

鹿児島県桜島大正溶岩上に生成したラルスナイト

皆川鉄雄

Ralstonite occurred on the Taisho laver in the Sakurajima, Kagoshima Prefecture

Tetsuo Minakawa

Abstract

Aluminian ralstonite, a first occurrence in Japan, is found from the Sakurajima, Kagoshima Prefecture. The mineral occurs on the Taisho andesitic laver as white fine powder efflorescence coexisting with aluminosilicagel. EDS analysis gave an empirical formula: $\text{Na}_{0.07} \text{Ca}_{0.07} \text{Al}_{1.77} \text{Si}_{0.09} (\text{F}_{2.55} \text{Cl}_{0.16} \text{OH}_{3.17})$ on the basis of total cations=2.0. XRD analysis gave 5.726 (100), 2.990 (35), 2.863 (20), 2.471 (12), 2.026 (10), 1.909 (10) Å. Unit cell is $a=9.912(2)$ Å. Chemical compositions of Sakurajima ralstonite is close to the Basic fluorides of aluminum: $\text{AlF}(\text{OH})_2$ (Cowley and Scott, 1948) and is characterized by low F/OH. Sakurajima ralstonite has been formed by the reaction of HF in volcanic gas and Al derived from andesitic laver in low acidic condition.

はじめに

霧島火山帯に属する桜島火山は20000年前に形成された始良カルデラの中央火口丘にあたり、現在も第一級の活火山として知られている。桜島火山についての研究は、これまで小藤 (1916,a,b), 山口 (1975), 森本 (1946,1948), 種子田 (1948), 福山 (1978) 等によって勢力的に行われている。桜島の形成はおよそ13000年前の北岳の活動に始まり、現在まで続く活発な活動により、島全体が様々な時期の溶岩流で覆われている。岩石学的には安山岩質溶岩からなり、かんらん石含有の両輝石安山岩が大半

を占めている。これら安山岩の空孔にはリンケイ石、クリストバル石が晶出しており、また桜島周辺の早崎、清水の流紋岩質石英安山岩から大隅石、鉄かんらん石が報告されている (Miyashiro, 1953)。現在、桜島には2ヶ所 (赤水と有村) の採石場があり大規模に稼働されている。本報告のラルストナイトは有村の採石場から見いだされた (Fig. 1)。その発見は15年近く前であり、採石場にクリストバル石の調査・採集に行った時、溶岩上に露華をなす白色昇華鉱物の一つとして見出した。この間、X線による検討のみであったが、今回若干の化学的検討を行いラルストナイトと同定したので報告する。ラルストナイトは本邦における最初の発見であり、溶岩上の露華物としての産状はこれまで知られていない。また化学的にはAlに富む特徴を持っており注目に値する。

* 愛媛大学理学部生物地球圏科学教室
Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan



Fig.1 Map showing locality of ralstonite (1/25000, Southern part of Sakurajima).
○ Arimura quarry

本鉱は Brush (1871) によって Ivigtut, South Greenland から最初に記載された。等軸晶系, 空間群 $Fd\bar{3}m$, で pyrochlore group に近い構造を持っており, 化学式は Pabst (1939) によって $Na_xMg_xAl_{2-x}(F,OH)_6 \cdot H_2O$ が与えられている。原産地以外では, Crosss and Hillebrand (1883) によって Pikes Peak, St. Peter's Dome, Colorado, USA から, Carobbi and Cipriani (1951) によって fumarole deposits, Vesuvius, Italy から, また Stepanove and Moleva (1962) により Ilmen Mountain, central Kazakhstan and Kamchatka, Siberia, Russia から, さらに Raade and Haug (1980) によって Ibid, South Greenland から見出されている。最近では Italy の Cetine 鉱山の珪化

した石灰岩中の晶洞から rosenbergite: $AlF [F_{0.5}(H_2O)_{0.5}]_4 \cdot H_2O$ や ホタル石 などのハロゲン化鉱物などと共に報告されている (Olm et al., 1993)。また Birch and Pring (1990) によって Calcian ralstonite like mineral が Cleveland Mine, Tasmania, Australia から報告されている。

