°Cの吸熱ピークはどの試料にも見られますが、

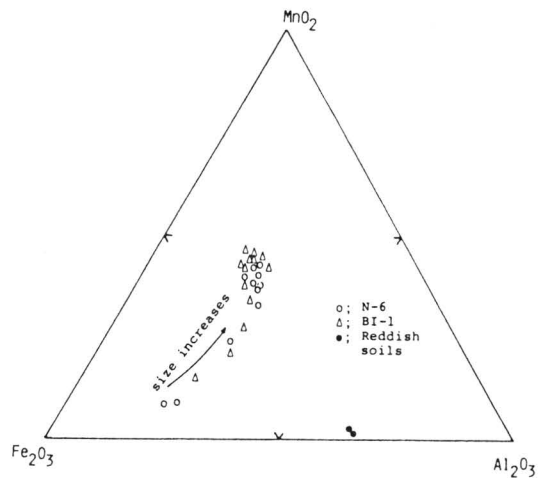


Fig20. Triangle diagram for $MnO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3$ system.

315~342°Cの吸熱ピークと765~808°Cの吸熱ピークについては、ピークの大きさの違いやピークの無い試料などによって、4組のグループに分類されます。

まず、3つの吸熱ピークがあり、315~345°Cの吸熱ピークの小さなグループは沖縄本島全域と久米島の試料（Type I グループ）です。次に、3つのピークがあり、315~325°Cの吸熱ピークが特に大きい試料で宮古島産の試料（Type II グループ）です。さらにIグループの3つの吸熱ピーク以外に765~808°Cの第4の吸熱ピークをもつもので、本部半島備瀬崎に産する試料（Type III グループ）です。そして、他の一つは135°Cと558°Cの2つの吸熱ピークを持つ伊江島産の試料（Type IV グループ）の4組のグループであります。

そしてTGAで測定の結果120°C付近でできる吸熱ピークは付着水の脱水によるもので、320°Cの吸熱ピークは針鉄鉱のような含水酸化鉄の脱水によるものであり、552~578°Cの吸熱ピークはMnO₂やFe₂O₃の脱酸素とQuartzの熱転移の吸熱ピークが重なったものと推定されます。さらに、本部半島備瀬崎の試料の765~808°Cの吸熱ピークはノジュールに含まれる炭酸カルシウムの熱分解によるCO₂ガスの発生によることが、ガスクロマトグラフ法によるCO₂ガスが確認されました¹⁰。

(9-5) Mn-noduleの年代測定

図18に見るようにMn-noduleの断面は同心円状の成長年輪があり、成長の跡が認められます。この成長の速度を測定するために外側から歯科用ドリルで削ってIo/Th法で年代の測定を行った結果、図22を得ました。図のIo/Thの減少の傾斜からその成長速度は(61±9)mm/10⁶yと計算されました。

この値から最も大きいMn-noduleの年代は(16±2)×10⁴年と計算されます。もし石灰岩上の赤土

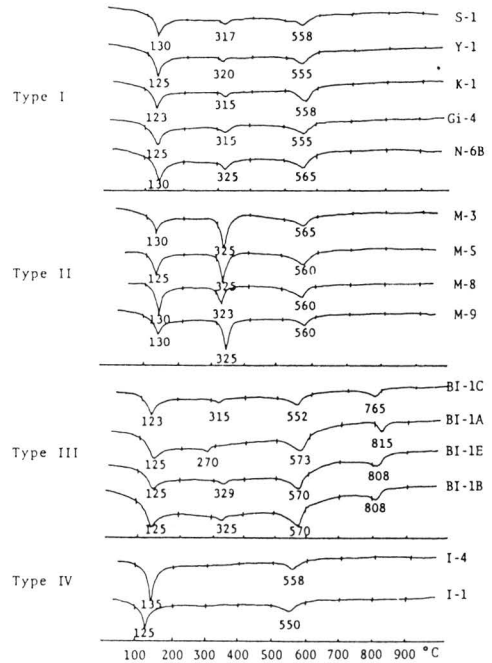


Fig21. Differential thermal analysis patterns for terrestrial ferro-manganese nodules.

の中のMn-noduleが石灰岩生成当初から含まれていたものとする、この値は石灰岩の年代を決める新しい試みであるといわざるを得ないと考えます¹⁵。

(10) おわりに

これまでお話致しました研究は決して私一人で行って来たものではありません。多くの方々の温かい御指導、御助力のたまものであります。特にこの研究の最初から色々御指導をたまわりました名古屋大学の北野康名誉教授、またBaの研究では米国スクリップス海洋研究所のT. J. Chow教授の御支援をいただき、さらに希土類元素の分析は京大原子炉実験所の故小山睦夫教授の御協力により放射化分析を行い、また金沢大学の小西健二教授など数えきれないほどの多数の方々の温かい御協力を得ることが出来ました。そして私の研究

