総 説

水溶液－無機・生体鉱物間微量元素分配と その環境問題への応用

Partitioning of trace elements between abiotic and biotic minerals and aqueous solutions and applications of the partitioning to environmental problems

鹿園 直建 (Naotatsu SHIKAZONO)*

Partitioning of trace elements between abiotic and biotic minerals (carbonates and sulfates) and aqueous solutions was theoretically considered. The effects of diffusion in aqueous solution, rate of precipitation, and physical properties of crystals (ionic radii, Poisson's ratio, Young's modulus) on the partitioning are discussed. Some examples of application of the partitioning of trace elements to environmental problems are given.

Keywords: Partition coefficient, Trace element, Precipitation, Biomineralization, Solid solution, Environmental problem

I. はじめに

元素分配の問題は、地球化学にとってもっとも重要な問題のひとつであり、Goldschmidt (1940) による分配理論以来数多くの研究がなされてきた。我が国においてもマグマ－斑晶間の元素分配に関するアラユルニウム計画は、一世を風靡した (松井, 1979 等)。また, Onuma ダイアグラム (または, PC-IR ダイアグラム) (Onuma *et al.*, 1968; 1976) やコンドライト規格化希土類元素パターン (Masuda, 1962) は, マグマ成因論に多に貢献した。このようなマグマ－斑晶間の元素分配については, その後も, EPMA, SIMS, イオンプローブ等を用いた分析的研究, 及び高温高压下の実験的研究によって, 化学平衡の問題だけでなく, 非平衡の問題としてとらえられ研究が進展してきている。また, 理論的解析も, Blundy and Wood (1994) 等により進められた。

この元素分配は, この他に熱水条件下, 低温条件下での問題として取り上げられてきた。熱水条件下での研究は, 例えば, Holland *et al.* (1964) により熱水－炭酸塩系での分配実験がなされてきたが, 分別分配 (Doerner-Hoskins 分配) (Doerner and Hoskins, 1925) を基本的考えとして解析されているもののそれ以上の理論的進展はあまり見られて

いない。一方, 低温条件下での研究は, 今まで堆積, 続成過程の解明, 海洋－堆積条件の古環境推定をするために数多くの分析的研究がなされてきた。しかしながら, 最近になるまで, その理論的解析はほとんど進んでいない。

ところが, 近年, 上記の問題以外に, 元素分配を環境問題へ応用する試みがなされてきた。例えば, 放射性物質や有害重金属元素等の汚染物質を除去するために, 鉱物による水溶液からの有害微量元素の取り込みが注目され, そのメカニズムを解明するための研究がいくつかなされ, 理論解析の面で進歩がみられた。そこで, ここでは, これらの研究を紹介し, 今後の問題点を指摘したい。

低温下での水溶液からの鉱物の沈澱は無機のみならず, 生物が介在してなされる (バイオミネラリゼーション)。このバイオミネラリゼーションにおける元素分配を環境問題へ応用する試みも今後なされると思われるので, この無機鉱物化作用とバイオミネラリゼーションにおける水溶液－鉱物間の元素分配の相違とその相違の要因についてもふれてみたい。

II. 分配係数と溶解度との関係

ここでは, 以下のイオン交換反応に対する分配係数について考える。

(平成 14 年 1 月 15 日受付, 平成 14 年 5 月 24 日受理)

*慶應義塾大学理工学部応用化学科地球化学研究室, 〒 223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama Kanagawa, 223-8522, Japan E-mail: sikazono@applied.keio.ac.jp

Fig. 1. Correlation between $\log K_d$ and the quotient of the solubility products of calcite and the trace carbonate. The solid line represents a linear regression for those ions with an effective ionic radius less than that of Ca^{2+} . The dashed line passing through the Ba^{2+} , Sr^{2+} , and Ra^{2+} data has a slope of 0.57, the same as the solid line. Estimated values for the $\log K_d$ values for Pb^{2+} , Ni^{2+} , and Be^{2+} in calcite are shown as small black dots (Rimstidt *et al.*, 1998).

ここで、AM, BM は固溶体 (A, B) M の AM 成分, BM 成分である。A, B は、水溶液中のイオンである。ここで A, B の電荷は省略した。

(1) 式の平衡定数 (K) は、以下で表される。

$$K = (a_{\text{BM}} a_{\text{A}}) / (a_{\text{AM}} a_{\text{B}}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$= (\gamma_{\text{BM}} X_{\text{BM}} \gamma_{\text{A}} m_{\text{A}}) / (\gamma_{\text{AM}} X_{\text{AM}} \gamma_{\text{B}} m_{\text{B}}) \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 γ : 活動度係数, X : モル分率, m : 重量モル濃度。一般に、分配係数 (K_d) は、

$$K_d = (X_{\text{BM}} / X_{\text{AM}}) / (m_{\text{B}} / m_{\text{A}}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

と表せられるので、分配係数 K_d と平衡定数 K との関係は、

$$K = \phi K_d \quad \dots\dots\dots(5)$$

となる。

ここで、 $\phi = (\gamma_{\text{BM}} \gamma_{\text{A}}) / (\gamma_{\text{AM}} \gamma_{\text{B}})$ である。

ところで、端成分 AM, BM の溶解反応は以下で表せられる。

ここで、A, M は、水溶液中のカチオン、アニオンであり、ここでもこれらの電荷の表示は省略した。

(6), (7) 式に対する平衡定数は、 $K_6 = a_{\text{A}} a_{\text{M}} / a_{\text{AM}}$, $K_7 = a_{\text{B}} a_{\text{M}} / a_{\text{BM}}$ で、AM, BM を端成分とすれば、 $a_{\text{AM}} = 1$, $a_{\text{BM}} = 1$ となり、これらはイオン活動度積 (Ion Activity Product,

I.A.P.) と呼ばれる。また、 $K_{\text{spA}} = m_{\text{A}} m_{\text{M}}$, $K_{\text{spB}} = m_{\text{B}} m_{\text{M}}$ を溶解度積という。この I.A.P. は、固相、イオンのギブスエネルギーが求まっていれば、標準反応ギブスエネルギー (ΔG°) と平衡定数 (K) との関係、すなわち、 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ より求めることが出来る。

