2,3の新第三紀粗粒玄武岩々床中のフッ素の挙動について

BEHAVIOUR OF FLUORINE IN SOME TERTIARY DOLERITE SILLS, JAPAN

蟹 沢 聰 史 (Satoshi Kanisawa)*

青 木 謙 一 郎 (Ken-ichiro Aoki)**

Abundances of fluorine in some Tertiary dolerite sills in Japan have been determined using a selective ion-electrode in order to clarify the behaviour of fluorine in basaltic magma with advancing differentiation. The Hatozaki alkali-dolerite sill, the Odate olivine dolerite sill taken from the bore hole (HO-1) and the Otaki olivine dolerite sill in northeast Japan have 206, 225 and 283 ppm of average fluorine content in the main mass, while 427, 314 and 469 ppm in the late differentiates respectively. The Murotomisaki gabbro in southwest Japan has 77 ppm of average fluorine content in the main mass and 137 ppm in the late differentiates. All dolerite sills studied show the tendency that the fluorine content increases with advancing differentiation. The relation between fluorine content and P_2O_5 shows distinct positive correlation in the rocks of the Odate and the Otaki sills, while does not show any distinct correlation in the Hatozaki and Muroto masses. The late differentiates of the Hatozaki sill have large amounts of hydrous minerals such as analcime and thomsonite and a little of biotite and hornblende, thus most of fluorine in these rocks may enter into these minerals replacing OH-ion. However, fluorine in the Odate and the Otaki sills may be contained in apatite.

1. ま え が き

玄武岩質マグマの晶出分化の過程における陽イオンの挙動については古くから重要視され、非常に詳細な研究がなされてきている。しかしながら少量～微量に存在する(OH), F, Clなどの陰イオンについては興味もたれながらも定量法に難点があり、これまであまり具体的には研究されていなかった。それら陰イオンのうち、Fについては近年新しい簡便かつ正確な定量法が開発され、その挙動についての研究が始められた。

わが国における火山岩中のハロゲンに関する研究はKokubo (1956) と寺島・石原 (1974) らによって行なわれているが、これらの試料は1つの分化岩体から系統的に採集されたものではなく、主として溶岩であるため、マグマの分化に伴うハロゲンの挙動については噴火後固結するまでの過程における逸散の問題があり、考察や解釈が困難である。

そこで、玄武岩マグマ中のフッ素の挙動を明らかにする目的で、いくつかの岩石学的性質の異なる貫入後晶出分化した粗粒玄武岩々床を選び研究の対象とした。これまでに層状分化岩体のフッ素に関しては Greenland &

Lovering (1966) による Great Lake ソレライト岩体, Fuge (1977) による Rhiw 岩体中のものおよび Nash (1976) と Brown & Peckett (1977) による Skaergaard 岩体中の燐灰石、黒雲母と角閃石についての報告がある。

本研究にはアルカリ玄武岩として山形県波渡崎粗粒玄武岩々床(青木・水越, 1971)、カンラン石ソレライトとして山形県大滝粗粒玄武岩々床(青木, 1959, 青木・辛島, 1973)、高知県室戸岬ハンレイ岩々床(玉置, 1971, MS)と秋田県大館市の金属鉱業事業団による精密調査ボーリング HO-1 中の粗粒玄武岩々床(青木, 未発表)から採集された試料が用いられた。フッ素の定量分析はすでに主成分分析のなされている試料について行なわれた。

本研究に使用した費用の一部には文部省科学研究費を充てた。また、金属鉱業事業団による精密ボーリングコアの試料の一部を使用させて頂いた。こゝに厚くお礼申上げる次第である。

2. 分析方法および分析結果

今回採用した分析方法は、粉末試料 0.1g を炭酸ナトリウム 0.5g と酸化亜鉛 0.1g と共に加熱融解し、水で

* 東北大学教養部地学教室

** 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

Table 1. Fluorine content and SiO₂ and P₂O₅ contents (water-free basis) of some dolerite sills in Japan