ラルストナイトの記載

1. 産状・共生鉱物

桜島は異なった時期に噴火した安山岩質溶岩で覆われている (Fig. 2)。ラルストナイトを産した有村の採石場は大正 2 期溶岩であるかんらん石含有の両輝石安山岩をバラス用などに採石している。溶岩

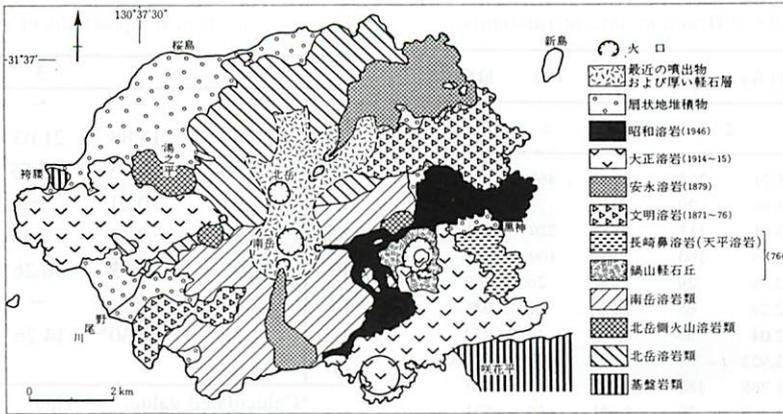


Fig. 2 Geological map of Sakurajima (Kobayashi,1992).
○ Arimura quarry

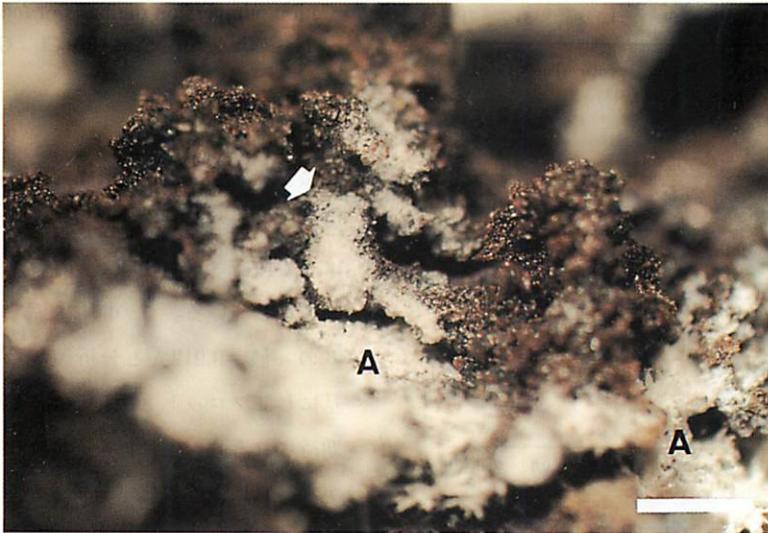


Fig. 3 Photograph of ralstonite occurred as white efflorescence on laver.
Scale =1cm, white arrow : ralstonite rich efflorescence, A: aluminosilicagel

は黒～赤褐色を呈し発泡著しく多孔質であり、大小の火山ガスの抜け穴が発達し、数10cmに達する空孔には鍾乳石様の溶岩つららが生成していることもある。これらの空孔には1mm以下のクリストバル石が無数に認められる。これら溶岩上、あるいは空孔には、絹糸光沢のある長さ数mm大の白色霜柱状のシリカゲルやアルミノシリカゲルが普遍的に認められる。XRD分析の結果、アルミノシリカゲルは非晶質であり、EPMA分析によって得られたSi/Al比は0.45～0.30の範囲である。ラルストナイト

トは単独で、あるいはアルミノシリカゲルと共に数cm²の範囲の広さで、無色、紛状の露華をなし溶岩を覆って生成している (Fig. 3)。アルミノシリカゲルもラルストナイトと同様の産状をなすことがあり、両者を肉眼で識別することは難しい。ただし霜柱状をなすものは、ほとんどの場合、アルミノシリカゲルである。

