

# 九州の鉱床を伴う新第三紀および第四紀火成岩の地球化学

2012年3月

古澤 美由紀

# Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Geochemistry of igneous rocks associated with ore deposits from Neogene to Quaternary periods in Kyushu

Name: Furusawa Miyuki

It is well known that the mineralization in Japan is closely related to magmatism. However, the arguments have remained on the geochemical contribution of magma. In this thesis, the geochemical features of igneous rocks are examined for Neogene granitoids and Pliocene to Holocene volcanics in Kyushu, focusing on the anions. Assuming that hydrothermal fluid emanates from magma, I tried to understand the behavior of anions of magma from plutonic and volcanic rocks.

The first chapter is occupied by introduction and summary of the present research.

The second chapter is spent on Neogene granitoids in Kyushu. Kyushu is divided into three petrographic zones (Outer zone 1, Outer zone 2, and Inner zone from the Pacific Ocean to the Eurasian Continental side). These zones are identified by accompanied mineralizations; Sn-W, Sn-base metal and base metal, respectively, and also by increasing magnetic susceptibility, increasing S isotopic ratio and increasing  $f_{\text{HCl}}/f_{\text{HF}}$  from the Pacific Ocean to the Eurasian Continental side. The evidences suggest that the magmas in the Outer zone have mellowed in the accretionary prism and those in the Inner zone have been generated in the lower crust, and that the fluid with W fluor-complex was transported from magma in the Outer zone and base metal chloro-complex in the Inner zone. Halogen elements played an important role in ore transportation. On the other hand, sulfur behaved in another way. Oxidized sulfur species discharge from magma in the Inner zone, but in plutonic rocks of the Outer zone, reduced sulfur species remain in magma and precipitate as sulfide.

The third chapter is spent discussing the Pliocene to Holocene volcanic rocks in the Hokusatsu gold mining district of Kagoshima Prefecture. In the first section, I discuss the geochemical features of volcanic rocks in the whole of the Hokusatsu gold mining district. It is said that these magma might be generated in the lower crust (Hosono et al., 2008). The geochemistry of Nb, Y, Th and other trace elements suggest that two kinds of volcanism exist in this district; islands arc and within plate types. The zonation of islands arc type suggests that the volcanic front and trench have jumped to the eastern side intermittently, and that many epithermal gold deposits were formed associated with chlorine rich magma along the subduction front. In the second section, the dacitic magma in the Hishikari gold mining area in the Hokusatsu gold district is discussed, based on the geochemistry of the volcanic rock. Gold was transported through two steps. Au chloro-complex and oxidized sulfur species ( $\text{SO}_2$ ) were discharged individually from oxidized dacitic magma. After emanation from magma, Au chloro-complex was decomposed and  $\text{SO}_2$  was reduced to  $\text{H}_2\text{S}$ , in the overlying reduced Shimanto Supergroup. The gold separated from chlorine connected with  $\text{H}_2\text{S}$  to form Au bisulfide complex, which would be transported through Shimanto Supergroup. Near the surface, the ore fluid mixed with oxic meteoric water, and Au bisulfide complex was decomposed and precipitated as native gold or electrum which forms the Hishikari epithermal gold ore deposits.

The fourth chapter is a general overview, and discusses features of the magma both from plutonic and volcanic rocks, from the aspect of mineralization mechanism; origin, transportation, and precipitation of metal. That is, the magma accompanied even with hypogene or supergene ore deposits are characterized by the large contribution of anions such as halogen elements and sulfur.

## 目次

第1章 はじめに	・・・2
第2章 九州全域における新第三紀花崗岩類とそれに伴う鉍床	・・・3
第1節 新第三紀の花崗岩類とそれに伴う鉍床の概要	
第2節 花崗岩類の硫黄の挙動と鉍床の関係	
第3節 花崗岩類のハロゲン元素の挙動と鉍床の形成	
第3章 鹿児島県における鮮新世以降の火山岩とそれに伴う金鉍床	・・・13
第1節 北薩金鉍床地域のハロゲン元素から見た広域的变化	
(1) 地質概要	
(2) 岩石記載	
(3) 火山岩の化学組成	
(4) マグマ中の塩素に関する広域的变化	
(5) 火山岩の化学組成から推測される地質構造(仮説)	
第2節 菱刈鉍床の成因	
(1) 菱刈地域の地質概要	
(2) 火山岩の産状と化学組成	
(3) 造岩鉍物の組成とマグマの環境	
(4) 実験結果のまとめ	
(5) 火山岩と鉍床との成因的関連	
第4章 マグマ活動と有用金属の起源・運搬・沈殿のメカニズム	・・・48
謝辞	・・・49
引用文献	・・・50
資料：表1ー表10	・・・58

## 第1章 はじめに

九州には金属資源をはじめ、非金属・燃料・地熱・温泉などの地下資源がある。特に九州の金属鉱床の種類(鉱種や形成年代、形成形態)は非常に多く、鉱床を含む母岩の地質年代と鉱床の形成に関連する火成活動の時期をもとに、

- ・ 中・古生界の鉱床  
主に中部九州(秩父壘帯や四万十壘帯)に分布するキースラーガーやマンガンなどの鉱床
- ・ 白亜紀花崗岩類に伴う鉱床  
主に北部九州や筑紫山地に分布する花崗岩類の活動に伴って形成された各種の金属鉱床
- ・ 新第三紀深成岩に伴う鉱床  
九州全域に散在する新第三紀花崗岩類の活動に伴って形成された各種の金属鉱床
- ・ 中新世～更新世の火山活動に伴う鉱床  
主に中部九州・南部九州に分布する磁鉄鉱系マグマの活動に伴って形成された金銀鉱床

の大きく4つに分けられる。これらのうち最初のマンガン鉱床を除くといずれも地質学的には鉱化作用と火成活動は密接な関係にある。火成活動に鉱床が伴う原因と形成のメカニズムについては古来、多くの研究者によって検討されてきた。この議論は20世紀末まで火成岩を生み出したマグマが熱源としての役割を果たしたとする考えとマグマが鉱床構成元素を運んだとする考えが対立し、盛んに議論されてきた。決定的な証拠はないまま21世紀に入りやや下火になっていたが、最近の岩石化学の進歩により再び過熱してきた。

本研究では、九州の鉱床を伴う新第三紀の深成岩及び第四紀の火山岩に焦点を当て、その化学的特徴から、深成岩と火山岩に共通した鉱床との成因的關係を考察した。はじめに、九州全土に散在する新第三紀の花崗岩類とそれに伴う鉱床の關係について考える。次に、同じ視点で新第三紀以降の火成活動と鉱床形成について議論する。この議論では地域を鹿児島県北薩地域の火山岩とそれに伴う鉱床にスポットを当てる。北薩地域全域の広域的な化学的特徴をつかんだ上で、北薩地域の中の菱刈地域における火山活動と鉱床形成に関して詳細に考察する。

## 第2章 九州全域における新第三紀花崗岩類とそれに伴う鉱床

### 第1節 新第三紀の花崗岩類とそれに伴う鉱床の概要

九州地方は地質構造の上から巨視的には西南日本に属する。中央構造線そのものの延長は見られないものの、それに変わるのが臼杵―八代構造線で、北側の領家帯・肥後帯と南側の秩父累帯との境界になっている。この構造線により、臼杵―八代構造線以南を西南日本外帯と呼び、延長線を含めたこの構造線の北西側を西南日本内帯と呼び、大きく二つに分けられる。

新第三紀に貫入した小規模花崗岩体は西南日本外帯・内帯に関わらず九州全域に散在し、主に火山―深成複合岩体を形成する。後に述べるようにこれらは主に岩株状貫入岩体であるが、時にバソリスまたは環状岩脈をなすことがある。石英閃緑岩～花崗岩からなり、花崗斑岩質の部分に伴うことがある。ここでは花崗岩質岩体と呼ぶことにするが、西南日本内帯には対馬・五島・天草・甌島の各岩体が存在し、西南日本外帯では大崩山・市房山・紫尾山・薩摩半島・尾鈴山・高隈山・大隈半島、屋久島の各岩体が分布する。前者は主に北東―南西方向の伸びを持つ岩体からなり、九州西岸沿いに雁行状に配列し、上部白亜系～第三系の主な褶曲構造をきっている。後者は秩父累帯・四万十累帯に貫入している。これらの花崗岩類の貫入した年代のほとんどが12～15Ma前後であることが知られている(Miller et al., 1962; 河野・植田, 1966; 早瀬・石坂, 1967; Shibata and Nozawa, 1968a, 1968b, 1968c; 地質調査所, 1977; 松本ほか, 1977; 柴田, 1978; Shibata and Ishihara, 1979; Nakada, 1983; 高橋・林, 1985; 通商産業省資源エネルギー庁, 1985, 1989, 1990, 1991, 1992; Miyachi, 1985a; 唐木田, 1987; 新エネルギー総合開発機構, 1988, 宮地・高井, 1988; 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 1990; 宮地, 1990; 木村ほか, 1991; 河田ほか, 1994)。

Ishihara S. (1977) 及び石原(1982)は、帯磁率から花崗岩類はチタン鉄鉱系列花崗岩と磁鉄鉱系列花崗岩の2つに分類することが出来ることを示した。これはマグマの酸化度の違いを反映したもので、磁鉄鉱系列を酸化型、チタン鉄鉱系列は還元型と言い換えることが出来る。花崗岩質マグマの酸化度が異なることが最も反映されるのはFeの原子価であり、酸化的花崗岩質岩体では磁鉄鉱が晶出するのに対し、還元的花崗岩質岩体ではチタン鉄鉱が晶出する。これが帯磁率の違いに表れる。酸化還元環境では硫黄の原子価にも影響し、酸化型ではSO<sub>2</sub>が、還元型ではH<sub>2</sub>SあるいはHS<sup>-</sup>が卓越すると考えられている (Takagi and Tsukimura, 1997)。このような違いは花崗岩マグマの生成が関与していると考えられている。磁鉄鉱系列の形成過程は、上部マントルや地殻下部のような深所でマグマが発生し、付加体などの地殻物質と反応しにくい機構で上昇したためと考えられている。一方、チタン鉄鉱系列では磁鉄鉱系列と同様に深い所で発生したマグマが上昇過程で炭質物の多い付加体堆積岩類と反応したか、堆積岩の溶融により生成した可能性が高いと考えられている。火山岩でも帯磁率に変化が見られ、同様の分類をすることが出来る。

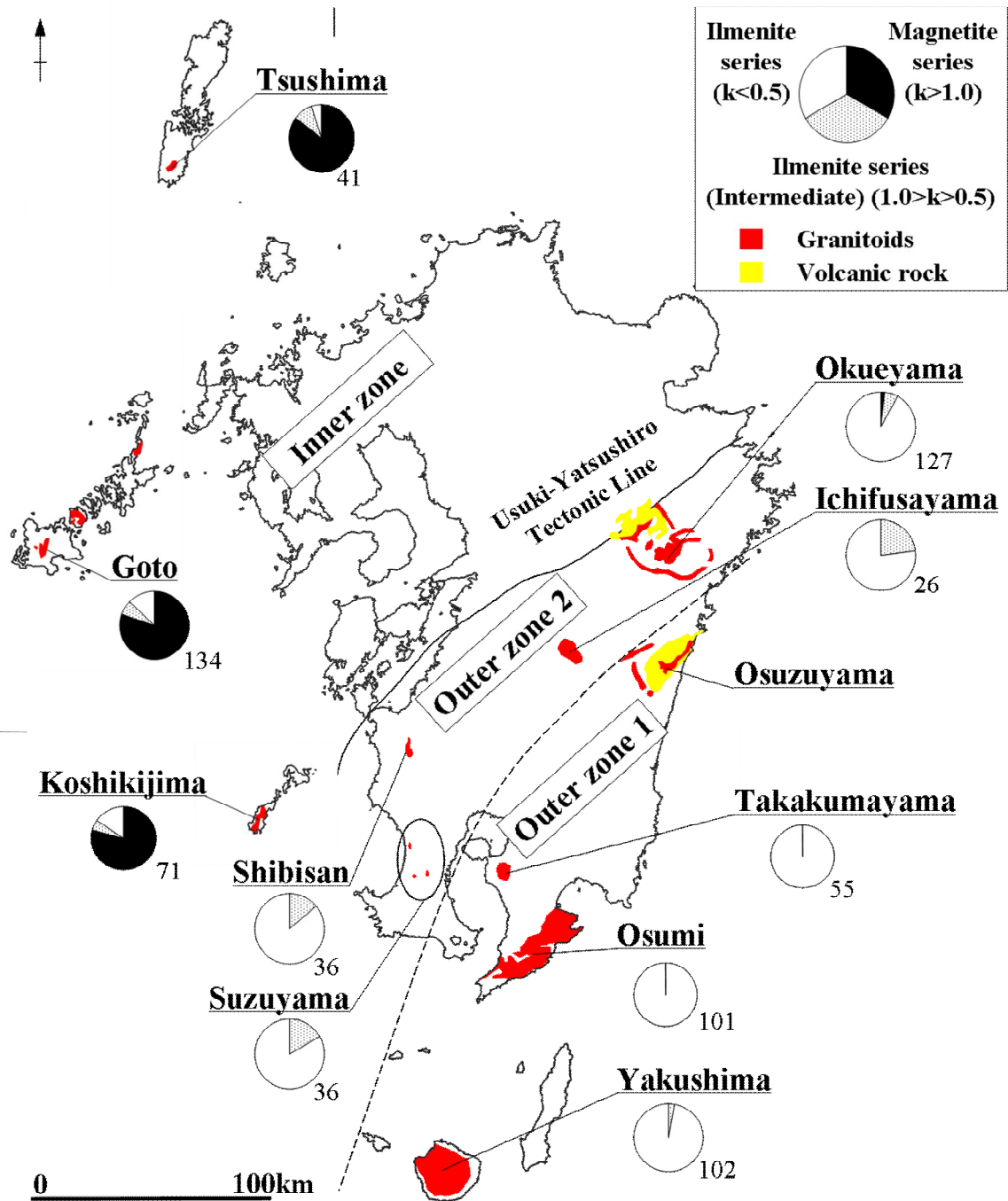


図1 九州新第三紀花崗岩類とそれらに伴う火山岩類の分布及び花崗岩類の帯磁率

本研究で用いる新第三紀花崗岩類は、対馬・五島・甌島・大崩山・市房山・紫尾山・錫山(金峰山や向江山を含む)・尾鈴山・高隈山・大隈・屋久島の岩体から採集した。これらの花崗岩類の帯磁率の測定結果を図 1 及び表 1 に示した。西南日本内帯では磁鉄鉱系列、西南日本外帯ではチタン鉄鉱系列である。このことは既に Ishihara (1977)が概略を指摘しているが、本研究でより鮮明な帯状分布が明らかになった。さらに、本研究で詳しく検討してみた結果、西南日本外帯の構造線よりの岩体は同じ西南日本外帯の太平洋沿岸側の岩体とは異なり、帯磁率  $0.5 < \kappa < 1.0$  の中間的なチタン鉄鉱系列の割合が高くなっている。このことからチタン鉄鉱系列をさらに 2 つに分けることが出来る。これはほぼ現在の霧島-桜島の位置を結ぶ線で分けられ、西南日本外帯の太平洋沿岸側を外帯 1、中軸域を外帯 2 と呼ぶことにする。なお、西南日本内帯を内帯と呼ぶことにする。

ところで、一般的に金属鉱床のうちモリブデン及びタングステン鉱床は同時代の花崗岩類に最も近く分布し、日本の鉱床例ではモリブデンの約 98%、タングステンの約 45 %が花崗岩中に胚胎する。これに対して卑金属鉱床や多金属型の鉱床は花崗岩岩体を離れて産出する傾向がある。いずれも花崗岩類との成因的關係は重要であると考えられてきた。九州において新第三紀花崗岩類に伴う鉱床の特徴として、外帯 1 の花崗岩質岩体の周辺には Sn-W 鉱床が胚胎し、内帯の岩体周辺には卑金属鉱床が胚胎している。外帯 2 は外帯 1 と内帯との中間的な特徴を示し、Sn-卑金属鉱床が胚胎している。これらの鉱床は基盤中の中・古生界に貫入した新第三紀花崗岩質岩体とその周囲に見られる。

これらの花崗岩類は石英閃緑岩から花崗岩で、内帯では角閃石-黒雲母-花崗閃緑岩や黒雲母花崗閃緑岩が卓越しているのに対し、外帯では黒雲母-白雲母花崗岩や白雲母花崗岩である。造岩鉱物のうち、ハロゲン元素は角閃石、白雲母、モナザイトに含まれ、緑泥石やそのほかの含水鉱物にもまれに含まれる。硫黄は黄鉄鉱や磁硫鉄鉱のような硫化鉱物として存在し、黄銅鉱や閃亜鉛鉱がまれに産出する。硫黄は燐灰石中の P や OH と置換して非常に少量を含むことがある。

## 第 2 節 花崗岩類の硫黄の挙動と鉱床の關係

本研究では九州全域の多くの岩体の試料を用いて、鹿児島大学の同位体比質量分析計で硫黄同位体比を測定した。その測定結果を XRF(蛍光 X 線分析装置)で測定した主要元素組成と共に表 2 に示した。

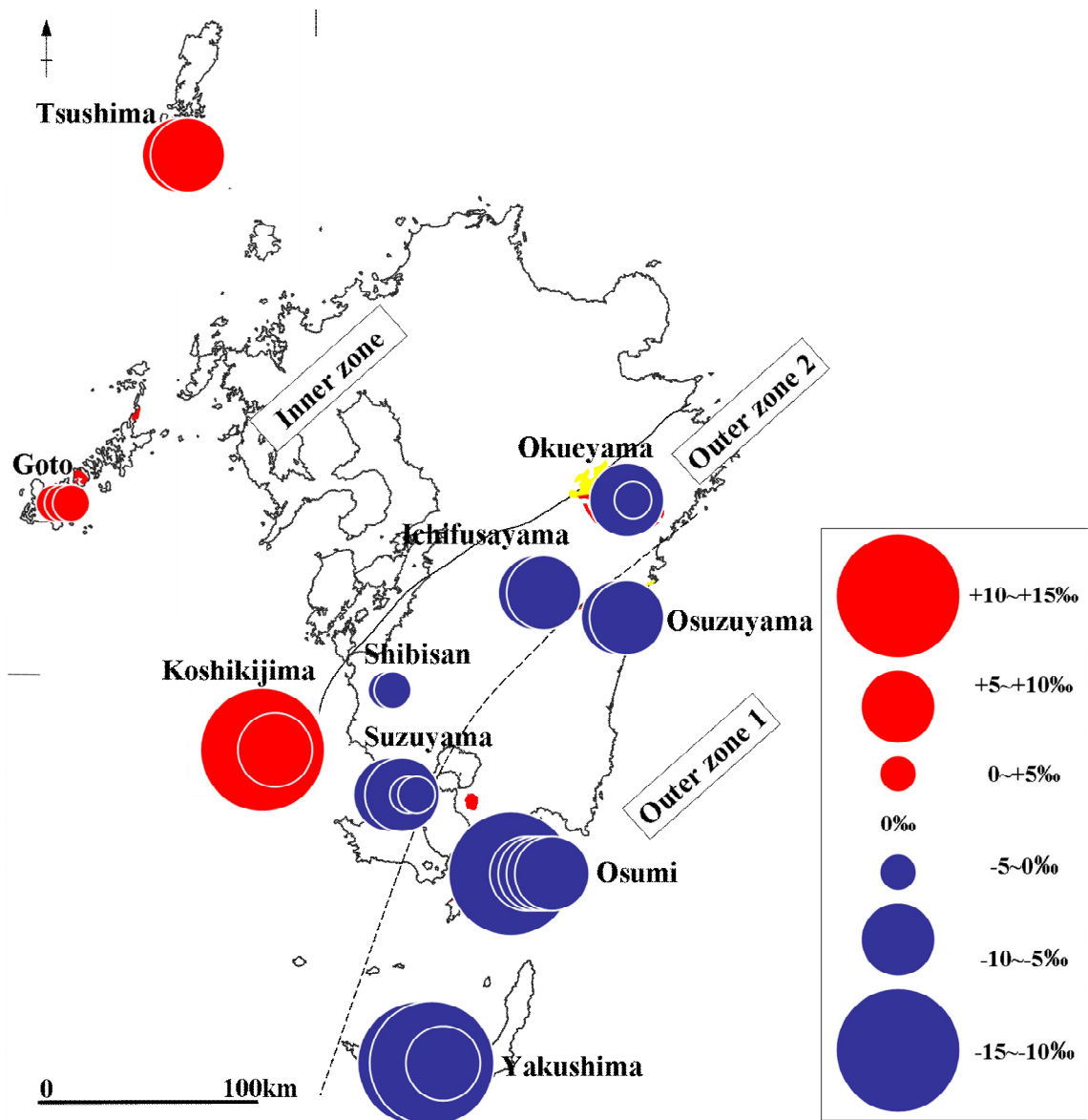


図2 九州新第三紀花崗岩類の硫黄同位体比の地域差

●は  $\delta^{34}\text{S}$  が正の値、●は負の値を示し、○の大きさが  $\delta^{34}\text{S}$  値の絶対値の大きさを表す。九州新第三紀花崗岩類とそれらに伴う火山岩類の凡例は図1と同じ。

図2のように硫黄同位体比は見事な地域差が認められる。すなわち、硫黄同位体比は外帯ではすべて負の値で-12.6~-1.4‰、内帯ではすべて正の値で+0.7~+10.6‰であった。日本の花崗岩類の硫黄同位体比は多くの報告があり(e.g., Sasaki and Ishihara, 1979)、磁鉄鉍系列花崗岩の硫黄同位体比は正の値を示し、チタン鉄鉍系列花崗岩の硫黄同位体比は負の値を示す。その原因は前者が地球深部あるいは海水に由来する硫黄が多く、後者が堆積岩に由来する、すなわち生物起源の硫黄によるためと考えられてきた(Sasaki and Ishihara, 1979)。



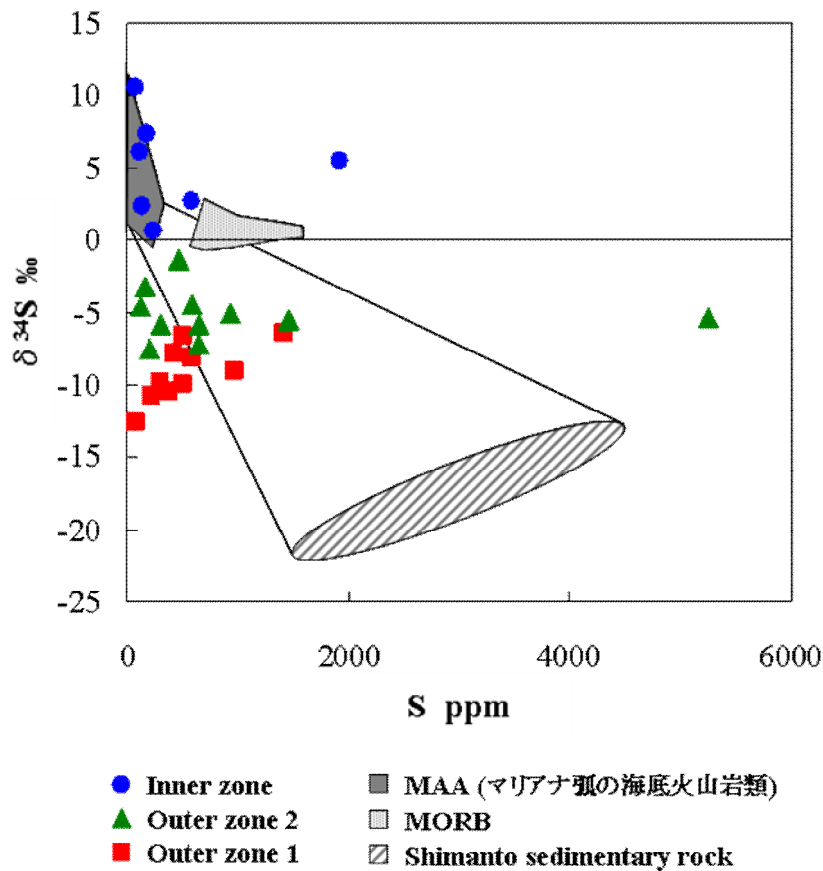


図3 九州新第三紀花崗岩類の硫黄同位体比と硫黄含有量

MAA(マリアナ弧の海底火山岩類): Alt et al., 1993. MORB(中央海嶺玄武岩): Sakai et al., 1984. Shimanto sedimentary rock(四万十層堆積岩): Sasaki and Ishihara, 1979; Gedikile, 2003.

一方、硫黄含有量は変化に富んでいる(図3)。硫黄含有量の最大値は錫山の5250ppm、次に対馬の1930ppmであり、これらは同じ帯の他の試料に比べるとはるかに硫黄含有量が高い。これらは内成鉱床を伴うと判断される。錫山花崗岩体は錫山鉱床中心に貫入しており、鉱化作用と熱水変質を受け、対馬花崗岩体も鉱化作用を受けている。その一方、内帯では硫黄含有量の非常に少ない試料が存在し、外帯でもいくつか見られる。硫黄含有量の非常に高い錫山と対馬の2つを例外と考えるとマグマ中の硫黄の挙動はよく理解できる。すなわち、結晶分化に伴う硫黄同位体比と硫黄含有量には以下のような傾向が見られる。

外帯1では、硫黄含有量と硫黄同位体比に相関が見られ、硫黄含有量の減少に伴い $\delta^{34}\text{S}$ が軽くなる。また、 $\text{SiO}_2$ 増加に伴う硫黄含有量が減少する。これに対し、内帯の花崗岩類の硫黄含有量はばらつきが多く、 $\text{SiO}_2$ との相関はない。外帯1と内帯で硫黄同位体比と $\text{SiO}_2$ 含有量には相関が見られ、 $\text{SiO}_2$ 増加に伴い $\delta^{34}\text{S}$ が軽くなる。また、図3において、内帯の分布は島弧であるマリアナ弧の海底火山岩類(MAA)の分布とほぼ一致している。外帯1と外帯2は

内帯とは全く一致せず、このことは硫黄の起源が外帯と内帯とは異なることを示唆している。

ここでマグマ中の硫黄について考察する。既に述べたように、内帯のマグマは酸化的である。酸化的であるので硫黄はマグマ内で  $\text{SO}_2$  として存在し、 $\text{SO}_2$  はマグマとの親和性が低いためにガスとしてマグマ系外に放出されることは十分に考えられる。そのために、岩石中の硫黄含有量が著しく変動したと考えられる。すなわち、放出された  $\text{SO}_2$  ガスが磁鉄鉱-赤鉄鉱バッファ-線付近で硫黄分圧の低い領域で冷却されると、 $\text{SO}_2$  は  $\text{H}_2\text{S}$  となり、磁硫鉄鉱や黄鉄鉱として晶出する(Ohmoto and Goldhaber, 1997)。これがすでに固結した同源の花崗岩類中に沈殿し、鉱化作用が混和すると、硫黄含有量の比較的高い花崗岩類が生成される。一般に、花崗岩質マグマの固結の温度条件では  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_2}$  が  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  より常に 2‰程高く(Ohmoto and Rye, 1979)、花崗岩内の鉱物組み合わせでバッファリングされているため、マグマ中で  $\text{H}_2\text{S}$  が常に  $\text{SO}_2$  に酸化されてゆくと考えれば、レイリー効果によりマグマの冷却が進むにつれてマグマ残液中に軽い  $^{32}\text{S}$  が多くなると解釈される。これにより、花崗岩類中の硫黄同位体比は軽くなっていく。

その一方、外帯 1 では図 3 において硫黄含有量が高く硫黄同位体比の重い試料が四万十層堆積岩と内帯からなる三角形の領域内の中央付近に位置することから、その領域に分布する花崗岩質マグマが内帯花崗岩類と同じであっても付加体堆積岩が混成・同化すれば同位体比は中間的な値を示すことが考えられる。また、硫黄の挙動はマグマの酸化還元環境によって大きく左右される。MAA-四万十層の領域内の外帯 1 のマグマは付加体堆積岩を大量に同化しているために還元的となることは十分に考えられる。従って、硫黄は  $\text{H}_2\text{S}$  あるいは  $\text{HS}^-$  として存在する。これらの硫黄種はマグマと親和的であるためマグマ中で冷却され、マグマ中で磁硫鉄鉱として晶出する。マグマ中の硫黄が磁硫鉄鉱として取り除かれていくために、マグマ残液中の硫黄が減少していくことが示唆される。さらに、マグマ中で磁硫鉄鉱は  $\text{H}_2\text{S}$  や  $\text{HS}^-$  と僅かに同位体分別を起こし  $^{34}\text{S}$  が多くなるために、マグマ残液中に  $^{32}\text{S}$  が濃集し、マグマの分化が進むにつれ硫黄同位体比は軽くなっていく。周辺の生物起源の硫黄を含む堆積岩からの  $^{32}\text{S}$  の同化も考えられる。しかし、同化があれば硫黄含有量は増加するはずであるが、その傾向は見られないので、マグマ内での同位体分別のほうが優勢であったと考えられる。以上のことから、硫黄含有量減少に伴って  $\delta^{34}\text{S}$  が軽くなり、MAA-四万十層の領域外の硫黄含有量が少なく硫黄同位体比の軽い外帯 1 花崗岩類を生成した。

外帯 2 は、花崗岩類の硫黄同位体比と硫黄含有量において外帯 1 と内帯の中間的な性質を示すと考えられる。

Ishihara et al. (1999) では大隈と紫尾山の 2 岩体について多数の試料を用いて詳細に調べており、硫黄含有量のばらつきにかかわらず硫黄同位体比はそれぞれの岩体で一定した値を示すことから、硫黄同位体比はマグマ生成時に均質化され、岩体毎に固有の値を持つに至ったと述べている。しかし、本研究では大隈花崗岩体に限定してみても、先に述べたような硫黄同位体比と硫黄含有量、 $\text{SiO}_2$  含有量のそれぞれで相関が見られ、結晶分化による硫黄同位体比と硫黄含有量の変動が 1 つの岩体内でも起こっていたと考えられる。

このようにマグマの酸化還元環境の違いにより硫黄の挙動が外帯1と内帯で異なっており、外帯では硫黄がマグマ内で消費されたが、内帯ではマグマ外に放出された。内帯では卑金属が硫黄と同様の挙動を行い、堆積岩中で硫黄の還元が起こって運搬され、同源の花崗岩類の岩体内とその周囲で卑金属鉱床を形成したと考えられる。この結果は石原(1982)の結論を支持する。

### 第3節 花崗岩類のハロゲン元素の挙動と鉱床の形成

Nedachi (1980)及び Nedachi et al. (1984)は造岩鉱物や花崗岩の塩素含有量を測定し、それが鉱化作用と関係があることを示唆した。本研究はその確認から行った。全岩の化学組成を鹿児島大学や鹿児島県工業技術センターの XRF を用いて分析し、塩素同位体比はアメリカ、ワシントン大学の同位体比質量分析計で測定した。測定結果は表2に示した。

九州新第三紀花崗岩類の塩素含有量は酸化型である内帯で高く、フッ素含有量は還元型である外帯(特に外帯1)で高い。それに対して、 $\delta^{37}\text{Cl}$  値は尾鈴山を除けば帯に関わらずおおよそ0‰と一様である(図4)。ただし、外帯1から内帯にかけてわずかではあるが増加しているように見える。尾鈴山では約-2.5‰で、他の岩体より軽い。このことから尾鈴山とそれ以外の岩体における塩素の起源は異なることが考えられる。