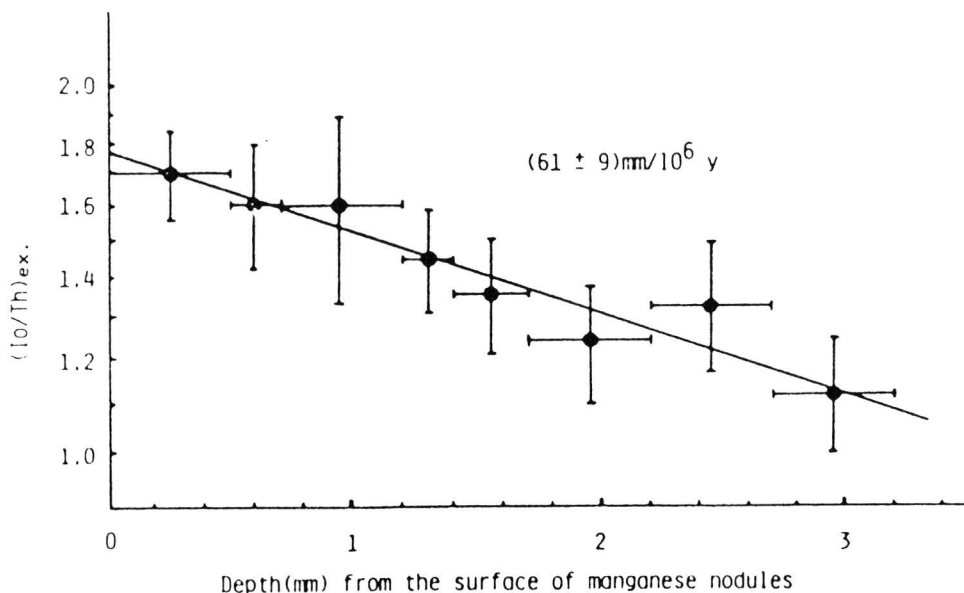


Fig22. Depth dependence of excess Ionium/Thorium (Io/Th) ratios in terrestrial manganese nodule.

室の研究グループの職員や学生のチームワークがあってこのような研究が出来たことを心から喜び、皆様の御指導御支援御協力に厚くお礼を申し上げます。次第でございます。

参考文献

- 1) TOKUYAMA, A., Y. KITANO and K.KANESHIMA (1972) Geochemical behavior of chemical species in the processes of limestone formation. Part 1. Chemical composition of corals and limestones in the Ryukyu Islands. *Geochem. J.*, **6**, 83-92.
- 2) T.J.Chow, 兼島 清、平良初男、渡久山 章、大森 保 (1979) 琉球諸島に産する炭酸塩物質のBa含有量. 地球化学会年会講演要旨集、p.64
- 3) KITANO, Y., N. KANAMORI and T. OOMORI (1971) Measurements of distribution coefficients of strontium and barium between carbonate precipitate and solution-Abnormally high values of distribution coefficients measured at early stages of carbonate formation. *Geochem. J.*, **4**, 183-206.
- 4) KONNISHI, K., K. KANESHIMA, K. NAKAGAWA and H. SAKAI (1972) Pleistocene dolomite and associated carbonates in south Okinawa, the Ryukyu Islands. *Geochem. J.*, **6**, 17-36.
- 5) K. Kaneshima, T. Fujinuki (1973) Pleistocene dolomite in southern Okinawa, the Ryukyu Islands. *Geochem. J.*, **7**, 11-21
- 6) 渡久山 章 (1974) 炭酸塩物質中のSO₄, Na含量. 地球化学討論会講演要旨集, P97
- 7) KANESHIMA, K., H. TAIRA, Y. KITANO, A. TAKAESU, and S. AGATA (1985) Geochemical studies on the color and chemical composition of Rainbow stone

- in Kita and Minami Daito Islands.
Geochem. J., **19**, 59-67.
- 8) OHDE, S., N. OHTA and K. TOMURA
(1978) Determination of trace elements in carbonates by instrumental neutron activation analysis. *J. Radionucl. Chem.*, **42**, 159-167.
- 9) G. Lunde (1977): Occurrence and transformation of arsenic in the marine environment. *Environ. Health Perspect.* Vol. **19** pp.47-52.
- 10) 兼島 清、平良初男、大森 保、小山睦夫、高田実弥 (1987): 琉球石灰岩ならびにその関連物質の希土類元素、スカンジウム、ハジューニウム、ヒ素およびアンチモニウムの含有量、琉球大学理学部紀要、理学篇、45、105-130.
- 11) KITANO, Y. and N. KANAMORI (1966) Synthesis of magnesian calcite at low temperatures and pressures. *Geochem. J.*, **1**, 1-10.
- 12) OOMORI, T., K. KANESHIMA, Y. TAIRA and Y. KITANO (1983) Synthetic studies of protodolomite from brine waters. *Geochem. J.*, **17**, 147-152.
- 13) TAIRA, H., Y. KITANO and K. KANESHIMA (1981) Terrestrial ferro-manganese nodules formed in limestone areas of the Ryukyu Islands. Part 1. Major and minor constituents of terrestrial ferro-manganese nodules. *Geochem. J.*, **15**, 69-81.
- 14) K. Kaneshima, H. Taira (1983) Terrestrial ferro-manganese nodules formed in limestone areas of the Ryukyu Islands Differential thermal analysis, infrared absorption and thermal transformation of mineral phases. *Geochem. J.*, **17**, 41-49.
- 15) TAIRA, H., Y. KITANO and K. KANESHIMA (1979) Growth rate of terrestrial ferro-manganese nodules in the limestone area of the Ryukyu Islands. *Geochem. J.*, **13**, 301-305.
- 16) 兼島 清 (1965) 琉球諸島に産する各種石灰岩の比較、琉球大学文理学部紀要、理学篇、No.8、23-54.
- 17) MACNEIL, F.S. (1960) Tertiary and Quaternary Gastropoda of Okinawa. U.S. Geol. Surv., Prof. Paper **339**, 1-148.