2. X線の性質

Table 1に有村産ラルストナイト及び、Ivigtut

Table 1 X-ray powder diffraction data of ralstonite

d (Å)	I/I'	d (Å)	I/I'	d (Å)	I/I'	hkl
1		2		3		
5.726	100	5.74	212	5.70	460	111
		4.98	29			200
2.990	35	3.01	113	2.979	220	311
2.863	20	2.88	160	2.841	100	222
2.471	12	2.49	29	2.460	26	400
		2.29	68	2.258	21	331
2.026	10	2.04	58	2.009	44	422
1.909	10	1.923	81	1.893	92	511,333
1.751	10	1.765	183	1.737	110	440
		1.689	20	1.661	33	531
1.568	5	1.581	32	1.553	26	620
		1.525	34	1.498	40	533
		1.508	84	1.480	42	622
		1.443	12	1.417	9	444
1.388	5	1.400	49	1.375	51	711,551

1:Sakurajima(This study), 2:Ivigut Greenland(Pauly,1965),
3:Basic Al-fluoride(Cowley and Scott,1948)

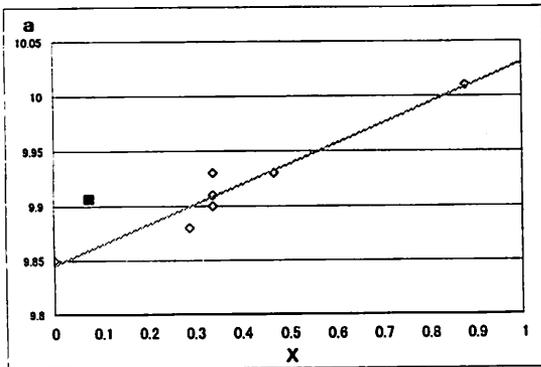


Fig. 4 Plot of a (Å) vs. Number of Na and Mg atoms in ralstonite from Ivigtut, Greenland. a(Å): Unit cell, X= number of Na and Mg, ■: Arimura, Sakurajima ◇: Pauly(1965)

産 (Pauly,1965), Basic Al-fluoride (Cowley and Scott,1948) の XRD 回折値を示している (測定条件, Fe 管球 Mn フィルター, 30kv-10mA)。得られた回折値は Ivigtut 産よりも小さく Basic Al-fluoride により近い値を持っている。粉末データの精密測定から得られた格子定数は a=9.912 (2) Å であり, Ivigtut 産10.012Å より Basic Al-fluoride の9.85 Åの値に近い結果を得た。ちなみに Ca に富むラルストナイトの格子定数は a=10.081 Åを示している。ラルストナイトは $Na_xMg_xAl_{2x}(F,OH)_6 \cdot$

Table 2 Chemical compositions of ralstonite

	1	2	3	4
Si	1.09	—	—	—
Al	20.89	13.88	21.03	6.21
Mg	0.00	9.73	5.55	15.09
Ca	1.01	0.91	—	8.71
Na	0.59	9.34	7.44	14.12
F	21.05	48.63	46.26	49.16
Cl	2.47	—	—	—
H*	1.38	10.30**	14.26**	0.18
O*	22.08			5.25

*Calculated value, ** H₂O

1:Sakurajima, 2,3:Ivigut Greenland(Pauly,1965)
4:Tasmania(Birch and Pring,1990)

Cation numbers on the basis of total cations=2.00



H₂O の一般式を持ち, X の値 (Na, Mg の量) の変化により格子定数も変化していくことが報告されている。これを基にして, Fig. 4 に Pauly (1965) によって報告された組成と格子定数から得られた相関図を示している。この図に桜島有村産ラルストナイトの a 値=9.912 Å と分析値から得られた Na 量を基にしてプロット (■) した。■ (プロット点) は期待される直線上には乗らず上部方向にずれているが, これは後述の化学分析値から分かるように, 桜島産ラルストナイトが低い F/OH の値を持つためと考えられる。