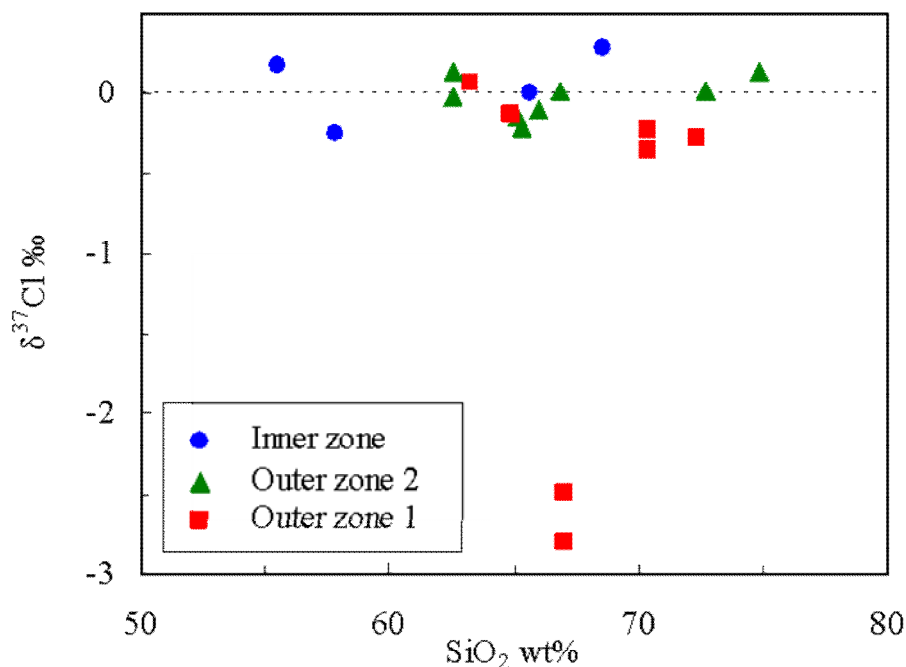


図4 九州新第三紀花崗岩類の塩素同位体比

近年、塩素同位体比に関する新たな見解が発表されており、Bonifacie et al. (2008) では塩素同位体比は高  $\delta^{37}\text{Cl}$  (最大 0‰) で高 Cl 含有量の MORB は Cl を多く含む物質 (海水、大陸性塩水、変質岩) で非常にコンタミネーションされており、MORB の起源マントルは低 Cl 含有量で  $\delta^{37}\text{Cl}$  は  $< -1.6\text{‰}$  であると報告している。外帯の尾鈴山以外の岩体は  $\delta^{37}\text{Cl}$ -1/1000Cl 図において Bonifacie et al. (2008) の示す MORB の延長線上に位置し、塩素を多く含む海水で非常にコンタミネーションを受けていることが考えられる。内帯の塩素含有量は非常に高く、また外帯よりも高いことから外帯と同様にもしくはそれ以上に海水のコンタミネーションを受けていると考えられる。一方で、Sharp et al. (2007) は、炭素質コンドライト、マントル、地殻の塩素同位体比はすべて同じ  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  比 (約 0‰) をもち、年代に伴う系統的な同位体比の変動はないと報告している。また、Sharp et al. (2007) と Bonifacie et al. (2008) は共にこれまでの国際的な塩素同位体比の測定方法に問題があることを指摘している。これらのことから、本研究における花崗岩の塩素は海水起源と考えられるものの、塩素同位体比からだけでは塩素の起源についてのはっきりとした結論はだせない状況にある。

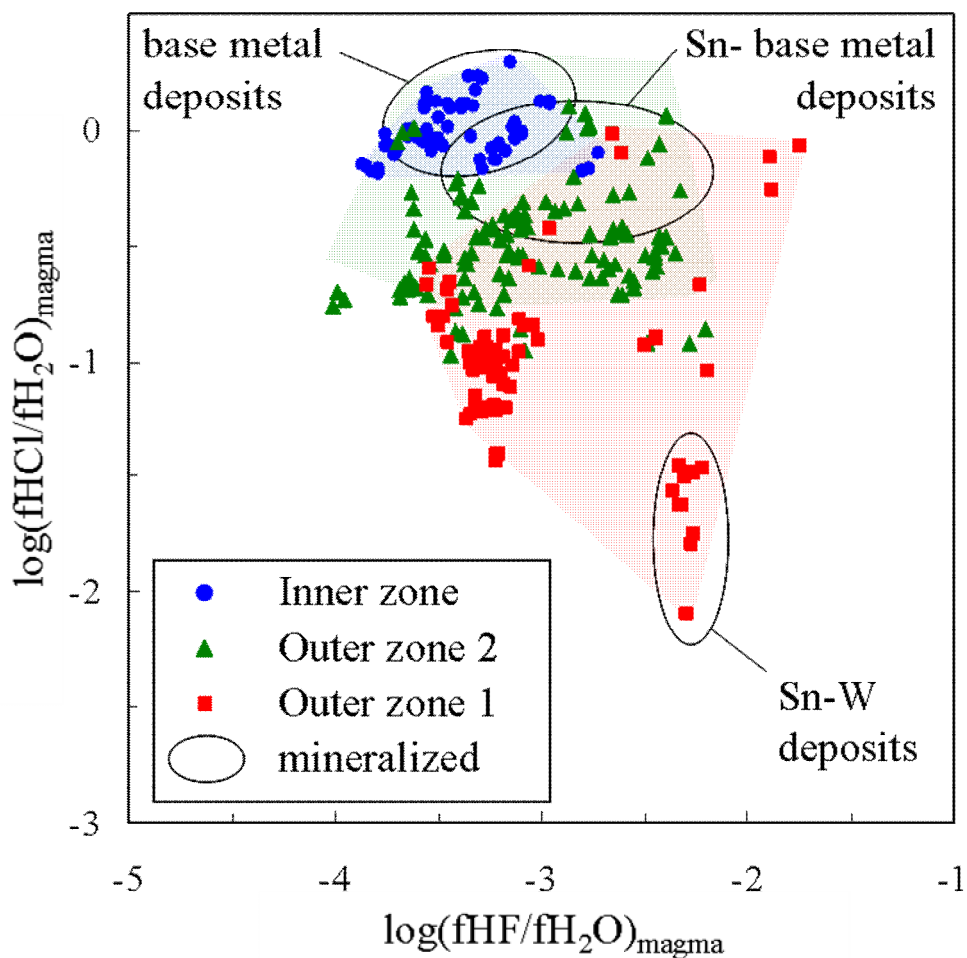


図 5 黒雲母の化学組成から推定されるマグマ中の  $\text{fHCl}/\text{fH}_2\text{O}$  と  $\text{fHF}/\text{fH}_2\text{O}$  ( $T=800^\circ\text{C}$ )

マグマ中の塩素のフィガシティーは Munoz and Ludington (1974) と Munoz and Swenson(1981)によって含水鉱物である黒雲母の化学組成から推定できる。測定結果から  $f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O}$  比及び  $f\text{HF}/f\text{H}_2\text{O}$  比を求め、それらを図 5 と表 3 に示した。本研究では、黒雲母の化学組成から推定されるマグマ中の  $f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O}$  は内帯から外帯 1 に向かって減少する。反対に  $f\text{HF}/f\text{H}_2\text{O}$  は外帯 1 で高い。さらに、同じ帯の中でも鉱床を伴う花崗岩類は特徴的な性質を示す。Sn-W 鉱床は外帯 1 の特徴的な鉱床であるが、それに関係する花崗岩類は同じ外帯 1 の他の花崗岩体よりも低  $f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O}$  と高  $f\text{HF}/f\text{H}_2\text{O}$  の傾向を明瞭に示し、外帯 2 の Sn-卑金属鉱床では高  $f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O}$  と高  $f\text{HF}/f\text{H}_2\text{O}$ 、内帯の卑金属鉱床では高  $f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O}$  である。このことからハロゲン元素と鉱床形成の関係を考える。

フッ素は角閃石や黒雲母、燐灰石などの含水鉱物に入りやすいが、酸性岩ほど Mg や Ca に乏しいため含水鉱物が少なくなる。さらに、フッ素はメルトから分離した熱水などの流体には分別されにくい。特にチタン鉄鉱系の岩体では顕著で、結晶分別作用末期の黒雲母白雲母花崗岩やアプライト質花崗岩では F が非常に高くなる。外帯 1 のような花崗岩類は同時に還元的であるために Sn は 2 価のイオンとなってマグマに濃集し、F との錯イオンを作って鉱床を形成する。W も同様に F との錯イオン、 $\text{SnF}^+$  や  $\text{SnF}(\text{OH})_2^-$  等を作って運搬されたと考えられる。また、F はマグマの分別作用でより末期に濃集するため、F は Sn や W などと共に分別・分化した地殻や有機炭素を含む堆積岩を起源に持つようなマグマ、つまりチタン鉄鉱系花崗岩に多いと考えられる。

塩素は造岩鉱物に分配されにくくマグマに残る。マグマの結晶分化作用に伴う塩素の変動はマグマに含まれるハロゲン元素の絶対量だけではなく、 $f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O}$  初生比に左右され、塩素が残りのマグマに濃集するシステムで金属は流体に移動していく (Holland, 1972)。金属と塩素が流体に濃集するようなメルトはサブアルミナスで  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  Cl に富み、F,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  に乏しい (Webster, 1992)。結晶分別作用のときの Cl/OH 比の変動は天然でも確認されている (根建・上野, 1981)。さらに、卑金属鉱床でアパタイトの外縁からの Cl 溶脱現象があることが分かっており (Nedachi et al., 1990)、これは卑金属元素がクロロ錯体、例えば  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2^-$  などとして移動し、それが分解したことを示唆する。

外帯 2 のように塩素の多い花崗岩類も Sn 鉱床を伴うことを示している。この花崗岩類は W を伴わず、Pb や Zn などの卑金属を伴う。このマグマでは Cl と F の両方が濃集している。Sn は  $\text{SnCl}_2$  や  $\text{SnCl}_3^-$  など Cl と錯イオンを作ってマグマから分離するから (Muller and Seward, 2001)、還元的なマグマで Sn と Cl の多いマグマからは Sn 鉱床ができる。もちろんフッ素との錯イオンも有力な錯イオンである。W は Cl とは結合せず、F との錯イオンを作って運搬されたと考えられる。

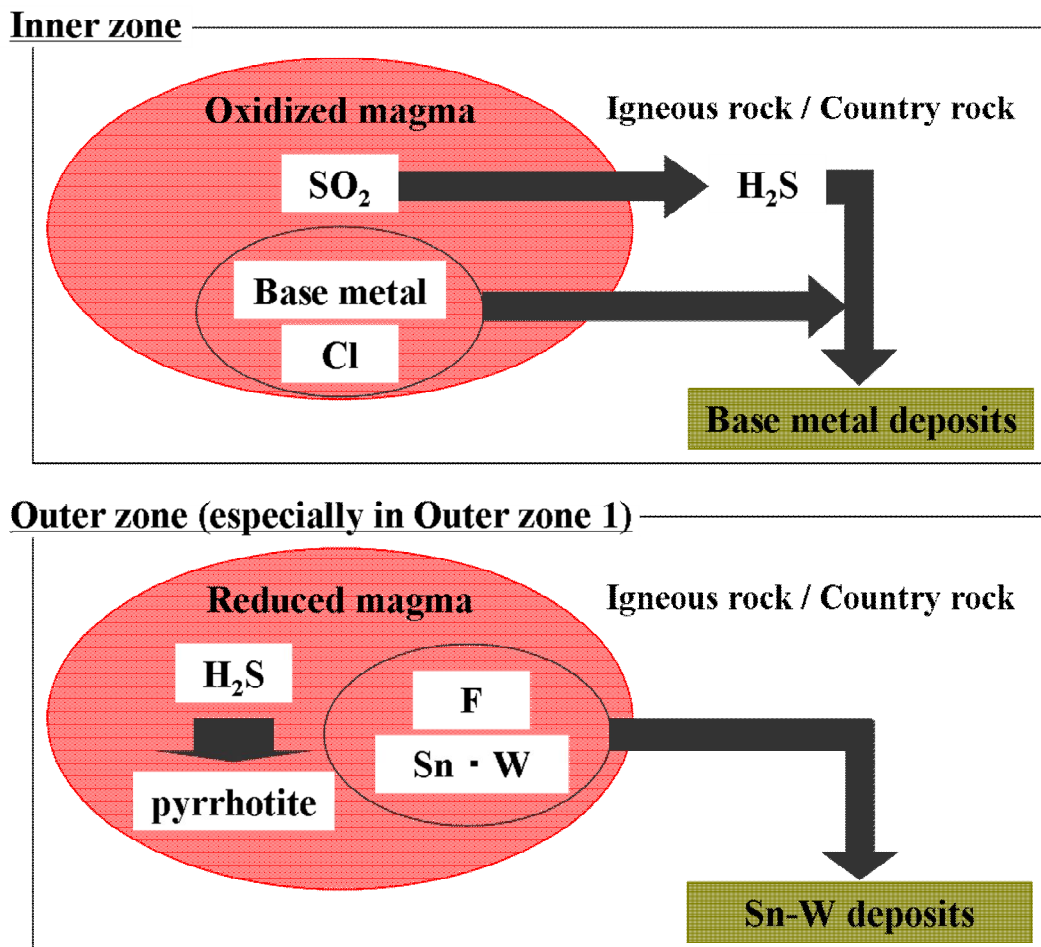


図 6 ハロゲン元素及び硫黄と鉱床形成の関係の概念図

このように、同源の花崗岩類の岩体内やその周囲で内帯の塩素に富む酸化的なマグマから放出された塩素と硫黄が卑金属鉱床を形成し、外帯のフッ素に富む還元的なマグマから放出された主にフッ素が Sn-W 鉱床を形成したことが本研究で認められた(図 6)。これは、塩素やフッ素、硫黄などの陰イオンが金属元素と結合し錯イオンを形成して金属の運搬と鉱床の形成に重要な役割を果たす (Nedachi et al, 1999; Nedachi, 2003)ことが九州の新第三紀花崗岩類とそれに伴う鉱床の形成においても確認できた。

### 第3章 鹿児島県における鮮新世以降の火山岩とそれに伴う金鉱床

#### 第1節 北薩金鉱床地域のハロゲン元素から見た広域的变化

##### (1) 地質概要

九州は深成岩に伴う鉱床のみならず、火山岩と密接な鉱床も多数存在する。鹿児島県北薩地域と大分県の別府－島原地溝帯に沿う金鉱床地域がそれである。本研究では前章において深成岩のマグマのハロゲンの挙動が重要であることを明らかにした。そこで本章では鹿児島県の北薩地域について、深成岩と同じ視点、つまり深成岩に伴う鉱床の形成において重要な役割を果たしているハロゲン元素に注目して検討を行った。

当地域は多数の火山岩と鉱床が分布し(図7)、多くの岩石学者や鉱床学者によって研究されてきた。北薩地域は肥薩火山区と北薩火山区に区別する研究者が多い。菱刈地域が属する肥薩火山区とその南方にあたる北薩火山区には玄武岩から流紋岩まで多様な火山岩が広く分布し、噴出時期も後期中新世から現在にかけて長期間にわたっている。当地域の東端は現在の火山フロントである霧島火山帯である。それらの火山岩に伴って菱刈鉱床や串木野鉱床、山々野鉱床などの多くの浅熱水性鉱床が存在する。

当地域の火山岩類の多くは輝石安山岩質であり、一部に角閃石が含まれることもあり、これが主な斑晶になっている角閃石安山岩も各地に広がっている。デイサイト～流紋岩の分布がこれに続いて普遍的であり、玄武岩は少ない。北薩地域の火山岩類は下位から、北薩古期安山岩類(～中期鮮新世)・北薩中期火山岩類(中期鮮新世～)・北薩新期火山岩類(更新世頃)に区分され、これらは川内溶結凝灰岩・川内玄武岩・米丸玄武岩に覆われる。北薩古期安山岩類は、いちき串木野市～薩摩川内市入来に分布し、久見崎累層(白亜系)を不整合に覆い、北薩中期火山岩類よりも下位の火山岩類である。北薩中期火山岩類である鹿児島湾北方山地の大部分は普通輝石紫蘇輝石安山岩質溶岩と同質火砕岩であるが、角閃石紫蘇輝石流紋岩もある。いちき串木野市～薩摩川内市入来では北薩古期安山岩類を覆い、八重層よりも下位の火山岩類である。北薩新期火山岩類の鹿児島湾北方山地には普通輝石紫蘇輝石安山岩溶岩と同質火砕岩のほかに角閃石や黒雲母を含むものがある。いちき串木野市～薩摩川内市入来では北薩中期火山岩類や八重層よりも上位の火山岩類である。

鹿児島県薩摩半島の火山活動に関してはこれまでに多くの研究が行われているが、大きく二つの考えがある。

一つ目としては、井沢(1988)や Izawa and Urashima (1989)、渡辺ほか(1992)は北薩地域や南薩地域の金鉱床が形成した年代が西から東にむかって後期中新世から現在まで変化していることに注目し、火山活動も西から東に移動する、つまり火山フロントが東進していると考えている。また、井澤(2004)では、火山の活動開始に遅れること数十万年で熱水系が成熟して金鉱化作用が始まり、熱水活動の最盛期は30～50万年間継続することを示唆した。

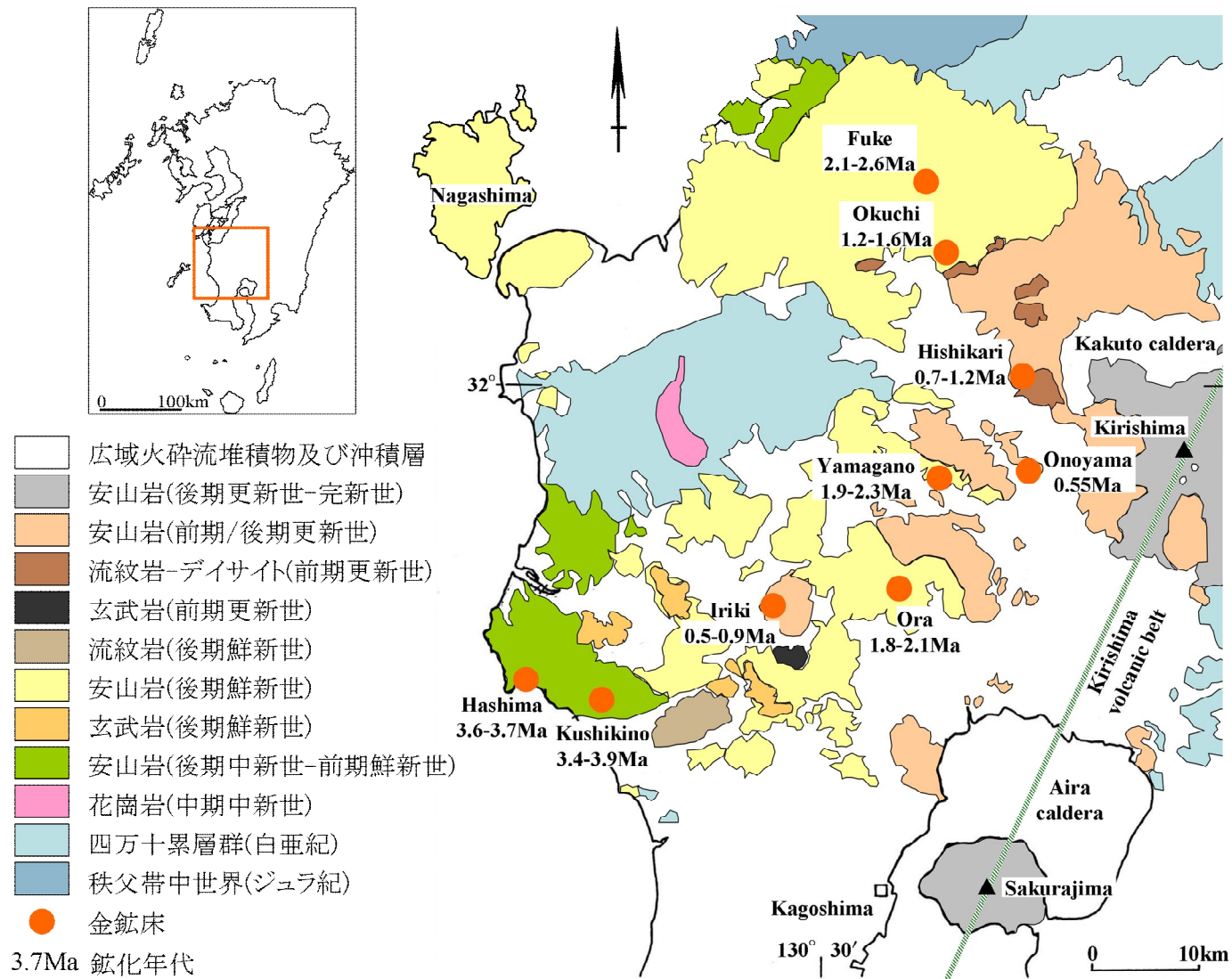


図7 鹿児島県北薩地域の地質と金鉱床 (井澤(2004)に加筆)



二つ目はこれに対し、永尾ほか(1998, 1999a, 1999b)や横瀬ほか(1998)による肥薩火山区の火山岩類の化学分析と永尾・長谷(2002)及び長谷・永尾(2003)による北薩火山区の玄武岩の化学分析から、彼らは北薩地域では海洋プレートの沈み込みに伴う島弧型マグマではないマントルブリューム起因や沖縄トラフ拡大によると考えられるマグマが形成し、現在の火山フロントラインに直交する向きに同時期の火山岩が広範囲で配列するとしている。

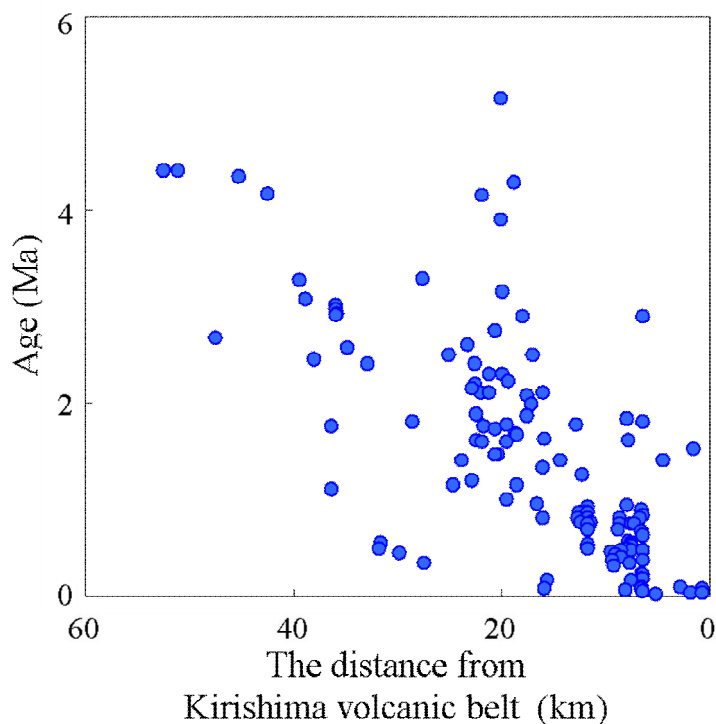


図 8 北薩地域火山岩類の噴出年代

Kaneoka and Suzuki, 1970 ; 通商産業省資源エネルギー庁, 1978, 1987, 2000 ; Taguchi et al., 1983 ; Kaneoka et al., 1984 ; Miyachi, 1985b ; 林・渡辺, 1987 ; 新エネルギー総合開発機構, 1987 ; 松本・藤井, 1989 ; Izawa et al., 1990, 1993a, 1993b ; 田口ほか, 1992 ; 井上, 1994 ; Inoue et al., 1994 ; Watanabe et al., 1994 ; 内海・宇都, 1997 ; 宇都・内海, 1997 ; 周藤ほか, 2000a, 2000b, 2001.

そこで、従来公表された本研究の対象地域の北薩地域の火山岩類の噴出年代と現在の火山フロントからのおおよその距離との関係を概観する(図 8)。花崗岩類が貫入した新第三紀から沈み込みを休止していたフィリピン海プレートが沈み込みを再開したと考えられている 6Ma(鎌田, 2003)以降の年代をプロットした。火山フロントに向かって噴出年代が巨視的には若くなっている傾向がある。これは井沢(1988)等の指摘に合っている。しかし、ほぼ同時期に噴出した火山岩は例えば 2.8Ma 前後でその分布が約 40km と幅がある。これは永尾・長谷(2002)等の指摘に合っている。よって、巨視的には西から東に向かって年代が若くなるという

井沢(1988)等の指摘を否定できないが、現在の火山フロントに直行する向きに同時期の火山岩類が配列するという永尾・長谷(2002)等の主張も支持しているようにも見える。

## (2) 岩石記載

本研究の対象地域である北薩地域の北限は伊佐市(菱刈地域)、南限は鹿児島市吉野町、東限は始良郡湧水町(菱刈地域)、西限は薩摩川内市であり、試料は北薩地域全域から採取した。採集にあたっては変質作用にも特に注意を払い、変質が著しくない岩石(プロピライト化作用の極力弱く、わずかな緑泥石や方解石が含まれている程度の岩石)を選び採集した。

採集した岩石は全体として安山岩が多く、次にデイサイト～流紋岩、玄武岩の順で、これは地質におけるそれらの分布の割合と同じ傾向である。安山岩には角閃石を含まない輝石安山岩と角閃石を含む角閃石-輝石安山岩の大きく二つに分けられ、輝石安山岩は角閃石-輝石安山岩よりも多い。デイサイト～流紋岩の石基にはガラスを含むものが多く、ほぼガラス質の黒耀岩も存在する。玄武岩の多くにはかんらん石が見られるが、イデイクス石化(もしくは反応縁)をしているカンラン石もしばしば観察される。

これらの分類に関係なく、普遍的に存在するのは斜長石があり、累帯構造が顕著である。不透明鉱物もすべての試料において見られ、磁鉄鉱とチタン鉄鉱が共存する。第2章では花崗岩質岩体の酸化型と還元型を議論したが、当地域の火山岩をもたらしたマグマはすべて酸化型(磁鉄鉱系列)マグマである。チタン鉄鉱系列マグマは存在しない。黒雲母を含む試料もあるが、非常に稀である。同試料に含まれる他の鉱物の割合と比べてその割合は低い。燐灰石は少量ながら常に存在する。

熱水作用により斜長石・単斜輝石・斜方輝石が変質し、方解石や緑泥石になる。本研究で用いた北薩地域の火山岩にもこの2つの鉱物が見られることがあるが、それは斜長石・単斜輝石・斜方輝石などの鉱物中に局部的に見られる程度である。化学分析するにあたり、この2つの鉱物がない試料が新鮮で最適であるのは当然ではあるが、変質の度合いは著しくはない試料に限ってそれらも考察の対象とした。

菱刈地域の火山岩については本章第2節にてさらに詳しく述べる。

## (3) 火山岩の化学組成

北薩地域の火山活動がどのような特徴を持っていたのかを調べるために火山岩の主要元素と一部の微量元素を調べた。分析には、主要元素及び微量元素の一部を鹿児島大学のXRF、希土類元素などをActivation Laboratories及び金沢大学のICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析装置)などを用いた。その分析値は表4、表5、表6に示した。

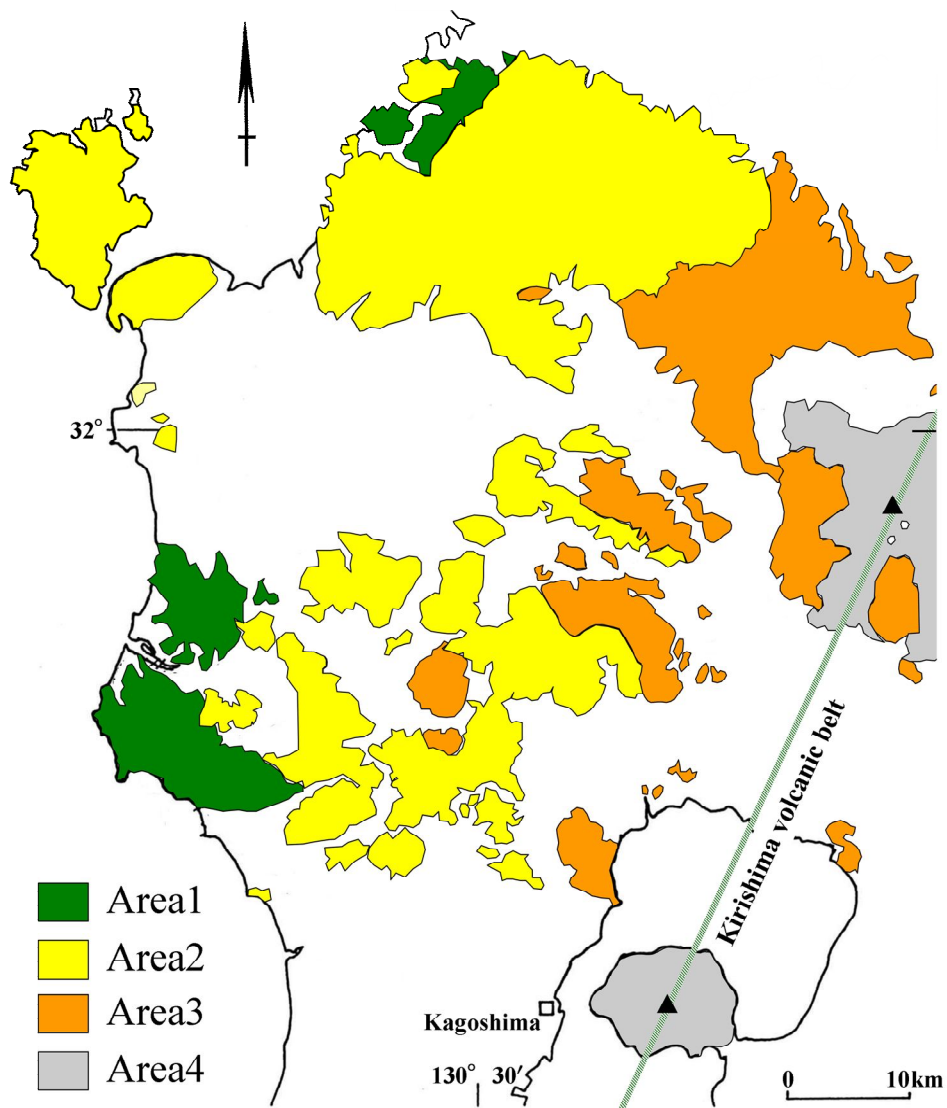


図9 北薩地域の年代区分(井澤, 2004)によるエリア分け

本研究では、図7の井澤(2004)の火山岩の年代区分に従って図9のように北薩地域を年代の古い順にエリア1(後期中新世-前期鮮新世)、エリア2(後期鮮新世)、エリア3(前期更新世-中期更新世)、エリア4(後期更新世-完新世)の4つのエリアに分け、エリアごとの特徴を検討した。

