

巨大間隙（洞穴）成鉱物から炭酸塩膠結作用へのアプローチ

鹿 島 愛 彦*

An approach to the study of carbonate cementation
from
the filling carbonate minerals of the megainterstice (spelean)

Naruhiko KASHIMA*

Abstract The purpose of this paper is to call attention to, and provide information about occurrences of, carbonate minerals in the spelean environment that are equivalent to the megainterstice in the sediments, and to discuss the presence of various primary carbonate minerals in the carbonate cement.

Recently, sixteen different carbonate minerals have been found from caves around the world (Table 1).

The author was concerned with the mineralogy of the carbonate speleothems and the studies of them by X-ray diffraction analyses which revealed seven carbonate minerals as follows: calcite, Mg-calcite, aragonite, vaterite(?), protodolomite, dolomite and hydromagnesite (Table 2).

From a megascopic point of view, the cracks, joints, faults and intergranular spaces in the sediment can be considered to be the same as caves. The spelean formation (speleothem) of carbonate minerals occurs under both the vadose zone and the phreatic zone. Various mechanisms have been proposed to account for the precipitation of the seven carbonate minerals such as those found under the freshwater environment.

Previous studies indicated that the transformation of an unstable and metastable carbonate mineral into cement on the diagenetical process, is a transformation into a stable mineral.

On the other hand, by the present study it is clear that these seven different carbonate minerals occur originally in the freshwater environment.

Such an approach to the carbonate cementation was possible, mainly owing to their similar environmental conditions of precipitation, and to the variability in transformation of carbonate minerals from recent carbonate speleothem in caves, to diagenetical carbonate cement in sediments.

はじめに

1977年4月, 日本地質学会高知大会の「ダイアジェネシス」討論会において, 筆者は, 「浅海および淡水成層中の炭酸塩岩の続成作用」について com-

mentator として参加する機会を与えられた. 筆者が, この課題に対して comment し得たのは, 次の3点からについてであった.

①現世離水珊瑚礁である沖縄県南大東島大東石灰岩を構成する炭酸塩鉱物（方解石とプロトドロマイト）と, その不溶性浅渣中の粘土鉱物の相関関係（鹿島, 1974; 1975), ②陸水環境における炭酸塩鉱物

* 愛媛大学教養部地学教室. Department of Geology, Faculty of General Education, Ehime University, Matsuyama, 790 Japan.

形成場である洞穴の二次生成炭酸塩鉱物(KASHIMA, 1977), および③四万十帯泥岩中の炭酸マンガン団塊(鹿島・本村, 1977)。

このたびダイアジェネシス討論会の成果が出版されるにあたり, とくに上記の②の点から炭酸塩膠結作用へのアプローチを試みた。洞穴の概念についての詳述は避けるが, その一つに人間を基準としたもののあることは否定できない。すなわち, 地下間隙のうち人間の入り得る空間(洞穴=巨大間隙)内での炭酸塩鉱物形成過程や晶出した鉱物種の検討が, 堆積物中の間隙(微小洞穴)内での炭酸塩膠結作用の研究を進めるのに必要であると考えたからである。

討論会後の, この点についての筆者の研究は必ずしも進展していないが, 洞穴鉱物学の分野からの一石ともなれば幸いである。本討論会への参加および論集への投稿を勧めて下さった東北大学田口一雄助教授をはじめ世話人の方々に厚くお礼を申し上げる。

洞 穴 環 境

洞穴を胚胎する岩石には種々のものがあり, 洞穴の成因も様々である。本文では石灰岩中に形成された洞穴(石灰洞)のみをとりあげて論ずることにする。石灰洞の成因には, 次のものがある。その第一は石灰岩体に発達する物理的な割れ目(節理・断層など)の開口によるもの, 第二は化学的な溶解作用により形成されるもの, および第三は石灰岩巨礫堆積物の粒子間隙そのもの, である。

洞穴はその地域の地下水面のレベルと関連して, 循環水帯(vadose-zone), 飽和水帯(phreatic-zone)のいずれかに属している。洞穴の形成過程においては, 侵食による地下水面の低下・海水準変動による地下水面の変動・季節的地下水面の変化などにより, 一つの洞穴でも循環水帯・飽和水帯の相互の移り変りを経験している場合が多い。

洞穴が一度形成されたあとでは, 地下水(重炭酸カルシウム溶液)から鍾乳石[speleothems (spelai-on, a cave and thema, a deposit)]が晶出し始め, 洞穴は閉塞への道をたどる。