Specimen No.	Rock name	F (ppm)	SiO ₂	P ₂ O ₅	Specimen No.	Rock name	F (ppm)	SiO ₂	P ₂ O ₅
Hatozaki alkali dolerite					Otake dolerite				
07	Alkali dolerite	156	48.73	0.38	0802b	Olivine dolerite	186	52.13	0.24
25-1	ditto	265	48.94	0.33	1902	ditto	378	51.23	0.23
10-1	ditto	206	49.20	0.27	1904	Dolerite pegmatite*	428	58.76	0.43
22-1	ditto	109	48.70	0.27	1905a	ditto	446	57.25	0.57
21-2	ditto	237	49.80	0.25	1905c	ditto	468	58.48	0.63
19-1	ditto	197	48.57	0.30	1701	ditto	562	58.71	0.72
16-5	ditto	176	48.63	0.36	2101b	Icelandite*	499	58.41	0.43
13	ditto	280	48.92	0.22	2101c	ditto	419	60.06	0.52
19-2	Dolerite pegmatite*	90	47.50	0.27	Muroto-misaki gabbro				
16-3	ditto	189	48.35	0.27	1	Olivine gabbro	63	45.72	tr
09-2	Analcime monzonite*	490	52.24	0.26	32-1	Leuco ol gabbro	68	47.30	0.14
16-2	ditto	409	52.07	0.27	32-2	Olivine gabbro	51	45.83	0.05
26-1	Analcime syenite*	364	53.30	0.24	32-3	Mela ol gabbro	76	42.75	0.11
09-3	ditto	531	54.07	0.23	23	Ol-free gabbro	81	51.55	0.06
09-4	ditto	364	55.81	0.26	24	ditto	61	51.91	0.15
21-1	ditto	401	57.88	0.22	25	ditto	52	50.67	0.09
Odate dolerite (Bore hole HO-1)					12	ditto	133	52.70	0.12
374.90	Olivine dolerite	200	50.63	0.16	11	ditto	111	51.21	0.19
387.50	ditto	173	51.20	0.14	28	Diorite*	83	51.27	0.10
400.80	ditto	231	50.48	0.20	43	Granophyre*	137	79.08	0.14
445.15	ditto	315	50.49	0.11	* segregation vein in main mass				
459.00	ditto	168	50.11	0.18					
498.80	ditto	264	51.25	0.25					
411.80	Dolerite pegmatite*	244	54.74	0.28					
414.80	ditto	224	53.44	0.34					
378.55	Soda syenite*	270	59.84	0.27					
414.80	ditto	517	58.36	0.62					

Table 2. Average F content in dolerite sills

Name	Main mass	Late differentiates
Hatozaki	206 (8)*	427 (6)
Odate HO-01	225 (6)	314 (4)
Otake	283 (2)	469 (6)
Muroto	77 (9)	137 (1)

* () no. of samples analyzed

抽出した溶液に 0.2M クエン酸ナトリウム—0.2M 硝酸カリウム溶液を加えてこれの電位をフッ素イオン電極を用いて測定するものである (蟹沢, 1978)。分析結果は各岩体毎に Table 1 に、岩体主部と分化物中のフッ素の平均は Table 2 に示されている。また、各岩体中での SiO₂ と F との関係は Fig. 1 に示されている。この結果から明らかなことは、いずれの岩体も、分化の進行と共にフッ素含有量が增加していることである。ただし、この傾向は岩体により差があり、東北地方の波渡崎、大滝および大館の HO-1 岩床は、ほぼ同じオーダーのフッ素を含むが、室戸岬岩体は前 3 者に比較すればかなり含有量が少なく、分化にともなってフッ素の増加する割合もいちじるしくはない。分化にともなってフッ素の増加する割合がもっとも明瞭なのは、波渡崎岩床であるが、この岩体ではフッ素含量は粗粒玄武岩ペグマタイトで最も