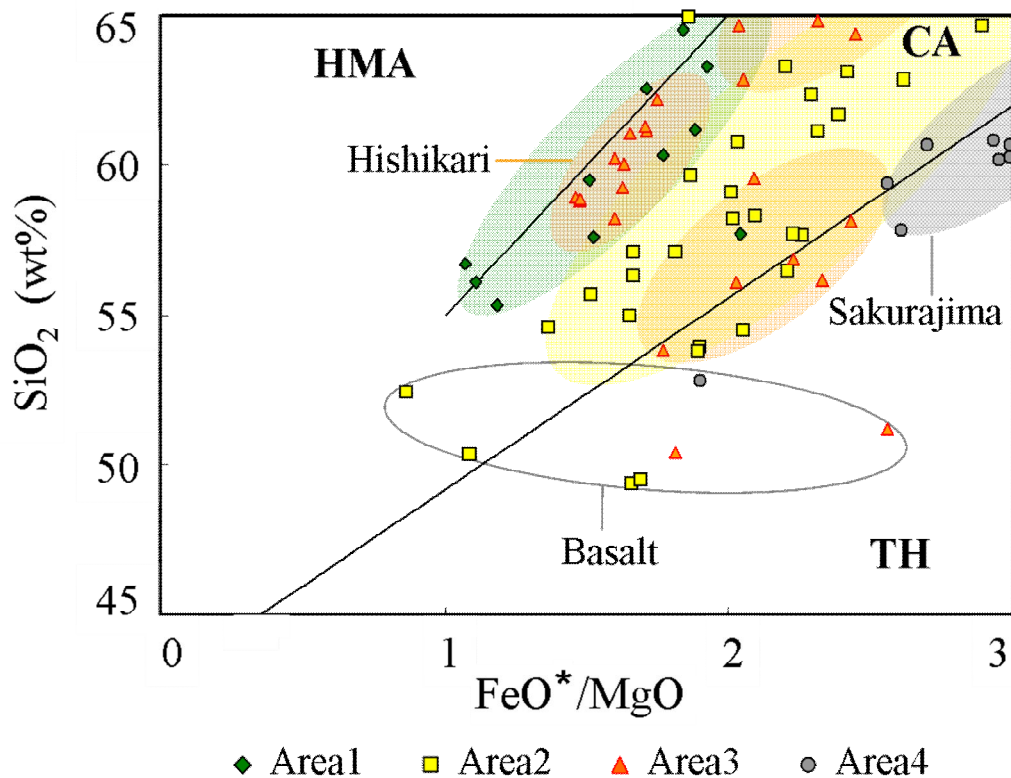


図 10 北薩地域火山岩の  $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$  図

TH: ソレイト系列      CA: カルクアルカリ系列      HMA: 高 Mg 安山岩系列

図 10 の  $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$  図から北薩地域の火山岩はソレイト系列から高 Mg 安山岩系列に属するが、エリアによってその特徴が異なる。年代が最も古いエリア 1 は高 Mg 安山岩系列及びカルクアルカリ岩系列の分化経路にのる。最も新しいエリア 4 はソレイト及びカルクアルカリ系列である。エリア 2 やエリア 3 はカルクアルカリ系列からソレイト系列であるが、菱刈地域を除くエリア 3 は低  $\text{SiO}_2$  含有量側でよりソレイト系列、高  $\text{SiO}_2$  含有量側でよりカルクアルカリ系列であるのに対して、エリア 2 では  $\text{SiO}_2$  含有量に関係なくカルクアルカリ系列からソレイト系列に広く変化しているという違いがある。また、エリア 3 は菱刈地域と菱刈地域以外とは分化経路は異なるようである。FMA 図においても  $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$  図と同様な傾向が見られる。

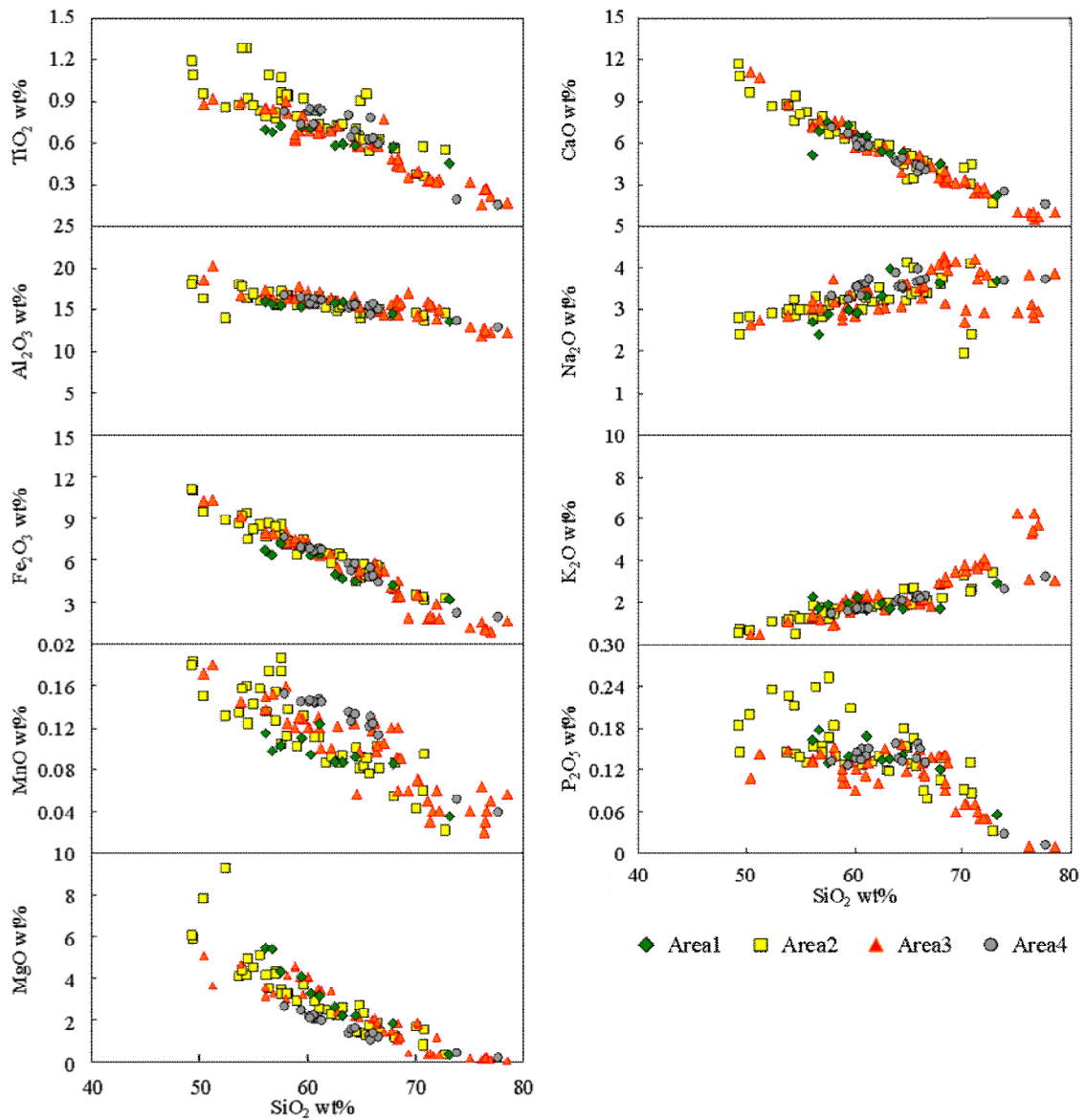


図 11 北薩地域火山岩のハーカー図

図 11 にハーカー図を示す。このグラフは  $\text{SiO}_2$  が増加するほど、マグマの固化が進んだことを示している。当地域の火山岩類の  $\text{SiO}_2$  含有量は 49～73%である。主要元素の酸化物は  $\text{SiO}_2$  に対して単調な変化を示す。 $\text{MnO}$  でエリア 1 からエリア 4 に向けてその含有量が高く、 $\text{MgO}$  が低いという傾向を除くと、エリア毎の違いは見られない。

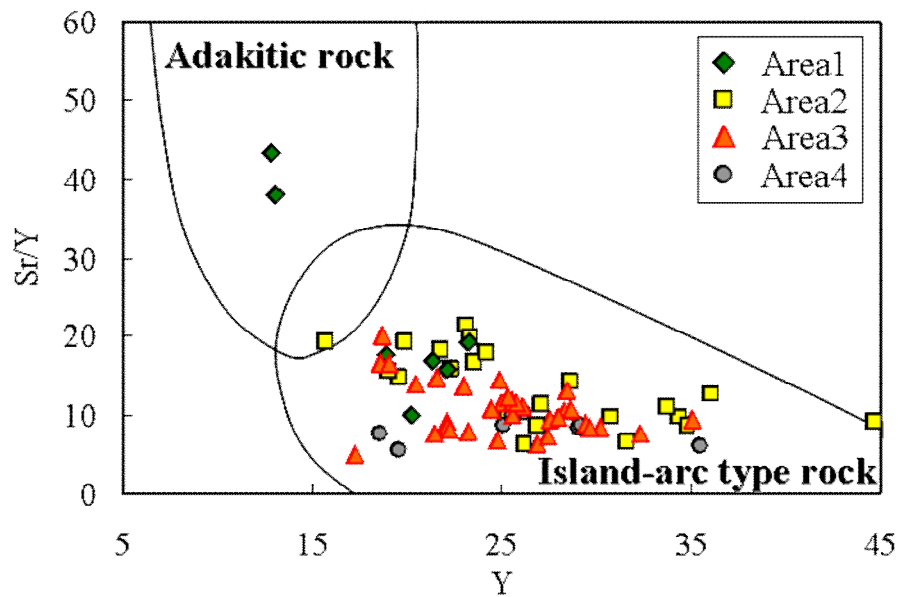


図 12 北薩地域火山岩の Y-Sr/Y 図

アダカイトの生成に関しては、Defant and Drummond (1990)は比較的若く温かいプレートの沈み込みがアダカイト質マグマの生成条件であるとし、Atherton and Petford (1993)は深さ約 50km の下部地殻において玄武岩質起源物質が融解してアダカイト質マグマを生成したとしている。高 Mg 安山岩系列及びカルクアルカリ岩系列のエリア 1 の 050707-11 と 050707-16 とエリア 2 の 041229-12 は Y-Sr/Y 図(図 12)においてアダカイトの領域に属しており、斑晶鉱物に斜長石と角閃石が有し、Defant and Drummond (1990)のアダカイトの化学的・岩石的特徴を概ね有している。しかしながら、REE パターンではアダカイトの特徴(低 HREE/LREE)は顕著には見られず、同エリアの他の試料と似たパターンを示す。北薩地域の他の試料は Y-Sr/Y 図の島弧の安山岩から流紋岩の領域にプロットされる。したがって、本研究地域にはアダカイト様岩石が極めて少ないか存在しないと考えられ、マグマ形成の要因を考える上では重要でないと判断した。

#### (4) マグマ中の塩素に関する広域的变化

現在の地球上の主なマグマの活動はプレートが作られる海嶺、プレートが消滅する島弧や大陸縁部、及びプレート内の大きく3地域に分けられ、それらの地域で形成される火成岩は化学的特徴にも違いが見られる。Nb、Zr および Y の 3 元素は、液相濃集元素と呼ばれ、結晶分化作用においても後の変成作用に伴う再結晶時にも相対濃度がほとんど変化しない(小澤, 1998)。したがって、地殻変動を受けるなどにより変質した岩石であっても、元素比によって岩石生成時の状況を推測し、起源マントルを分類するのに有用であるため、 $2\text{Nb-Zr}/4\text{-Y}$  図では上記のマグマの活動の地域の判別を行うことが出来る。

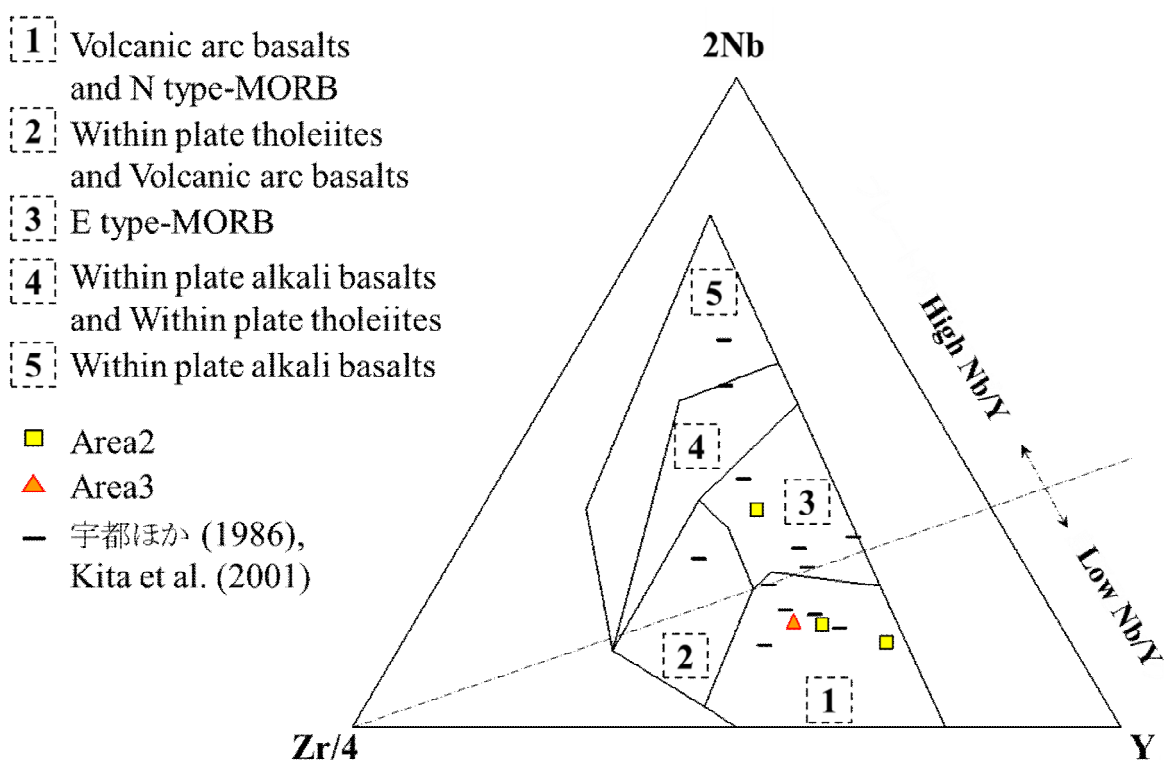


図 13 北薩地域玄武岩の  $2\text{Nb-Zr}/4\text{-Y}$  図

図 13 のように本研究試料の北薩地域の玄武岩及び宇都ほか(1986)、Kita et al. (2001)の北薩地域の玄武岩をプロットすると、北薩地域には海嶺型・島弧型から島弧型・プレート内型、海嶺型、プレート内型の様々なタイプのマグマが存在していることを示している。そこで、本研究では北薩地方の火山岩類からプレート内型マグマと思われる岩石を区別するためにすべての火山岩を Nb/Y 値を使って、図 13 の Zr/4 から Nb/Y=0.25 に向かう線を境界として当地域の火山岩を高 Nb/Y 値と低 Nb/Y 値に簡易的に 2 つに分ける。

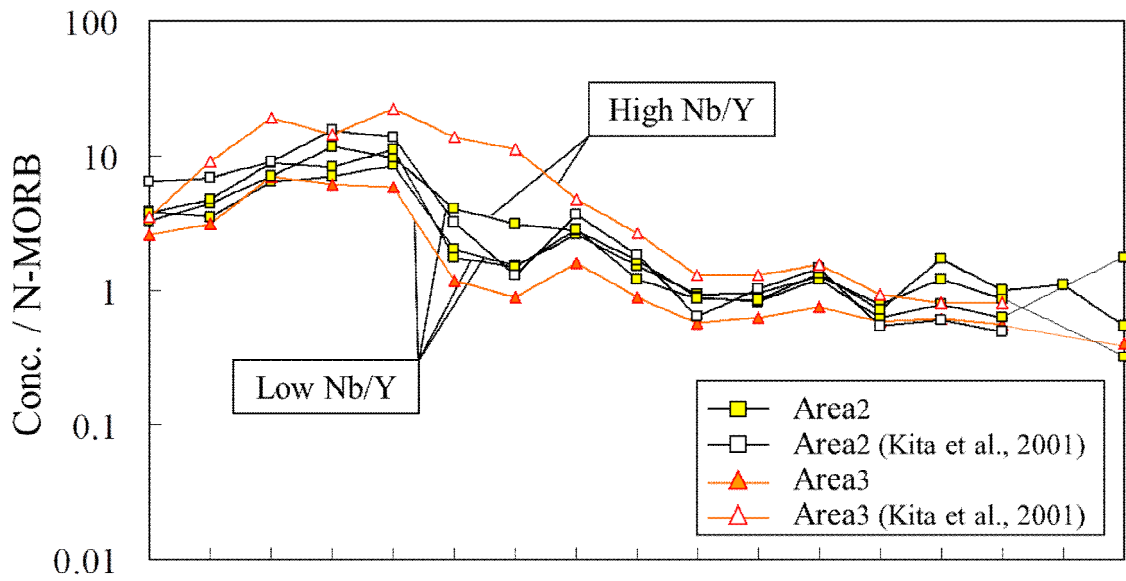


図 14 北薩地域玄武岩のスパイダーダイアグラム

また、液相濃集元素をN-MORBの組成で規格化したスパイダーダイアグラムは2Nb-Zr/4-Y図と同様に判別図としてよく使われる。スパイダーダイアグラムでは、島弧などの沈み込み帯の火山岩はNbの負の異常を示し、特徴的に高いTh/Nbの値を持つことが良く知られている(例えば、Pearce, 1982 など)。スパイダーダイアグラムの化学成分の配列は目的により様々ではあるが、本研究ではPearce (1982)に従うと、北薩地域の玄武岩はNbの負の異常と高いTh/Nb値を示す島弧型と、それらの特徴のないプレート内型の特徴が見られる(図 14)。前者は図 13における高Nb/Y値、後者は低Nb/Y値に対応している。

まず、高Nb/Y値について考える。高Nb/Y値の玄武岩は本試料中には050424-20のみではあるが、先に述べたようにスパイダーダイアグラムでは島弧玄武岩の特徴であるNbの負の異常は示さない(図 14)。一方、高Nb/Y値の安山岩から流紋岩の火山岩は全てNbの負の異常を示すが、その度合いの違いが分化の程度によらず見られる。ThはNbと同様に変質・変成作用では移動しにくいいため、島弧型の火山岩であるか否かの判定にはその2つの元素を用いるのは有効であると考えられていることから、本研究ではNbの負の異常の度合いとしてTh/Nb値を用いる。図 13における玄武岩の低Nb/Y値のNbの負の異常程度(Th/Nb=0.62)を境として、さらに2つに分ける。高Nb/Y値ではあるが強いNbの負の異常を示す安山岩から流紋岩のパターン(図 15-B)は図 15-Cによく似ており、島弧型の特徴を示している。これらの火山岩はプレート内型マグマよりは島弧型マグマの影響が強いと考えられる。一方、高Nb/Y値で低Th/Nb値の安山岩から流紋岩はプレート内型マグマによる可能性が高い。



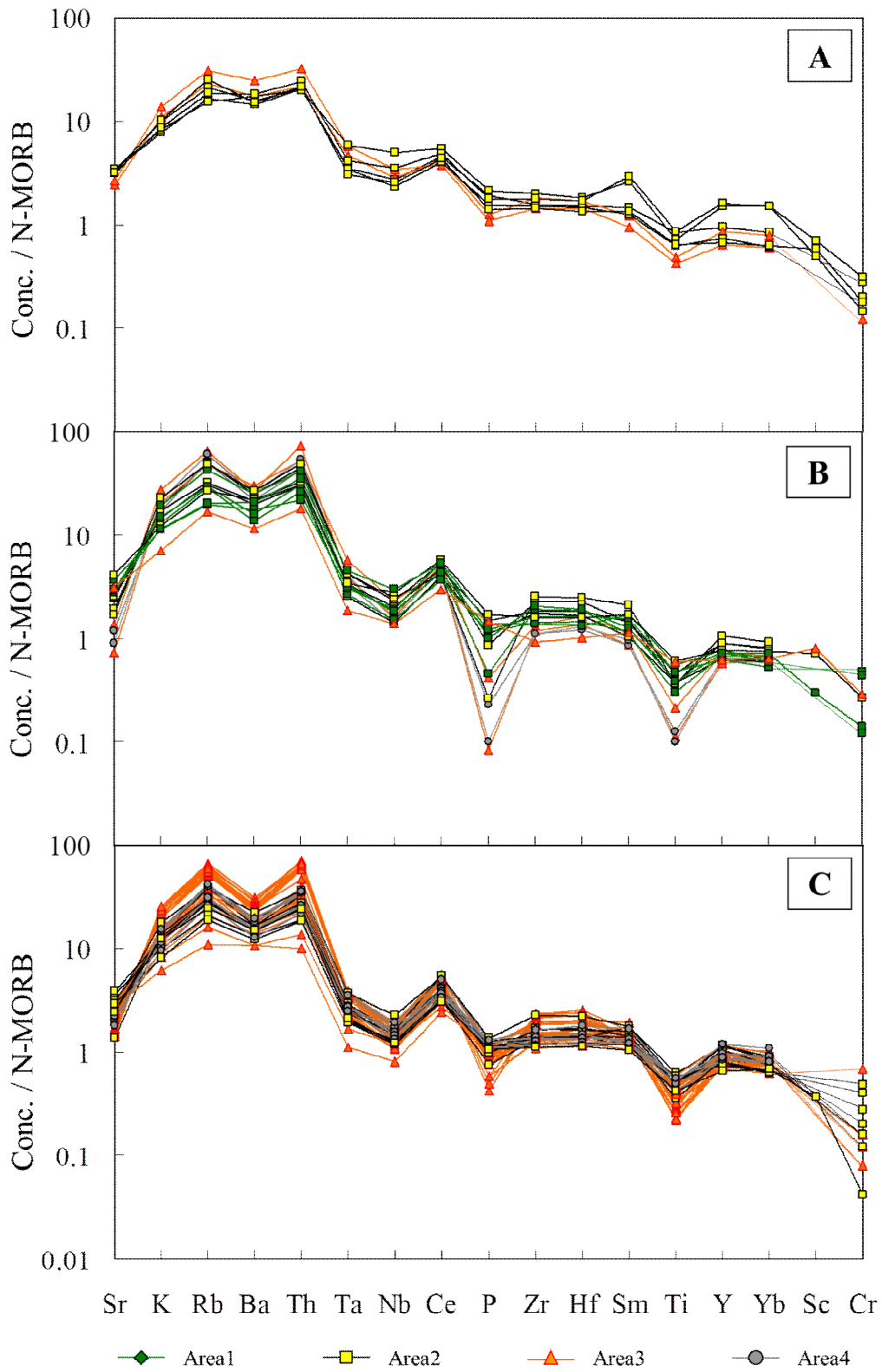


図 15 北薩地域の安山岩から流紋岩のスパイダーダイアグラム

A: 高 Nb/Y 値・低 Th/Nb 値

B: 高 Nb/Y 値・高 Th/Nb 値

C: 低 Nb/Y 値

以上のことから、高 Nb/Y 値の玄武岩と高 Nb/Y 値で低 Th/Nb 値の安山岩から流紋岩(図 15-A)をプレートの沈み込みに起因しないと考えられるプレート内型的マグマ、低 Nb/Y 値の火山岩(図 15-C)と高 Nb/Y 値で高 Th/Nb 値の安山岩から流紋岩(図 15-B)をプレートの沈み込みに起因すると考えられる島弧型的マグマと本研究では呼ぶことにする。このように当地域の火山岩を2つに分けると、その特徴を指摘することが出来る。

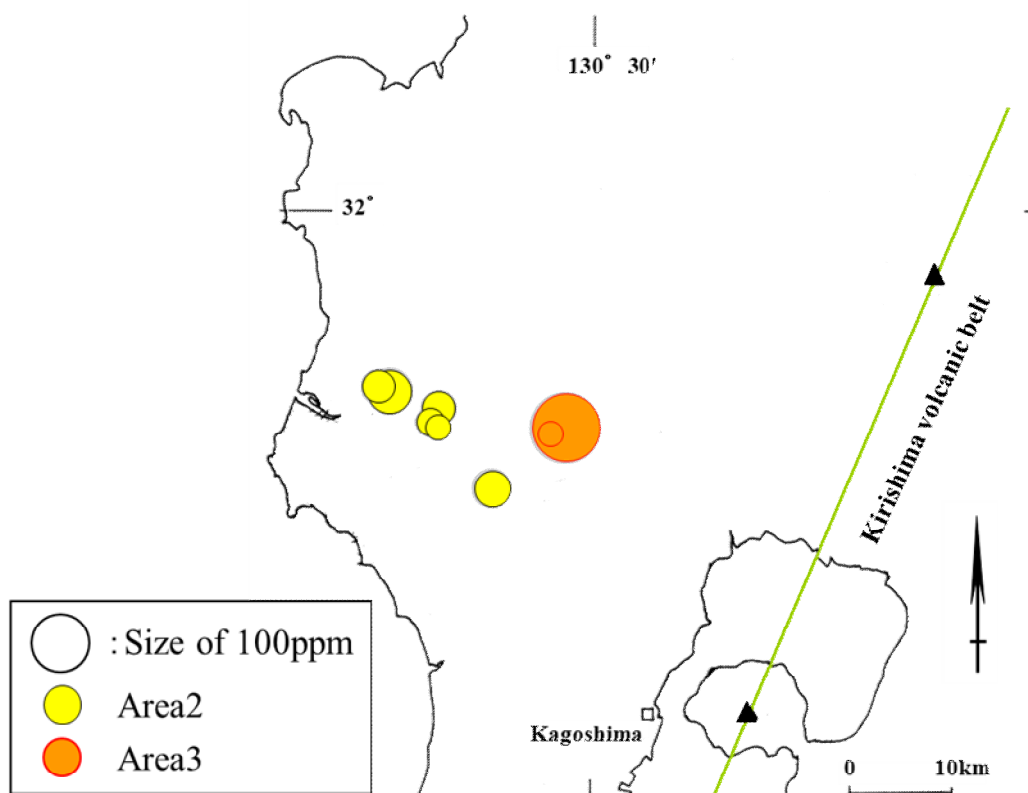


図 16 プレート内型的マグマの分布とその塩素含有量  
○の大きさが塩素含有量の大きさを示す

プレート内型的マグマはWNW-ESE方向に集中して分布し、これらの火山岩のCl含有量は18ppm から 141ppm で大半が 60ppm 以下と低い値が多い(図 16)。この方向は永尾・長谷(2002)が島弧型マグマ以外のマグマの存在があるとする方向とほぼ一致する。

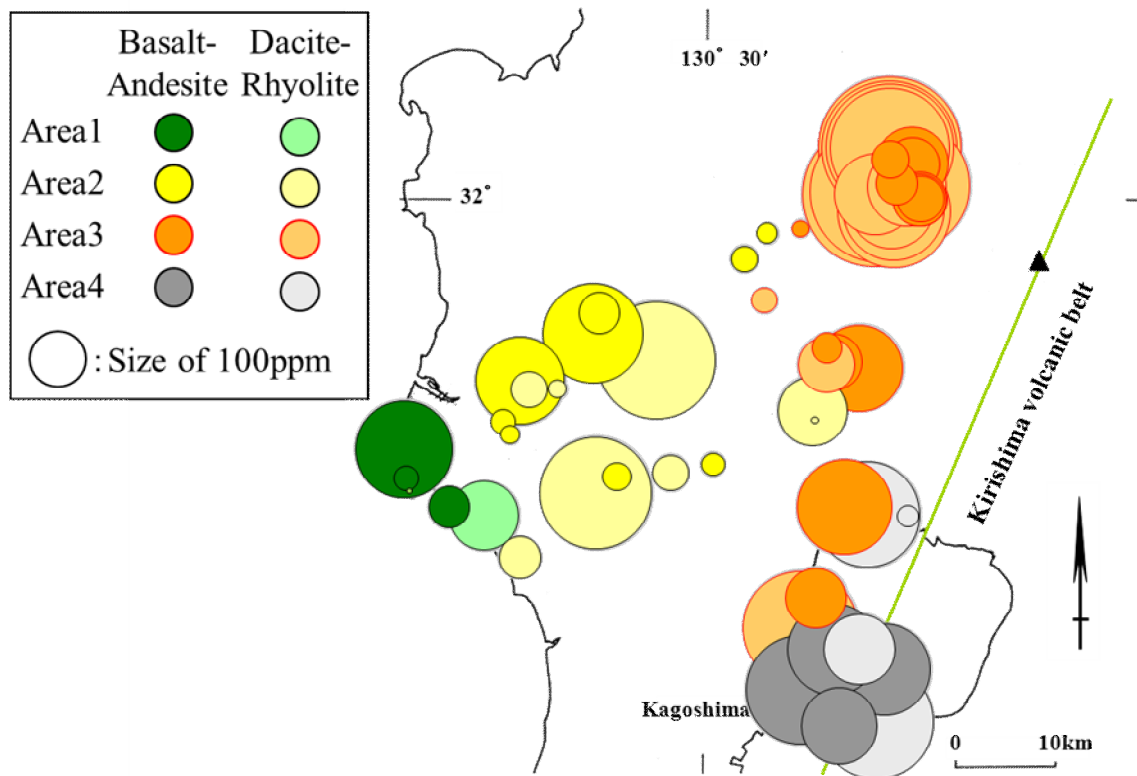


図 17 島弧型的マグマの分布とその塩素含有量  
○の大きさが塩素含有量の大きさを示す

一方、島弧型的マグマでは、図 17 のように塩素含有量の多い火山岩が存在することが特徴であり、数 ppm から 735 ppm で変化している。安山岩よりもデイサイトや流紋岩で塩素含有量が高い傾向はあるが、デイサイトや流紋岩でも低 Cl 含有量も存在する。Gill (1981) は沈み込み帯マグマの Cl/K はその他のマグマのそれよりも高い傾向が見られることを述べており、本研究においてもそれと類似した結果が得られた。塩素含有量の違いに関して不明瞭ではあるがエリア 2 とエリア 3 で NEN-SWS 方向の帯状分布が認められ、エリア 1 とエリア 4 では高 Cl 含有量と低 Cl 含有量の分布は重なっているようである。また、北薩地域に分布する多数の金鉱床の周辺の島弧型的な火山岩は塩素含有量が高い傾向にある。北薩地域全域のプレート内型的マグマの周辺には金鉱床がほとんど見られないことと、プレートの沈み込みに起因しないマグマの存在が永尾ほか(1998)等によって指摘されている肥薩火山区(特にエリア 2)には範囲が広いものの金鉱床が胚胎していないことを合わせて考えると、北薩地域全域においてプレート内型的よりも島弧型的の塩素に富むマグマに金鉱床が伴うようである。Hosono et al. (2003, 2008) は、菱刈地域の火山岩類の Sr や Nd、Pb の同位体比から菱刈地域の火山岩はプレート内型マグマが菱刈地域の下部地殻と同化して形成されたと述べている。しかし、彼らは Nb 含有量について議論していない。本研究では菱刈地域ではほとんどが低 Nb/Y 側で、特に安山岩でその値は低いため、島弧型的マグマとして扱った。

プレートの沈み込み帯の火山は帯状の2~3列の配列を示すことが多く、それらの火山列では系統的にマグマの化学組成が変化する場合がある。一般的に、沈み込み帯の火山岩中のKの含有量が背弧側ほど多くなっており、プレートの沈み込み角度が緩やかな東北日本弧も同様の傾向が見られる。東北日本弧は他のLIL元素(Rb, Sr, Ba等)、HFS元素(Ze, Nb, Hf等)、Pbなども背弧側のほうに濃集している(Sakuyama and Nesbitt, 1986)。このような液相濃集元素の含有量が変化する原因としては、これまでにいくつか提唱されてきたが、もっとも有力なのは部分融解の程度の違いであると考えられている。巽(1995)では海洋島弧における島弧横断方向の玄武岩のBa/Pbの変化を示しており、いずれの島弧でも背弧側ほど高Ba/Pb値を示している。