洞穴環境における鍾乳石晶出は, 常温(洞内温度はその土地の年平均気温に等しいとされる), 1気圧下で行なわれる。地下水(重炭酸カルシウム溶液)より炭酸塩鉱物が晶出するには, H_2O の蒸発・ CO_2 の散逸が必要であるが, 洞穴内は一般に湿度が 100% に近く, H_2O の蒸発は少ない。多くの場合炭酸塩鉱

物の晶出は, 地下水の圧力の低下・水の攪拌・水の薄膜状態などによる CO_2 の散逸によって起る。

特殊な場合には, 微生物による生化学的作用が重要であることも知られている。

洞穴が循環水帯に位置する場合でも, プール内では重炭酸カルシウムの過飽和溶液より炭酸塩鉱物が析出する。

洞穴成炭酸塩鉱物

従来, 石灰洞内の鍾乳石を構成する鉱物のほとんどは方解石であり, アラレ石は存在しても極僅かであるという固定観念が形成されていたことはいなめない事実であろう。

現在, 洞穴成鉱物(洞穴誕生後, 洞穴内で形成された鉱物)として報告されたものは103種である。これらのうち, 炭酸塩鉱物として, 第1表に示した16種が報告されている。

現在までに筆者が採集し検討した炭酸塩鉱物は, 方解石, Mg 方解石, アラレ石, ファテライト(?), プロトドロマイト, ドロマイト, ハイドロマグネサイトである。方解石のみを産出した洞穴を除外し, 方解石およびそれ以外の炭酸塩鉱物を産出した洞穴の母岩・母岩の時代・鍾乳石の産状を第2表に示した。

(方解石・Mg 方解石)

石灰洞の鍾乳石の大部分は方解石から構成されていると考えられているが, わが国の鍾乳石についての研究は少なく, 脇水鉄五郎(1903), 後藤優(1958)などがあるにすぎない。筆者はユーゴスラビアおよび韓国の洞穴産方解石をX線回折法で検討した結果, 数個のMg方解石を見出しているが, わが国の洞穴成方解石についても詳細な検討が望まれる。

BROUGHTON(1972)は, Eibengrotte よりモノ水方解石を発見し, 生化学的な成因をあげている。ま

Table 1. Carbonates in spelean environment in the world.

Aragonite	Nesquehonite
Calcite	Siderite
Vaterite	Malachite
Monohydrocalcite	Azurite
Dolomite	Cerussite
Magnesite	Smithsonite
Huntite	Hydrozincite
Hydromagnesite	Aurichalcite

Table 2. Ca-Mg carbonate speleo-mineral, occurrence, mother rock and geologic age of mother rock.
 Abbreviation used : (occurrence) An, anthodite; Cr, crack filling; De, floor deposit;
 Fl, flowstone; He, helictite; Po, powdery; Sc, stalactite; Sm, stalagmite.
 (mother rock) Cg, conglomerate; dL, dolomitic limestone; Do, dolomite; Ls, limestone.
 (geologic age) Cam, Cambrian; Car, Carboniferous; Crt, Cretaceous; Ord, Ordovician;
 Per, Permian; Qur, Quarternary; Ter, Tertiary; Tri, Triassic; Unk, unknown.

Cave	Mineral						Occurrence (except calcite)	Mother rock	Geologic age	
	Calcite	Mg calcite	Aragonite	Vaterite ?	Protodolomite	Dolomite				Hydromagnesite
JAPAN										
Awa-do cave	●		●					Sc	Ls	Per
Diamond cave	●		●	●				He	Ls	Per
Hurendo cave	●		●	●				He	Ls	Per
Miyama-do cave	●		●					An	dL	Car
Nanaore-do cave	●		●	●				He	Ls	Per
Ryusen-shin-do cave	●		●					An	Ls	Tri
Shinzato-do cave	●		●					An	Ls	Qyr
Tamaoki-no-ana cave	●		●					He	Ls	Qur
SOUTH KOREA										
Baeg Yong-gul cave	●		●					He	Ls	Ord
Geum Gang-gul cave	●		●		●		●	He·Sc·Fl	Ls	Cam
Go Si-gul cave	●		●					Fl	Ls	Ord
Go Su Dong-gul cave	●	●	●				●	Fl·De	Ls	Ord
Hoan Seon-gul cave	●		●		●	●	●	De	Ls	Cam
Seog Hwa-gul cave	●	●	●		●	●	●	Po	Ls	Ord
Yeon Hwa-gul cave	●		●					Fl	Ls	Cam
Yong Dam-gul cave	●		●					He	Ls	Unk
YUGOSLAVIA										
Lipska-pećina cave	●		●					Sc·Sm·Fl	Do	Tri
Marijino Brezno cave	●		●					Cr	Cg	Ter
Najdena-jama cave	●		●		●		●	Fl Cr	Ls	Crt
Pološka-jama cave	●	●			●	●	●	Fl De	Ls	Tri
Ravenska-jama cave	●		●					Sc·Sm·Fl	Ls	Tri