3. 化学的性質

EPMA (JSM-5400, AccV15kV, DMA4.0×10⁹, ZAF 計算法) による分析値を Table 2 に示している。Na, Mg, Ca の含有量は少なく, ほぼ Al 端成分に近い値を持つ。理想式から計算される F は 51.28wt%であるが, 定量分析の結果から得られた有村産ラルストナイトの値は21wt%以下であり, 計算から得られた (O+H) の値は23.46wt%である。その他に少量の Cl, Si が検出された。これまで Cl の固溶に関する報告例はないが, F の一部が Cl に

よって置換されている可能性が高い。

得られた実験式は $\text{Na}_{0.07}\text{Ca}_{0.07}\text{Al}_{1.77}\text{Si}_{0.09}(\text{F}_{2.55}\text{Cl}_{0.16}\text{OH}_{3.17})$ である。OH は陽イオン総数から当量の (F, OH) 数を計算して得られた。F/OH は 0.81 である。このような物理的, 化学的特徴の結果から, 有村産ラルスナイトは Al 端成分 $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に近い化学組成を持っているものと推測できる。Ralstonite like minerals の分類に関しては Birch and Pring (1990) は, $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を端成分とする中間組成である $\text{Na}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の Ca-analogue として $(\text{Na}_{1.47}\text{Ca}_{0.52})(\text{Mg}_{1.49}\text{Al}_{0.55}\text{P}_{0.04})\text{F}_6(\text{OH})_{0.43}\text{O}_{0.36}\text{F}_{0.21}$ を報告し, 端成分組成として $\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_6\text{O}$ と $\text{CaNaAlMg}(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在を推測している。

考 察

本邦における火山ガスあるいは温泉地帯から産する昇華物あるいは露華についてこれまでに多くの調査・研究がなされている。岩崎 (1970) は本邦産の火山岩を減圧下 1000°C で加熱し, 常温まで冷却し, その過程での昇華物, ガス成分の検討を行った。伊豆大島産玄武岩, 桜島産安山岩, 伊豆神津島産流紋岩を処理した結果, フッ素は 200°C 以下で生成した昇華物中に取り込まれることが報告されている。本邦産弗化鉱物に関する研究はあまりなされていないが, 唯一, 北海道昭和新山の噴気口近くに生成している Carrobitte (弗化カリウム石) について桜井 (1963) が報告している。K は 400~600°C において岩石中から溶出することから Carrobitte はラルスナイトより高温条件下で生成したものと考えられる。また硫黄島では比較的低温で生成した非晶質含水シリカ昇華物に伴われる凝縮水に多量のフッ素 (F=10g/l) が含まれていることが報告されている (岩崎, 1970)。桜島産ラルスナイトは火山ガスか

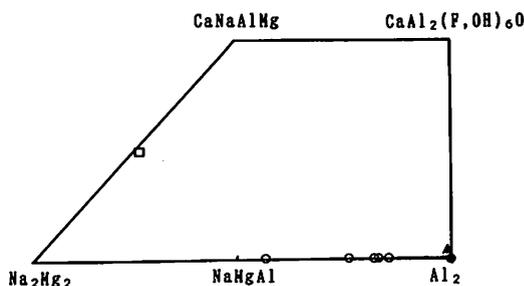


Fig. 5 Diagram of ralstonite and Calcium analogue of ralstonite.

▲: Arimura Sakurajima (this study),
○: Ivigtut (Pauly, 1965), ●: Synthetic material (Cowley and Scott, 1948), □: Tasumania (Birch and Pring, 1990)