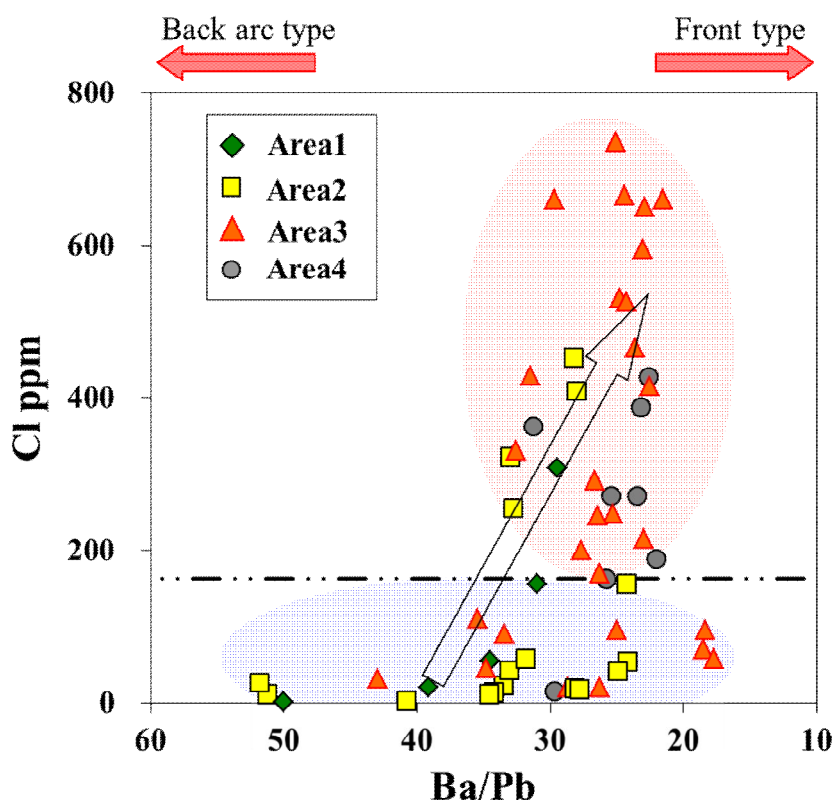


図 18 島弧型的マグマの Ba/Pb と塩素含有量の関係

そこで、北薩地域の島弧型的マグマの火山岩の Ba/Pb と塩素含有量の変化を見ていく(図 18)。対象となっている北薩地域の火山岩の塩素含有量の中央値は 162ppm で、その値を境界として大きく2分し、その位置関係を検討する。例外はあるものの、塩素含有量と Ba/Pb には相関が見られ、火山フロント側の火山列を示す低 Ba/Pb 値に塩素含有量が高い傾向が見られる。エリア 2 では西部から東部に向かって塩素含有量の低い火山岩と高い火山岩の2回の繰り返しが見られるので、ここではエリア 2 をさらにエリア 2 西部とエリア 2 東部の2つに分けて考える。その場合、北薩地域はエリア 1・エリア 2 西部・エリア 2 東部・エリア 3・エリア 4 に分けら

れ、エリアの幅(距離)はほぼ等間隔である。エリア 2 西部・エリア 2 東部とエリア 3 ではそれぞれのエリア中で現在のより火山フロント側では高塩素含有量で低 Ba/Pb 値の火山フロント側のマグマ、より東シナ海側では低塩素含有量で高 Ba/Pb 値の背弧側のマグマが存在する。このことから、巽(1995)の海溝型—背弧型マグマの繰り返しが北薩地域に存在していると読み取ることができそうである。

#### (5) 火山岩の化学組成から推測される地質構造(仮説)

プレート内型的マグマの発生は WNW-ESE 方向に分布しているが、九州南部において WNW-ESE 方向もしくはそれに近い方向についてはいくつかの地質的特徴が見られる。そのひとつは、神戸・大沢(1963)、太田(1971)が川内川に沿う NW-SE 方向の断層によって仏像構造線が転位していると推定したことである(角田ほか(1992)は Sendai river fault と呼んだ)。さらに、浅発地震列で、E-W または WNW-ESE 走向に見られる(角田ほか, 1995)。このことから角田ほか(1995)は、WNW-ESE 方向の transverse fault が北薩地域に存在することを提案している。石原・吉田(1992)は WNW-ESE 方向のプレートの断裂(セグメント化)を提案している。角田ほか(1995)や石原・吉田(1992)に共通するのは、桜島付近を横切る断裂である。この延長線上近くに本研究のプレート内型的マグマが分布している。ただし、transverse fault に関してはその存在が疑問視する意見もあり、清水ほか(1999)は北薩地域ではデータ数が少ないためではあるものの transverse fault が見られないことを述べている。しかしながら、これらのことから北薩地域はこの方向に何かしらの制約を受けていると考えられ、プレート内型的マグマの配列もこれらと関わりがあることが示唆される。

次に、島弧型的マグマの化学的特徴などから、正確な火山岩の年代が分からないため不鮮明ではあるものの年代を追う毎に火山フロントが断続的に東進していると考えられる。その断続的な移動の原因としてスラブの千切れや折れが数度起こった可能性あるかもしれない。沖縄トラフの活動に起因する横方向の力を受けていること、それに加えてフィリピン海プレートは年代が若くて十分に冷え切っておらず、プレートの厚さが比較的薄いため、その形状は変形しやすく、断裂等も起きやすいと考えられているからである。紀伊半島や四国では、変形・断裂しやすいというフィリピン海プレート自体の特性のためにフィリピン海スラブは、スラブが断裂したり、千切れて孤立したり、屈曲したりと複雑な形状をしている(石川・石原, 1999 ; 石川, 2001)。山口県ではスラブが折り重なったり千切れたりしたことが原因と考えられる地震も観測されている(石川, 2001)。東海地方に関しても山崎・大井田ほか(1985)によって複雑な形状が示されている。しかしながら、同じフィリピン海プレートではあるが、九州と四国・中国では沈み込む傾斜や方向など相違点があり、九州と四国地方間のスラブが連続しているかどうかよく分かっていない。そのため、現段階では紀伊半島のような例がそのまま北薩地域に適用出来るかどうかは不明で、火山フロントの東進の原因を考えるためにはまだ様々な検討を行わなければならない。まずは詳細な火山岩の年代を調べるのが必要になるだろう。

## 第2節 菱刈鉱床の成因

### (1) 菱刈地域の地質概要

鹿児島県薩摩半島には数多くの浅熱水性金鉱床が胚胎している。その中でも、菱刈鉱床は総金量 250 トン以上の大規模金鉱床で、発見以来数多くの研究がなされ新しい知見が得られてきた。

金属鉱業事業団・住友金属鉱山株式会社(1987)や Izawa et al.(1990)らは、この地域は安山岩とデイサイト(流紋デイサイト)が繰り返し噴出し、菱刈鉱床はこれらのデイサイトが活動した比較的長い期間にわたって形成されたと考えた。Ishihara et al. (1986) は、硫黄同位体比を測定し、菱刈金鉱床の硫黄はマグマ起源であると結論した。また Sr 同位体比から、金鉱化作用には最も初生の珪長質ないし中性マグマが関係していると考察した(Ishihara et al., 1990)。Hosono and Nakano (2003, 2004) および Hosono et al.(2003, 2008)は Sr-Nd-Pb 同位体比を詳細に調べ、当地域の火山岩を南部の獅子間野グループと北部の黒園山グループに分けて、いずれのグループもマントル起源の低カリウム高アルミナ玄武岩質マグマが大陸プレート縁辺部の下部地殻を構成する花崗閃緑岩質物質を同化したもので、両者は同化の程度と進化様式が異なると解釈した。鉱化流体は中～深部地殻の変成水とマグマ水の混合物が四万十層群とはほとんど反応せずに獅子間野流紋岩質デイサイトと共に、裂隙に沿って上昇したと考察した。Morishita and Nakano (2008)は鉱化作用に伴う C と Sr の同位体比を 3 次元的な地質構造体の中で解析し、マグマ水と天水が、付加体(四万十層群)や火山岩とさまざまな程度に反応しながら鉱床を形成したと考えた。さらに菱刈鉱床への付加体の関与を、付加体の存在しない野矢鉱床地域で浮き彫りにした(Morishita and Takeno, 2010)。

図 19 は MMAJ and SMM (1987)が作成した地質図であり、本研究で用いた試料採集場所を加えた(古澤・根建, 2012)。

菱刈地域は鹿児島地溝の北部、加久藤カルデラの西方壁に位置し、中生代の付加体である四万十層群を基盤に、第三紀鮮新世末から更新世にかけての火山岩類が不整合に覆っている。さらに菱刈鉱床付近より西方はシラスと溶結凝灰岩により厚く覆われている。火山活動は安山岩とデイサイトの交互の噴出で特徴付けられ、下位から、菱刈下部安山岩(2.4～0.9Ma)、黒園山デイサイト(1.6～1.0Ma)、山田デイサイト(1.2Ma)、菱刈中部安山岩(0.8Ma)、獅子間野デイサイト(1.1～0.7Ma)、菱刈上部安山岩(0.6～0.5Ma) で構成される(MMAJ and SMM, 1987; Izawa et al., 1993a; 金属鉱業事業団, 1995 ; 通商産業省資源エネルギー庁, 1999)。いずれの火山岩も溶岩流と同質の火山砕屑岩からなる。菱刈下部安山岩はプロピライト化作用が著しく、四万十層群と共に鉱床の主要な母岩となっている。これに対して黒園山デイサイト及びその上位の火山岩には鉱化の兆候は少なく、微弱な石英脈及び変質作用が認められる程度である。Hosono and Nakano (2003, 2004)や Hosono et al. (2003, 2008)は、菱刈地域の火山岩を黒園山地域と獅子間野地域に分けているが、後者の地域に出現するとされる山田デイサイトが鉱床近傍に露出する。従って本研究では Hosono and Nakano (2003)以前に広く認められている上記の考えに立つ。

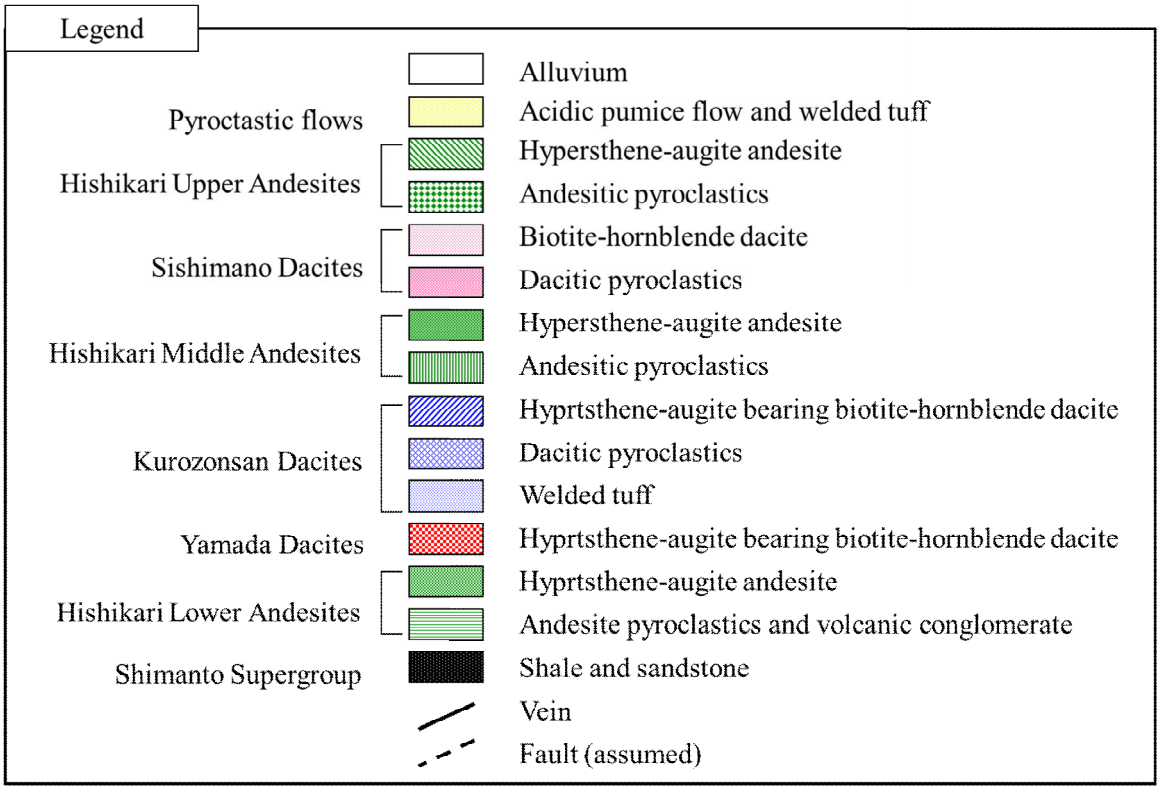
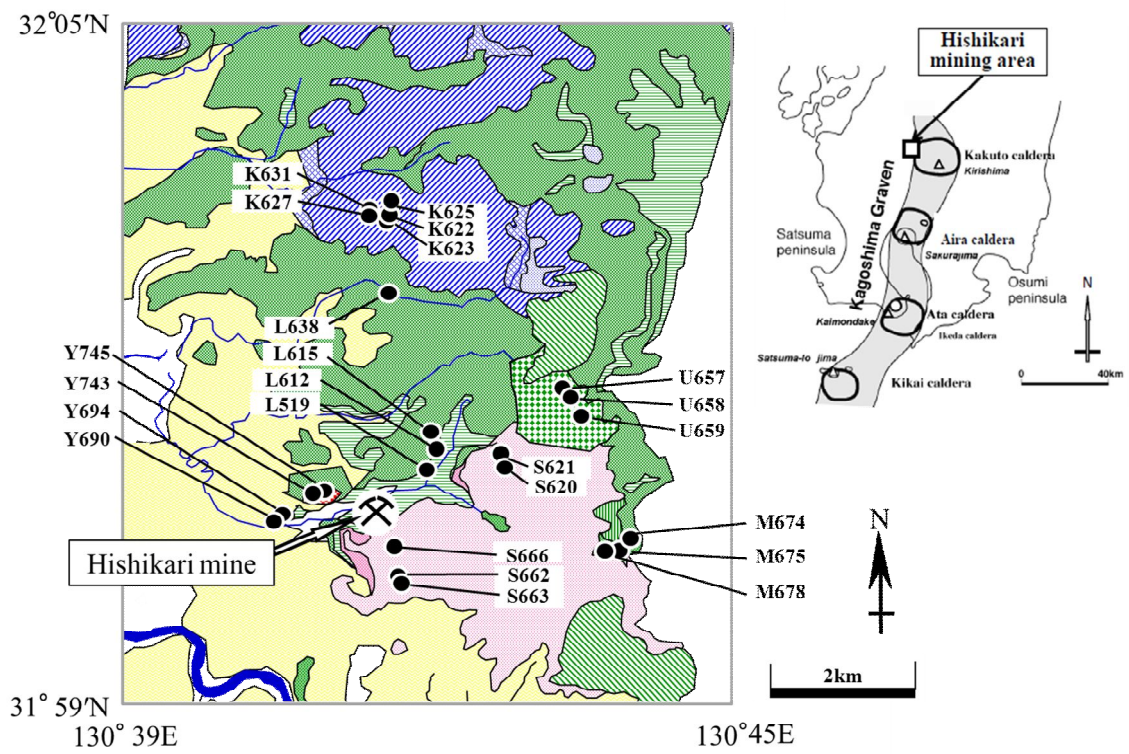


図 19 菱刈地域の地質概略図(MMAJ and SMM (1987))  
及び試料採取場所(古澤・根建, 2012)

四万十層群は地表では観察されずに菱刈鉱床坑内において確認される。砂岩・頁岩からなり、鉱床周辺ではプロピライト化作用が強く、黄鉄鉱化・緑泥石化・炭酸塩鉱物化が広く認められる。鉱脈近くあるいは四万十層群最上部には局部的に赤鉄鉱化が強く進んでいる。当地域には基盤の盛り上がりによるドーム構造がいくつかあり、鉱床の多くはこの兆部あるいは頂部に胚胎している。菱刈鉱床の鉱体は浅熱水性金銀石英氷長石脈をなす。脈石鉱物は石英・氷長石・粘土鉱物などで、主要な鉱石鉱物はエレクトラム・セレン銀鉱・黄銅鉱である。山田鉱床群では鉱脈中に赤鉄鉱が沈殿している。鉱化作用は、氷長石を用いた K-Ar および  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  放射年代から、1.2Ma から 0.6Ma まで続いた (Izawa et al., 1993a; Sanematsu et al., 2005; Tohma et al., 2010)。

## (2) 火山岩の産状と化学組成

当地域の火山活動の特徴を調べるために火山岩の主要元素と一部の微量元素を調べた。揮発性成分は鉱床形成を考える上で重要な情報であり、噴出後の散逸の可能性に関する議論を避けるため、各火山岩類の火砕流ではなく急冷した溶岩流から試料を採取した。

菱刈下部安山岩：斜長石・単斜輝石・斜方輝石・磁鉄鉱・薄片により角閃石を斑晶に、石基は主に斜長石とガラス・単斜輝石・斜方輝石からなる。

黒園山デイサイト：斑晶は斜長石・角閃石・単斜輝石・黒雲母・石英・磁鉄鉱・チタン鉄鉱等からなる。石基(～58%)中にはガラスが圧倒的に多く、真珠岩状構造を示す。石基中の構成鉱物は斑晶と類似するほか、微晶質正長石が存在する。

山田デイサイト：斑晶は斜長石・単斜輝石・斜方輝石・角閃石・石英等からなる。石基が多く(74%)、ガラス質である。石基には長石・石英・磁鉄鉱の他に黒雲母が存在する。発泡の度合いが悪く、ドーム状を呈している。

菱刈中部安山岩：斜長石・単斜輝石・斜方輝石・カンラン石・磁鉄鉱・チタン鉄鉱を斑晶に、石基は主に斜長石とガラス・単斜輝石・斜方輝石と磁鉄鉱からなる。

獅子間野デイサイト：斑晶は斜長石・角閃石・磁鉄鉱・チタン鉄鉱等からなる。黒雲母は骸晶としてのみ存在している。石基が圧倒的に多く(81%)、ガラスは真珠岩状構造を示す。石基結晶は主に斜長石であるが、微量の石英・磁鉄鉱・黒雲母・微晶質正長石が存在する。

菱刈上部安山岩：斑晶は斜長石・単斜輝石・斜方輝石・カンラン石・磁鉄鉱からなり、石基は主に斜長石・磁鉄鉱・単斜輝石とガラスからなる。

デイサイトの鉱物組成の違いは輝石と黒雲母の有無と斜長石の量比(17%, 19%, 34%)であり、さらに石基の割合(81%, 74%, 58%)が異なっている。

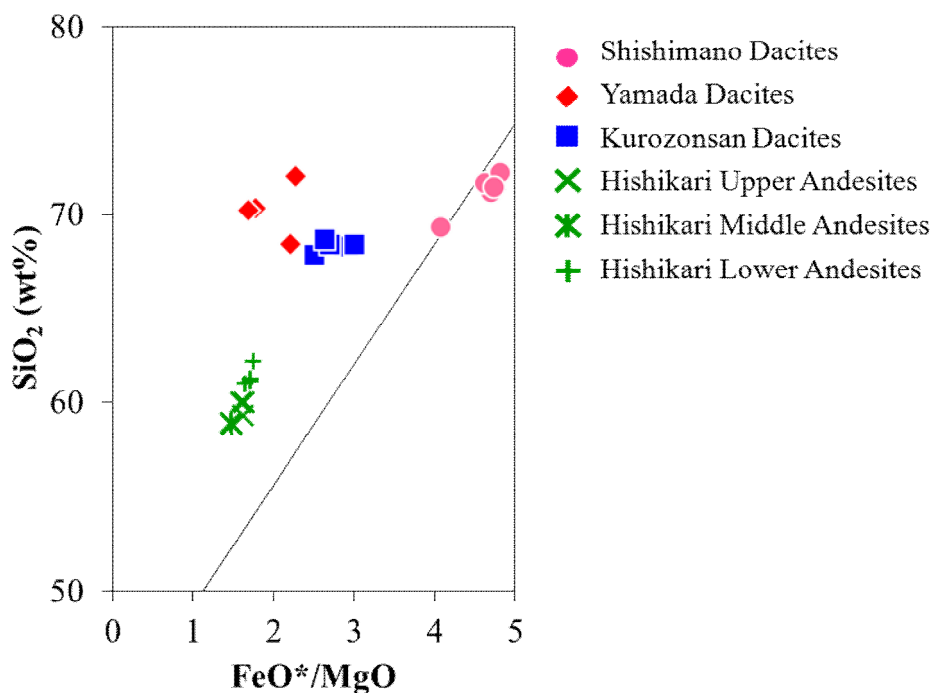
火山岩の化学組成を表 5、表 6 に示す。主に ICP-MS を使った。ICP-MS 分析はカナダの Activation Laboratories Ltd. (通称 Actlabs) に依頼した。表 5 の主要元素の測定誤差は 0.01wt% である。微量元素の測定限界は表 6 中に表示した。他に次のような分析手法を用い



た。FeO 含有量は ICP-MS とは別に Actlabs に依頼した。Cl については、粉末試料を加圧して鹿児島大学の蛍光 X 線分析装置(理学 ZSX100e/AG)で測定した。Rh 管球に 50kV, 100mA を印加し、産業総合研究所地質調査総合センターならびに米国地質調査所の粉末標準試料を用いて検量線を作成し検量線法で測定した。検量線の相関係数は 0.998 であった。試料中の Cl は脱ハリ作用や変質作用の影響を受けやすいと考え、極力新鮮な試料を用い、かつ洗浄(超音波洗浄 1 min、遠心分離機 3000rpm で 1 min、のち乾燥)を繰り返して含有量が一定であることを確認して結果を出した。変動する場合でも 2、3 回で一定値になった。また F はイオンメーターを用い、Ishikawa et al. (1980)の測定方法に従った。測定誤差は±10ppm であった。

さらに、デイサイト中のガラスの化学分析は EPMA(島津製作所製 EMX-SM)を用いて主要元素と Cl について行った。測定条件は加速電圧 15kV, 試料電流 10nA, ビーム径 50 μm で、試料を 100 μm/min で移動させながら Cl を除いて 50 秒間測定した。Cl は 150 秒間測定した。標準試料は主要元素については合成 SiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 天然の anorthite, albite, orthoclase, augite, biotite を併用し、Cl は pyrosmalite (Cl=5.74wt%)と biotite (Cl=0.82wt%)を用いた。補正計算は Bence-Albee 法を用いた。表 5 には、このようにして求めた 4 ないし 8 点のガラスの分析結果の平均値を記載した。主要元素の測定の相対誤差は 1%以下、それ以下の元素では概ね 2%以下である。

図 20 の SiO<sub>2</sub>-FeO\*/MgO 図から、菱刈地域火山岩類のほとんどがカルクアルカリ岩系列の分化経路にのることが分かる。



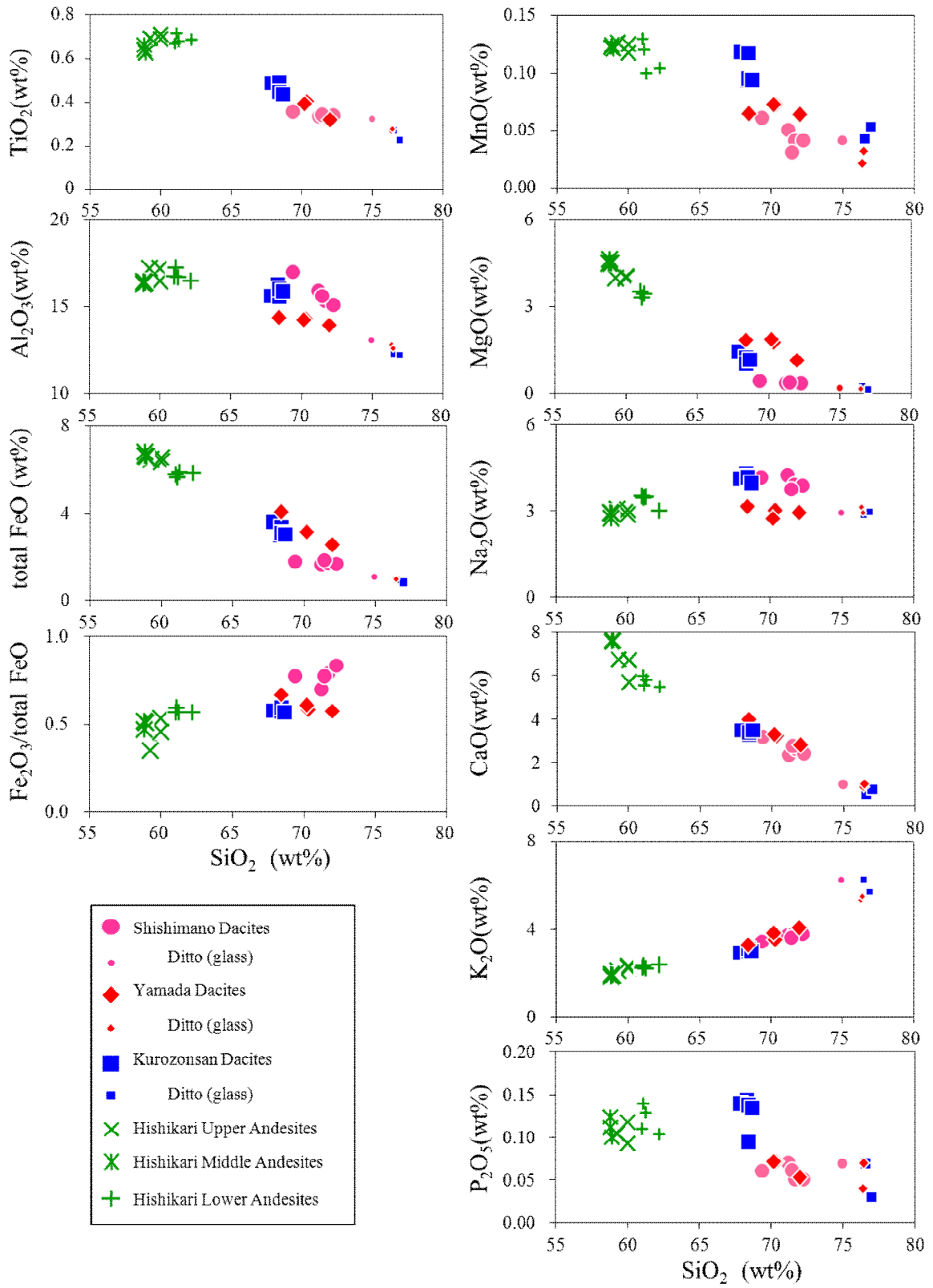


図 21 菱刈地域火山岩類のハーカー図

図 21 に酸化物のハーカー図を示した。多くの元素で  $\text{SiO}_2$  増加に伴い安山岩からデイサイト中のガラスまでほぼ直線状に変化する。デイサイトは Hosono and Nakano (2003) が指摘したように流紋岩質デイサイトである。ただし、ここでは、従来の通称でデイサイトと呼称する。デイサイト中のガラスは  $\text{SiO}_2$  75~77% の流紋岩組成で、 $\text{K}_2\text{O}$  に若干の違いがある以外ほとんど同じである。ガラスの  $\text{K}_2\text{O}$  は山田、黒園山、獅子間野デイサイトの順に高くなっている。安山岩からガラスへの変化曲線でデイサイトのずれは斑晶のモードおよび組成の違いを反映している。例えば、輝石の多い山田デイサイトでは黒園山および獅子間野デイサイトに比べ  $\text{MgO}$  と  $\text{FeO}$  に富み、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_2\text{O}$  に乏しい。また、デイサイトの  $\text{F}_2\text{O}_3/\Sigma\text{FeO}$  は安山岩のそれより高い。デイサイトの中では山田デイサイトが安山岩の値に近い。

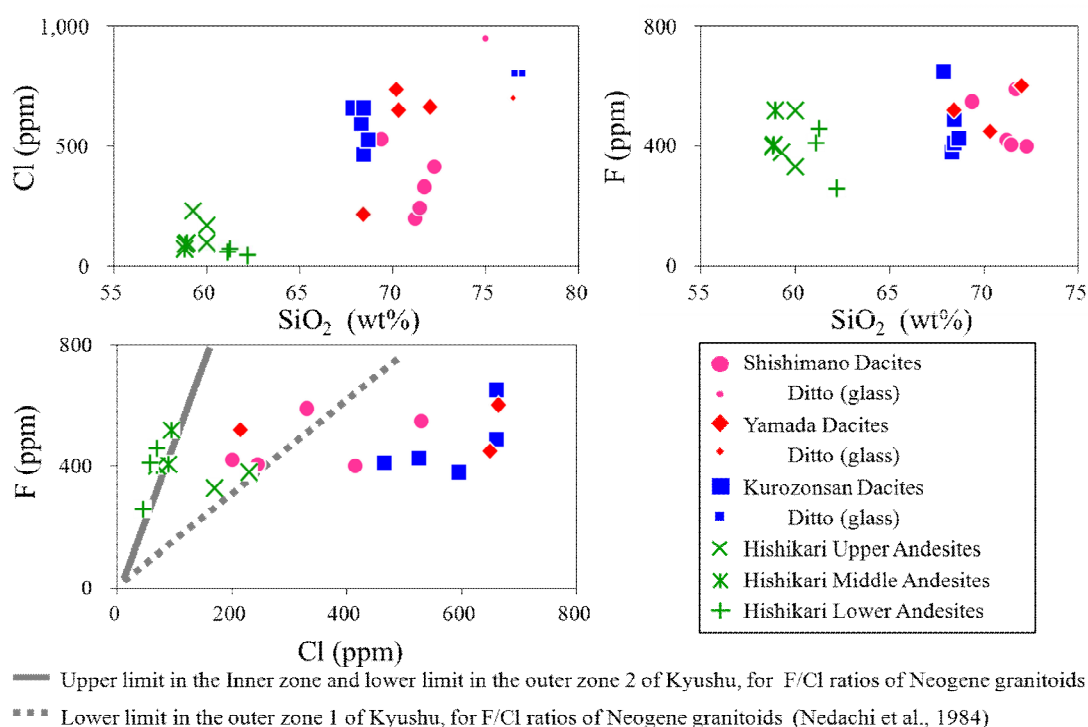


図 22 菱刈地域火山岩類の塩素とフッ素の含有量

図 22 には Cl と F の変化を示した。F の含有量は、Ishikawa et al. (1980) の東北日本の第四紀火山岩のカルクアルカリ岩系列の範囲に入る。含有量のばらつきが大きい、 $\text{SiO}_2$  増加に伴って若干増加する傾向にある。一方、当地域の Cl 含有量については、安山岩類で最大 230ppm と Cl 含有量が低いのに、デイサイトでは 170ppm から 750ppm、ガラスは 650ppm から 950ppm まで急激に増加する。Cl の各デイサイトあるいは各ガラス組成の間の違いは明瞭ではない。ばらつきが大きいからである。図 22 の F-Cl 図に、九州の新第三紀花崗岩の結果 (Nedachi et al., 1984) を記入したが、九州における西南日本内帯 (I タイプ) に比べると当地域の安山岩の F/Cl 比は高い。Cl の散逸のためかもしれない。Cl と  $\text{P}_2\text{O}_5$  や  $\text{FeO}$ 、 $\text{MgO}$  の間に明瞭な相関はない。

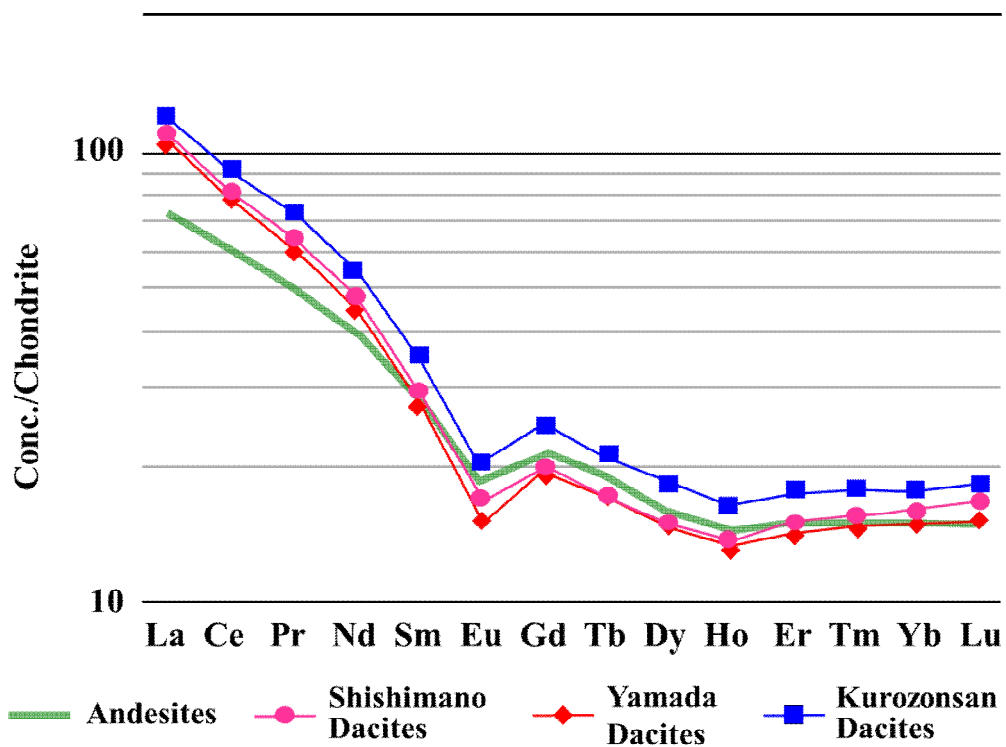


図 23 菱刈地域火山岩類の REE パターン(平均値)