たASH (1975) は, Apple cave より藻類やバクテリアの microflora によって固定された微小な方解石結晶様鉱物を記載し applite と名づけている.

(アラレ石)

アラレ石は不安定な鉱物ないしは準安定な鉱物であるとされており, いずれも安定な方解石に移移するものと考えられている. しかし, アラレ石が鍾乳石を構成していることはめずらしいことではない. ほとんどの鍾乳石がアラレ石より形成されている洞穴も存在する.

MOORE (1956) は西部合衆国の洞穴成鉱物のうち, 方解石・不安定なアラレ石・準安定なアラレ石のそれぞれを産出する洞穴の分布が, 現在の年平均気温等値線の 45°F , 60°F の2本で区分されていることを見出した. 年平均気温が 45°F より低い地域の洞穴では方解石のみが, 60°F より高い地域の洞穴では準安定なアラレ石のみが見出されるところから, 炭酸塩鉱物が地質温度計として利用できることを述べた.

鹿島 (1965) は深山洞産石花が, $0.02\sim 0.25\text{mm}$ 程度の微小な方解石とアラレ石 (および粘土) の互層が被殻状に集合して形成されたものであることを述べ, 山内他 (1966) は日本の洞穴産ヘリクタイトを X 線回折法で検討し, 方解石・アラレ石より構成されるものであることを明らかにした. WHITE *et al.* (1974) は, アラレ石と方解石のそれぞれのヘリクタイトのいくつかを化学分析し, アラレ石ヘリクタイトに SrO の多量に含有されている結果を得ている.

アラレ石のみで構成される鍾乳石は, 第3図に示すごとく針状結晶として放射状集合体~霜柱様集合体を形成していることが多い.

洞穴成ではないが, KONISHI *et al.* (1972) は, Pliocene の陸水環境下で形成されたアラレ石を報告している.

OHDE *et al.* (1978) は, 南大東島の炭酸塩岩類の微量元素についてまとめ, その中で鍾乳石を構成するアラレ石・方解石についても分析し, 方解石に比して, アラレ石の F, Na, Cl, Sr の含有量の多いことを示した.

洞穴におけるアラレ石の晶出に影響を与える条件については多くの研究があり, 温度, CO_2 の溶存量, CO_2 の散逸速度, Mg, Sr イオンなどの存在 (とくに Mg/Ca 比), 有機物や微生物の存在が指摘されている.

(ファテライト(?))

ファテライトは不安定な鉱物で, すぐにアラレ石に転換するとされている. X 線回折法でヘリクタイトを検討する際に, 稀にファテライトに相当するピークの認められる場合がある.

(ドロマイト・プロトドロマイト)

ドロマイトの野外における産出条件と, 実験室内における合成実験データとの間にはギャップがあるとされている. 堆積物中のドロマイトの成因については, 初生沈澱説と続成交代説とがある.

ところで, 鍾乳石を構成する鉱物として, ドロマイトの産出することは稀であるとされているが, THRAILKILL (1968), WHITE (1976), HILL (1976), KASHIMA (1977) などの産出の報告がある.

筆者の, 現在までに観察し得た洞穴成ドロマイトの産状には, 洞壁のフローストーンとして晶出したもの, 洞床の粘土上に皮殻状に晶出したものおよび微粉末として洞床に堆積しているものがある. 最後の産状のものは碎屑性ドロマイトの疑いがあるが, 前二者は鍾乳石としての産出を示すものである.

X 線回折法で検討したドロマイトの中には, $\text{Ca}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}\text{CO}_3 \sim \text{Ca}_{0.51}\text{Mg}_{0.49}\text{CO}_3$ の組成を示すプロトドロマイトも認められた.

(ハイドロマグネサイト)

洞穴成ハイドロマグネサイトは, moonmilk と名づけられる鍾乳石として産出することが多い.

