

洞窟鉱物と洞窟環境
鹿島 愛彦
Speleominerals and Cave Environment
Naruhiro KASHIMA

ABSTRACT

A speleomineral is a secondary mineral derived by a physico-chemical reaction from a primary mineral in cave bed-rock or transported materials from outside.

The typical formation of speleothems(stalactite-stalagmite-column) in limestone cave consist of the carbonate minerals as calcite, aragonite, dolomite, huntite and hydromagnesite.

The evolutional crystallization calcium-magnesium carbonate minerals controlled from $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ratio and CO_2 concentration in cave-water, which based on phase diagram of the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Each species of carbonate mineral have different origins and depositional settings indicates the cave environment.

キーワード：洞窟鉱物、方解石、アラレ石、石灰岩洞窟、洞窟環境

Keywords : Speleomineral, Calcite, Aragonite, Limestone cave, Cave environment

[洞窟環境NET学会 紀要1号] [Cave Environmental NET Society(CENS) , Vol.1(2010), 2-5pp]

1. 鉱物とはなにか

自然界を構成している物質は、植物・動物・鉱物の3種類に区分される。

鉱物(Mineral)は固体地球の最小構成単位であり、無機物ではほぼ均質な化学組成を有し、構成する原子・分子・イオンが立体的に規則正しく配列して一定の外形を呈する結晶(Crystal)として、特有の物理的性質を現すものである。

しかし鉱物には、自然水銀(Native Mercury)・石油(Petroleum)(液体)、石炭(Coal)・琥珀(Amber)(有機物)なども含まれている。更に、人工結晶・生体鉱物(真珠・歯・耳石など)・他の天体(隕石など)の鉱物も存在する。非晶質物質である蛋白石(Opal)も鉱物に含まれている。

岩石(Rock)を構成するのは、造岩鉱物(石英(Quartz)・斜長石(Plagioclase)など)や岩石破片であるが、鉱物が1種類でも大量に集合している場合には岩石と呼ばれる。例えば、大理石(Marble)は方解石(Calcite)の、岩塩(Rock Salt)はヘーライト(Halite)の集合体である。

2. 洞窟鉱物とその種類

洞窟内で二次的に形成された鉱物を、洞窟鉱物(Speleomineral)と言い、洞窟が出来た後の空間に形成されるのが通常であるが、ほぼ同時に形成されるものも存在する。

洞窟鉱物は、鍾乳石(Speleothem: speleo=cave, them=deposit)を構成する最小単位であり世界的には225種が(Hill et al., 1997)¹⁾、日本では45種が報告されている(鹿島、2003)²⁾。

日本の石灰岩洞窟においては、①炭酸塩鉱物(方解石(Calcite: CaCO_3)・霞石(Aragonite: CaCO_3)=両者は同質異像・ハント石(Huntite: $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ など)、②磷酸塩鉱物(水酸磷酸灰石(Hydroxyapatite: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)・バリシア石(Variscite: $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)など)、③硫酸塩鉱物(石膏(Gypsum: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)・重晶石(BaSO₄)など)、④その他の鉱物(酸化鉱物・珪酸塩鉱物・Wad mineral・生体鉱

物など)が報告されている。火山洞窟においては①ハロゲン鉱物(Salammoniac:塩化アンモン石(NH₄Cl)など)、②硫酸塩鉱物(ソーダ明礬石(Natroalunite:NaAl₃(SO₄)₂(OH)₆)など)、③酸化鉱物(氷(Ice:H₂O)・轟石(Todorokite:(Mn,Ca,Mg)Mn₂O₂·H₂O)など)、が報告されている(鹿島、2003)²⁾。

3. 洞窟鉱物の形成

洞窟内で形成される鉱物の原料となるのは、①洞窟を作る母岩(石灰岩洞窟では石灰岩・火山洞窟の母岩は玄武岩・安山岩であるが、海食洞は海岸に分布するほとんどの岩石)、②洞窟内に浸透する地下水に溶解している物質、③洞窟内に運搬されてくる物質に限られる。洞窟が化学実験室にあるビーカーとなり、運搬されてきた種々の物質(元素)が、ビーカーとも反応して種々の化合物を形成することになる。この化学反応は火山洞窟・熱水溶食洞窟の場合を除き、常温(洞窟内の気温=その土地の平均気温)・常圧下で行われている。

石灰岩洞窟の場合は、石灰岩(CaCO₃)を溶かし込んだ地下水(H₂O)の反応が重要である。



CaCO₃+H₂CO₃ → Ca²⁺ + 2HCO₃⁻ (石灰岩が弱炭酸に溶かされ、カルシウムイオンと重炭酸カルシウムイオンとなる)