ら濃縮した熱水中のフッ素と安山岩から溶出した Al との反応生成物と考えられ, 火山ガスから直接生じた Al 昇華物とは考え難い。火山噴気口近くに生成している Al に富む露華物はアルノーゲンやハロトリカイトなどの硫酸塩鉱物として生成している場合がほとんどである。これは硫酸酸性水によって変質帯から溶出した Al と硫酸との反応生成物である。桜島においてはおそらく硫酸酸性溶液によって Al が溶出したのではなく, HCl, HF を含む火山ガスから濃縮した強酸性の溶液によって溶脱された Al と反応して生成したものと推定される。今回報告した有村産ラルスナイトの実験式は $\text{Na}_{0.07}\text{Ca}_{0.07}\text{Al}_{1.77}\text{Si}_{0.09}(\text{F}_{2.55}\text{Cl}_{0.16}\text{OH}_{3.17})$ である。OH > F の結果を得たが, EPMA 分析において試料の性質上, 研磨薄片の調整が完全でないため F などの分析値が低めになり, 結果的には計算で求めた OH の値が高めになっている可能性が高い。このため分析値から得られた F/OH=0.81 の値は推定される値の最低値であり, 1 を越える (F > OH) 可能性が高いと考えられる。この点についてはさらに検討を要する。他の元素においても低めに出ている可能性が高いが, 陽イオン比はほぼ正しい値を示していると考えられる。Fig. 5 に Birch and Pring (1990) によって記されたラルスナイトの化学的特徴を示している。

結論として、桜島の有村産ラルストナイトは、ほぼ Al 端成分であり、(OH) 含有量が高く、Cowley and Scott (1948) が合成した Basic-fluorides of aluminum $\text{AlF}(\text{OH})_2 - \text{AlF}_2(\text{OH})$ 系鉱物に類似した組成を持つものと考えられる。

謝 辞

本研究において、関西学院大学久野久教授、日本地学研究会丸野伊勢男氏には試料収集において現地のご案内をして頂いた。また EPMA 分析においては森岡北水氏にお世話になった。これらの方々から感謝致します。

文 献

Birch, W. D. and Pring (1990), Alcalian ralstonite-like mineral from the Cleveland Mine, Tasmania, Australia, *Min. Mag.* 54, 599-602.

Cross, W. and Hillebrand, W. F. (1883), On minerals of the cryolite group recently found in Colorado. *Am. Jour. Sci.* 26, 271.

福山博之 (1978), 桜島火山の地質. *地質雑*, 84, 309-316.

岩崎岩次 (1970), 火山化学, 講談社.

小林哲夫 (1992), 日本の地質 9 九州地方. 朝倉書店, 218-225.

小藤文次郎 (1916,a), 大正 3 年桜島噴火の特徴 (1), (2). *地質雑*, 23, 181-204.

Koto, B. (1916, b), The Great Eruption of Sakura-Jima in 1914. *Jour. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, 38, 1-237.

Olmi, F., Sabelli, C. and Trosti-Ferron, R. (1993), Rosenbergite, $\text{AlF}[\text{F}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Cetine mine (Tuscany, Italy):

description and crystal structure. *Eur. J. Mineral.* 5, 1167-1174.

Pauly, H. (1965), Ralstonite from Ivigtut, South Greenland, *Am. Mineral.* 50, 1851-1864.

森本良平 (1946), 地質学的岩石学的にみた昭和21年の桜島の活動, その1地質学的観察, *震研報*, 24, 229-238.

Pabst, A. (1939), Formula and structure of ralstonite. *Am. Mineral.* 24, 566-576.

Miyashiro, A. (1953), Osumilite, a New Mineral, and Cordierite in Volcanic Rocks. *Proc. Imp. Acad.*, 29, 321~323.

Morimoto, R. (1948), Geological and Petrological Notes on the Eruption of Sakurajima in 1946. Part II

Raade, G. and Haug, J. (1980), Rare fluorides from a soda granite in the Oslo region, Norway. *Mineral. Record*, 83-91.

桜井欽一 (1963), *地学研究*, 13, 250.

柴田秀賢編 (1968), 日本岩石Ⅲ, 朝倉書店

Stepanov, V. I. and Moleva, V.A. (1962), On the ralstonite from Ilmen Mountain, central Kazakhstan and Kamchatka. *Zap. Vses. Mineral. Obschch.* 91, 556-572.

種子田定勝 (1948), 桜島の新溶岩. *地質雑*, 54, 14-16.

山口鎌次 (1975), 桜島火山の研究-鹿児島湾周縁地域の地質学的並びに岩石学的研究日本地学教育学会, 128.