(5), (6), (7) 式より、

$$K_6 / K_7 = K = \phi K_d \quad \dots\dots\dots(8)$$

したがって、 K_d はイオン活動度積、溶解度積と関係しているといえる。

今まで実験的に多くの分配係数が求められてきた。また、この実験的分配係数と熱力学的に求められた溶解度積、またはイオン活動度積より理論的に分配係数を求める試みは、20 世紀初めより行われてきたが、この分配係数と実験的分配係数は一致せず、この原因は不明であった (Henderson and Kracek, 1927; Goldschmidt, 1940; Bonner and Khan, 1951)。この原因として、(8) 式の ϕ 及び実験的に求められた K_d が化学平衡のものであるかが問題である。以下では、 K_d の平衡からのずれに注目した研究例をまず紹介する。次に ϕ について考える。

Rimstidt *et al.* (1998) は、今までの水溶液-炭酸塩鉱物 (カルサイト) 間の微量成分に関する実験的分配係数をまとめ、溶解度積の比とこの実験的分配係数との間にある規則的な関係があることを見出した (Fig. 1)。

Figure 1 で溶解度積の比より求めた分配係数 (以降、熱力学的分配係数と呼ぶ) と実験値 (K_d) との関係が示されてある。もしも、 K_d が平衡値であり、 ϕ が効かなければ ($\phi = 1$ ならば)、(8) 式より実験値は溶解度積比と 1:1 の関係にあるといえる。しかし、実験値はこの線からかなり

Fig. 2. Relationship between (m_{Tr}/m_M) at the surface of a growing crystal and K_d . If $K_d > 1$, the trace element is incorporated into the crystal faster than the major element, so the (m_{Tr}/m_M) value in the solution adjacent to the crystal face is lower than that in the bulk solution. If $K_d < 1$, the major element is incorporated into the crystal faster than the trace element, so the (m_{Tr}/m_M) value in the solution adjacent to the crystal face is higher than that in the bulk solution. If $K_d = 1$, the trace element is incorporated into the crystal at the same rate as the major element, so the (m_{Tr}/m_M) value in the solution adjacent to the crystal face is the same as in the bulk solution (Rimstidt *et al.*, 1998).

離れ、実験値と理論値の一致はみられない。しかし、実験値は菱面体晶系炭酸塩 (Cd, Zn, Cu, Mn 等) に対して、 K_d と溶解度積比との関係がみられ、この関係は以下で表せられる。

$$K_d = 1.6(K_{MCO_3}/K_{TrCO_3})^{0.57} \quad (\text{カルサイト}) \cdots \cdots (9)$$

$$K_d = 4.1(K_{MCO_3}/K_{TrCO_3})^{0.57} \quad (\text{シデライト}) \cdots \cdots (10)$$

ここで、 K_{MCO_3} : 主成分炭酸塩 (MCO_3) の溶解度積、 K_{TrCO_3} : 微量元素炭酸塩 ($TrCO_3$) の溶解度積。

この解釈として、Rimstidt *et al.* (1998) は、水溶液からの鉱物生成速度と、鉱物表面近くでのイオンの拡散の兼ね合いで実験的分配係数が異なると考えた。分配係数が 1 より大きい場合と小さい場合で結晶表面からの距離によって水溶液中の元素濃度分布が異なる (Fig. 2)。実験で求める水溶液の濃度は、結晶表面近くではなく、バルク溶液組成であるから実験的分配係数は平衡値からずれ 1 に近づく。

この Rimstidt *et al.* (1998) の研究により鉱物—水溶液間の元素分配を決める要因として、沈澱速度、拡散速度が重要であることが示唆され、炭酸塩鉱物に関する分配係数と溶解度積との間に一定の関係にあることが明らかにされた。したがって、実験的に求まっていない元素の分配係数を予測することも可能であると Rimstidt *et al.* (1998) は考えた。例えば、Figure 1 の Pb の K_d はこの様にして推定された。しかしながら、平衡値からのずれの程度は結晶—水溶液比により異なるので、実験によって異なるはずである。また、これはカルサイトと同じ菱面体晶系炭酸塩 (Mg, Ni, Zn, Cd, Cu, Mn, Be, Co) に対しては解釈が可能である

が、斜方晶系炭酸塩 (Sr, Ba, Ra) の場合は当てはめることが出来ない。この場合も実験と理論である一定の関係にあるが、活動度係数が効く可能性もあり、これについてははっきりしていない。

また、このようなアプローチが天然の条件に対して当てはまるかどうかはわからない点が問題である。水溶液中での鉱物表面近くでの拡散と沈澱速度が効く場合は、応用が可能であるが、他の物質移動メカニズムが効く場合は、規則性を見い出していくことは難しいであろう。例えば、流動速度、沈澱速度が効く場合は上の Rimstidt *et al.* (1998) の関係は使えない。また、Rimstidt *et al.* (1998) の扱った条件は分配平衡に近い条件であり、過飽和度のかかなり大きい系では成り立たないであろう。例えば、鹿園 (1983) は海嶺の熱水と硬石膏間の Sr 分配について研究し、 $K_d \approx 1$ と求めた。これは、実験値 (0.3) よりかなり大きく、これを過飽和度が非常に大きいためであると考えた。しかしながら、このような検討は今までにほとんど行われていないので、今後詳しい検討が必要である。

次に、(8) 式の ϕ の K_d に与える影響について考える。イオン交換反応ギブスエネルギーは、 $G_{ex} = G_{reaction} + G_{elastic}$ である。ここで、 $G_{reaction}$ は反応ギブスエネルギー、 $G_{elastic}$ は弾性歪みエネルギーである。このイオン交換反応ギブスエネルギー (G_{ex}) は、反応のギブスエネルギー ($G_{reaction}$) とともに、弾性歪みエネルギー ($G_{elastic}$) がわからないと求まらない。この弾性歪みエネルギーと分配係数の関係については、Nagasawa (1966) により指摘されている。