Ca²⁺ + 2HCO₃⁻ → CaCO₃+H₂O+CO₂ (重炭酸カルシウムが水に溶けている状態から二酸化炭素の脱気によって炭酸カルシウムが沈積する)。

この沈積形成した炭酸カルシウムは通常の場合方解石(Calcite:CaCO₃)であるがアラレ石(Aragonite:CaCO₃)の場合もある。両者は化学組成は同じであるが結晶の形が異なり、異なった鉱物である(同質異像)。

愛媛県喜多郡内子町小田深山に位置する深山洞(Miyama-do Cave)の石花(Anthodite)は、花弁状を呈しており大型のもので直径約1cm 高さ約 3cm を呈し、小型のもので直径約 2mm・高さ 5mm のものも認められる。この石花は X 線粉末回折実験の結果、方解石(Calcite)・アラレ石(Aragonite)・石英(Quartz)より構成されている。また花弁状石花を縦半分に切断しマイゲン反応試験を行い、切断面の赤紫色に着色した部分をアラレ石(Aragonite)、無着色の部分を方解石(Calcite)と判断した。マイゲン反応試験を行った石花を薄片として観察したところ、厚さ 0.02~0.25mm の方解石(Calcite)と厚さ 0.02~0.16mm のアラレ石(Aragonite)とが互層状に配列していた。なかには厚さ約 0.1~0.5mm を示す粘土層、径 0.02~0.06mm 石英・黒色不透明鉱物・岩石破片も認められている(鹿島、1965)³⁾。

ここで注目すべきは、方解石(Calcite)とアラレ石(Aragonite)とが繰り返し沈積し層状をなしていることである。深山洞の中で、地下水(重炭酸カルシウム溶液)から、方解石(Calcite)とアラレ石(Aragonite)が交互に沈積するのは、地下水の周期的な組成変化によるものと解釈されている(鹿島、2006)⁴⁾。

大韓民国江原道施善郡畫岩洞(Hwaam-gul Cave)においては、アラレ石(Aragonite:CaCO₃)の針状結晶に串刺し状態で苦灰石(Dolomite:CaMg(CO₃)₂)の球状結晶が覆い被さるように形成されており、アラレ石(Aragonite)の形成後に苦灰石(Dolomite)の形成されたことを物語っている(鹿島、2004)⁵⁾(Suh et al., 1982)⁶⁾。

大韓民国忠清北道丹陽郡金剛窟(Geumgang-gul Cave)においては、方解石(Calcite:CaCO₃)の鍾乳管(Soda-straw)の表面にアラレ石(Aragonite:CaCO₃)の針状結晶が成長し更にその表面に水菱苦土石(Hydromagnesite:Mg₅(CO₃)₄(OH)·4H₂O)が成長している鍾乳石が発見されている(図1)。洞窟内の地下水(重炭酸カルシウム溶液)から、方解石(Calcite)→アラレ石(Aragonite)→水菱苦土石(Hydromagnesite)の順に異なった結晶が形成されたことを示している(鹿島、2004)⁵⁾(鹿島、2008)⁷⁾。

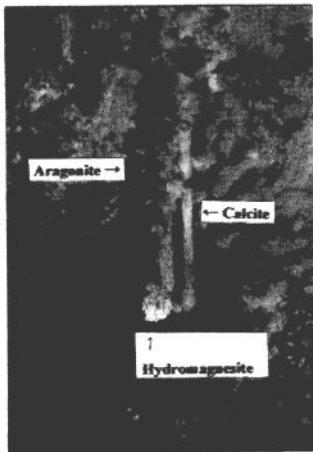


図1. 大韓民国金剛窟の複合鍾乳石。

右側の鍾乳管(直径約5mm)は方解石(Calcite)から構成されている。左側の鍾乳管(内部は右側の鍾乳管と同じ方解石)の表面には針状のアラレ石(Aragonite)が成長し、先端部には白色の水菱苦土石(Hydromagnesite)が付着している。

Fig.1. Complex speleothem from Geumgang-gul Cave, Korea.

Right-hand soda-straw(diameter about 5mm) consists of Calcite, left-hand soda-straw(core consists of calcite)covered with acicular form Aragonite crystals, and white Hydromagnesite cling to the top of soda-straw.