少なく、アルカリ粗粒玄武岩、方沸石モンゾニ岩、方沸石閃長岩の順に増加している。大滝岩床でも同様であるが、アイスランド岩分化脈では、粗粒玄武岩ペグマタイトよりやや少なくなっている。HO-1 岩床では、粗粒玄武岩、粗粒玄武岩ペグマタイト、閃長石の順に増加して

いる。フッ素と P₂O₅ との関係については、Fig. 2 から明らかなように正の相関のみられる岩体と相関のない岩体とがある。大滝岩床および HO-1 岩床ではかなり明瞭な正の相関がみられる ($r=0.79$ および 0.82)。これに対し、波渡崎岩床では P₂O₅ の量にはほとんど変化がないのにフッ素含量はかなりの変化がみられ、両者の間の相関はほとんどない ($r=-0.45$)。室戸岩体では、フッ素も P₂O₅ も少なく、はっきりした相関はみられない ($r=0.48$)。

3. 考 察

フッ素を含む造岩鉱物としては、そのイオン半径の類似性から (OH) を含む黒雲母、角閃石、スフェンあるいは燐灰石などが挙げられる。

今回検討した粗粒玄武岩々床ではその岩石学的性質から、貫入時の玄武岩質マグマ中に非常に水の乏しかった

Fig. 1. The relation between SiO_2 and fluorine contents of some Tertiary dolerite sills in Japan.

大滝粗粒玄武岩々床と室戸崎ハンレイ岩々床とやや水に富んでいた波渡崎アルカリ粗粒玄武岩々床と大館のHO-1岩床に大別される。前二者には岩体主部およびその分化生成物中には含水鉱物（初生変質鉱物を除く）はない。一方後二者では波渡崎岩床の岩体主部や分化生成物中に副成分鉱物として微量の角閃石や黒雲母が存在しているが、大館のものにはなく、含水鉱物は方沸石やトムソン沸石であり、特に波渡崎岩床のモンゾニ岩や閃長岩の分化脈中に多量に含まれている。また、波渡崎岩床ではフッ素と P_2O_5 との相関がみられず、 P_2O_5 の量はほ

Fig. 2. The relation between P_2O_5 and fluorine content of rocks of some Tertiary dolerite sills.

とんど変化しないのに、分化の末期の岩石にフッ素が濃集することから、方沸石やトムソン沸石中、あるいは副成分の黒雲母や角閃石中へのフッ素の濃集が考えられる。いっぽう、その他の岩体では、フッ素の大部分は燐灰石中に含まれているものであろう。大滝および HO-1 岩床でみられるフッ素と P_2O_5 との間の正の相関はこのことをうらづけるものである。フッ素と P_2O_5 との正の

Fig. 3. The relation between P_2O_5 and fluorine content of some Tertiary volcanic rocks, northeast Japan (data from Terashima and Ishihara, 1974).