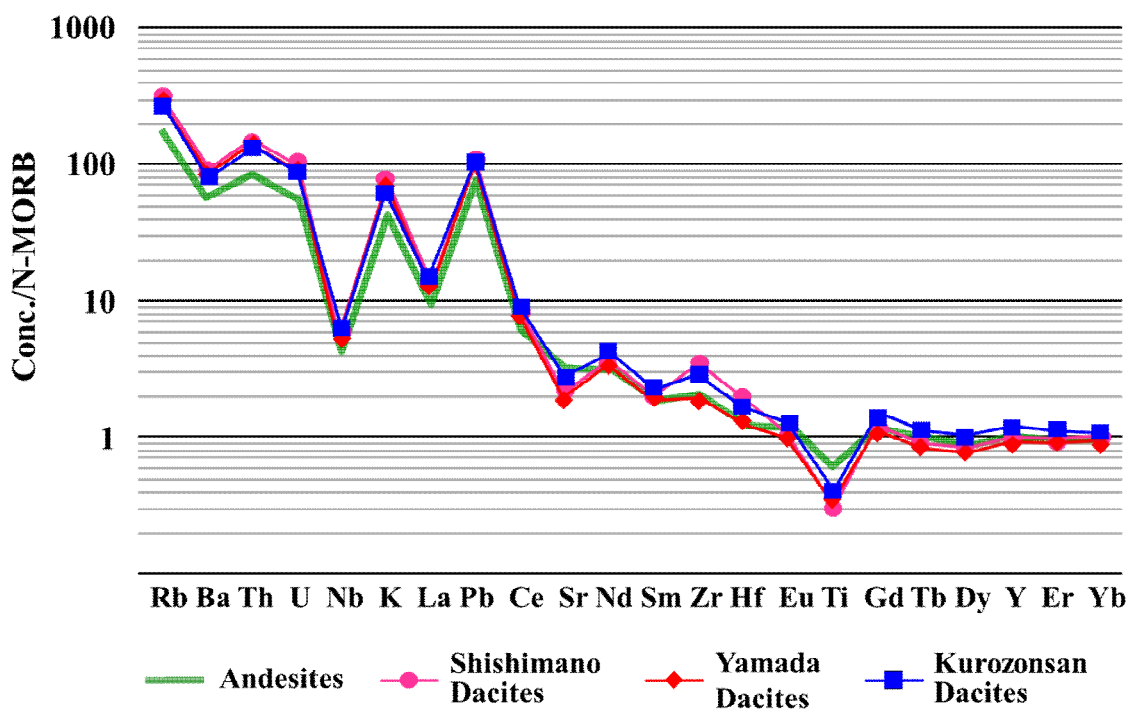


図 24 菱刈地域火山岩類のスパイダーダイアグラム

図 23 はコンドライトで規格化した REE パターンである。安山岩類の REE パターンは極めて類似しており、一括してその平均値を示した。安山岩類と比較すると、デイサイトの LREE/HREE (6.6~6.9) は安山岩のそれ (4.7~5.2) より高く、デイサイトの Eu 異常 (-7.9~-9.6) も安山岩類 (-4.1~-7.2) に比べてやや大きく、結晶分化を反映していると考えられる。デイサイトを比較すると、山田に比べ黒園山と獅子間野デイサイトがより分化している。

図 24 はスパイダーダイアグラムである。REE 同様、3 つの安山岩類には顕著な違いはない。3 つのデイサイトも共通してインコンパティブルな元素に富んでいる。コンパティブルな元素については黒園山デイサイトだけが、中間的な元素では山田デイサイトだけが、安山岩と同程度の値を持つ。

Hosono and Nakano (2003, 2004) および Hosono et al. (2003) は、当地域の安山岩類から鉍化流体まで、一貫して四万十層群の影響はないと述べている。鉍化流体については後述するが、岩石化学に限定して言えば、本研究の結果でも、四万十層群の同化作用は顕著には起きなかったと考えられる。例えば、還元的な四万十層群を同化すれば、デイサイトは還元される。

### (3) 造岩鉍物の組成とマグマの環境

鉍化流体を放出するマグマを、噴火した溶岩から推定するためには斑晶の情報が重要である。特に鉍化流体のマグマからの放出はマグマ固結の末期におこると考えられ、斑晶周辺部や微結晶が重要である。それらがマグマと平衡にあり、かつ化学組成を現在まで凍結していると仮定し、主に九州の新第三紀花崗岩類等と比較しながら考察する。

測定は EPMA を用いた。共通した測定条件は、加速電圧 15kV, 試料電流 10nA, ビーム径 10  $\mu$  m、計測時間 50sec である。

#### (3-1) 斜長石

anorthite, albite, orthoclase を標準試料にして、全ての火山岩について、Ca, Na, K を EPMA で測定し、計算上 Si や Al を加えて補正し、An, Ab, Or 成分を求めた。全構成元素について行った完全分析値と比較すると、0.2mol% 以下の誤差で一致する。結果は図 25 に示した。斜長石の An 成分は山田デイサイトで最も高く、黒園山デイサイトが最も低い。獅子間野デイサイトは広い組成を示す。同じ An 成分での Or 成分は山田デイサイトが他の 2 つのデイサイトよりも明瞭に高い。黒園山デイサイトの特に石基中の斜長石のそれは最も低い。図中には正長石と共存する時の平衡温度を示した。ただし正長石の斑晶は存在しない。石基中にわずかに認められる微晶質正長石の存在から共生を仮定した。すると、マグマの最末期では黒園山デイサイトでの温度は最も低かったと推定される。石基の組成からは、山田、獅子間野、黒園山各デイサイトの順に温度が低くなっている。

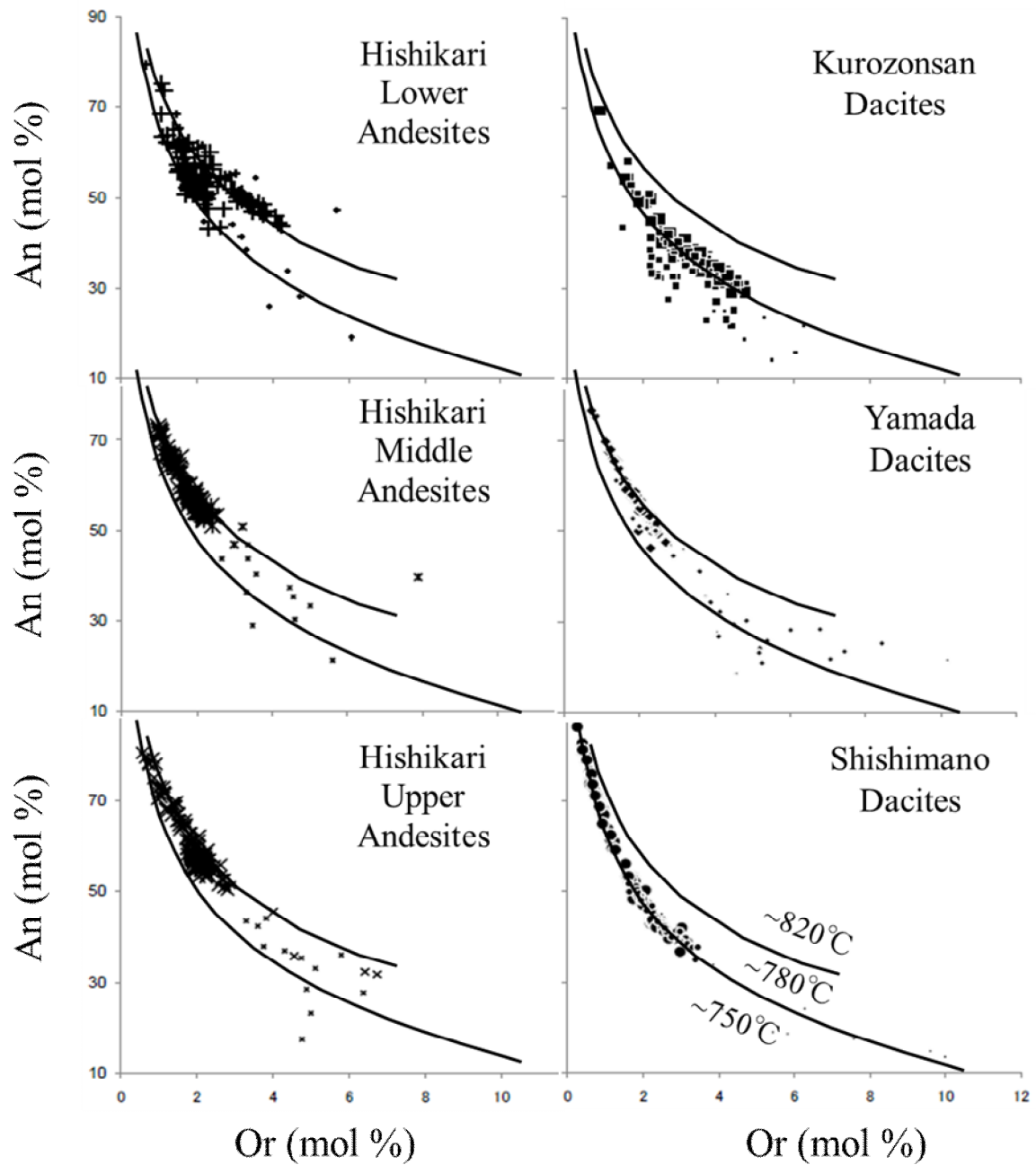


図 25 菱刈地域火山岩類中の斜長石の組成

The large and small symbols represent phenocryst and groundmass, respectively.

### (3-2) 輝石

augite と ferrohypersthene を標準試料にして、Ca, Mg, Fe を EPMA で同時測定し、計算上 Si や Al を加えて補正をおこなった。求めた Wo, En, Fs のモル比を図 26 に示した。完全分析値と比較すると、0.2mol%以下の誤差で一致する。

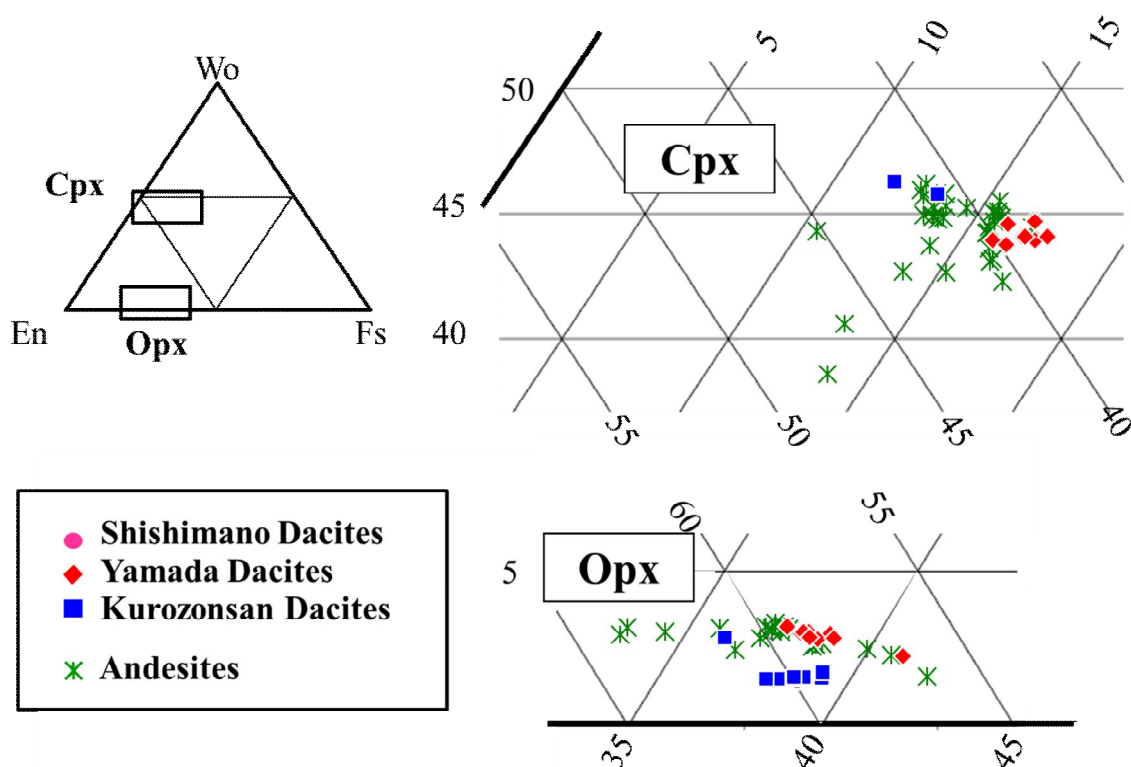


図 26 菱刈地域火山岩類中の輝石の組成

輝石は安山岩と黒園山および山田デイサイトに産出する。前者の単斜輝石の組成 (Wo44) に対し、後者は Wo43 程度である。斜方輝石中の Ca については、山田デイサイトが安山岩類とほぼ同程度の Wo3.5 であるのに対し、黒園山デイサイトのそれは Wo2.0 程度である。Lindsley (1983)から生成温度を求めると、山田デイサイトが  $850 \pm 50^\circ\text{C}$  に対し、黒園山デイサイトは  $750 \pm 50^\circ\text{C}$  と推定される。斜長石と同様の結果である。

### (3-3) 燐灰石

燐灰石は輝石や斜長石、角閃石、黒雲母などの斑晶に包有され、すべての火山岩に普遍的に産出する。fluorapatite (F=3.04wt%)と biotite (Cl=0.82wt%)を標準試料にして、燐灰石の Clと Fを EPMA で測定した。燐灰石を  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} - \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ の端成分で表し、Clと Fから前二者を求め、残りを hydroxyapatite と考えて補正計算し、含有量を求めた。

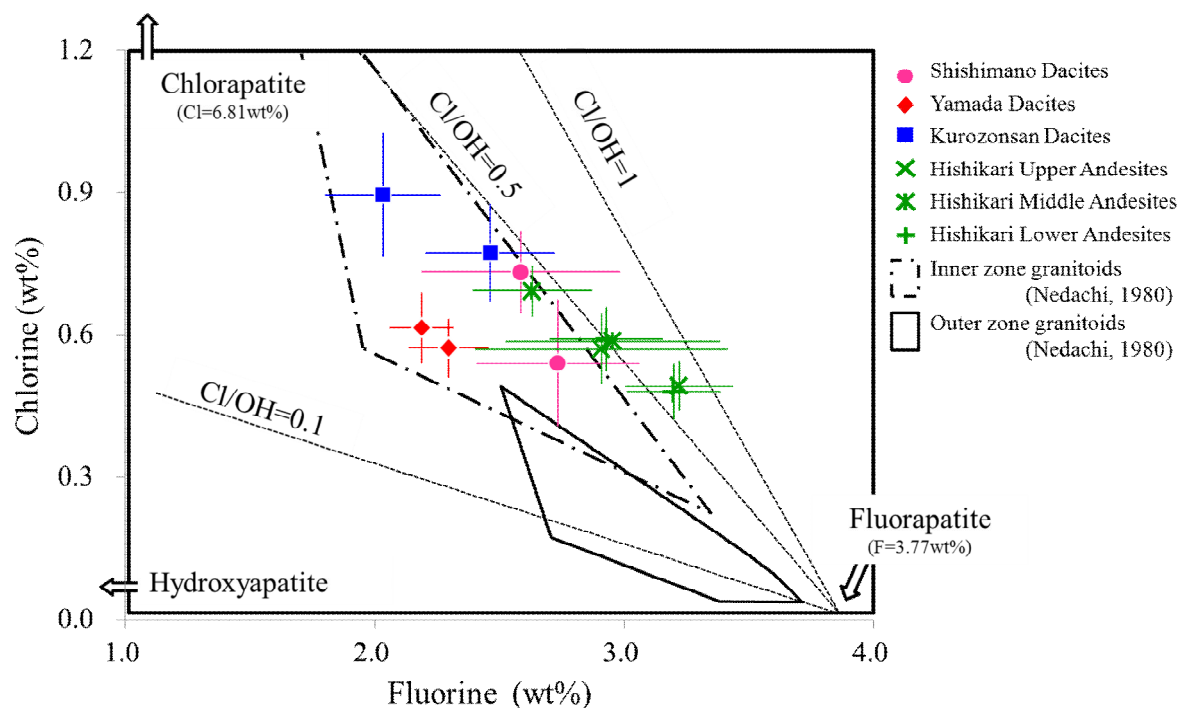


図 27 菱刈地域火山岩類中の磷灰石の塩素とフッ素の含有量

図 27 に化学組成を示した。当地域の磷灰石は Cl 端成分 (Cl=6.81wt%) からは遠く離れており、 $F > OH$  の領域にプロットされる。また、デイサイトの磷灰石は安山岩類のそれに比べ Cl に富んでいる。特に Cl/OH 比は黒園山と獅子間野デイサイトで高く、山田デイサイトで低い。他地域の深成岩の磷灰石のデータと比較してみると、西南日本内帯の新第三紀花崗岩(磁鉄鉍系、I-type)の組成に類似して Cl/OH 比が高い。鉍床と無関係の深成岩や西南日本外帯(チタン鉄鉍系、S-タイプ)よりも明瞭に高い。

### (3-4) 角閃石と黒雲母

3 つのデイサイト中に産する角閃石と、黒園山・山田デイサイトに晶出した黒雲母を、EPMA で H と O を除くすべての構成元素について測定した。冒頭に述べた測定条件の他に、Cl と F の分析精度を上げるために、特性 X 線の計測時間を 150sec とした。標準試料は、主要元素については biotite と augite を、Cl は pyrosmalite (Cl=5.74wt%), F は fluorapatite (F=3.04wt%) を用いた。10%以上含まれる元素の測定の相対誤差は 1%以下、それ以下の元素では概ね 2%以下である。ただし F は 5%の相対誤差を持つ。それぞれの岩体から 2 試料選び、各試料の 4 点を分析し、あわせて 8 個を平均した。分析結果のばらつきは標準偏差値で示した。角閃石の化学組成は表 7 と図 28 に、黒雲母のそれは表 8 に示した。



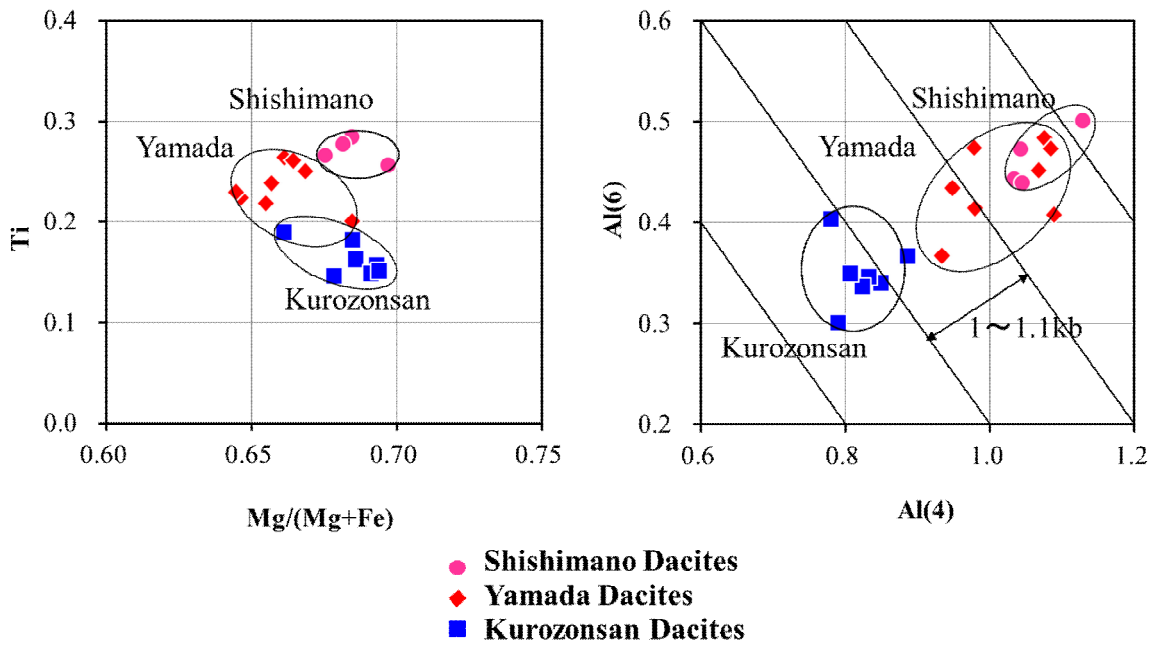


図 28 菱刈地域デイサイト中の角閃石の化学組成

The diagonal lines are stroked from the geobarometer by Hammarstrom and Zen(1986) and Hollister et al.(1987).

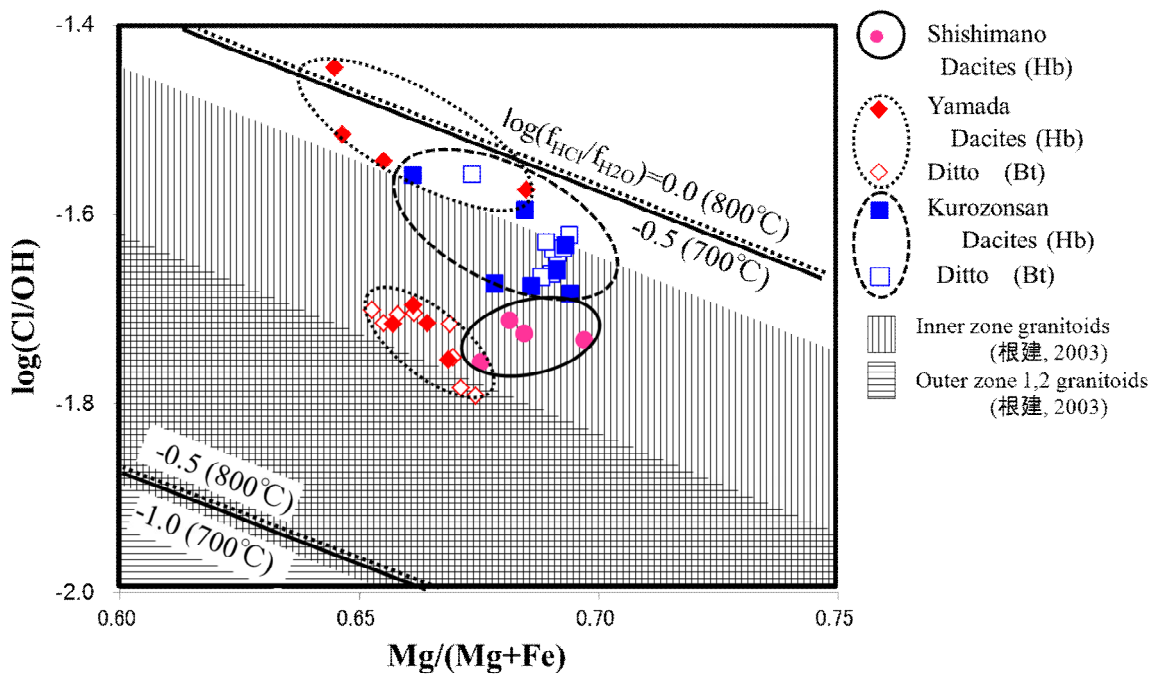


図 29 菱刈地域デイサイト中の角閃石と黒雲母の  $\log(\text{Cl}/\text{OH})$ と  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$

Solid and dotted lines represent  $f_{\text{HCl}}/f_{\text{H}_2\text{O}}$  ratio of magma (after Munoz and Swenson, 1981)

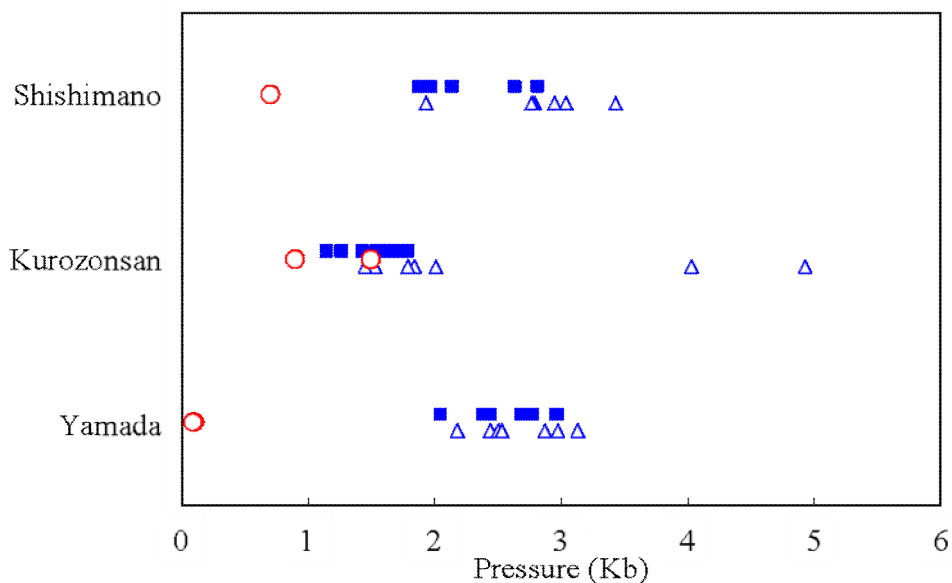
いずれの普通角閃石も  $Mg/(Mg+Fe)$  比は 0.55~0.70 であるが、山田デイサイトで若干  $Mg$  が乏しい。Ti 含有量にも若干の違いがあり、Helz(1973)の地質温度計によれば、獅子間野デイサイトの  $830 \pm 20^\circ\text{C}$  に比べ、山田デイサイトでは  $820 \pm 30^\circ\text{C}$ 、黒園山デイサイトでは  $750 \pm 20^\circ\text{C}$  と推定できる。また、4配位と6配位の Al についても傾向が認められる。獅子間野デイサイトでは両配位とも最も高く、黒園山デイサイトで最も低い。仮に Hammarstrom and Zen(1986) と Hollister et al.(1987)の地質圧力計を適応すると、図 28 の右図に示した圧力差が生じ、獅子間野、山田、黒園山の各デイサイトのマグマの計算上の値は、それぞれ、 $3.8 \pm 0.3\text{kb}$ 、 $3.4 \pm 0.4\text{kb}$ 、 $2.0 \pm 0.2\text{kb}$  となる。黒園山デイサイトのマグマは最も浅い場所で斑晶が晶出したことになる。

山田デイサイトと黒園山デイサイトの黒雲母の金雲母成分は 0.65~0.68、0.67~0.70 であり、 $Mg/Fe$  比は角閃石と相関している。

角閃石と黒雲母では OH 基を置換してハロゲン元素が入る。その含有量はマグマの組成だけではなく、鉍物中の6配位の組成に依存する(Munoz and Luddington, 1974)。EPMA で求めた化学組成から化学量論性を仮定して OH を計算し、図 29 に角閃石と黒雲母の  $Cl/OH$  をプロットした。図中の斜めの直線は Munoz and Swenson (1981)が黒雲母について求めた  $700^\circ\text{C}$  と  $800^\circ\text{C}$  の HCl と  $\text{H}_2\text{O}$  のフィガシティー比である。角閃石の合成実験の結果はまだないが、黒雲母とほぼ類似の関係にあり(Nedachi, 1980)、同じ図にプロットした。

図から明らかのように、黒雲母の  $Cl/OH$  は、黒園山デイサイトが山田デイサイトのそれよりは明瞭に高く、角閃石のそれでは、黒園山デイサイトが獅子間野デイサイトより高く、山田デイサイトの角閃石は2つの領域に分かれて分布する。この図に九州の新第三紀花崗岩類の結果(根建, 2003)も載せたが、菱刈鉍床周辺のデイサイトは西南日本内帯の新第三紀花崗岩類(磁鉄鉍系、I タイプ)と類似し、特に黒園山デイサイトと山田デイサイト中の角閃石の一部は I タイプの花崗岩類と比較しても  $Cl/OH$  が高い。

また、噴出時のマグマ溜まりの圧力とガラスが水に飽和する時の圧力を求め、結果をまとめたのが図 30 と表 9 である。前者の圧力は、デイサイト中の角閃石の化学組成は角閃石の晶出の最終段階に磁鉄鉍やカリ長石等と共生したとすると地質温度計として使えることから、Johnson and Rutherford (1989)の地質圧力計を使って噴出したそれぞれの最後のマグマ溜まりの圧力を求めた(四角の青い印の圧力が最小値)。後者は、Burnham and Nekvasil (1986)の quasicrystalline model を使ってデイサイト中のガラスが水に飽和していたと仮定した場合のガラスがおかれていた圧力を求めた。



○ ; from quasicrystalline model by Burnham and Nekvasil (1986)  
 Others ; from the hornblende geothermometer by Johnson and Rutherford (1989)  
 ■ ; microcrystals      △ ; phenocrysts

図 30 噴出時のマグマ溜まりの圧力とガラスが水に飽和する時の圧力

前者の山田、黒園山、獅子間野デイサイトの順で噴出した最後のマグマ溜まりの圧力は各々2~3kb、1~2kb、2~3kbであるが、後者の圧力は各々0.1kb、0.9~1.5kb、0.7kbであった。両者の計算から、特に黒園山デイサイトは噴火直前のマグマ溜まりにおいては水に飽和していた可能性が示唆される。

### (3-5) Fe-Ti-O 系鉱物

当地域の火山岩には磁鉄鉱とチタン鉄鉱が普遍的に見られる。EPMA を使って両者の構成元素を分析し、表 10 には磁鉄鉱とチタン鉄鉱の分析結果を示した。EPMA の相対誤差は主要元素で 1%以下、それ以下の元素は 5%以下であった。組成のばらつきを標準偏差で示した。また、化学量論性を前提に Fe を 2 価と 3 価にわけ、さらに、等軸晶系中のウルボスピネルおよび菱面体晶系中のチタン鉄鉱のモル比を求めた。これを Ghiorso and Sack(1991)の地質温度圧力計に適用して、 $fO_2$ を FMQ バッファーのそれとの差で示し、さらに 2 相共存温度を求めた。それを図 31 に転記した。

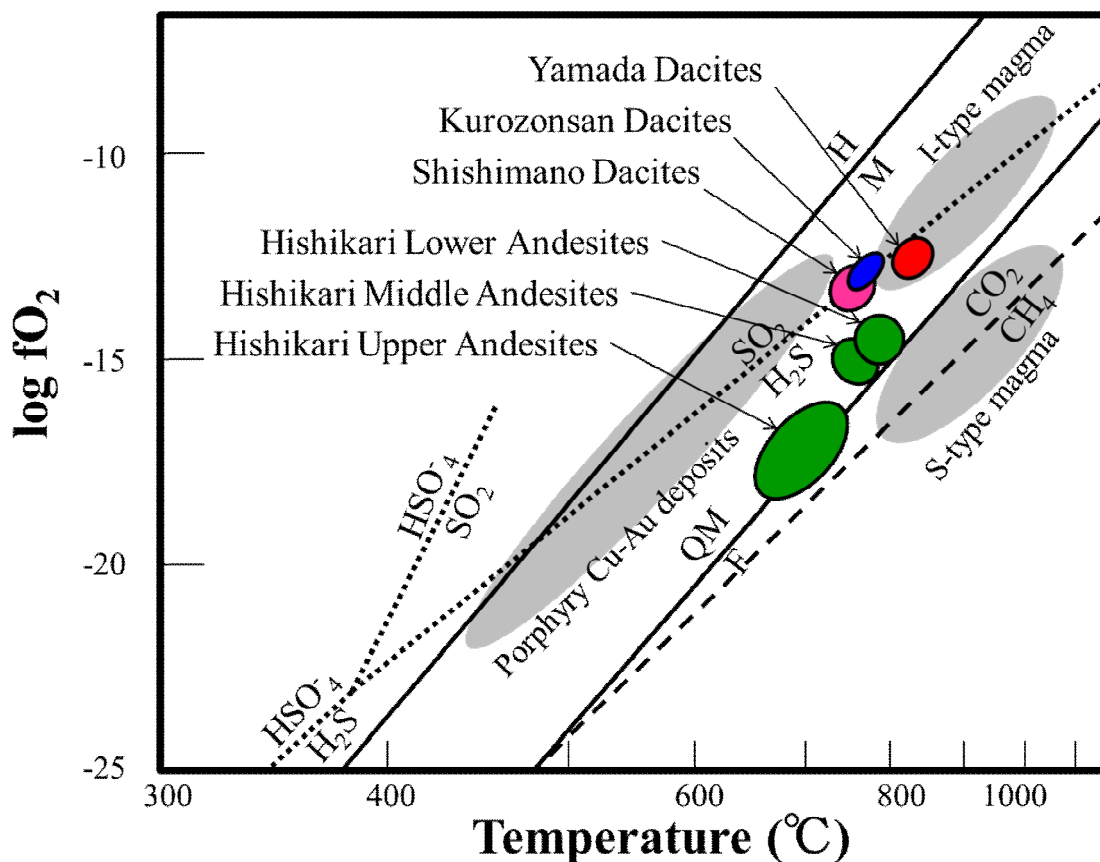


図 31 菱刈地域火山岩類の  $fO_2$  と温度

The fields are compared with those of I- and S-types granitoids, and porphyry copper mineralization. The stability fields of sulfur species, carbon species, and iron-bearing mineral assemblages are also illustrated. Abbreviations: H, M, Q, and F represent hematite, magnetite, quartz and fayalite, respectively.