BROUGHTON (1972) は, ハイドロマグネサイトの生成に6種のバクテリアの関与していることを述べているが, HILL (1976) は, バクテリアの作用を認めながらも Mg の多い溶液の浸出により化学的に形成されるものであることを強調している.

KASHIMA (1977) は, ハイドロマグネサイトがアラレ石結晶の表面に石膏と共に小斑点状・被膜状に産することから, 蒸発鉱物として形成される場合のあることを報告した.

以上, 現在までの筆者の検討しえた洞穴成炭酸塩鉱物についてのべて来た. これらの鉱物の安定領域は, $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系 (LANGMUIR, 1965) および, $\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系 (GARRELS *et al.*, 1960) の状態図に示されているが, CO_2 分布と温度, Mg/Ca 比と CO_2 分圧の状態変数で示される.

炭酸塩膠結作用へのアプローチ

陸水環境における炭酸塩膠結作用については, 「陸水の多くは Mg/Ca 比 < 1 で vados をはじめ

膠結鉱物は普通方解石が晶出する。陸水源アラレ石は鍾乳石—(中略)—から知られているが、極端な過飽和水溶液の存在やアラレ石核の存在がその成因と考えられる。」「地表条件下で準安定な炭酸塩鉱物は、地表水と接し溶解・再沈澱により再結晶・二次的膠結の結果、炭酸塩岩をつくる。」(小西, 1971)。

「石灰質碎屑物、陸生碎屑物などのつくる空間における物理化学的・生物化学的な自生沈澱により各粒子を膠結する作用を筆者は膠結作用 (cementation) と呼ぶ。(中略) 石灰岩の膠結として最も重要なものは炭酸カルシウムで、アラゴナイトと方解石である。この CaCO_3 の源は内因的には地層中から由来されるか、外因的に火山に伴う源泉により供給されるかもしれない。結局炭酸カルシウムの膠結はつぎの3つのプロセス、すなわち、物理化学的、バクテリアによる分解的、石灰藻によるプロセスにより著しく制約されると考える」(庄司, 1971) の見解がある。

BATHURST (1975) は、炭酸塩堆積学にカルスト地域の Hydrogeology の研究の重要性を指摘し、その研究を紹介している。

先に述べたように、洞穴は人間が入り調査研究できる巨大間隙である。成因の異なる3種の石灰洞に形成される鍾乳石は、固結堆積物の乾裂・節理を満たす炭酸塩鉱物 vein であり、石灰岩中の溶解空洞の炭酸塩膠結物であり、炭酸塩粒子間隙を満たす matrix にほかならない。石灰洞中を流れる地下水、洞壁より浸出する地下水は堆積物中の間隙水であり、層間溶液である。

堆積岩の炭酸塩膠結鉱物は、過去に形成され続成作用を経て来たもので出発鉱物から転移したものであることが多く、これは顕微鏡的視野で検討される。これに対して、洞穴成鉱物は、現在形成されつつある出発鉱物を巨視的に観察することができ、さらに層間溶液・間隙水の検討も可能である。

一般に、Mg 方解石・アラレ石は常温常圧下において不安定～準安定鉱物であり、方解石に転移するものとされており、これらの鉱物がダイアジェネシス過程の指示鉱物として一つのダイアジェネシス系列の上に並ぶものとして取扱われることがある。

STOFFERS *et al.* (1974) は、Kivu 湖の湖底堆積物中のモノ水方解石の研究を行なっている。実験室で作られたモノ水方解石が不安定な鉱物でアラレ石または方解石に転移すること、また Kivu 湖のモノ

水方解石が高温 ($120^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$) で方解石に転移することを確認した。この Kivu 湖のモノ水方解石は、dating の結果9750年を示す堆積物中に胚胎されており、アラレ石核がなければ安定な鉱物であると述べている。

洞穴成炭酸塩鉱物の検討結果においては、炭酸塩膠結鉱物の形成時において、地下水の化学的性質、環境条件により異種の鉱物として出発している可能性がある。すなわち陸水環境における炭酸塩膠結作用は、溶液の化学組成・温度・ CO_2 分圧、微量元素、微生物、有機物、粘土鉱物などの諸条件に支配され、その結果として膠結鉱物としての出発鉱物の種類が決定されるのであり、ダイアジェネシス鉱物の一義的な系列にすべてをあてはめて考察することには問題がある。