4. 洞窟鉱物と古環境

洞窟内の地下水(重炭酸カルシウム溶液)から、方解石(Calcite)かアラレ石(Aragonite)かのいずれが形成されるのかの問題は、Calcite–Aragonite Problemとして古くから多くの研究者の注目を受け研究されてきている。

Hill et al.(1997)¹⁾は、方解石(Calcite)ではなくアラレ石(Aragonite)の沈積する要因として、地下水(洞窟内の水)の①マグネシウム(Mg)イオンの存在、②ストロンチウム(Sr)イオンの存在、③pH、④過飽和状態と沈積速度率、⑤温度、⑥圧力、⑦二酸化炭素濃度を挙げている。

また、Hill et al.(1997)¹⁾は、Lippmann(1993)の $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の相平衡状態図を示し、洞内における二酸化炭素の逸脱(CO_2 分圧の変化)と地下水の蒸発(化学組成(Ca/Mg比)の変化)で示された苦灰石(Dolomite)の安定領域における、進化的な鉱物種の出現順序を示している(図2)。

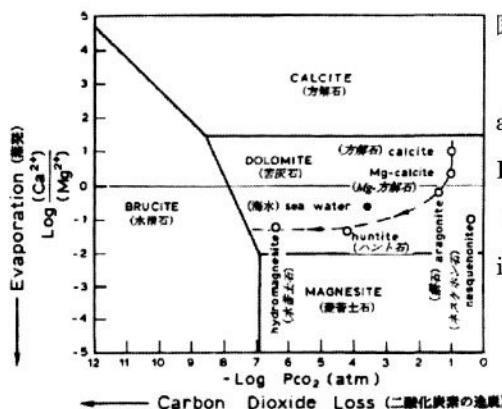


図2. $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の相平衡状態図。

破矢印線は、苦灰石(Dolomite)領域内における出現鉱物種の順序を示す(Hill et al., 1997による、筆者による鉱物和名の追記あり)。

Fig.2. Phase diagram of $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system.

Note how the mineral species change as carbon dioxide loss and evaporation increase in dolomite area.. After Hill et al., 1997 with additions by the author.

上記の深山洞の場合は、方解石(Calcite)とアラレ石(Aragonite)とが薄互層状を呈していることから、「周期的な洞窟内の地下水(重炭酸カルシウム溶液)の変化」が想定される。深山洞を胚胎するのは、苦灰岩質石灰岩であり Mg イオンの供給源となっているものと考えられているが、Mg/Ca 比の周期的な変化による可能性も挙げられる。

洞窟内に周期的な変化を及ぼすものとしては、季節的な降水量の変化(雨期と乾期)・二酸化炭素濃度の変化(洞外植物の繁茂期と落葉期)が考えられる。

すなわち洞窟内においてどの種の鉱物が産出するかは、鉱物形成時の化学的・物理的環境を指示していることに他ならない。更に上に述べたような鉱物の産出順序は、洞内外の環境変化を指示するものである。

更に、二次生成鉱物の年代測定値が得られれば時間的(歴史的)な洞窟内外の環境変化を明らかにすることが可能である。

本報告では、炭酸塩鉱物について、それぞれの鉱物の化学的・物理的形成条件の明らかにされていることから、これを用いた洞窟環境の解明が可能であることを、幾つかの例を示して報告した。今後、日本における洞窟鉱物研究のより一層の進展を期待するものである。

謝辞

大阪経済法科大学名誉教授、洞窟環境NET学会会長の沢 熱教授には、学会紀要への投稿をお勧め頂いた。厚く御礼申し上げる。

(2010年1月15日受稿、2010年1月25日掲載決定)

引用文献

- 1) Hill, Carol & Forti, Paolo : "Cave Minerals of the World (second Edition)", National Speleological Society, 463p, 1997.
- 2) 鹿島愛彦：「日本における洞窟鉱物研究」、大阪経済法科大学科学技術研究所紀要、8、69-80、2003。
- 3) 鹿島愛彦：「愛媛県深山石灰洞の特異な花弁状アンソダイト」、愛媛大学紀要、II[D]、81-88、1965。
- 4) 鹿島愛彦：「鍾乳石の分類と種類について」、大阪経済法科大学科学技術研究所紀要、11、29-40、2006。
- 5) 鹿島愛彦：「大韓民国の洞窟鉱物について」、大阪経済法科大学科学技術研究所紀要、9、47-56、2004。
- 6) Suh, M. S., Naruhiko Kashima : "Speleo-Minerals from the Ji eog San and Hoa Am Ri Regions." Journal of Regional Development, 11, 59-65, 1982. (in Korean with English abstract).
- 7) 鹿島愛彦：『すねぐろの洞穴のはなし』、明星印刷工業株式会社、185p、2008。