Nagasawa (1966) は弾性体モデルを用い、 $\log K_d$ と $-(r_0 - r)^2/r_0^2$ (ここで、 r_0 : 主元素イオンのイオン半径、 r : 微量元素イオンのイオン半径) は線形関係にあることを導いた。

この長沢理論は、マグマ—斑晶間の分配に対して適用されたが、熱水条件でも成り立つことが重晶石、硬石膏の希土類元素分配に対していわれている (Morgan and Wandless, 1980)。しかし、低温下で水溶液から沈殿した鉱物に対する研究はほとんどなされていない。

また、この弾性体モデルについては、近年、マグマ—結晶系 (Blundy and Wood, 1994)、及び水溶液—結晶系 (Gnanapragasam and Lewis, 1995) に対して、理論的考察がさらに進められた。例えば、Gnanapragasam and Lewis (1995) は、カルサイト、石膏—水溶液間の Ra の分配係数 (K_d) を以下の理論式をもとに導き、実験値を説明出来ることを示した。

$$-RT \ln K_d = 0.2 G_{ex}^{\circ} + 0.2 G_{elastic} - 2.3 \cdots \cdots (11)$$

ここで、 G_{ex}° : イオン交換反応ギブスエネルギー、 $G_{elastic}$: 弾性歪みエネルギー。

Gnanapragasam and Lewis (1995) は、この弾性歪みエネルギーを以下の式より求めた。

弾性歪みエネルギー＝

$$4\pi EN_0 m_i [(r_i - r_m)^2 / r_m^2] r_m^3 \times [(1 + \mu) + 2(1 - 2\mu)(r_i / r_m)^3 / \{(1 + \mu) + 2(1 - 2\mu)(r_i / r_m)^3\}^2] \quad (12)$$

ここで、 E : ヤング率, N_0 : アボガドロ数, m_i : 固溶体中の微量元素イオンのモル分率, r_i : 微量元素イオンの結晶イオン半径, r_m : 主元素イオンの結晶イオン半径, μ : ポアソン比。

様々な結晶の物性値 (ポアソン比, ヤング率) が求まれば, 弾性歪みエネルギーが求まり, 分配係数が求まる。しかし, 上の方法は, 以下の4つの仮定が成り立つ場合のみ用いることが出来ることに注意しなければならない。

- (1) 固溶体は均一等方連続体でヤング率, ポアソン比が結晶集合体で同一である。
- (2) 微量元素端成分が, 固溶体の弾性的性質と同じである。
- (3) カチオンは, 6配位のイオン半径を持った球体と仮定される。

上記の仮定が生体鉱物や低温生成の鉱物に対して成り立つとも思えないが, 今後, このようなアプローチで, 物性値が得られるならば, 分配係数が理論的に求まるかもしれない。

III. 無機的鉱物化作用と生物の関与した鉱物化作用 (バイオミネラリゼーション) における水溶液－鉱物間の元素分配の比較検討と分配支配要因

IIの考察を踏まえ, Rimstidt *et al.* (1998) の見出した元素分配に関する規則性が, バイオミネラリゼーションにおける水溶液－鉱物間の元素分配に対しても通用するかどうかの検討を以下で行う。この検討をするためには, 共存する生体鉱物と水溶液の化学分析値が, ともになければならない。これまでに, 数多くの生体鉱物の化学分析はなされてきたが, 共存する水溶液の分析値のあるデータは非常に限られている。増田 (1986) は, これまで得られている生体炭酸塩鉱物と生体内溶液及び海水間の元素分配についてまとめ, 元素分配に与える影響についての考察を行った。これらのデータを PC (分配係数)－IR (イオン半径) 図 (Onuma ダイアグラム) (Onuma *et al.*, 1968) にプロットし, 分配係数がイオン半径と密接な関係にあることを示した (Figs. 3 and 4)。Figure 3 は, 炭酸塩殻－生体内溶液間の分配係数とイオン半径の関係を示し, アルカリ土類元素と重金属元素ともにパラボラの関係にある。しかし, Figure 4 では, アルカリ土類元素ではパラボラの関係にあるが, 重金属元素はパラボラの関係にない。この場合は, 生体内溶液の分析データがなく, 平均海水の組成を用いたために, おそらく, パラボラの関係が得られなかったのではないと思われる。

そこで, ここでは, 増田 (1986) のカルサイトに関する分配データを Rimstidt *et al.* (1998) の分配係数 ($\log K_d$)－溶解度積比 ($\log K_{MCO_3} / K_{TrCO_3}$) 図にプロットしてみても, 生物

殻カルサイトの分配を決める要因について考えてみる (Figs. 5 and 6)。

増田 (1986) によりまとめられたデータを Figure 5 にプロットした。また, Elderfield *et al.* (1996) の有孔虫殻－海水間の分配と無機炭酸塩－水溶液間の分配のまとめを Table 1 に示す。生物殻カルサイトの分配データは, 各々でかなり異なるが, Rimstidt *et al.* (1998) の無機カルサイトとは重金属元素 (Fe, Mn, Zn, Cu) については明らかに異なった領域にプロットされる。すなわち, 無機炭酸塩の方が生体炭酸塩よりも分配係数が多い。しかし, Sr, Ba についてはあまり変わらない。しかし, これについても生物により大いに異なるので, このことは, はっきりしていない。また, これらの無機炭酸塩, 生体炭酸塩－水溶液間の分配係数とイオン半径との関係 (PC－IR 図) を求めてみた (Fig. 6)。この図より, 無機炭酸塩, 生体炭酸塩共に PC－IR カーブは, 大まかにはパラボラとなり, PC (分配係数) が IR (イオン半径) によって支配されていることが明らかである。ただし, Ca^{2+} のデータを入れると, 無機炭酸塩ではきれいなパラボラとはならない。これについては, すでに増田 (1986), 一國 (1980), Rimstidt *et al.* (1998) 等により指摘されている。また, 無機炭酸塩の分配について, アルカリ土類元素だけを見るとパラボラに見えるが, 重金属元素 (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) は, このカーブよりも上にプロットされる。しかし, 生体炭酸塩については, この様なことはない。両者のパラボラは異なっているようにみえるが, 今のところデータが少ないので, 今後, より多くのデータにもとづく議論が必要である。生体炭酸塩によってもパラボラは異なっているが, このパラボラの翼部の広がり方の違いについて, 増田 (1986) は, 非平衡の程度 (生成速度), 結晶構造のルーズさをあげている。