安山岩類の  $fO_2$  に比べ、黒園山と獅子間野デイサイトのそれは高い。山田デイサイトのそれは安山岩類の値にやや近い。また獅子間野、山田、黒園山の各デイサイトの平衡温度はそれぞれ 760~790 $^{\circ}C$ 、800~860 $^{\circ}C$ 、750~790 $^{\circ}C$  となり、他の造岩鉱物の地質温度計の結果と類似する。安山岩類のそれはやや低く、斜長石(図 25)や輝石(図 26)の地質温度計とは矛盾しているように見える。安山岩中の Fe-Ti-O 系鉱物がサブソリダスな反応を起こしたと考えると理解できるが、なお検討の余地がある。いずれにせよ、Fe-Ti-O 系鉱物の組成が凍結した段階で、デイサイトの酸素分圧が高かったことは、全岩の  $F_2O_3/\Sigma FeO$  の変化と調和する。

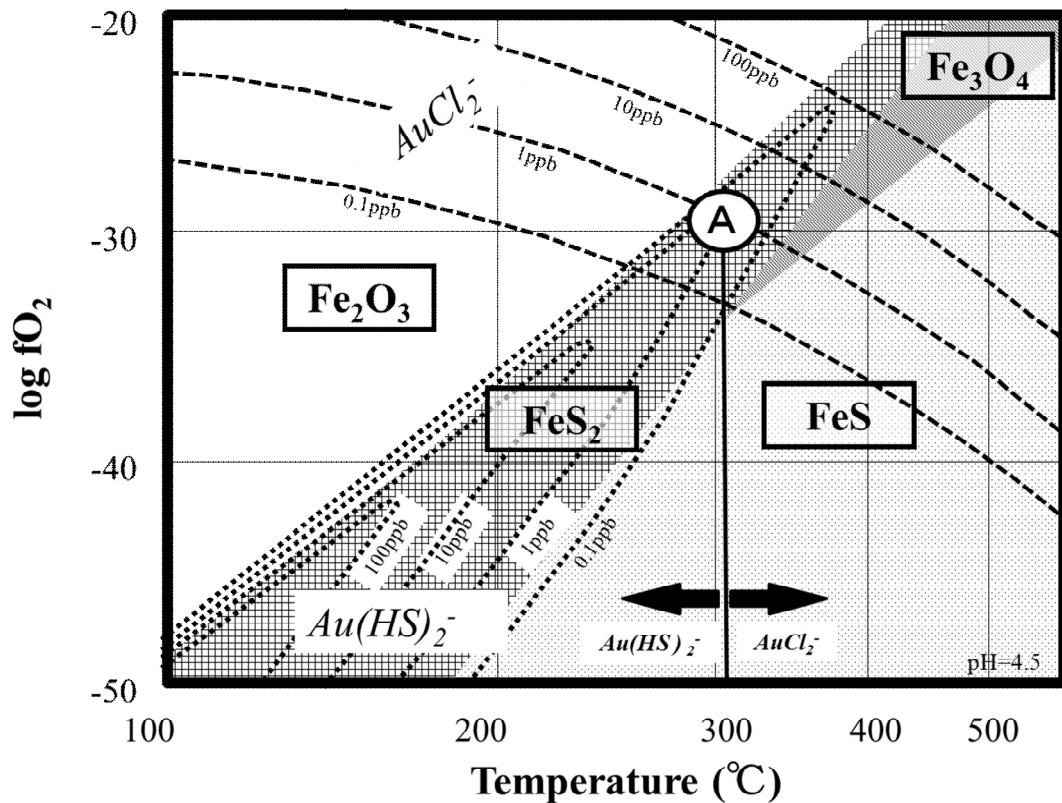


図 32 菱刈地域の熱水流体の  $fO_2$  と温度

Dashed and dotted lines represent the solubilities of  $AuCl_2^-$  and  $Au(HS)_2^-$ . Patterned areas represent the stability fields of hematite, magnetite, pyrrhotite and pyrite. See text on point A.

図 31 には島弧系の花崗岩質マグマの安定領域や、S-H-O 系、C-H-O 系の安定領域も示した。当地域のデイサイトマグマは I タイプの花崗岩質マグマあるいは斑岩銅鉱床の環境とほぼ類似する。この領域は  $H_2S$  (あるいは  $HS^-$ ) が不安定となって  $SO_2$  が安定な領域になる。黒園山と獅子間野デイサイトのマグマには  $SO_2$  が卓越していた可能性は高い。田口(2004)は北薩地域の温泉の  $SO_2/H_2S$  比を調べ、鮮新世以降の火山岩地域では四万十層群の地域に比べて高い値になることを示した。本研究の結果と調和する。

#### (4) 実験結果のまとめ

いままで述べたデイサイトの測定結果を以下にまとめる。

- ① 3 つのデイサイトは、鉱化地域を中心に  $10 \times 10 km^2$  の限られた地域に、安山岩と前後しながら、おおよそ 1.6~0.6m.y. の年代に噴出し、菱刈金鉱床形成の時期(1.2~0.6m.y.) に重なる。全岩の主要・微量元素からは安山岩が結晶分化してデイサイトを生じたと概観できる。

- ② ハーカー図のトレンドで認められるデイサイトの組成の多様性は、デイサイト中の斑晶の種類と化学組成に起因している。そして、それはマグマの温度圧力条件を反映していると思われる。鉱物組み合わせとその化学組成から推定される温度と圧力は次のようになる。ただし、鉱物の組み合わせとその平衡状態の吟味の不完全性から、定性的に比較すべき数値である。

デイサイト	黒園山	山田	獅子間野
温度(輝石)	750±50°C	850±50°C	-----
温度(石基斜長石)	<760±20°C	780±20°C	760±20°C
温度(角閃石)	750±20°C	820±30°C	830±20°C
温度(Fe-Ti-O系鉱物)	770±20°C	830±30°C	770±50°C
圧力(角閃石)	2.0±0.2kb	3.4±0.4kb	3.8±0.3kb
fO <sub>2</sub> (Fe-Ti-O系鉱物)	10 <sup>-14.5~-14.0</sup>	10 <sup>-14.0~-13.5</sup>	10 <sup>-14.5~-14.0</sup>

- ③ 3つのデイサイトのハロゲン元素含有量は、共通して安山岩類のそれよりも高く、島弧で形成されたIタイプの花崗岩のCl/OH比と比較しても高い値を示す。なお、デイサイトのCl/OH比は、山田、獅子間野、黒園山の各デイサイトの順に高い傾向にある。

##### (5) 火山岩と鉱床との成因的関連

菱刈鉱床の鉱石鉱物は、還元的硫黄の錯イオン、例えば  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  が分解して沈殿したと考える研究者が多い(e.g. Shikazono and Nagayama, 1993; Etoh et al., 2002a; 2002b)。鉱床形成の場、あるいはその下部には還元的な四万十層群が厚く堆積し、鉱液は四万十層群の影響を強く受けていることは Morishita and Nakano (2008) が示している。Izawa et al. (1990) は、還元的な四万十層群で安定だった  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  が、その最上部付近で酸化され、あるいは沸騰によって鉱床が出来たと考えた。Ishihara et al. (1986) は、菱刈鉱床の硫黄はマグマ中の酸化硫黄種に由来すると考えた。

当地域のデイサイトマグマの酸化的雰囲気は Ti-Fe-O 系鉱物から示唆され、マグマ中の硫黄は  $\text{SO}_2$  として存在したと考えられる。 $\text{SO}_2$  はケイ酸塩鉱物には分配されずインコンパティブルな挙動を示してデイサイトマグマから放出される(Ishihara et al., 1986)。 $\text{SO}_2$  は菱刈鉱床を構成する金あるいは卑金属とは錯イオンを形成しないにもかかわらず、その硫黄が菱刈鉱床の硫化鉱物として固定されている原因と金の挙動を以下に検討する。

既に述べたように、菱刈鉱床周辺のデイサイト質マグマの Cl および Cl/OH 比は高く、太平洋西部の島弧系の鉱化作用を伴う磁鉄鉱系あるいはIタイプの花崗岩類のそれに類似している。

Cl は、閉じられたマグマの系において残メルト中に集積する。Cl は  $H_2O$  と同様、あるいはそれ以上に結晶よりもメルトに残りやすいため、マグマが水に飽和していない限り、分化に伴って Cl が濃集する (Holland, 1972)。デイサイトの斜長石中にはガラス包有物が存在するが、発泡現象は認められない。ただし、赤外線吸収スペクトルから脱ハリ作用を受けていないガラスに水が存在している (服部、私信)。ガラス包有物は比較的大きな斜長石の斑晶中に存在し、石基のガラスは溶岩噴出時に脱ガス現象を起こしたことを考えると、マグマの最末期に水が飽和したとの推定には無理はない。また、図 30 からの示唆もこの推定と調和する。

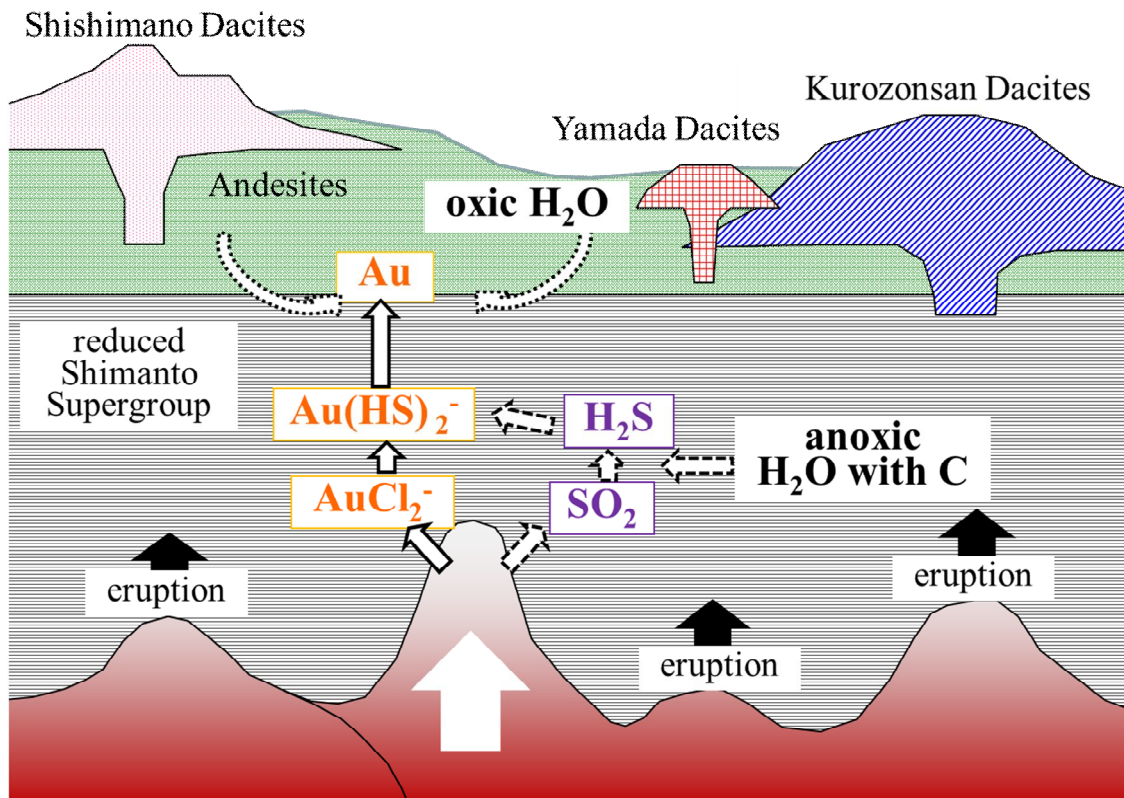
残留マグマに Cl が濃集し、金はクロロ錯イオンを形成する。最末期に水に飽和すると錯イオンは鉍化流体に分配される。従来、島弧系における花崗岩類のハロゲン元素含有量はよく調べられており、パングナやオクテデイ含金斑岩銅鉍床、赤金含金スカルン鉍床、興北金鉍床を構成する金属は、クロロ錯イオンを作ってマグマからもたらされ、地下水と遭遇することによって錯イオンが壊れ、鉍石鉍物が沈殿した (根建・上野, 1981; 根建他, 1990; Nedachi and Malagun, 1990; Nedachi et al., 1990; 1991; 根建, 2003)

当地域においても、黒園山デイサイトをもたらしたようなマグマが菱刈の下部にあれば、金属や Cl はマグマの上部に濃集し、分離した熱水によって運び出される。ただし、現在の菱刈鉍床の場まで、クロロ錯イオンが運搬された痕跡はない。例えば、菱刈鉍床の流体包有物中の塩濃度は 2.5% 以下で (Izawa et al., 1990; Etoh, 2002a)、斑岩銅鉍床の塩濃度よりもはるかに低い。

図 32 に、 $AuCl_2^-$  と  $Au(HS)_2^-$  の溶解度を  $fO_2$ -温度図にプロットした (Shenberger and Barnes, 1989)。 $AuCl_2^-$  の溶解度は温度と  $fO_2$  の低下と共に減少するが、四万十層群で磁鉄鉍から黄鉄鉍の安定領域に向かって  $AuCl_2^-$  に変換されることは計算上可能である。この計算はマグマの温度から低温まで、深部から浅所まで、金が錯イオンの種類を換えて運搬されることを意味する。図中の A 点は両錯イオンの 1ppb 溶存の交点でここを通るのが最も効率がよい。デイサイトには磁鉄鉍が、四万十層群には黄鉄鉍と磁硫鉄鉍が存在し、これらの鉍物がバッファーとなって、A 点を通して  $AuCl_2^-$  の溶解度の尾根沿いに温度と  $fO_2$  が低下することは十分考えられる。

一方、鉍床付近の四万十層群最上部が赤鉄鉍化作用を強く受けている箇所があり、山田鉍脈中にも微量ながら赤鉄鉍が存在している。菱刈鉍床の石英中の流体包有物の充填温度から想定される 200~250°C 付近で、酸素に富む天水と混合し  $fO_2$  が若干増加するだけで金は急激に沈殿することは図からは明瞭に読み取れる。

この考えは既に Large et al. (1988) が、東オーストラリアの火山性塊状含金鉍床の成因として述べている。彼らは、この塊状含金鉍床の下部から上部にかけて、温度低下と還元による  $AuCl_2^-$  からの金の沈殿帯、還元環境での温度低下と  $Au(HS)_2^-$  の溶解度増加による金の溶脱帯、さらに  $fO_2$  の増加による  $Au(HS)_2^-$  からの金の沈殿帯に分けられると報告している。



Ascending of gas and Au complex in oxidized dacitic magma

図 33 菱刈地域における金銀床形成過程の概念図

当地域での銀床形成のメカニズムの概要を図 33 に示した。

菱刈銀床地域の地下数 km に想定されるマグマは、この地域に噴出したデイサイト溶岩をもたせたマグマと同源あるいは類似すると考え、その性質から、銀化流体の発生を考察した。デイサイトマグマの Cl 含有量は高く、Cl は金と結合してクロロ錯イオン  $\text{AuCl}_2^-$  を形成してマグマから分離した。このマグマは同時に  $f\text{O}_2$  も高く、そのため硫黄は  $\text{SO}_2$  として同様にマグマから分離した。マグマから放出される主要な物質は高温の水、即ち熱水である。独立してマグマから放出された  $\text{AuCl}_2^-$  と  $\text{SO}_2$  は、低温で  $f\text{O}_2$  の低い四万十層群に浸透し、前者は不安定となって分解し、後者は還元硫黄種  $\text{HS}^-$  となった。クロロ錯イオンから分解した金は、新たにできた  $\text{HS}^-$  と結合して  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  イオンを形成し、部厚い四万十層群の中を上昇した。四万十層群最上部である現在の場所で、温度・圧力の低下や、地下水による酸化作用によって金は沈殿した。また、マグマ上部に塑性の岩盤が存在し、マグマのような粘性の高い液体は通れない薄い亀裂は無数にあると考えてよく、熱水はマグマに比べて粘性が小さいために薄い亀裂を通して上昇したと考えられる。このように、マグマ溜から地下浅所まで、酸化還元環境の変化が金の錯イオンの種類を換え、高品位で大規模、しかも金/非金属比の高い金銀床を形



成したと考えられる。

また、菱刈金鉱床ほどではないが北薩全域も金鉱床周辺の島弧型的な火山岩で塩素含有量が高い傾向があることから、菱刈金鉱床と同様のメカニズムで北薩地域全域の他の金鉱床も形成された可能性がある。

これらの推定は現段階ではまだ定性的であり、多面的な検討を進めることにより定量的な議論が必要である。しかしながら、火山岩に伴う鉱床の形成に花崗岩質マグマと同様にマグマ中のハロゲン元素(特に塩素)の挙動が重要であることを明らかにした意義は大きい。鉱床形成にはマグマのハロゲン元素が重要であり、金属はマグマから運搬される。

(本節の菱刈鉱床の成因についての火山岩と鉱床との関連を古澤・根建 (2012)で報告した。)

#### 第4章 マグマ活動と有用金属の起源・運搬・沈殿のメカニズム

日本の鉱床は火成岩と密接な関係があることはよく知られているが、その形成への火成活動の役割については大きな議論となってきた。鉱床形成においてマグマは地下水－熱水の対流の熱源としての役割だけが重要であると考えている研究者もいるが、マグマが鉱床形成物質をもたらすという役割を果たしていると考えている者もいる。前者は、これまでの水に含まれる水素・酸素安定同位体などの研究から、マグマが貫入して形成される火成岩の周りではこれを熱源として地下に浸透してきた天水が熱せられて熱水となり大規模な金属鉱床を形成していると考えている。本研究は、新第三紀花崗岩質マグマにおいても鮮新世後期以降の火山岩のマグマにおいてもそれらの火成活動に伴って存在する鉱床の形成には共通して陰イオン、特に塩素や硫黄、フッ素が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

第2章や第3章で考察した新第三紀花崗岩類とそれに伴う鉱床と、鮮新世以降の火山岩類とそれに伴う鉱床の関係をまとめるとそれぞれ以下ようになる。

- ・ 新第三紀の九州全域では、内帯の塩素に富む酸化的なマグマでは塩素と硫黄が放出され、それらに富んだ鉱液が卑金属鉱床を形成した。外帯のフッ素に富む還元的なマグマでは硫黄は消費されるので、マグマから放出されるのは主にフッ素であり、それらに富んだ鉱液が Sn-W 鉱床を形成した。
- ・ 鮮新世以降の菱刈地域では、塩素に富んだデイサイトマグマから金のクロロ錯イオンと酸化硫黄種が放出され、還元的な四万十層類中で金のクロロ錯イオンの分解と酸化硫黄種の還元が起こり、金は  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  となって上昇を続けた。四万十層群最上部でさらなる冷却と新たな酸化がおこったことにより、金は  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  から自然金もしくはエレクトラムとなって沈殿したと考えられる。このように、金はマグマから放出されてから2段階の運搬過程を経てから沈殿し、金鉱床を形成したと考えられる。北薩地域の菱刈金鉱床以外の金鉱床も菱刈金鉱床と同様のメカニズムで形成された可能性がある。

このように、種々の時空の中で共通してマグマ、ハロゲン元素(塩素やフッ素)や硫黄、有用金属は密接に関係している。マグマから放出されたハロゲン元素や硫黄はそれぞれ

- ・ 塩素 : 卑金属や Sn、や金のマグマから系外への運搬
- ・ フッ素 : W や Sn のマグマから系外への運搬
- ・ 硫黄 : 酸化・還元環境下によって役割が異なり、還元的环境では金属と錯イオンとなって卑金属や金を運搬

の役割を担い、時にマグマの酸化還元状態でそれらの1~2つの特徴を有することがある。

このように、有用金属やその運搬を担う元素(ハロゲン元素や硫黄)がマグマから放出されたということは、マグマの運搬能力が高いこと示している。時空に関係なく、また深成岩や火山岩の別なく、鉱床の形成には、有用金属の運搬を担う元素が極めて重要であったと考えられる。すなわち、マグマの化学的役割が本研究で確認された。なお、この考えはマグマが熱源となって地下水が循環していることを否定するものではない。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたって、鹿児島大学大学院理工学研究科地球環境科学専攻の小林哲夫教授には、主査として終始多大なるご指導と激励をいただいた。鹿児島大学大学院理工学研究科物理科学専攻の西尾正則教授ならびに鹿児島大学総合研究博物館館長の大木公彦教授には、副査として多くの貴重な助言をいただいた。鹿児島大学名誉教授である根建心具博士には、本研究を開始したときから今日まで、鉱床学や地質学、試験や分析の方法などの多岐にわたる様々なご指導をいただき、今回の論文をまとめるにあたっても終始激励していただいた。以上の方々には、お忙しい中、本研究のために多くの時間をさいていただき、深く御礼を申し上げます。

鹿児島大学フロンティアサイエンス研究推進センター機器分析施設の大園義久氏をはじめとするスタッフの方々には、同センター所有の XRF や EPMA などの多くの機器を使用させていただいた際には技術的なサポートなどをしていただき、大変お世話になった。菱刈鉱山株式会社ならびに住友金属鉱山株式会社の関係者の皆様には多大なご支援をいただいた。また、研究対象の地域の方々のご理解・ご協力をいただき、多数の試料を採取することができた。ここに書くことができなかったが、上記以外にも多くの方々のご協力やご指導、そして激励があり、そのおかげで本研究をここまで進めることができた。お世話になった皆様方には、心より感謝申し上げます。

## 引用文献

- Alt, J.C., Shanks, W.C. and Jackson, M.C. (1993): Cycling of sulfur in subduction zones: The geochemistry of sulfur in the Mariana Island Arc and back-arc trough. *Earth and Planetary Science Letters*, **119**, 477-494.
- Atherton, M.P. and Petford, N. (1993): Generation of sodium-rich magmas from newly underplated basaltic crust. *Nature*, **362**, 144-146.
- Bonifacie, M., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Humler, E., Coleman, M. and Javoy, M. (2008): The chlorine isotope composition of Earth's mantle. *Science*, **319** (5869), 1518-1520.
- Burnham, C.W. and Nekvasil, H. (1986): Equilibrium properties of granite pegmatite magmas. *American Mineralogist*, **71**, 239-263.
- 地質調査所 (1977): 1:2,000,000 地質編集図 Radiometric age map of Japan 1) Granitic rocks.
- Defant, M.J. and Drummond, M.S. (1990): Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, **347**, 662-665.
- Etoh, J., Izawa, E. and Taguchi, S. (2002a): A Fluid Inclusion Study on Columnar Adularia from the Hishikari Low-sulfidation Epithermal Gold Deposit, Japan, *Resource Geol.*, **52**, 73-78.
- Etoh, J., Taguchi, S. and Izawa, E. (2002b): Gas Measurement of Fluid Inclusions from the Hishikari Epithermal Gold Deposit, Southern Kyushu, Japan, Using Laser Raman Microprobe, *Resource Geol.*, **52**, 405-408
- 古澤美由紀・根建心具 (2012): 菱刈金鉱床地域のデイサイトの塩素の地球科学, **62** (1), 1-16.
- Gedikile, H. (2003): Sulfur Isotope Evidence to understand the source of the Hishikari Epithermal Au Deposit, Kyushu, Japan. 鹿児島大学大学院理工学研究科物理科学専攻修士論文, 78p.
- Ghiorso, M.S. and Sack, R.O. (1991): Fe-Ti oxide geothermometry: Thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magma. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **108**, 485-510.
- Gill, J.B. (1981): *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Springer-Verlag, Berlin, 98-167.
- Hammarstrom, J.M. and Zen, E. (1986): Aluminium in hornblende: an empirical igneous geobarometer. *Am. Mineral.*, **71**, 1297-1313.
- 長谷義隆・永尾隆志 (2003): 南部九州の後期新生代非サブダクションマグマティズム. 日本火山学会講演予稿集 2003, 145.
- 早瀬一一・石坂恭一 (1967): Rb-Sr 法による地質年令(I)ー西南日本ー. 岩鉱, **58**, 201-212
- 林 正雄・渡辺公一郎 (1987): 九州の新第三紀および第四紀火成岩類の放射年代. 地団研専報, **33**, 295-311.
- Helz, R.T. (1973): Phase relations of basalts in their melting range at  $P_{H_2O}=5\text{kb}$  as a function of oxygen fugacity. *J. Petrol.*, **14**, 249-302.
- Holland, H.D. (1972): Granites, solutions, and base-metal deposits. *Econ. Geol.*, **67**, 281-301.

- Hollister, L.S., Grisson, G.C. Peters, E.K. Stowell, H.H. and Sisson, V.B. (1987): Confirmation of the empirical calibration of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. *Am. Mineral.*, **72**, 231-239.
- Hosono, T. and Nakano, T. (2003): Petrochemistry of Volcanic Rocks in the Hishikari Mining Area of Southern Japan, with Implications for the Relative Contribution of Lower Crust and Mantle-derived Basalt. *Resource Geology*, **53** (4), 239-259.
- Hosono, T. and Nakano, T. (2004): Pb-Sr isotopic evidence for contribution of deep crustal fluid to the Hishikari epithermal gold deposit, southwestern Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **222** (1), 61-69.
- Hosono, T., Nakano, T. and Murakami, H. (2003): Sr-Nd-Pb isotopic compositions of volcanic rocks around the Hishikari gold deposit, southwest Japan: implications for the contribution of a felsic lower crust. *Chem. Geol.*, **201**, 19-36.
- Hosono, T., Nakano, T., Shin, K. and Murakami, H. (2008): Assimilation of lower to middle crust by high alumina basalt magma as an explanation for the origin of medium-K volcanic rocks in southern Kyushu, Japan. *Lithos*, **105**, 51-62
- 井上 央 (1994): 始良カルデラ形成以前に噴出した玄武岩質から安山岩質の溶岩流について. 地球惑星科学関連学会 1993 年合同大会予稿集, 67.
- Inoue, H., Itaya, T. and Tatsumi, Y. (1994): Petrography, K-Ar age, and chemistry of Yoshinodai lavas in the Aira caldera. *Bull. Disas. Prev. Res. Inst., Kyoto Univ.*, **44** (4), 175-190.
- Ishihara S. (1977): The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. *Min. Geol.*, **27**, 293-305.
- 石原舜三 (1982): 花崗岩系列と鉍化作用. 鉍山地質, **32** (3), 281-283.
- Ishihara, S., Sakamaki, Y., Sasaki, A., Teraoka, Y. and Terashima, S. (1986): Role of the basement in the genesis of the Hishikari gold-quartz vein deposit, southern Kyushu, Japan. *Min. Geol.*, **36**, 495-509.
- Ishihara, S., Shibata, K. and Terashima, S. (1990): Alkalinity and initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios of igneous rocks related to late Cenozoic gold mineralization of the Ryukyu arc, Japan. *CCOP Technical Bull.*, **21**, 1-16.
- Ishihara, S., Yamamoto, M. and Sasaki, A. (1999): Sulfur and carbon contents and  $\delta^{34}\text{S}$  ratio of Miocene ilmenite-series granitoids: Osumi and Shibi-san plutons, Kyushu, SW Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **50** (11), 671-682.
- 石原和彦・吉田明夫 (1992): 九州下フィリピン海スラブの形状と地震活動. *地震*, **45**, 45-51.
- 石川有三 (2001): フィリピン海スラブの形状. *地学雑誌*, **110** (4), 592-601.
- 石川有三・石原和彦 (1999): フィリピン海スラブの形状. *月刊地球*, 号外, **24**, 95-98.
- Ishikawa, K., Kanisawa, S. and Aoki, K. (1980): Content and behavior of fluorine in Japanese quaternary volcanic rocks and petrogenetic application. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **8**, 161-175

- 井沢英二 (1988): 金を探す科学-菱刈金鉱床の発見とその地球科学的意味. 科学, **58** (1), 15-23.
- 井澤英二 (2004): 北薩の火山岩と金鉱床の分布図. 地質ニュース, **599**, 4.
- Izawa, E., Kurihara, M. and Itaya, T. (1993a): K-Ar ages and the initial Ar isotopic ratio of adularia-quartz veins from the Hishikari gold deposit, Japan. Resources Geol. Spec. Issue, **14**, 63-69.
- Izawa, E., Naito, K., Ibaraki, K. and Suzuki, R. (1993b): Mudstones in a Hydrothermal Eruption Crater above the Gold-bearing Vein System of the Yamada Deposit at Hishikari Japan. Resources Geol. Spec. Issue, **14**, 85-92.
- Izawa, E. and Urashima, Y. (1989): Quaternary gold mineralization and its geologic environments in Kyushu, Japan. Econ. Geol., Monograph **6**, 233-241.
- Izawa, E., Urashima, Y., Ibaraki, K., Suzuki, R., Yokoyama, T., Kawasaki, K., Koga, A. and Taguchi, S. (1990): The Hishikari gold deposit: high-grade epithermal veins in Quaternary volcanics of southern Kyushu, Japan. J. Geochem. Explor, **36**, 1-56.
- Johnson, M.C. and Rutherford, M.J. (1989): Experimental calibration of the aluminum-in-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks. Geology, **17**, 837-841.
- 角田寿喜・後藤和彦・宮町宏樹・平野舟一郎・石原和彦 (1995): 地震活動からみた九州南部—南西諸島域のテクトニクス. 月刊地球, **192**, 414-418.
- 角田寿喜・宮町宏樹・久保田裕史・高木章雄 (1992): 九州の内陸地震活動. 地震 **2**, **45** (2), 229-237.
- 鎌田浩毅 (2003): 岩盤としてのフィリピン海プレートの沈み込みと西南日本列島の形成. 材料, **52** (5), 444-451.
- 神戸信和・大沢 穰 (1963): 5 万分の 1 地質図幅「西方」および同説明書. 地質調査所, 18.
- Kaneoka, I., Aramaki, S., Kobayashi, T., and Oki, K. (1984): Pliocene and Pleistocene volcanism in southern Kyushu: K-Ar ages of Fumoto and Isaku pyroclastic flows and related rocks. Bull. Volcanol. Soc. Japan, **29**, 59-62.
- Kaneoka, I. and Suzuki, M. (1970): K-Ar and Fission track ages of some obsidians from Japan. J. geol. Soc. Japan, **76**, 309-313.
- 唐木田芳文 (1987): 長崎県対馬下島における火成岩類の K-Ar 年代. 日韓トンネル研究, **7**, 32-42.
- 河田清雄・鎌田泰彦・松井和典 (1994): 福江地域の地質. 地域地質研究報告 5 万分の 1 地質図幅, 地質調査所, 32.
- 河野義礼・植田良夫 (1966): 本邦産火成岩の K-Ar dating (V)—西南日本の花崗岩類—. 岩鉱, **56** (5), 191-211.
- 木村克己・巖谷敏光・三村弘二・佐藤喜男・佐藤岱生・鈴木祐一郎・坂巻幸雄 (1991): 尾鈴山地

- 域の地質. 地域地質研究報告 5 万分の 1 地質図幅, 地質調査所, 49.
- 金属鉱業事業団 (1995): 平成 7 年度精密地質構造調査報告書 北薩A地域. 33p
- 金属鉱業事業団・住友金属鉱山株式会社 (MMAJ and SMM) (1987): 菱刈鉱床の発見と開発. 鉱山地質, **37**, 227-236.
- Kita, I., Yamamoto, M., Asakawa, Y., Nakagawa, M., Taguchi, S. and Hasegawa, H. (2001): Contemporaneous ascent of within-plate type and island-arc type magmas in the Beppu-Shimabara graben system, Kyushu island, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **111**, 99-109.
- Large, R., Huston, D., McGoldrick, P., McArthur, G. and Ruxton, P. (1988): Gold distribution and Genesis in Paleozoic Volcanogenic massive sulphide systems, Eastern Australia. *Bicentennial Gold 88, Proceeding*, 121-126.
- Lindsley, D.H. (1983): Pyroxene thermometry. *Amer. Mineral.*, **68**, 477-493.
- 松本哲一・藤井紀之 (1989): 鹿児島県蘭牟田火山溶岩の K-Ar 年代—入来カオリン鉱床の生成時期と関連して—. *岩鉱*, **84**, 398-402.
- 松本徂夫・西村 進・田島俊彦 (1977): 九州の新生代火成岩の fission-track 年代. *長崎大学教養部紀要*. **17**, 63-75.
- Miller, J.A., Shibata, K. and Kawachi, Y. (1962): Potassium argon ages of granitic rocks from the Outer Zone of Kyushu, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **13**, 712-714.
- Miyachi, M. (1985a): Fission track ages of some granitic rocks in Outer Zone of Kyushu, Japan. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **80**, 406-409.
- Miyachi M. (1985b): Zircon fission-track ages of some volcanic rocks and pyroclastic flow deposits in the Akune Area, Kagoshima Prefecture, Japan. *Reports on earth science, College of General Education, Kyushu University*, **24**, 1-6
- 宮地六美 (1990): 南九州薩摩半島の第三紀花崗岩類のフィッション・トラック年代. *地質學雜誌*, **96**, 155-157. .
- 宮地六美・高井真夫 (1988): 九州の第三紀花崗岩類のフィッション・トラック年代. *九州大学教養部地学研究報告*, **26**, 1-3.
- Morishita, Y. and Nakano, T. (2008): Role of basement in epithermal deposits: The Kushikino and Hishikari gold deposits, southwestern Japan. *Ore Geology Reviews*, **34**, 597-609.
- Morishita, Y. and Takeno, N. (2010): Nature of the ore-forming fluid at the Quaternary Noya gold deposit in Kyushu, Japan. *Res. Geol.*, **60**, 359-376.
- Muller, B. and Seward, T.M. (2001): Spectrophotometric determination of the stability of tin(II) chloride complexes in aqueous solution up to 300 degrees C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65** (22), 4187-4199.
- Munoz, J.L. and Ludington, S.D. (1974): Fluoride-hydroxyl exchange in biotite. *Amer. J. Sci.*, **274**, 396-413.