ま と め

陸水環境における炭酸塩膠結作用について、洞穴成炭酸塩鉱物の検討結果を基にして次の2点を指摘した。

① 陸水環境における洞穴充填炭酸塩鉱物として、方解石・Mg 方解石・アラレ石・ファテライト(?)・プロトドロマイト・ドロマイト・ハイドロマグネサイトが存在する。

② 不安定～準安定鉱物より安定鉱物への転移によるダイアジェネシス過程の検討において、出発炭酸塩鉱物の多様性を考慮する必要がある。

陸水環境における炭酸塩鉱物の今後の検討が望まれるところである。

文 献

- ASH, D. W., 1975: Applite: A new calcite structure from Apple cave, Orange County, Indiana. *NSS Bull.*, **37**, 35-39.
- BATHURST, R. G. C., 1975: *Carbonate sediments and their diagenesis*. 685 p. Elsevier.
- BROUGHTON, P. L., 1972: Secondary mineralization in the cavern environment. *Stud. Speleol.*, **2**, 191-207.
- GARRELS, R. M., THOMPSON, M. E. and SIEVER, R., 1960: Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.*, **258**, 402-418.
- 後藤 優, 1958: 北海道上川郡当麻村エゾ蟠龍洞の鍾乳石について。鉱物雑, **3**, 557-564.

- HILL, C. A., 1976: *Cave minerals*. 137 p. National Speleological Society.
- 鹿島愛彦, 1965: 愛媛県深山石灰洞の特異な花卉状アンソダイト. 愛媛大学紀要, [D], 5, 81-88.
- , 1974: 南大東島大東石灰岩の不溶性残渣. 愛媛大学紀要, [D], 7, 79-88.
- , 1975: 南大東島大東石灰岩, とくにそのドロマイト化作用についての一考察. 愛媛大学紀要, [D], 7, 95-101.
- ・本村慶信, 1977: 四万十帯須崎層産炭酸マンガング塊について. 九大理研報(地質), 12, 273-278.
- KASHIMA, N., 1977: On some calcium-magnesium carbonate speleominerals in Yugoslavia and Korea. *Jour. Speleo. Soc. Japan*, 2, 36-42.
- KASHIMA, N., SUH, M. S. and PAE, S. K., (in contribution): A note on the speleo-minerals in South Korea.
- 小西健二, 1971: 炭酸塩岩と珪質岩の生成とその環境. 鉱床形成の場の基礎的諸問題. 日本鉱山地質学会特別号第4号. 121-138.
- KONISHI, K. and SAKAI, H., 1972: Fibrous aragonite of fresh-water origin in sealed Pliocene *Glycymeris yessoensis*. *Jap. J. Geol. Geogr.*, 42, 19-30.
- 北野 康, 1972: 炭酸塩堆積物の地球化学的意味. 海洋科学基礎講座12, 堆積物の化学, 279-335. 東海大学出版会.
- LANGMUIR, D., 1965: Stability of carbonates in the system $MgO-CO_2-H_2O$. *J. Geol.*, 73, 730-754.
- LIPPMANN, F., 1973: *Sedimentary carbonates*. 228 p. Springer.
- MOORE, W. G., 1956: Aragonite speleothem as indicators of paleotemperature. *Am. Jour. Sci.*, 254, 746-753.
- OHDE, S., OHTA, N. and TOMURA, K., 1978: Determination of trace element in carbonates by instrumental neutron activation analysis. *Jour. Radioanaly. Chem.*, 42, 159-167.
- STOFFERS, P. and FISHBECK, R., 1974: Monohydrocalcite in the sediments of Lake Kivu (East Africa). *Sedimentology*, 21, 163-170.
- 庄司力偉, 1971: 堆積岩石学. 285p. 朝倉書店. 東京.
- THRAILKILL, J., 1968: Dolomite cave deposits from Carlsbad Caverns. *J. Sed. Pet.*, 38, 141-145.
- 脇水鉄五郎, 1903: 鍾乳石. 地学雑, 15, 1-12.
- WHITE, B. W. and GUNDY, J. J. V., 1974: Reconnaissance geology of Timpanogos cave, Wasatch County, Utah. *NSS. Bull.*, 36, 5-17.
- , 1976: Cave minerals and speleothems. *The Science of Speleology*, 267-327.
- 山内 浩・鹿島愛彦, 1966: 日本産 Helictites. 愛媛大学紀要, [D], 5, 105-120.



Fig. 1. Carbonate minerals of the megainterstice.
Speleothems are named helictite, soda-straw and flowstone.
Diamond cave, Japan.