無機炭酸塩, 生体炭酸塩－水溶液間の分配の相違, パラボラの相違の原因として, 以下があげられる。

- (1) 水溶液組成, 固相中の他成分組成, (2) 拡散速度, (3) 沈澱速度, (4) 吸着, (5) 固溶体の性質。そこで, 以下では, この (1)～(5) について考える。

(1) 水溶液組成, 固相中の他成分組成

生体炭酸塩殻をつくる生体内部液のアルカリ元素, アルカリ土類元素組成は, 海水とほとんど変わらない (増田, 1986)。したがって, アルカリ元素, アルカリ土類元素濃度の相違が分配の相違をもたらしたとも思えない。しかし, Ca は生体内液中で有機錯体を形成する (北野, 1990)。したがって, アルカリ元素, アルカリ土類元素の有機錯体の錯体定数, 存在状態がはっきりしないかぎり上のことはいえない。

水溶液組成や固相中の他成分組成が分配に影響を与えるという研究は多くある (Mucci, 1988; Pingitore and Eastmen, 1986; Dringooole and Walter, 1989; Hartley and Mucci, 1996; Kitano *et al.*, 1980; Mucci and Morse, 1983; Zhong and Mucci, 1989; 1995; Ichikuni, 1973; Carpenter and Lohmann, 1992)。

Fig. 3. Partition coefficient-ionic radius diagrams for the pelecypod shell of *Pinetada fucata* and its extrapallial fluid (a), and for the shell and seawater (b) (Masuda, 1986).

Fig. 4. Partition coefficient vs ionic radius diagrams for various marine carbonates (calcite and Mg calcite) and seawater (Masuda, 1986). a) articulate and crustose corealline algae, b) foraminifera, c) soft and spongy corals, d) gastropoda, e) otoliths, f) modern marine non-skeletal carbonate grains (pelletoid, oolite, aggregate).

Fig. 5. Plot of K_d (partition coefficient) for marine carbonates (Masuda, 1986) on $\log K_d - \log K_{CaCO_3}/K_{TrCO_3}$ diagram by Rimstidt *et al.* (1998). Open triangle: marine carbonates, the other symbols: abiogenic calcite.

重金属元素 (Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Ni, Cr) については、生体内溶液は海水に比べてかなり濃縮 (10^2 – 10^3 倍) をしている。この濃縮の原因もはっきりしないが、有機錯体の生成、吸着があげられている。もしも有機錯体等が効いているとすると、Figure 6の生体炭酸塩に対する Fe, Mn, Cu 等の PC 値はもっと上に行くので、これは無機炭酸塩に近いものとなるであろう。この有機錯体定数がわからないのではっきりしたことは言えないが、重金属元素の錯体定数が無機、生体炭酸塩–水溶液間の分配定数の相違の原因である可能性は高い。

希土類元素 (REE) についても海水中的 SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} 等と REE との錯体の生成が相違に効いているかもしれない。しかし、REE の場合は、生体炭酸塩の K_d の方が大きいので、REE が錯体を形成し、フリーイオンの濃度が減少したことが相違の原因とはいえない。これについては REE の結晶表面での表面錯体、II であげた弾性歪みエネルギーの影響等が、原因として考えられるが、今のところこれらの研究がなされていないのでなんともいえない。したがって、この考えが正しければ、アルカリ土類元素、アルカリ元素について無機炭酸塩、生体炭酸塩で違いがないので、

水溶液–無機炭酸塩、水溶液–生体炭酸塩間の分配は基本的には変わらないといえるだろう。すなわち、イオン半径、結晶構造規制が分配にもっとも効くといえよう。

REE の生体鉱物–水溶液間の分配については、有孔虫殻と海水の希土類元素濃度より推定される (Palmer and Elderfield, 1985)。

Palmer and Elderfield (1985) によると、有孔虫殻–海水間の希土類元素分配係数とイオン半径及びこの分配係数と溶解度との対応がみられ (Fig. 7), この分配がイオン半径、溶解度と関係していることが明らかにされている。

Palmer and Elderfield (1985) の用いた分配定数は $(REE/Ca)_{\text{サンプル}}/(REE/Ca)_{\text{海水}}$ であり、これは熱力学的に意味がない。希土類元素の有孔虫殻–海水間の分配に対する反応式は以下で表される。

この平衡定数は、

Fig. 6. Partition coefficient (K_d)-ionic radii ($r(\text{VI})$) diagram for abiotic and biotic carbonates (Masuda, 1986; Rimstidt *et al.*, 1998). Biotic carbonate data are from Figure 3 except Ba which is taken from Figure 4. Open triangle: marine carbonate, the other symbols: abiotic carbonate.