- Munoz, J.L. and Swenson, A. (1981): Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids. *Econ. Geol.*, **76**, 2212-2221.
- 永尾隆志・長谷義隆 (2002): 南部九州に分布する玄武岩の島弧横断方向の化学組成変化. 山口大学機器分析センター報告, **10**, 21-27.
- 永尾隆志・長谷義隆・長峰 智・角縁 進・阪口和之 (1998): 南部九州の鮮新世～更新世肥薩火山岩類の微量元素の特徴 : マグマの成因に関する"堆積物成分 (sediment component)"について. 山口大学機器分析センター報告, **6**, 25-39.
- 永尾隆志・長谷義隆・長峰 智・角縁 進・阪口和之 (1999a): 南部九州, 肥薩火山岩類の親マグマと分化トレンド. 山口大学機器分析センター報告, **7**, 32-38.
- 永尾隆志・長谷義隆・長峰 智・角縁 進・阪口和之 (1999b): 不均質なマグマソースから生成された後期中新世～中期更新世の肥薩火山岩類—火山岩の分布と化学組成の時空変化からの証拠—. *岩鉱*, **94**, 461-481.
- Nakada, S. (1983): Zoned magma chamber of the Osuzuyama acid rocks in the Outer Zone, SW Japan, *J. Petrol.*, **24**, 471-494.
- Nedachi, M. (1980): Chlorine and fluorine contents of rock-forming minerals of the Neogene granitic rocks in Kyushu, Japan. *Min. Geol. Spec. Issue* **8**, 39-48.
- Nedachi, M. (2003): The behavior of halogen elements on mineralization associated with felsic magmatism (abs.), Geological Survey of Japan, Interim-Report Hutton Symp, **29**, 103.
- 根建心具 (2003): 花崗岩と鉱床のハロゲン元素. 資源地質学会編集「資源環境地質学 地球史と環境汚染を読む」, 191-194.
- Nedachi, M., Enjoji, M., Yamamoto, M., Malagun, S., Taguchi, S., Shiga, Y., Higashi, S. and Manser, W. (1990): Role of halogen elements on the Panguna porphyry copper mineralization, Bougainville, Papua New Guinea, *South Pacific Study (Kagoshima Univ.)*, **11**, 23-36.
- Nedachi, M., Kanisawa, S. and Yamamoto, M. (1984): Chlorine and Fluorine Contents of the Neogene Granitic Rocks in Kyushu, Japan. *Min. Geol.*, **34**, 437-446.
- Nedachi, M. and Malagun, S. (1990): Preliminary study on halogen elements of the Ok Tedi porphyry copper deposit, Papua New Guinea. *Kagoshima Univ. Res. Center South Pacific Occasional Papers*, **20**, 13-18.
- Nedachi, M., Malagun, S., Yamamoto, M., Taguchi, S., Shiga, Y. and Higashi, S. (1991): Halogen geochemistry in the Ok Tedi porphyry copper system, Papua New Guinea. *South Pacific Study (Kagoshima Univ.)*, **11**, 69-81.
- 根建心具・新山 透・上野宏共 (1990): EPMA による Ok Tedi 鉱床産石英中の流体包有物の分析-1-予察実験. 鹿児島大学理科報告, **39**, 41-46.
- Nedachi, M., Sato, K., Khanchuk, A.I., Korenbaum, S.A., Kovalenko, S.V. and Enjoji, M. (1999): Halogen geochemistry of the Paleozoic and Mesozoic granitoids from the Southern Sikhote-Alin, Far East Russia (abs.), *Resource Geol.*, **49**, 87.



- 根建心具・上野宏共 (1981): 北上山地折壁花崗岩質岩石の燐灰石の塩素とフッ素. 鉦山地質, 特別号, **10**, 219-225.
- Ohmoto, H. and Goldhaber, M. (1997): Applications of sulfur and carbon isotopes in ore deposit research. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd ed. (Barnes, H. L., ed.). New York: Wiley, 517-611.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. (Barnes, H. L., ed.). New York: Wiley, 509-567.
- 太田良平 (1971): 羽島地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅), 地質調査所, 14.
- 小澤大成 (1998): 徳島自然の歴史(共著: 奥村 清・西村 宏・村田 守・小澤大成). コロナ社, 113-132.
- Pearce, J.A. (1982): Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries (Thorpe R.S. ed.). *Andesites*, John Wiley & Sons, 525-548.
- Sakai, H., Des Marais, D.J., Ueda, A., and Moore, J.G. (1984): Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen, and sulfur in ocean-floor basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **48**, 2433-2441.
- Sakuyama, M. and Nesbitt, R.W. (1986): Geochemistry of the Quaternary volcanic rocks of the Northeast Japan arc. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **29**, 413-450.
- Sanematsu, K., Duncan, R., Imai, A. and Watanabe, K. (2005): Geochronological constraints using  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating on the mineralization of the Hishikari epithermal gold deposit, Japan, *Resource Geol.*, **55**, 249-266.
- Sasaki, A. and Ishihara, S. (1979): Sulphur isotopic composition of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids in Japan. *Contrib. Mineral. Petrol*, **68**, 107-115.
- Sharp, Z.D., Barnes, J.D., Brearley, A.J., Chaussidon, M., Fischer, T.P. and Kamenetsky, V.S. (2007): Chlorine isotope homogeneity of the mantle, crust and carbonaceous chondrites. *Nature*, **446**, 1062-1065.
- Shenberger, D.M. and Barnes, H.L. (1989): Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150°C to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 269-278.
- 柴田 賢 (1978): 西南日本における第三紀花崗岩類貫入の同時性. 地質調査所月報, **29**, 551-554.
- Shibata, K. and Ishihara, S. (1979): Rb-Sr whole-rock and K-Ar mineral ages of granitic rocks in Japan. *Geochem. J.*, **13**, 113-119.
- Shibata, K. and Nozawa, T. (1968a): K-Ar ages of Yakujima granite, Kyushu, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **19**, 237-241.
- Shibata, K. and Nozawa, T. (1968b): K -Ar ages of Osuzuyama acid rocks, Kyushu, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*. **19**, 229-232.

- Shibata, K. and Nozawa, T. (1968c): K-Ar ages of acid rocks of Noma-misaki and Hioki mountains, Kyushu, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **19**, 233-236
- Shikazono N. and Nagayama T. (1993): Origin and Depositional Mechanism of the Hishikari Gold-Quartz-Adularia Mineralization, *Resource Geology Special Issue : High Grade Epithermal Gold Mineralization - The Hishikari Deposit -*, **14**, 47-56
- 清水 洋・植平賢司・松島 健・松尾紉道・福井理作・八木原寛・後藤和彦 (1999): 九州における深発地震面の形状と発震機構. 1999 年地球惑星科学関連学会合同大会.
- 新エネルギー総合開発機構 (1987): 昭和 61 年度全国地熱資源総合調査(第 2 次), 地熱調査成果図集(国分地域), 88p.
- 新エネルギー総合開発機構 (1988): 福江島西部地域. 昭和 62 年度地熱開発促進調査データ処理報告書, **24**, 599.
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) (1990): 福江島西部地域. 地熱開発促進調査報告書, **24**, 598.
- 周藤正史・石原和弘・巽 好幸 (2000a): 始良カルデラ地域の先カルデラ火山活動史ーカルデラ北縁部加治木, 国分地域及び南縁部牛根地域の溶岩流試料の K-Ar 年代測定ー. *火山*, **45** (1), 1-12.
- 周藤正史・宇都浩三・味喜大介・石原和弘・巽 好幸 (2000b): 始良カルデラ周縁部に分布する火山岩の K-Ar 年代測定ー爆発的な始良火砕噴火以前の火山活動史ー. *京都大学防災研究所年報*, **43**(B-1), 15-35.
- 周藤正史・宇都浩三・味喜大介・石原和弘 (2001): 始良カルデラ周縁部に分布する火山岩の K-Ar 年代測定(続報)ーカルデラ西縁, 北西縁部, 及び桜島火山の活動史ー. *京都大学防災研究所年報*, **44** (B-1), 305-316.
- 田口幸洋 (2004): 温泉からみた金鉱床ー鹿児島県北薩金銀鉱床区の例ー. *地質ニュース*, **599**, 55-58
- 田口幸洋・林 正雄・板谷徹丸 (1992): 霧島火山および周辺の火山岩の K-Ar 年代(1)ー長尾山輝石安山岩ー. *松本徂夫教授記念論文集*, 109-112.
- Taguchi, S., Okaguchi, M. and Yamasaki, M. (1983): Fission-track ages of some volcanic rocks from the Kirishima geothermal region. *Report of Research Institute of Industrial Science, Kyushu Univ.*, **74**, 49-54
- Takagi, T. and Tsukimura, K. (1997): Genesis of oxidized and reduced-type granites. *Econ. Geol.*, **92**, 81-86.
- 高橋 清・林 正雄 (1985): 対馬の火成岩類のフィッション・トラック年代(I). *長崎大学教養部紀要*. **25**, 9-19.
- 巽 好幸 (1995): 沈み込み帯のマグマ学ー全マントルダイナミクスに向けて. 東京大学出版会, 186p.
- Tohma, Y., Imai, A., Sanematsu, K., Yonezu, K., Takahashi, R., Koyama, M., Sekine, R., Duncan, R.

- and Watanabe, K.(2010): Characteristics and mineralization age of the Fukusen No.1 vein, Hishikari epithermal gold deposits, southern Kyushu, Japan. *Resource Geol.*, **60**, 348-358.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1978): 昭和 52 年度金鉱山の基礎的地質鉱床調査報告書 北薩地域, 21.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1985): 昭和 59 年度広域調査報告書, 南薩地域, 180.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1987): 昭和 61 年度広域地質構造調査報告書, 北薩・串木野地域, 137p.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1989): 昭和 63 年度希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書, 屋久島地域, 45-47.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1990): 平成元年年度希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書, 屋久島地域, 11-13.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1991): 平成 2 年度希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書, 屋久島地域, 24.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1992): 平成 3 年度希少金属鉱物資源の賦存状況調査報告書, 屋久島地域, 50.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (1999): 平成 10 年度広域地質構造調査報告書, 北薩・串木野地域, 297p.
- 通商産業省資源エネルギー庁 (2000): 昭和 11 年度広域地質構造調査報告書, 北薩・串木野地域, 104.
- 内海 茂・宇都浩三 (1997): 20 万分の1地質図幅「鹿児島」地域北西部の年代未詳岩石の K-Ar 年代. *地調月報*, **48** (2), 107-112.
- 宇都浩三・内海 茂 (1997): 鹿児島県樋脇町丸山溶岩円頂丘の K-Ar 年代:琉球弧第 2 列目の第四紀火山. *火山*, **42**(4), 299-302.
- 宇都浩三・吉田武義・青木謙一郎・田中 剛 (1986): 南九州川内玄武岩類の地球化学的研究. *東北大核理研報告*. **19**, 349-360.
- 渡辺公一郎・井沢英二・板谷徹丸・田口幸洋 (1992): 南九州の後期新生代火山フロントの東進. *日本地質学会学術大会講演要旨*, **99**, 409
- Watanabe, K., Maeda, T. and Izawa, E. (1994): Fission track ages of Plio-Pleistocene volcanic rocks in the Okuchi region, southern Kyushu, Japan. *Geotherm. Res. Rep. Kyushu Univ.*, **3**, 98-110.
- Webster, J.D. (1992): Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 679-687.
- 山崎文人・大井田徹 (1985): 中部地方におけるフィリピン海プレート沈み込みの形状. *地震*, **38**(2), 193-201.
- 横瀬久芳・菊池 航・長尾敬介・小玉一人(1998): 九州南西部矢筈岳火山岩類の K-Ar 年代. *岩鉱*, **93**(5), 151-161.

**資料：表 1—表 10**

- ・ 表 1 九州新第三紀花崗岩類の帯磁率による磁鉄鉱系列とチタン鉄鉱系列の個数 ……59
- ・ 表 2 九州新第三紀花崗岩類の化学組成 ……60
- ・ 表 3 黒雲母の化学組成から推定されるマグマ中の  $f_{\text{HCl}}/f_{\text{H}_2\text{O}}$  と  $f_{\text{HF}}/f_{\text{H}_2\text{O}}$  (T=800°C) ……63
- ・ 表 4 北薩地域火山岩類の化学組成 ……67
- ・ 表 5 菱刈地域火山岩類の化学組成(主要元素) ……71
- ・ 表 6 菱刈地域火山岩類の化学組成(微量元素) ……72
- ・ 表 7 菱刈地域のデイサイト中の角閃石の化学組成 ……74
- ・ 表 8 菱刈地域のデイサイト中の黒雲母の化学組成 ……74
- ・ 表 9 噴出時のマグマ溜まりの圧力とガラスが水に飽和する時の圧力 ……75
- ・ 表 10 菱刈地域火山岩類の磁鉄鉱とチタン鉄鉱の化学組成 ……76

表 1 九州新第三紀花崗岩類の帯磁率による磁鉄鉱系列とチタン鉄鉱系列の個数

Locality	Number			
	Magnetite series	Ilmenite series		total
	( $\kappa > 1$ )	Intermediate ( $1 > \kappa > 0.5$ )	( $\kappa < 0.5$ )	
Yakushima	0	3	99	102
Osumi	0	0	101	101
Takakumayama	0	0	55	55
Suzuyama	0	6	30	36
Shibisan	0	5	31	36
Ichifusayama	0	6	20	26
Okueyama	2	8	117	127
Koshikijima	57	5	9	71
Goto	106	7	21	134
Tsushima	35	4	2	41

表 2 九州新第三紀花崗岩類の化学組成 (主要元素の単位は wt%)

Zone	Outer Zone 1											
Sample	71061702	92032805	YK901	YK902	YK903	YK904 aplite	OS201	OS202	OS203	OS205	OS206	OS208 aplite
Locality	Yakushima	Yakushima	Yakushima	Yakushima	Yakushima	Yakushima	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni
SiO <sub>2</sub>	71.37	74.49	70.34	n.d.	72.28	74.44	65.64	68.48	67.08	66.96	68.35	66.20
TiO <sub>2</sub>	0.49	0.24	0.46	n.d.	0.52	0.03	0.76	0.60	0.70	0.80	0.50	0.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.16	14.01	15.28	n.d.	15.10	14.16	16.91	15.17	16.17	15.05	16.97	16.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.20	1.72	2.99	n.d.	3.27	0.12	4.50	3.68	4.48	4.87	3.62	4.44
MnO	0.06	0.05	0.05	n.d.	0.05	0.00	0.07	0.06	0.07	0.08	0.05	0.08
MgO	0.91	0.47	0.83	n.d.	0.93	0.09	1.46	1.20	1.25	1.50	1.05	1.40
CaO	1.87	1.25	2.43	n.d.	2.12	0.51	2.96	2.44	2.82	2.85	3.31	2.81
Na <sub>2</sub> O	3.01	3.09	3.71	n.d.	3.32	3.05	3.19	2.86	2.95	2.97	4.17	3.05
K <sub>2</sub> O	4.51	5.01	3.19	n.d.	3.86	6.83	4.01	4.71	3.82	3.92	3.12	4.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.10	0.13	n.d.	0.14	0.04	0.17	0.14	0.15	0.18	0.19	0.17
S (ppm)	650	40	500	<10	390	80	590	420	310	610	600	220
δ <sup>34</sup> S (‰)	n.d.	n.d.	-9.9	n.d.	-10.5	-12.6	-8.1	n.d.	-9.9	n.d.	n.d.	n.d.
δ <sup>37</sup> Cl (‰)	n.d.	n.d.	-0.359	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zone	Outer Zone 1											
Sample	OS209	OS210	OS806	OS807	OS808	OS810	OS814	OS815	OS817	OS818	TK801	TK805
Locality	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Osuni	Takakuma yama
SiO <sub>2</sub>	70.48	66.88	63.32	66.79	66.58	66.13	67.87	64.90	67.35	63.27	n.d.	74.23
TiO <sub>2</sub>	0.51	0.69	1.20	0.82	0.69	0.80	0.73	n.d.	0.73	0.90	n.d.	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.94	16.17	15.45	15.29	16.30	15.44	15.18	n.d.	15.51	16.32	n.d.	14.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.54	4.12	7.19	4.67	4.05	4.87	4.27	n.d.	4.30	5.95	n.d.	0.86
MnO	0.07	0.06	0.12	0.08	0.06	0.08	0.07	n.d.	0.07	0.09	n.d.	0.06
MgO	1.03	1.40	2.13	1.55	1.42	1.52	1.35	n.d.	1.31	2.58	n.d.	0.05
CaO	2.47	2.77	3.56	2.94	2.81	3.13	2.78	n.d.	2.93	4.01	n.d.	0.25
Na <sub>2</sub> O	3.68	3.13	2.92	3.08	3.10	3.12	2.91	n.d.	3.21	2.93	n.d.	4.23
K <sub>2</sub> O	3.75	3.96	2.67	3.87	4.17	3.84	4.21	n.d.	3.92	3.29	n.d.	4.44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.14	0.29	0.16	0.15	0.17	0.14	n.d.	0.15	0.16	n.d.	0.02
S (ppm)	50	230	200	390	510	90	380	n.d.	120	1420	n.d.	<10
δ <sup>34</sup> S (‰)	n.d.	-10.8	n.d.	n.d.	-6.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-6.5	n.d.	n.d.
δ <sup>37</sup> Cl (‰)	n.d.	n.d.	0.071	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-0.128	n.d.	n.d.	-0.121	n.d.

表 2 九州新第三紀花崗岩類の化学組成(続き) (主要元素の単位は wt%)

Zone Sample	Outer Zone 1				Outer Zone 2							
	TK812 Takakuma yama	TK815 Takakuma yama	OZ859 Osuzu	OZ863 Osuzu	KP803 Suzuyama	KP804 Suzuyama	SN715 Suzuyama	HO803 Suzuyama	HO804 Suzuyama	SB1 Shibisan	SB3 Shibisan	SB8 Shibisan
SiO <sub>2</sub>	75.69	73.24	72.37	67.04	67.51	65.95	66.85	67.06	67.91	66.31	65.29	65.30
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.17	0.85	0.75	0.59	0.77	0.56	0.62	0.55	0.57	n.d.	0.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.15	14.22	15.69	15.90	15.90	16.14	15.60	15.72	15.47	16.57	n.d.	16.69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	1.58	5.40	4.67	3.45	4.78	4.52	4.47	3.78	3.90	n.d.	3.85
MnO	0.03	0.03	0.08	0.06	0.04	0.08	0.03	0.08	0.06	0.07	n.d.	0.06
MgO	0.09	0.52	1.52	1.39	1.42	1.95	1.23	1.82	1.52	1.05	n.d.	1.05
CaO	0.72	1.22	2.64	2.29	2.57	3.07	2.52	2.74	2.66	2.47	n.d.	2.60
Na <sub>2</sub> O	3.89	3.49	2.75	3.36	4.42	2.99	3.19	3.15	3.01	3.38	n.d.	3.27
K <sub>2</sub> O	4.93	5.02	3.32	3.50	4.24	3.68	4.02	3.97	4.01	5.25	n.d.	5.45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.03	0.18	0.17	0.13	0.14	0.11	0.13	0.11	0.15	n.d.	0.15
S (ppm)	<10	20	420	970	170	310	5250	200	640	590	n.d.	112
δ <sup>34</sup> S (‰)	n.d.	n.d.	-7.8	-9.0	-3.3	-5.9	-5.3	-7.6	-5.8	-4.5	n.d.	-4.6
δ <sup>37</sup> Cl (‰)	n.d.	n.d.	-0.279	-2.496	n.d.	-0.101	0.018	n.d.	n.d.	n.d.	-0.214	-0.144
Zone Sample	Outer Zone 2											Inner Zone
	IC4 Ichifusa yama	IC6 Ichifusa yama	OK9 Okueyama	OK11 Okueyama	OK13 Okueyama	OK30-1 Okueyama	OK38 Okueyama	OK44 Okueyama	OK47 Okueyama	OK60 Okueyama	OK62-2 Okueyama	941001-11 Koshikijima
SiO <sub>2</sub>	65.82	65.10	76.11	75.23	62.51	72.69	73.20	72.41	70.52	74.88	67.44	n.d.
TiO <sub>2</sub>	0.75	0.78	0.07	0.08	n.d.	n.d.	0.25	0.31	0.31	n.d.	0.43	n.d.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.89	16.21	13.36	13.53	n.d.	n.d.	14.25	14.46	15.45	n.d.	16.63	n.d.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.91	5.11	0.72	0.79	n.d.	n.d.	1.59	2.18	2.40	n.d.	3.05	n.d.
MnO	0.09	0.09	0.01	0.01	n.d.	n.d.	0.02	0.02	0.01	n.d.	0.04	n.d.
MgO	2.30	2.39	0.07	0.07	n.d.	n.d.	0.38	0.55	0.50	n.d.	0.93	n.d.
CaO	3.58	3.43	0.35	0.52	n.d.	n.d.	1.46	1.62	1.65	n.d.	2.61	n.d.
Na <sub>2</sub> O	2.77	2.89	3.91	3.91	n.d.	n.d.	2.98	2.90	3.12	n.d.	3.58	n.d.
K <sub>2</sub> O	2.83	2.79	4.79	4.80	n.d.	n.d.	5.13	4.87	5.54	n.d.	4.58	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.17	0.01	0.01	n.d.	n.d.	0.04	0.05	0.06	n.d.	0.08	n.d.
S (ppm)	640	940	<10	<10	n.d.	n.d.	460	140	1460	n.d.	<10	n.d.
δ <sup>34</sup> S (‰)	-7.3	-5.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-1.4	n.d.	-5.6	n.d.	n.d.	n.d.
δ <sup>37</sup> Cl (‰)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-0.023	0.017	n.d.	n.d.	n.d.	0.138	n.d.	-0.015

表 2 九州新第三紀花崗岩類の化学組成(続き) (主要元素の単位は wt%)

Zone	Inner Zone											
Sample	941004-4-1	941004-4-2	941004-5	941004-8-2	941004-9	941004-10	941004-12	FS202	FS203	FS204	FS205	FS301
Locality	Koshikijima	Koshikijima	Koshikijima	Koshikijima	Koshikijima	Koshikijima	Koshikijima	Goto	Goto	Goto	Goto	Goto
SiO <sub>2</sub>	62.27	78.68	65.45	58.38	61.13	61.75	61.53	72.85	55.53	72.85	69.37	73.84
TiO <sub>2</sub>	0.70	0.49	0.67	0.83	0.64	0.64	0.63	0.33	n.d.	0.33	0.39	0.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.44	11.42	16.86	16.64	16.22	16.48	16.42	14.95	n.d.	14.95	15.37	13.79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.62	2.73	5.27	6.20	5.36	5.27	5.49	1.92	n.d.	1.92	3.39	1.49
MnO	0.11	0.04	0.09	0.13	0.10	0.09	0.10	0.01	n.d.	0.01	0.06	0.04
MgO	3.00	1.34	2.39	3.64	3.30	3.26	3.51	0.71	n.d.	0.71	1.01	0.32
CaO	4.88	2.70	4.91	5.90	5.46	5.72	6.06	2.29	n.d.	2.29	3.34	1.75
Na <sub>2</sub> O	3.37	2.49	3.47	4.44	3.50	3.56	3.43	3.91	n.d.	3.91	3.79	3.81
K <sub>2</sub> O	2.42	1.76	2.26	2.02	1.97	1.81	1.84	2.56	n.d.	2.56	2.58	3.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.03	0.14	0.15	0.13	0.13	0.13	0.05	n.d.	0.05	0.06	0.03
S (ppm)	180	60	<10	<10	90	<10	<10	150	n.d.	<10	<10	580
δ <sup>34</sup> S (‰)	7.3	n.d.	n.d.	n.d.	10.6	n.d.	n.d.	2.3	n.d.	n.d.	n.d.	2.7
δ <sup>37</sup> Cl (‰)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.174	n.d.	n.d.	n.d.
Zone	Inner Zone											
Sample	FS302	FS304	FS305	FS307	FS308	FS401	FS402	950331-4	950401-32			
Locality	Goto	Goto	Goto	Goto	Goto	Goto	Goto	Tsushima	Tsushima			
SiO <sub>2</sub>	73.44	72.67	67.27	68.75	68.58	69.83	66.93	57.86	65.61			
TiO <sub>2</sub>	0.29	0.19	0.42	0.42	n.d.	0.42	0.47	1.14	0.73			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.54	14.81	16.56	15.62	n.d.	14.69	15.34	16.09	15.42			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	1.68	3.82	3.90	n.d.	3.69	4.22	8.20	4.35			
MnO	0.02	0.02	0.04	0.09	n.d.	0.08	0.09	0.18	0.03			
MgO	0.56	0.40	1.21	1.19	n.d.	1.13	1.50	2.84	1.31			
CaO	2.63	2.27	3.51	3.46	n.d.	3.28	3.82	5.99	3.49			
Na <sub>2</sub> O	4.26	3.79	3.87	3.62	n.d.	3.36	3.25	3.85	3.52			
K <sub>2</sub> O	1.55	3.20	2.90	2.69	n.d.	2.60	2.45	1.56	0.19			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.03	0.07	0.07	n.d.	0.07	0.08	0.31	0.47			
S (ppm)	<10	<10	<10	<10	n.d.	<10	250	130	1930			
δ <sup>34</sup> S (‰)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.7	6.0	5.5			
δ <sup>37</sup> Cl (‰)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.289	n.d.	n.d.	-0.249	0.001			



表 3 黒雲母の化学組成から推定されるマグマ中の fHCl/fH<sub>2</sub>O と fHF/fH<sub>2</sub>O (T=800°C)

Sample	Locality	log(fHF/fH <sub>2</sub> O)	log(fHCl/fH <sub>2</sub> O)	Sample	Locality	log(fHF/fH <sub>2</sub> O)	log(fHCl/fH <sub>2</sub> O)
<b>Outer zone 1</b>				<b>Outer zone 1</b>			
OZ852-21	Osuzuyama	-1.87	-0.26	281	Yakushima	-2.27	-1.79
OZ852-22	Osuzuyama	-1.88	-0.12	3MAYK-1	Yakushima	-2.33	-1.63
OZ852-23	Osuzuyama	-1.74	-0.07	YK-1-3	Yakushima	-2.30	-1.50
OZ854-21	Osuzuyama	-2.22	-0.67	YK-1-4	Yakushima	-2.36	-1.56
OZ854-22	Osuzuyama	-2.44	-0.90	IR59-1	Yakushima	-3.33	-1.02
OZ854-23	Osuzuyama	-2.49	-0.94	IR59-2	Yakushima	-3.29	-1.01
OZ863-22	Osuzuyama	-3.06	-0.59	IR59-3	Yakushima	-3.30	-1.02
OZ863-23	Osuzuyama	-2.95	-0.43	IR59-4	Yakushima	-3.31	-1.03
OZ864-22	Osuzuyama	-2.65	-0.02	BK24-3	Yakushima	-3.28	-0.95
OZ864-23	Osuzuyama	-2.60	-0.10	BK24-4	Yakushima	-3.27	-0.90
OZ865-1	Osuzuyama	-3.43	-0.76	205-1	Yakushima	-3.52	-0.82
OZ865-3	Osuzuyama	-3.44	-0.67	205-2	Yakushima	-3.47	-0.81
OZ866-1	Osuzuyama	-3.54	-0.60	205-4	Yakushima	-3.49	-0.85
OZ866-2	Osuzuyama	-3.55	-0.68	205-5	Yakushima	-3.44	-0.93
OZ866-3	Osuzuyama	-3.45	-0.70	217-1	Yakushima	-3.34	-1.01
TK808-6	Takakuma	-2.26	-1.49	217-2	Yakushima	-3.29	-0.95
TK808-8	Takakuma	-2.21	-1.47	217-3	Yakushima	-3.26	-0.94
TK808-9	Takakuma	-2.32	-1.45	217-4	Yakushima	-3.23	-0.97
TK808-10	Takakuma	-2.19	-1.04	223-1	Yakushima	-3.22	-1.05
TK815-6	Takakuma	-3.01	-0.92	223-2	Yakushima	-3.18	-0.98
TK815-7	Takakuma	-3.10	-0.96	223-3	Yakushima	-3.24	-1.00
TK815-8	Takakuma	-3.07	-0.86	223-4	Yakushima	-3.19	-1.06
TK815-9	Takakuma	-3.10	-0.82	242-1	Yakushima	-3.25	-1.21
TK815-10	Takakuma	-3.04	-0.86	242-2	Yakushima	-3.17	-1.20
OS808-1	Osuni	-3.27	-1.04	242-3	Yakushima	-3.22	-1.21
OS808-3	Osuni	-3.18	-0.89	242-4	Yakushima	-3.34	-1.23
OS815-1	Osuni	-3.27	-0.93	260-1	Yakushima	-3.24	-1.01
OS815-2	Osuni	-3.28	-1.02	260-2	Yakushima	-3.13	-1.02
OS815-3	Osuni	-3.34	-0.97	260-3	Yakushima	-3.22	-1.01
OS806-1	Osuni	-3.32	-1.05	260-4	Yakushima	-3.21	-0.95
OS806-3	Osuni	-3.30	-0.97	269-1	Yakushima	-3.26	-1.21
281	Yakushima	-2.26	-1.76	269-2	Yakushima	-3.29	-1.23
281	Yakushima	-2.29	-2.10	269-3	Yakushima	-3.31	-1.22
281	Yakushima	-2.31	-1.63	269-4	Yakushima	-3.22	-1.19