Fig. 2. Calcite crystals on cave walls.
Kogure-jama cave, Yugoslavia.

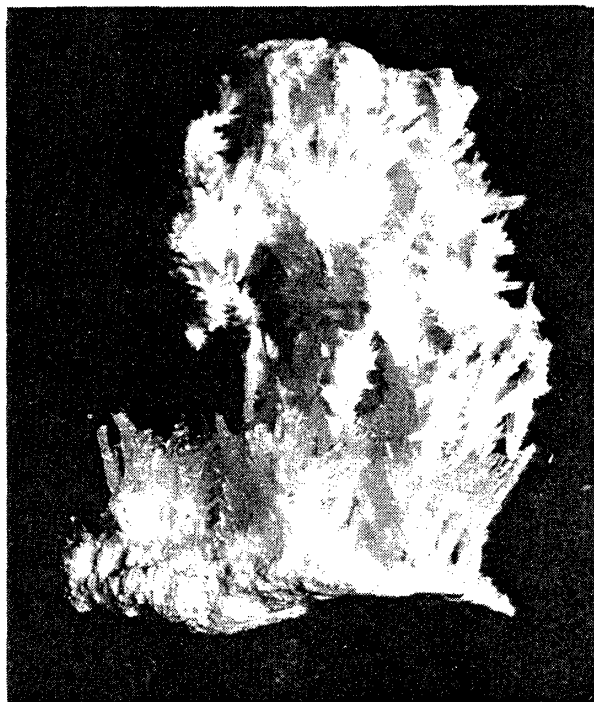


Fig. 3. Close-up of aragonite speleothem showing frostwork texture. Seog Hwa-gul cave, South Korea.

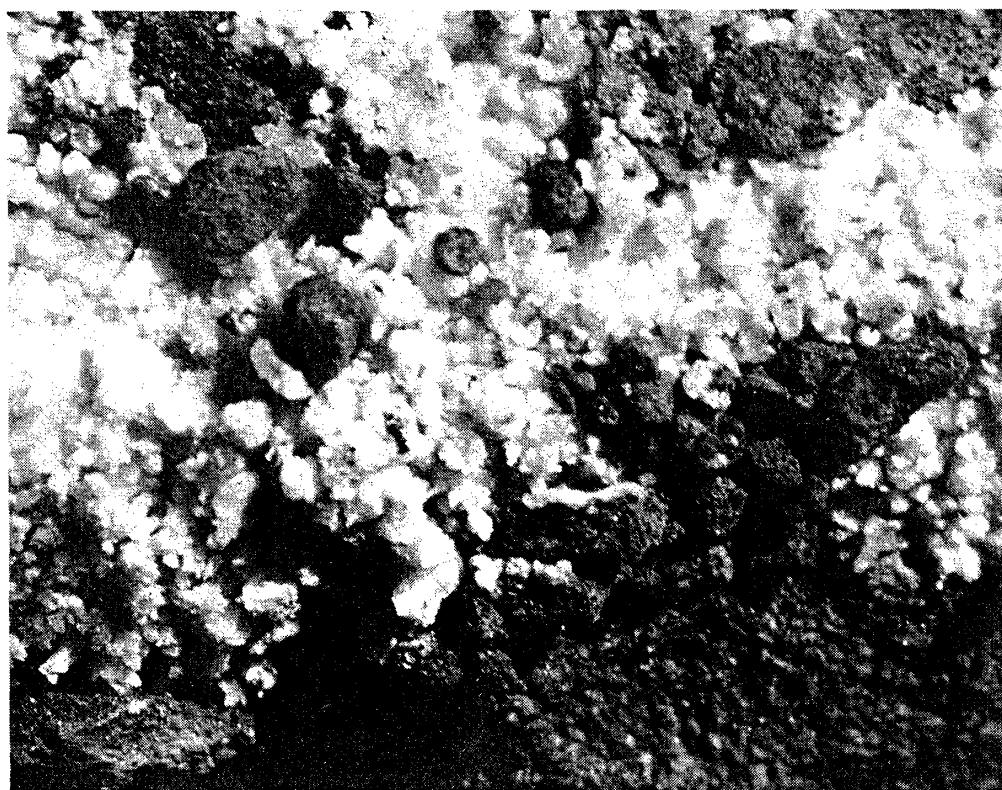


Fig. 4. Hydromagnesite speleothem on cave floor. Najdena-jama cave, Yugoslavia.