Table 1. Inorganic partition coefficient between calcite and seawater, and empirical partition coefficient between foraminiferal calcite and seawater (Elderfield *et al.*, 1996)

	Partition coefficient Inorganic (α)	Empirical (D)
Sr	0.044	0.05 – 0.25
Ba	0.08 ^b	0.20 – 0.40
Cd	7 – 15	1 – 4.5 ^a
Mn	30	<200
Li	0.25×10^{-3}	5.7×10^{-3}
U	0.046 – 0.2	$7 - 10 \times 10^{-3}$

$$K = (a_{\text{Tr}(\text{CO}_3)^{3/2}} / a_{\text{CaCO}_3}) a_{\text{H}^+} / (a_{\text{Tr}^{3+}} / a_{\text{Ca}^{2+}}) f_{\text{CO}_2}^{1/2} \\ = (\gamma_{\text{Tr}(\text{CO}_3)^{3/2}} X_{\text{Tr}(\text{CO}_3)^{3/2}} / \gamma_{\text{CaCO}_3} X_{\text{CaCO}_3}) / (\gamma_{\text{Tr}^{3+}} / \gamma_{\text{Ca}^{2+}}) \\ (m_{\text{Tr}^{3+}} / m_{\text{Ca}^{2+}}) f_{\text{CO}_2}^{1/2} = K_d f' \quad (14)$$

ここで、 γ は活動度係数、 f_{CO_2} は CO_2 フガシティー、 K_d は Palmer and Elderfield (1985) の用いた分配係数である。 f' は f_{CO_2} , pH, γ の関数である。 K は温度、圧力だけに

るが、(14) 式の Palmer and Elderfield (1985) の K_d は f_{CO_2} , pH, 活動度係数によるといえる。従って、 K_d と溶解度を単純に比較することは出来ないで、Palmer and Elderfield (1985) の取り扱いがまちがっているといえる。ところで、Liu and Schmidt (1996) は、(14) 式を用いて、炭酸塩の希土類組成と、熱力学計算により K を求め、堆積物中の炭酸塩の希土類組成 (セリウム異常) より海洋-大気系の P_{CO_2} (二酸化炭素分圧) の推定を行った。しかし、この扱いも Figure 4 より、生体炭酸塩と無機炭酸塩の K_d は明らかに異なること、及び固溶体の非理想性を考慮していない (すなわち、 γ を考慮していない) ことが問題である。

(2) 拡散速度

実験系 (無機的鉱物化作用) と生態系のもっとも大きな違いは、実験系では水溶液+結晶であるが、生態系では水溶液、結晶以外に有機基質が存在している点である。結晶も非常に微細な結晶が積層している場合が多い。したがって水溶液は、これらの多孔質の間に入っていて、この中で元素が拡散をする。このような多孔質内での元素拡散は、

Fig. 7. Relationship between the distribution coefficient (K_d) and the solubility product of the REE carbonates (Palmer and Elderfield, 1985).

水溶液内の元素拡散より遅くなる。多孔質内では、拡散係数が小さい場合の方が大きい場合よりも、 K_d は、真の分配係数から離れた値をとる。

無機カルサイトでは、Figure 1 で結晶構造とイオン半径の違いにより 2 つに分かれていたが、生体カルサイトでは、 K_d が 1 より小さいものは Figure 1 で上に行き、 K_d が 1 より大きいものは、Figure 1 で下に行くことが考えられ、2 つに分かれなくなることも考えられる。しかし、これについては、体内のイオンの拡散係数がはっきりしないこと、及び Mg, Sr 等、説明出来ない元素もあることよりこの拡散係数が本質要因かどうかは今のところ定かではない。

この拡散が生体鉱物化作用にとって重要であることは、1. 生体鉱物組織の特異な形態、2. ゲル中での無機的条件下で生体類似組織が生成される (Imai *et al.*, 2000), 3. ゲル中での oscillatory ゾーニングを持つ鉱物合成、拡散-反応方程式により特異な形態が生成されること (重晶石) よりいえるが、ここでは詳しい議論は省略する。

(3) 反応速度

沈澱速度が、分配係数に影響を与えるという多くの研究がなされている (Shikazono *et al.*, 1983; Dromgoole and Walter, 1989; Mucci and Morse, 1983; Pingitore *et al.*, 1988; Tesoriero and Pankow, 1996; Zhong and Mucci, 1989) $K_d > 1$ なら沈澱速度の増加により K_d は小さくなる。また、 $K_d < 1$ では、沈澱速度が大きくなると K_d は大きくなる。ともに沈澱速度が非常に大きくなると K_d は 1 に近づく。

ところで、Carpenter and Lohmann (1992) は、生体海成カルサイト、無機海成カルサイトの Sr 含有量、Mg 含有量を調べ、生体海成カルサイトの方が無機海成カルサイトの Sr 含有量より大きく、これは沈澱速度 (過飽和度) の違いであると考えた。一方、生体海成カルサイトは様々な特異

な形態を持ち、これは過飽和度が大きい条件で出来ると考えた。過飽和度が大きいと沈澱速度は、一般には大きくなるので、そのように考えると、生体海成炭酸塩の方の K_d が大きくなってよさそうである。しかし、むしろ生体海成炭酸塩の K_d は小さい。したがって、沈澱速度は原因ではなさそうである。

増田 (1986) は、生体炭酸塩-海水間の K_d とイオン半径の関係を示した。パラボラの翼部の広がり方の相違として、生成速度の違い (非平衡の程度) を考えたが、生体炭酸塩の K_d は、1 よりもかなり大きい場合があり、これが主要因とも思えない。

生体炭酸塩の生成は、アルカリ土類イオンと HCO_3^- との反応によりなされるが、 HCO_3^- は生体内で生成し、この生成速度が微量成分分配に効く可能性がある。この HCO_3^- の生成に対して、亜鉛に配位した H_2O が酸解離して OH^- となり、 CO_2 を水和して HCO_3^- が生成するといわれている (市川, 2001)。これらの反応速度や炭酸塩の沈澱速度が分配に影響を与える可能性もあるが、この種の研究は今までになされていない。

(4) 吸着

生体内では、有機物イオン、 SO_4^{2-} イオン、リン酸イオン、珪酸イオン等が炭酸塩表面に吸着をする。このことにより表面へのカチオンの吸着が影響を受け、固溶体組成が変わることが考えられる。一般的に固溶体は、結晶表面への吸着、その後の結晶内への取り込みがなされ生成する (例えば、カルサイト中への Cd の取り込み, Davis ら, 1987)。したがって、吸着現象が、固溶体組成に影響を与えらる。しかしながら、このメカニズムについては、生体カルサイト、無機カルサイトともにほとんど解明されていない。Imai *et al.* (2000) は、シリカゲル中で炭酸塩 (Ca, Ba, Sr) の合成をし、珪酸イオンの結晶表面吸着が特異な形態をつくり出すと考えた。今後は、形態だけでなく吸着が分配に与える影響を知る必要がある。