相関々係については, Paul *et al.* (1976) により Kimberlite に関する報告があり, 燐灰石中へのフッ素の濃集が示唆されており, また Kimberlite では fractionation index とも相関することが知られている。Skaergaard 貫入岩体中の火成源燐灰石中のフッ素含有量は母岩の分化と共に増加する傾向が認められ, その量は 1.92~3.37% に達しており, これらのフッ素は, 2 次的な移動はない (Nash, 1976) と考えられている。Brown & Peckett (1977) も同岩体中の燐灰石中には, 2.58~3.64% のフッ素を含んでいることを明らかにしている。いっぽう, 花崗岩質岩石中のフッ素の挙動に関しては, 分化が進むにつれ, 増加の傾向を示すもの, および減少の傾向を示すものがあるが (Ishihara & Terashima, 1977), 分化の末期には黒雲母や角閃石に著しく濃集することが北上山地のものについてみられる (Kanisawa, in press)。また, Shonkin Sag laccolith の燐灰石は, 分化が進むにつれ, 塩素が減少し, フッ素が増加することが明らかになっている (Nash, 1972)。Greenland & Lovering (1966) は, Great Lake ソレライト岩体では, 分化が進むにつれフッ素含量が増加することを明らかにした。Fuge (1977) は, Dartmoor 花崗岩および Rhiw 火成岩体中では, 分化の初期の岩石にはフッ素が少なく塩素が多いのに, 分化が進むにつれてフッ素が多くなり, 塩素が減少することを明らかにしている。そして, このようなフッ素と塩素の挙動の差は, 両元素の珪酸塩熔融体と流体相とに対する親和性の差によるものであると説明している。今回分析した岩体については, いずれも Greenland & Lovering および Fuge の結果と一致するものであるが, いっぽう, 寺島・石原 (1974), Ishihara (1974) による東北地方の第三紀火山岩中のフッ素含量は, 大局的には SiO_2 の量と相関して増加の傾向を示しているが, 流紋岩中のフッ素はかなりばらつき, 特に黒鉄々化作用に関係した流紋岩にフッ素が著しく濃集することが明らかにされている。しかし, Fig. 3 に示されるように P_2O_5 との相関は, 火山岩の場合には全く認められない。おそらく, 火山岩中の場合には, フッ素の大部分は燐灰石ではなく, ガラス質部分あるいは液体包有物中に存在するものであろう。

引用文献

青木謙一郎 (1959), 山形県大滝粗粒玄武岩々床の岩石

- 学的研究, 岩鉱, **43**, 135-140.
- , 水越泰子 (1971), 山形県温海, 波渡崎アルカリ粗粒玄武岩々床の岩石学, 岩鉱, **66**, 137-146.
- , 辛島由美子 (1973), 山形県大滝粗粒玄武岩々床の分化, 岩鉱, **68**, 183-188.
- Brown, G.M. and Peckett, A. (1977), Fluorapatites from the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Mineral. Magazine*, **41**, 227-232.
- Fuge, R. (1977), On the behaviour of fluorine and chlorine during magmatic differentiation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **61**, 245-249.
- Greenland, L. and Lovering, J.F. (1966), Fractionation of fluorine, chlorine and other trace elements during differentiation of a tholeiitic magma. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 963-982.
- Ishihara, S. (1974), Magmatism of the Green Tuff tectonic belt, northeast Japan. *Mining Geol.*, Spec. Issue, No. 6, 235-249.
- , and Terashima, S. (1977), Chemical variation of the Cretaceous granitoids across southwest Japan—Shirakawa-Toki-Okazaki transection—. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **83**, 1-18.
- 蟹沢睦史 (1978), イオン電極を用いたケイ酸塩岩石鉱物中のフッ素の定量, 岩鉱, **73**.
- Kanisawa, S. (1978) Content and behaviour of fluorine in granitic rocks, Kitakami Mountains, northeast Japan. *Chem. Geol.*, (in press).
- Kokubo, N. (1956), Fluorine in rocks. *Memior Fac. Sci. Kyushu Univ.*, Ser. C, **2**, 95-149.
- Nash, W.P. (1972), Apatite chemistry and phosphorous fugacity in a differentiated igneous intrusion. *Am. Mineral.*, **57**, 877-886.
- , (1976), Fluorine, chlorine, and OH-bearing minerals in the Skaergaard intrusion. *Am. Jour. Sci.*, **276**, 546-557.
- Paul, D.K., Buckley, F. and Nixon, P.H. (1976), Fluorine and chlorine geochemistry of kimberlite. *Chem. Geol.*, **17**, 125-133.
- 玉置啓子 (1971), 高知県室戸岬はんれい岩貫入岩体について, 東北大理, 岩鉱卒論 (手記).
- 寺島 滋・石原舜三 (1974), 東北日本を中心とする 2・3 の地域の堆積岩・火山岩・変成岩類の銅・亜鉛・鉛・リチウム・ナトリウム・カリウム・塩素・ふっ素について, 地調月報, **25**, 1-12.