(5) 固溶体の性質

無機炭酸塩固溶体の熱力学的性質については多くの研究がある (Garrels and Christ, 1965; Shikazono, 1973; 坂野, 1979)。一方、生体炭酸塩固溶体の熱力学的研究は非常に少ない。Nordstrom and Munoz (1994) は、Plummer and Mackenzie (1974) の生体炭酸塩 (Mg 組成が変化) を用いた溶解実験を用いて Thorsten and Plummer (1977) が求めた分配係数 (K_d) についての検討をしている。ここで、 K_d は、

$$\text{Ca}(1-x)\text{Mg}x\text{CO}_3 = (1-x)\text{Ca}^{2+} + x\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \cdots (15)$$

$$K_d = (a_{\text{Ca}^{2+}})^{(1-x)} (a_{\text{Mg}^{2+}})^x a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdots (16)$$

で与えられる。

一方、

$$K_{\text{Mg}} = (a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}) / a_{\text{MgCO}_3} \cdots (17)$$

$$K_{\text{Ca}} = (a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}) / a_{\text{CaCO}_3} \cdots (18)$$

$$K_d = a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} (a_{Mg^{2+}} / a_{Ca^{2+}})^X = I.A.P. (a_{Mg^{2+}} / a_{Ca^{2+}})^X \quad (19)$$

$$\log K_d(x) = \log I.A.P. + x \log (a_{Mg^{2+}} / a_{Ca^{2+}}) \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\partial(\log K_d(x)) / \partial x = \log (a_{Mg^{2+}} / a_{Ca^{2+}}) \quad \dots\dots\dots (21)$$

である。

これより、Mg-カルサイトと化学平衡にある $a_{Mg^{2+}} / a_{Ca^{2+}}$ を求めることが出来るといえる。

Thorsten and Plummer (1977) は、Gibbs-Duhem 式を用いて、

$$\log a_{CaCO_3} = -x \partial(\log K_d(x)) / \partial x + \log K_d(x) - \log K_{Mg} \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\log a_{MgCO_3} = (1-x) \partial(\log K_d(x)) / \partial x + \log K_d(x) - \log K_{Mg} \quad \dots\dots\dots (23)$$

より、 a , γ を求めた。これより、 $CaCO_3$ 成分は正則溶液で近似出来るが、 $MgCO_3$ 成分の非理想性が非常に大きいといえる。このような非理想性は、カルサイト中の $SrCO_3$ (Kinsman and Holland, 1969), カルサイト中の $ZnCO_3$ (Crockett and Winchester, 1966) に対してもいわれている。しかし、この Mg-カルサイト中の $MgCO_3$ だけでなく、他の成分についても非理想性が大きいことが考えられるが、今のところ実験データがないので、はっきりしたことはいえない。もしもこのように生体カルサイト固溶体中の微量元素成分の非理想性が大きければ、Figure 4 の生体カルサイトと無機カルサイトの微量元素分配の相違の説明が出来るかもしれない。また、溶解度積比と実験値、分析値の違いは、この非理想性に起因するであろう。増田 (1986) は、生体カルサイトの分配係数とイオン半径に規則的關係があることを示した (Figs. 3 and 4)。このことは、結晶の性質が分配を支配していることを強く示している。このことも上の考えを支持する。なお、この非理想性は II で述べた $G_{elastic}$ と大いに関係していることは言うまでもない。

この他に、アニオンのカチオンの分配に対する影響を考えないといけない。生体炭酸塩中では、 SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} が存在し、 CO_3^{2-} を置換していると考えられている (高野・綿貫, 1978)。また、天然の石灰華には多くの硫酸イオン、フッ化物イオンが含まれていることがある (高野・綿貫, 1978)。これらのアニオンの大きさは CO_3^{2-} とは異なり、これらが、分配係数に影響を与えることはあり得る (一國, 1980)。

以上の議論をもとにすると、この (5) が、生体鉱物、無機鉱物—水溶液間の元素分配を支配する要因として重要であると考えられる。しかし、この点を評価するためには、各生体炭酸塩の物性値 (ヤング率, ポアソン比), バイオミネラリゼーションのメカニズムの解明, 上記 (1)~(5) についての研究, Gnanapragasam and Lewis (1995), Blundy and Wood (1994) の行った方法により導かれる分配係数と、各種鉱物—水溶液間の実験的分配係数の比較検討が重要である。

IV. 水溶液—鉱物間元素分配の環境問題への応用

土壌や岩石中に廃棄物を処分したり、汚染物質を廃棄すると、地下水によって、汚染物質が廃棄体から溶かされ、地下水により運搬され、環境汚染が広がる。この移動のされ方は、地下水の流動だけでなく、地下水と土壌、岩石さらには生物との相互作用により決まってくる。この相互作用には鉱物への汚染物質の吸着、鉱物の無機及微生物による溶解、沈殿反応、イオン交換反応、バイオミネラリゼーション等がある。汚染物質は、一般に微量成分であるために、単独で存在することなく鉱物の結晶化により結晶中に微量成分として取り込まれ、固溶体を生成する場合が多い。この固溶体が生成されやすければ、汚染物質は汚染源から移動しにくいことになる。Rimstidt *et al.* (1998) の研究が正しければ、様々な元素の炭酸塩鉱物への分配を予測することが出来る。しかし、この方法は、ここで述べたような問題がある。炭酸塩鉱物に関して、Gnanapragasam and Lewis (1995) 等による方法にもとづく再検討が重要である。この様に、実験的研究及び理論的研究に裏付けられた分配係数をもとにして、炭酸塩や硫酸塩等の生成している土壌、地下水中での微量元素プロファイルを計算で求め、実測値と比較することが重要である。例えば、環境汚染元素である Cd は炭酸塩に取り込まれやすく、Cd の挙動を知ることが重要である (Appelo and Postma, 1993)。Rimstidt *et al.* (1998) は簡単なレイリー—分別しか取り上げていないが、この分配係数を用いた反応 (この場合は交換反応)—流動モデル (鹿園・藤本, 1996) にもとづく計算が出来る。環境汚染物質の中でも放射性廃棄物の地中での挙動を知ることが重要である。例えば、放射性 Ra, Sr が放射性廃棄物より放出され、これらは、炭酸塩、硫酸塩に取り込まれる。放射性核種のナチュラルアナログ元素として重要な REE は、燐酸塩、炭酸塩、硫酸塩に取り込まれる (Ohnuki *et al.*, 1997)。REE, 放射性核種 (ウラン, アメリシウム, セシウム, ストロンチウム, ラジウム, ニッケルなど) の水溶液—炭酸塩間の分配と溶解度に関する研究も、最近いくつかなされている (Bruno and Sandino, 1988; Carroll, 1993; Curti, 1997; 1999)。

このような汚染物質の地下での挙動に関しては、従来は、汚染物質の吸着と地下水流動による移動に関する研究がほとんどである。しかしながら、放射性廃棄物からの汚染物質の挙動をはじめとして多くの汚染物質について今後は、短期的予測のみならず長期的予測が必要不可欠である。その場合、鉱物の生成に伴う鉱物への汚染物質の取り込みの問題 (分配, 共沈, 沈殿現象等) が明らかにされなければならない。

Rimstidt *et al.* (1998), Gnanapragasam and Lewis (1995) は、この種の研究であるが、このような研究は今までほとんどなされていないので、今後、この種の問題に対して、鉱床、鉱物、岩石、地球化学者の活躍が多いに期待されることである。

V. まとめと今後の問題点

1. 水溶液－鉱物間の微量元素分配は、溶解度積比と関係していることは理論的に導かれる。活動度係数が効かない場合、および分配平衡にある場合は分配係数と溶解度積比は1:1の関係にある。しかし、炭酸塩－水溶液間の分配に関し、実験データと溶解度積比には、ある関係が存在する(炭酸塩)が、1:1からはずれる。溶解度積比と実験的分配係数に一定な関係があることより、これについては、水溶液中の拡散が効くという考えがある(Rimstidt *et al.*, 1998)。

2. 生体炭酸塩－生体内水溶液間の分配を、分析データから求められた分配係数と溶解度積との関係を求めたところ、無機炭酸塩に対して得られた関係が成り立つ元素群(アルカリ土類元素)と成り立たない元素群(重金属元素、希土類元素)があることがわかった。この相違の原因として、水溶液組成、拡散、生成速度、固相の性質があげられる。生体内水溶液中で重金属元素の錯体の割合がイオンに対して大きければ、無機炭酸塩、生体炭酸塩の分配が一致する可能性がある。しかし、REEの相違は錯体生成では説明が難しい。

3. 分配係数－イオン半径には無機炭酸塩、生体炭酸塩ともパラボラの関係(アルカリ土類元素)にあり、イオン半径が分配に影響を与えることは明らかである(増田, 1986; 一國, 1980; Rimstidt *et al.*, 1998)。

4. Gnanapragasam and Lewis (1995) は、Raに対する弾性歪みエネルギーと分配係数(カルサイト、石膏、塩化物)を導き、実験データ(カルサイト、石膏)が説明出来るとしている。したがって、弾性歪みエネルギーが、熱力学的分配係数と実験的、分析的分配係数の相違を決める要因として重要である。

5. おそらく、4が1の拡散より重要だと思われるが、これを証明するためには、鉱物の物性値(ヤング率、ポアソン比)を得たり、攪拌実験により攪拌速度を変え、分配係数を求める実験を行う必要がある。この他に、生体鉱物－水溶液(外套液)間の分配データが少ないので、今後多くのデータを得る必要がある。

6. この水溶液－無機生体鉱物間の微量元素分配を、地下水や土壌における汚染問題へ応用することが可能である。特に長期的環境予測するためには、無機鉱物、生体鉱物－水溶液間の分配データ、これをもとにしたモデルシミュレーション、ナチュラルアナログ研究が欠かせない。しかし、この種の研究はほとんどなされておらず、今後の進展を期待したい。

引用文献

Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution. pp. 536, Rotterdam: A.A. Balkema.

- 坂野昇平 (1979): 固溶体の熱力学的性質。地球の物質科学 III. 岩波地球科学 4 (松井義人・坂野昇平編), 63-126.
- Blundy, J. and Wood, B. (1994): Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, **372**, 452-454.
- Bonner, N.A. and Kahn, M. (1951): Behavior of carrier-free tracers-I. *Nucleonics*, **8**, 46-59.
- Bruno, J. and Sandino, A. (1988): The thermodynamics and kinetics of coprecipitation and its effect on radionuclide solubility. *Radiochim. Acta*, **44/45**, 17-21.
- Carpenter, S.J. and Lohmann, K.C. (1992): Sr/Mg ratios of modern marine calcite: Empirical indicators of ocean chemistry and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1837-1849.
- Carroll, S.A. (1993): Precipitation of Nd-Ca carbonate solid solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 3383-3393.
- Crocket, J.H. and Winchester, J.W. (1966): Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1093-1109.
- Curti, E. (1997): Coprecipitation of radionuclides; basic concepts, literature review and first applications. PSI-Report 97-10, Paul Scherrer Institut, Villigen Switzerland. Also published as Nagra Technical Report NTB 97-08 by the National cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), Wettingen, Switzerland.
- Curti, E. (1999): Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochem.*, **14**, 433-445.
- Davis, J.A., Fuller, C.C. and Cook, A.D. (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface; Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1477-1490.
- Doerner, H.A. and Hoskins, W.M. (1925): Coprecipitation of radium and barium sulfates. *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 662-675.
- Dromgoole, E. and Walter, L. (1989): Iron and manganese incorporation into calcite: Effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chem. Geol.*, **81**, 311-336.
- Elderfield, H., Betran, L.J. and Erez, J. (1996): A biomineralization model for the incorporation of trace elements into foraminiferal calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **142**, 409-423.
- Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965): Solutions, Minerals and Equilibria. pp. 449, New York: Harper & Row Publ. Co.
- Gnanapragasam, E. and Lewis, B. (1995): Elastic strain energy and the distribution coefficient of radium in solid solutions with calcium salts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 5103-5111.
- Goldschmidt, B. (1940): Etude du fractionnement part cristallisation mixte a l'aide des radioelements. *Ann. Chim. (Paris)*, **13**, 88-173.
- Hatley, G. and Mucci, A. (1996): The influence of P_{CO_2} on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 315-324.
- Henderson, L.M. and Kracek, F.C. (1927): Fractional precipitation of barium and radium chromates. *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 738-749.
- Holland, H.D., Holland, H.J. and Munoz, J.L. (1964): The coprecipitation of cations with CaCO_3 . II. The co-

- precipitation of Sr^{+2} with calcite between 90°C and 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1287-1321.
- 市川和彦 (2001): 海の生き物の知恵に学ぶ. 化学, **56**, 17-21.
- Ichikuni, M. (1973): Partition of strontium between calcite and solution: Effect of substitution by manganese. *Chem. Geol.*, **11**, 315-319.
- 一國雅己 (1980): 石灰華と温泉水の間の微量元素の分配. 温泉科学, **30**, 168-175.
- Imai, H., Yamabi, S., Terada, T., Shikazono, N. and Hira-shima, H. (2000): Fibrillation and morphological evolution of alkali-earth carbonates with silicate. *Trans. Material Res., Soc. Jpn.*, **25**, 469-471.
- Kinsman, D.J.J. and Holland, H.D. (1969): The co-precipitation of cations with CaCO_3 IV. The co-precipitation of Sr with aragonite between 16 and 96 degrees. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1-18.
- Kitano, Y., Okumura, M. and Idogaki, M. (1980): Abnormal behaviors of copper (II) and zinc ions in parent solution at the early stage of calcite formation. *Geochem. J.*, **14**, 167-175.
- Liu, Y.-G. and Schmitt, R.A. (1996): Cretaceous Tertiary phenomena in the context of seafloor rearrangements and $\text{P}(\text{CO}_2)$ fluctuations over the past 100 m.y. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 217-233.
- Masuda, A. (1962): Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyze separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, **10**, 173-187.
- 増田富士雄 (1986): 炭酸塩生物殻中の元素含量は古水温計となるか. 地学雑誌, **95**, 1-26.
- 松井義人 (1979): 火成作用における元素の行動. 地球の物質科学 III. 岩波講座地球科学 4 (松井義人, 坂野昇平編), 165-190.
- Morgan, J.W. and Wandless, G.A. (1980): Rare earth element distribution in same hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 973-980.
- Mucci, A. (1988): Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1859-1868.
- Mucci, A. and Morse, J. (1983): The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: Influences of growth rate and solution composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 217-233.
- Nagasawa, H. (1966): Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science*, **152**, 767.
- Nordström, D.K. and Munoz, J.L. (1994): Geochemical thermodynamics. pp. 477, Menlo Park, CA: The Benjamin Cummings Publ. Co., Inc.
- Ohnuki, T., Isobe, H., Murakami, T., Yamamoto, S., Aoki, and Naramoto (1997): Sorption mechanism of europium by apatite using Rutherford Backscattering spectroscopy and resonant nuclear reaction analysis. *J. Nuclear Sci. Tech.*, **34**, 58-62.
- Onuma, N., Higuchi, H., Wakita, H. and Nagasawa, H. (1968): Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth. Planet. Sci., Lett.*, **5**, 47-51.
- Onuma, N., Masuda, F., Hirano, M. and Wada, K. (1976): Crystal structure control on trace element partition in molluscan shell formation. *Geochem. J.*, **13**, 187-189.
- Palmer, M.R. and Elderfield, H. (1985): Variations in the Nd isotopic composition of foraminifera from Atlantic Ocean sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **73**, 299-305.
- Pingitore, N.E. Jr. and Eastmen, M.P. (1986): The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite at 25°C and 1 atm. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2195-2203.
- Pingitore, N.E. Jr., Eastmen, M.P., Sandidge, M., Oden, K., and Freiha, B. (1988): The coprecipitation of manganese (II) with calcite. *Mar. Chem.*, **25**, 107-126.
- Plummer, L.N. and Mackenzie, F.T. (1974): Predicting mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites. *Amer. J. Sci.*, **274**, 61-83.
- Rimstidt, J.D., Balog, A. and Webb, J. (1998): Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1851-1863.
- Shikazono, N. (1973): Sphalerite-carbonate-pyrite assemblage in hydrothermal veins and its bearing on limiting the environment of their deposition. *Geochem. J.*, **7**, 97-114.
- Shikazono, N. and Holland, H.D. (1983): The partitioning of strontium between anhydrite and aqueous solutions from 150 to 250°C. *Econ. Geol. Mon.*, **5**, 320-328.
- Shikazono, N., Holland, H.D. and Quirk, R.F. (1983): Anhydrite in Kuroko deposits: mode of occurrence and depositional mechanisms. *Econ. Geol. Mon.*, **5**, 329-344.
- 鹿園直建 (1983): 黒鉱床硫酸塩の成因. 鉱山地質特別号, **11**, 229-249.
- 鹿園直建, 藤本光一郎 (1996): 珪酸塩鉱物の水溶液に対する溶解速度. 地球化学, **30**, 91-97.
- 高野穆一郎, 綿貫邦彦 (1978): 炭酸カルシウムによる硫酸イオンの取り組み. 石膏と石灰, No. **155**, 20.
- Tesoriero, A. and Pankow, J. (1996): Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} and Cd^{2+} to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1053-1063.
- Thorsten, D.C. and Plummer, L.N. (1977): Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesian calcites. *Amer. J. Sci.*, **277**, 1203-1223.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1989): Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions. *Chem. Geol.*, **78**, 283-299.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1995): Partitioning of rare earth elements (REE's) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 443-453.