表 3 黒雲母の化学組成から推定されるマグマ中の fHCl/fH<sub>2</sub>O と fHF/fH<sub>2</sub>O (T=800°C) (続き)

Sample	Locality	log(fHF/fH <sub>2</sub> O)	log(fHCl/fH <sub>2</sub> O)	Sample	Locality	log(fHF/fH <sub>2</sub> O)	log(fHCl/fH <sub>2</sub> O)
<b>Outer zone 1</b>				<b>Outer zone 2</b>			
YK01-1	Yakushima	-3.23	-1.22	OK149	Okueyama	-2.45	-0.55
YK01-2	Yakushima	-3.36	-1.25	OK155	Okueyama	-3.61	-0.43
YK01-3	Yakushima	-3.32	-1.16	OK155	Okueyama	-3.56	-0.54
YS02-1	Yakushima	-3.22	-1.41	OK155	Okueyama	-3.59	-0.53
YS02-2	Yakushima	-3.20	-1.40	OK139	Okueyama	-3.34	-0.54
YS02-3	Yakushima	-3.22	-1.43	OK139	Okueyama	-3.33	-0.71
YS03-1	Yakushima	-3.18	-1.10	OK139	Okueyama	-3.35	-0.58
YS03-2	Yakushima	-3.15	-1.11	OK140	Okueyama	-3.01	-0.59
YS03-3	Yakushima	-3.22	-1.08	OK140	Okueyama	-3.08	-0.96
<b>Outer zone 2</b>				<b>Outer zone 2</b>			
OK124	Okueyama	-3.62	0.01	OK140	Okueyama	-3.20	-0.62
OK124	Okueyama	-3.68	-0.01	OK154	Okueyama	-3.66	-0.67
OK124	Okueyama	-3.62	-0.35	OK154	Okueyama	-3.47	-0.54
OK124	Okueyama	-3.69	-0.05	OK154	Okueyama	-3.65	-0.69
OK144	Okueyama	-2.63	-0.71	OK156	Okueyama	-3.99	-0.70
OK144	Okueyama	-2.55	-0.65	OK156	Okueyama	-3.96	-0.74
OK144	Okueyama	-2.67	-0.60	OK110	Okueyama	-2.78	0.00
OK114	Okueyama	-2.86	0.10	OK110	Okueyama	-2.76	0.02
OK114	Okueyama	-2.79	0.07	OK113	Okueyama	-2.40	0.06
OK132	Okueyama	-3.15	-0.65	OK113	Okueyama	-2.43	-0.06
OK132	Okueyama	-3.10	-0.86	OK115	Okueyama	-2.60	-0.45
OK132	Okueyama	-3.21	-0.77	OK115	Okueyama	-2.66	-0.46
OK152	Okueyama	-2.64	-0.59	OK151	Okueyama	-4.01	-0.77
OK152	Okueyama	-2.70	-0.56	OK38	Okueyama	-2.84	-0.21
OK152	Okueyama	-2.77	-0.64	OK39	Okueyama	-3.39	-0.29
OK10	Okueyama	-3.24	-0.41	OK39	Okueyama	-3.38	-0.29
OK10	Okueyama	-3.18	-0.72	OK39	Okueyama	-3.40	-0.21
OK9	Okueyama	-3.42	-0.23	OK44	Okueyama	-2.57	-0.27
OK138	Okueyama	-3.28	-0.46	OK44	Okueyama	-2.66	-0.28
OK153	Okueyama	-2.43	-0.59	OK45	Okueyama	-3.38	-0.36
OK153	Okueyama	-2.61	-0.71	OK45	Okueyama	-3.31	-0.25
OK153	Okueyama	-2.57	-0.63	OK45	Okueyama	-3.34	-0.31
OK149	Okueyama	-2.41	-0.50	OK47	Okueyama	-2.82	-0.32
OK149	Okueyama	-2.46	-0.61	OK47	Okueyama	-2.93	-0.36
				OK47	Okueyama	-2.88	-0.34

表 3 黒雲母の化学組成から推定されるマグマ中の fHCl/fH<sub>2</sub>O と fHF/fH<sub>2</sub>O (T=800°C) (続き)

Sample	Locality	log(fHF/fH <sub>2</sub> O)	log(fHCl/fH <sub>2</sub> O)	Sample	Locality	log(fHF/fH <sub>2</sub> O)	log(fHCl/fH <sub>2</sub> O)
<b>Outer zone 2</b>				<b>Outer zone 2</b>			
OK49	Okueyama	-3.07	-0.37	SB4-3	Shibisan	-3.11	-0.55
OK49	Okueyama	-2.98	-0.31	SB4-4	Shibisan	-3.09	-0.54
OK49	Okueyama	-3.08	-0.32	SB8-3	Shibisan	-3.27	-0.43
OK59	Okueyama	-3.37	-0.58	SB8-4	Shibisan	-3.31	-0.46
OK59	Okueyama	-3.47	-0.53	SB3-1	Shibisan	-3.16	-0.52
OK59	Okueyama	-3.37	-0.56	SB5-3	Shibisan	-3.15	-0.39
OK7	Okueyama	-2.45	-0.53	SB5-4	Shibisan	-3.22	-0.44
OK7	Okueyama	-2.55	-0.68	SB6-1	Shibisan	-3.18	-0.37
OK7	Okueyama	-2.50	-0.54	SB6-2	Shibisan	-3.17	-0.45
OK7	Okueyama	-2.34	-0.54	SB7-2	Shibisan	-3.12	-0.37
OK7	Okueyama	-2.39	-0.47	SB7-4	Shibisan	-3.21	-0.48
OK7	Okueyama	-2.71	-0.65	SB9-1	Shibisan	-2.20	-0.86
OK11	Okueyama	-2.59	-0.46	SB9-3	Shibisan	-2.29	-0.92
OK29-2-21	Okueyama	-2.42	-0.47	SN714-9	Suzuyama	-2.48	-0.12
OK29-2-22	Okueyama	-2.48	-0.92	SN714-10	Suzuyama	-2.33	-0.26
OK29-2-23	Okueyama	-2.75	-0.55	SN714-11	Suzuyama	-2.60	-0.43
OK21-1-21	Okueyama	-3.63	-0.27	SN715-6	Suzuyama	-2.83	-0.61
OK21-1-23	Okueyama	-3.56	-0.47	SN715-8	Suzuyama	-2.88	-0.01
OK26-23	Okueyama	-3.30	-0.75	SN715-9	Suzuyama	-2.65	-0.44
IC4-1	Ichifusa	-3.55	-0.71	SN715-11	Suzuyama	-2.76	-0.45
IC4-2	Ichifusa	-3.68	-0.72	SN715-12	Suzuyama	-2.92	-0.60
IC4-3	Ichifusa	-3.54	-0.58	KP803-12	Suzuyama	-3.38	-0.72
IC6-1	Ichifusa	-3.62	-0.68	KP803-13	Suzuyama	-3.38	-0.88
IC6-2	Ichifusa	-3.61	-0.68	KP804-8	Suzuyama	-3.42	-0.87
IC6-3	Ichifusa	-3.68	-0.70	KP804-9	Suzuyama	-3.37	-0.65
IC1-1	Ichifusa	-3.61	-0.69	KP804-12	Suzuyama	-3.44	-0.97
IC1-3	Ichifusa	-3.64	-0.64	KP804-13	Suzuyama	-3.42	-0.78
SB1-1	Shibisan	-3.16	-0.52	<b>Inner Zone</b>			
SB1-2	Shibisan	-3.17	-0.54	950401-22-1	Tsushima	-3.12	-0.04
SB1-4	Shibisan	-3.07	-0.43	950401-22-2	Tsushima	-3.20	-0.07
SB2-2	Shibisan	-3.14	-0.38	950401-22-3	Tsushima	-3.08	-0.02
SB2-3	Shibisan	-3.10	-0.43	950401-22-4	Tsushima	-3.12	0.03
SB2-4	Shibisan	-3.08	-0.42	950401-28-1	Tsushima	-2.72	-0.11
SB4-1	Shibisan	-3.11	-0.54	950401-28-2	Tsushima	-2.76	-0.18

表 3 黒雲母の化学組成から推定されるマグマ中の  $f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O}$  と  $f\text{HF}/f\text{H}_2\text{O}$  ( $T=800^\circ\text{C}$ ) (続き)

Sample	Locality	$\log(f\text{HF}/f\text{H}_2\text{O})$	$\log(f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O})$	Sample	Locality	$\log(f\text{HF}/f\text{H}_2\text{O})$	$\log(f\text{HCl}/f\text{H}_2\text{O})$
<b>Inner Zone</b>				<b>Inner Zone</b>			
950401-28-3	Tsushima	-2.79	-0.18	FS3-7-2	Goto	-3.64	0.00
950401-27-1	Tsushima	-3.09	-0.01	FS3-7-3	Goto	-3.57	0.09
950401-27-2	Tsushima	-3.12	0.03	FS3-7-5	Goto	-3.56	0.10
950401-27-3	Tsushima	-3.28	-0.17	FS3-7-6	Goto	-3.55	0.16
950401-27-4	Tsushima	-3.17	-0.09	FS2-1-1	Goto	-3.44	0.09
950401-18-1	Tsushima	-3.13	-0.04	FS2-1-2	Goto	-3.50	0.05
950401-18-2	Tsushima	-3.14	0.01	FS2-1-3	Goto	-3.34	-0.04
950401-32-1	Tsushima	-3.54	-0.06	FS2-2-2	Goto	-3.15	0.29
950401-32-2	Tsushima	-3.53	-0.09	FS2-3-2	Goto	-3.47	-0.07
950401-32-3	Tsushima	-3.45	0.01	FS2-5-1	Goto	-3.75	-0.02
950401-32-4	Tsushima	-3.49	-0.04	FS2-5-2	Goto	-3.64	-0.03
950401-14-1	Tsushima	-3.57	-0.06	FS2-5-3	Goto	-3.44	0.09
950401-14-2	Tsushima	-3.55	-0.01	FS2-5-4	Goto	-3.45	0.10
950401-14-3	Tsushima	-3.61	-0.03	KS1-7	Koshikijima	-3.70	-0.09
950401-14-4	Tsushima	-3.60	-0.02	KS1-8	Koshikijima	-3.73	-0.07
421A-1	Tsushima	-3.21	-0.13	KS1-9	Koshikijima	-3.69	-0.08
421A-2	Tsushima	-3.22	-0.13	KS1-11	Koshikijima	-3.75	-0.08
421A-3	Tsushima	-3.29	-0.13	KS4-7	Koshikijima	-3.79	-0.20
503-1	Tsushima	-2.96	0.11	KS4-8	Koshikijima	-3.84	-0.16
503-2	Tsushima	-2.95	0.12	KS4-9	Koshikijima	-3.82	-0.18
503-3	Tsushima	-3.00	0.12	KS4-10	Koshikijima	-3.87	-0.15
504-1	Tsushima	-3.21	-0.06	KS4-11	Koshikijima	-3.79	-0.17
504-2	Tsushima	-3.23	-0.08				
FS3-2-3	Goto	-3.51	0.12				
FS3-2-4	Goto	-3.52	-0.04				
FS3-3-1	Goto	-3.35	0.23				
FS3-3-2	Goto	-3.30	0.23				
FS3-3-3	Goto	-3.28	0.22				
FS3-3-4	Goto	-3.32	0.17				
FS3-4-1	Goto	-3.38	0.11				
FS3-4-2	Goto	-3.39	0.09				
FS3-4-3	Goto	-3.33	0.10				
FS3-4-4	Goto	-3.36	0.10				
FS3-7-1	Goto	-3.71	-0.11				

表 4 北薩地域火山岩の化学組成 (主要元素の単位は wt%、微量元素は ppm)

Area	1							2					
	050707-1	050707-5	050707-8	050707-9	050707-10	050707-11	050707-16	040713-2	040713-3	040713-6	040713-7	041229-4	041229-7
Sample	Shimonmyou	Arakawa	Hashima	Hashima	Yorita	Nishikata	Kamisendai	Kumanozyou	Kumanozyou	Nagatoshi	Iriki	Aira	Aira
Locality													
Rock type	Dacite	Andesite	Dacite	Andesite	Andesite	Andesite	Dacite	Basalt	Basalt	Basaltic Andesite	Dacite	Dacite	Dacite
SiO <sub>2</sub>	73.14	59.50	67.96	61.18	60.32	62.54	63.31	49.49	49.37	53.93	68.06	65.28	65.81
TiO <sub>2</sub>	0.45	0.72	0.58	0.83	0.71	0.59	0.59	1.09	1.18	1.28	0.57	0.62	0.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.72	15.28	14.54	16.21	15.68	15.80	16.04	18.65	17.96	17.76	14.59	14.56	14.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.25	6.80	4.22	6.49	6.34	4.98	4.73	11.03	11.06	9.12	3.84	5.63	5.07
MnO	0.04	0.11	0.09	0.12	0.09	0.09	0.09	0.18	0.18	0.16	0.05	0.08	0.08
MgO	0.32	4.07	1.82	3.11	3.22	2.62	2.22	5.87	6.01	4.33	1.24	2.32	1.70
CaO	2.23	7.30	4.53	6.51	6.45	5.43	5.26	10.84	11.69	8.57	3.71	5.09	4.30
Na <sub>2</sub> O	3.69	3.01	3.64	3.34	2.93	3.34	3.99	2.40	2.83	3.01	3.61	3.36	3.42
K <sub>2</sub> O	2.91	1.98	1.73	1.66	2.27	1.95	1.72	0.71	0.52	1.16	2.82	1.88	2.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.14	0.12	0.17	0.15	0.13	0.14	0.15	0.18	0.23	0.10	0.13	0.12
Ba	496	276	414	352	324	310	267	166	141	290	499	298	388
Ce	44.4	37.0	53.1	54.1	43.0	35.1	31.1	28.2	26.0	45.2	53.0	31.0	41.1
Cl	156	55	1.00	19	308	162	28	11	19	18	41	2	156
Cr	<20	120	36	30	110	<20	12	136	80	70	<20	11	<20
Hf	4.5	3.5	4.6	3.2	3.9	2.9	2.9	2.0	2.3	3.6	5.4	2.7	3.6
Nb	6.3	5.4	10.6	6.8	6.5	5.3	6.1	5.2	5.3	9.5	8.1	4.3	5.4
Nd	18.5	18.3	21.6	29.1	26.0	16.1	15.0	18.5	17.7	22.6	23.3	15.2	19.5
Pb	16	8	8	9	11	8	3	3	5	6	20	7	16
Rb	85	57	40	40	59	39	40	18	13	33	99	48	75
Sc	n.d.	n.d.	12	n.d.	n.d.	n.d.	12	44	n.d.	n.d.	n.d.	15	n.d.
Sm	3.62	3.83	4.17	5.68	5.22	3.23	3.19	4.36	4.20	4.84	4.81	3.43	4.12
Sr	205	334	363	445	351	497	559	457	458	408	233	291	246
Ta	0.61	0.48	0.82	0.55	0.58	0.46	0.47	0.32	0.36	0.64	0.77	0.38	0.53
Tb	0.56	0.58	0.58	0.76	0.73	0.42	0.39	0.83	0.84	0.82	0.79	0.51	0.68
Th	8.28	5.27	7.14	4.32	6.16	3.83	3.88	2.26	1.71	4.09	9.00	4.83	6.66
Y	20.3	18.9	21.4	23.2	22.1	13.1	12.9	50.8	36.0	28.6	26.9	19.5	25.3
Zr	172	130	187	127	149	106	107	78	83	140	202	99	131

表 4 北薩地域火山岩類の化学組成(続き) (主要元素の単位は wt%、微量元素は ppm)

Area	2												
	041229-12	041229-14	041229-20	041229-21	041229-24	050417-8	050417-10	050424-3	050424-5	050424-6	050424-9	050424-10	050424-11
Sample	Kamou	Kamou	Hiwaki	Hiwaki	Hiwaki	Satsuma	Satsuma	Tougou	Undou kouen	Taki	Amatatsu	Nagatoshi	Nakamura
Locality	Rhyolite	Andesite	Basalt	Andesite	Rhyolite	Andesite	Andesite	Andesite	Andesite	Andesite	Dacite	Basaltic Andesite	Andesite
Rock type													
SiO <sub>2</sub>	70.17	66.45	50.35	59.66	65.50	57.09	61.10	60.75	58.20	57.69	68.19	54.48	57.69
TiO <sub>2</sub>	0.38	0.61	0.95	0.92	0.94	0.82	0.73	0.72	0.93	0.96	0.56	1.28	1.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.52	14.95	16.34	15.62	14.64	15.60	16.65	15.70	16.69	17.15	14.24	16.31	16.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.54	5.57	9.41	7.49	4.98	8.42	6.49	6.54	7.09	7.29	4.13	9.31	8.51
MnO	0.04	0.10	0.15	0.13	0.09	0.13	0.11	0.11	0.11	0.10	0.09	0.16	0.17
MgO	1.66	1.82	7.80	3.61	1.22	4.18	2.53	2.90	3.17	3.21	1.15	4.08	3.44
CaO	4.22	4.68	9.63	7.19	3.41	7.81	6.30	6.20	7.24	6.63	3.97	7.62	6.99
Na <sub>2</sub> O	1.96	3.44	2.84	3.31	4.02	2.96	3.29	3.00	3.18	3.08	3.77	3.26	3.17
K <sub>2</sub> O	3.29	2.08	0.66	1.82	2.67	1.49	1.82	2.11	1.49	1.53	2.23	1.31	1.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.09	0.20	0.21	0.16	0.15	0.13	0.13	0.18	0.17	0.13	0.21	0.25
Ba	456	334	235	437	449	268	308	295	312	304	397	365	342
Ce	36.7	32.2	27.6	56.6	53.3	31.5	34.5	41.7	40.5	43.7	40.8	48.6	54.0
Cl	23	17	40	26	408	23	13	255	59	33	42	22	32
Cr	<20	<20	440	68	<20	120	30	50	50	45	<20	78	36
Hf	3.3	3.4	2.0	3.9	5.3	2.9	3.4	4.1	3.5	3.2	4.0	4.0	4.3
Nb	5.7	4.6	11.0	9.7	8.0	4.2	4.4	5.1	8.1	9.0	5.0	12.3	17.2
Nd	14.1	17.8	17.9	28.0	27.9	18.4	21.5	21.6	19.6	20.6	17.5	44.0	39.0
Pb	13	12	<5	8	16	8	9	9	8	5	12	6	5
Rb	102	77	14	54	77	42	55	62	42	50	61	37	31
Sc	n.d.	n.d.	n.d.	29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23	n.d.	28	20
Sm	2.66	3.72	4.00	5.65	5.76	4.08	4.63	4.67	4.11	4.41	3.45	9.56	8.70
Sr	303	164	392	494	339	432	376	298	397	384	297	380	411
Ta	0.57	0.46	0.72	0.62	0.67	0.35	0.36	0.45	0.62	0.55	0.46	0.74	1.06
Tb	0.42	0.65	0.68	0.69	0.92	0.66	0.80	0.76	0.65	0.57	0.54	1.43	1.27
Th	7.10	6.66	1.94	6.55	7.18	3.80	4.90	5.40	4.09	4.25	6.03	4.73	3.94
Y	15.7	26.2	23.6	23.2	34.4	24.2	33.7	30.8	21.8	19.9	19.0	48.4	44.6
Zr	122	120	80	144	204	106	122	149	135	127	157	159	176

表 4 北薩地域火山岩類の化学組成 (続き) (主要元素の単位は wt%、微量元素は ppm)

Area	2					3							
	050424-13	050424-14	050424-15	050424-17W	050707-4	041002-2	041002-4	041002-8	041229-15	041229-18	050417-2	050417-3	050417-4
Locality	Nakamura	Tougou	Tougou	Satsuma	Minato	Yoshino	Yoshino	Kajiki	Kedouin	Kedouin	Mizobe	Mizobe	Mizobe
Rock type	Dacite	Basaltic Andesite	Basaltic Andesite	Dacite	Dacite	Rhyolite	Basalt	Andesite	Andesite	Dacite	Basaltic Andesite	Andesite	Dacite
SiO <sub>2</sub>	63.27	56.27	54.99	64.63	72.79	78.55	50.41	56.84	62.83	66.24	56.12	59.55	66.51
TiO <sub>2</sub>	0.73	0.79	0.87	0.69	0.54	0.17	0.88	0.84	0.72	0.63	0.85	0.80	0.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.46	16.27	16.84	15.37	14.61	12.25	18.56	16.31	16.10	15.40	17.38	15.74	15.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.22	7.64	8.19	4.48	3.19	1.64	10.22	7.97	5.46	5.82	8.02	7.46	5.34
MnO	0.09	0.14	0.14	0.10	0.02	0.06	0.17	0.15	0.12	0.13	0.14	0.13	0.10
MgO	2.54	4.13	4.46	1.39	0.33	0.07	5.07	3.22	2.39	2.05	3.10	3.21	1.90
CaO	5.79	7.28	8.06	4.46	1.68	0.99	11.05	7.67	5.77	4.38	7.12	6.89	4.45
Na <sub>2</sub> O	3.26	2.77	2.99	3.63	3.66	3.88	2.65	3.05	3.05	3.29	3.20	3.38	3.59
K <sub>2</sub> O	1.96	1.82	1.22	2.60	3.44	3.03	0.47	1.24	1.65	2.07	1.37	1.59	2.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.15	0.14	0.18	0.03	0.01	0.11	0.14	0.15	0.13	0.13	0.13	0.11
Ba	311	330	242	424	542	598	124	213	347	486	278	319	395
Ce	37.8	54.4	32.8	47.2	41.5	46.9	15.8	27.5	41.4	37.8	36.6	37.7	39.7
Cl	11	322	54	452	57	428	123	292	141	105	248	110	20
Cr	40	100	70	<20	<20	<20	100	20	30	<20	20	20	<20
Hf	3.9	3.3	2.8	4.4	6.0	3.3	1.5	2.9	4.0	3.4	3.0	3.4	3.6
Nb	5.3	5.7	4.6	7.0	8.8	8.1	3.1	4.2	10.1	12.0	4.5	4.6	5.3
Nd	25.6	27.6	17.3	22.4	36.7	16.0	9.3	14.3	19.1	15.8	18.8	20.9	19.3
Pb	9	10	10	15	17	19	<5	8	9	10	11	9	15
Rb	58	58	38	65	98	96	14	32	46	62	41	50	73
Sc	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	5.30	5.83	3.90	4.87	7.03	2.84	2.50	3.49	4.03	3.14	4.17	4.66	3.97
Sr	302	464	353	307	208	88	308	291	292	318	365	376	257
Ta	0.43	0.47	0.35	0.61	0.77	1.03	0.21	0.30	0.83	1.04	0.38	0.46	0.49
Tb	0.89	0.78	0.67	0.81	0.96	0.44	0.50	0.64	0.71	0.51	0.72	0.78	0.71
Th	5.27	5.51	3.74	6.17	9.73	10.60	1.17	2.73	4.26	6.39	4.22	4.51	6.54
Y	34.8	23.3	22.4	27.1	31.6	17.3	18.6	25.0	26.1	19.0	24.9	28.4	30.2
Zr	150	129	101	165	231	106	52	109	163	128	110	121	132

表 4 北薩地域火山岩類の化学組成 (続き) (主要元素の単位は wt%、微量元素は ppm)

Area	3			4							
	050417-5	050417-7	050417-11	041002-9	041002-10	990523-2	990523-4	990523-7	SK 2 900408-2	SK 3 900408-3	SK 6 900408-6
Sample	Mizobe	Satsuma	Okuchi harimochi	Kajiki	Hayato	Sakurajima	Sakurajima	Sakurajima	Sakurajima	Sakurajima	Sakurajima
Locality	Basaltic Andesite	Dacite	Andesite	Rhyolite	Rhyolite	Dacite	Andesite	Andesite	Andesite	Dacite	Andesite
Rock type											
SiO <sub>2</sub>	53.80	64.79	58.08	73.97	77.76	65.96	60.67	57.86	61.41	66.11	60.26
TiO <sub>2</sub>	0.89	0.59	0.90	0.19	0.15	0.78	0.74	0.82	0.84	0.63	0.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.81	15.29	16.99	13.72	12.82	14.36	16.35	16.78	16.14	15.63	15.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.17	5.26	8.08	2.21	1.91	5.41	6.66	7.66	6.72	4.88	6.81
MnO	0.15	0.10	0.16	0.05	0.04	0.13	0.14	0.15	0.14	0.12	0.15
MgO	4.67	2.05	2.99	0.39	0.14	1.04	2.22	2.64	1.95	1.33	2.05
CaO	8.80	4.86	7.35	2.45	1.59	3.85	6.13	7.11	5.82	4.36	5.86
Na <sub>2</sub> O	2.87	3.64	3.75	3.71	3.73	3.99	3.34	3.33	3.72	3.70	3.54
K <sub>2</sub> O	1.06	2.10	0.93	2.61	3.27	2.31	1.70	1.44	1.73	2.21	1.72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.12	0.14	0.03	0.01	0.16	0.13	0.13	0.15	0.15	0.14
Ba	228	373	215	438	505	385	287	254	305	361	302
Ce	30.1	37.6	24.1	39.8	47.0	49.5	36.6	33.4	38.6	41.8	38.6
Cl	31	20	9	361	15	427	189	272	272	162	387
Cr	73	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Hf	2.4	3.4	2.7	2.9	3.1	4.3	3.0	2.8	3.3	3.6	3.3
Nb	4.9	4.9	2.8	5.0	5.5	6.8	5.1	4.7	5.8	6.2	5.5
Nd	16.1	20.1	15.6	14.5	17.0	24.0	17.1	16.6	18.6	18.1	18.7
Pb	5	13	<5	14	17	17	13	10	13	14	13
Rb	33	66	22	100	119	84	61	52	60	80	62
Sc	32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	3.74	4.16	3.91	2.83	3.18	5.51	4.02	4.01	4.32	3.94	4.45
Sr	377	304	337	144	107	216	255	268	248	217	255
Ta	0.34	0.43	0.20	0.61	0.73	0.63	0.49	0.45	0.49	0.63	0.50
Tb	0.54	0.68	0.81	0.47	0.53	1.02	0.74	0.76	0.81	0.72	0.83
Th	3.62	5.88	2.01	8.47	10.70	7.03	5.22	4.34	5.28	6.96	5.14
Y	18.7	25.6	35.1	18.6	19.6	35.5	25.5	26.2	29.1	25.1	29.2
Zr	83	125	97	101	99	149	104	99	123	127	116



表 5 菱刈地域火山岩類の化学組成(主要元素)

Rock	body	Sample	n <sup>*5</sup>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl <sup>*6</sup>	F <sup>*7</sup>
				wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Dacites	Shishirano	S620		71.19	0.33	15.91	1.16	0.61	0.05	0.35	2.36	4.24	3.72	0.07	200	420
		S621		69.37	0.35	17.00	1.38	0.54	0.06	0.44	3.18	4.17	3.46	0.06	530	550
		S662		71.68	0.33	15.35	1.35	0.49	0.04	0.37	2.61	3.91	3.82	0.05	330	590
		S663		72.25	0.34	15.07	1.39	0.42	0.04	0.35	2.43	3.86	3.79	0.05	415	400
		S666		71.45	0.34	15.60	1.43	0.56	0.03	0.39	2.75	3.75	3.63	0.06	245	405
		S621G <sup>*4</sup>	8	74.98	0.32	13.08	0.83	0.32	0.04	0.18	1.00	2.93	6.26	0.07	950	nd
	Yamada	Y690		72.01	0.32	13.93	1.47	1.24	0.06	1.12	2.80	2.93	4.08	0.05	665	600
		Y694		68.43	0.48	14.35	2.71	1.63	0.06	1.84	3.98	3.15	3.27	0.10	215	520
		Y743		70.34	0.40	14.28	1.82	1.50	0.07	1.75	3.23	3.00	3.53	0.07	650	450
		Y745		70.21	0.39	14.25	1.91	1.43	0.07	1.86	3.29	2.72	3.81	0.07	735	nd
		Y690G <sup>*4</sup>	4	76.40	0.26	12.80	0.56	0.48	0.02	0.16	0.87	3.11	5.30	0.04	680	nd
		Y743G <sup>*4</sup>	4	76.48	0.27	12.60	0.56	0.46	0.03	0.15	1.00	2.93	5.46	0.07	680	nd
	Kurozonsan	K622		68.31	0.45	16.26	1.73	1.44	0.09	1.03	3.32	4.29	2.93	0.14	595	380
		K623		67.86	0.48	15.59	2.10	1.74	0.12	1.45	3.47	4.10	2.95	0.14	660	650
		K625		68.42	0.49	15.58	1.92	1.63	0.12	1.24	3.28	4.19	3.00	0.14	660	490
		K627		68.42	0.44	16.01	1.84	1.45	0.09	1.03	3.37	4.15	3.10	0.09	465	410
		K631		68.67	0.43	15.88	1.73	1.48	0.09	1.15	3.49	3.95	3.00	0.13	525	425
		K627G <sup>*4</sup>	4	76.56	0.27	12.24	0.54	0.43	0.04	0.22	0.53	2.85	6.25	0.07	810	nd
K631G <sup>*4</sup>		4	76.98	0.22	12.23	0.48	0.42	0.05	0.13	0.77	2.97	5.72	0.03	790	nd	
Andesites		Upper <sup>*1</sup>	U657		59.27	0.69	17.18	2.26	4.44	0.13	3.98	6.74	3.07	2.13	0.10	230
	U658			60.01	0.69	16.48	2.90	3.74	0.12	3.97	6.68	3.03	2.26	0.12	170	330
	U659			60.01	0.71	17.20	3.51	3.39	0.12	4.02	5.72	2.88	2.34	0.09	95	520
	Middle <sup>*2</sup>	M674		58.92	0.62	16.37	3.34	3.58	0.12	4.51	7.61	2.91	1.92	0.10	95	520
		M675		58.81	0.64	16.42	3.12	3.83	0.12	4.50	7.59	2.92	1.94	0.11	70	400
		M678		58.84	0.66	16.31	3.52	3.65	0.12	4.62	7.56	2.76	1.85	0.12	90	405
	Lower <sup>*3</sup>	L519		61.26	0.68	16.68	3.33	2.87	0.10	3.44	5.81	3.48	2.23	0.13	70	460
		L612		61.01	0.67	16.73	3.29	2.84	0.13	3.51	5.96	3.52	2.24	0.11	nd	nd
		L615		61.10	0.71	17.25	3.36	2.62	0.12	3.30	5.57	3.45	2.37	0.14	57	410
		L638		62.19	0.69	16.47	3.32	2.86	0.10	3.35	5.48	3.02	2.41	0.10	45	260

\*1: Hishikari Upper Andesites, \*2: Hishikari Middle Andesites, \*3: Hishikari Lower Andesites, \*4: glass measured by EPMA (ferric/ferrous ratios are referred from same sample. \*5: number of analyzed point of glass, \*6: measured by XRF. \*7: measured by ion meter.

表 6 菱刈地域火山岩の化学組成(微量元素)

Rock	body	Sample	V	Co	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
			5	1	1	0.5	1	2	0.5	1	0.2	0.2	0.1	3	0.1	0.1	0.01	0.05	0.01	0.01
Dacites	Shishimano	S620	13	39	14	1.2	111	166	28	254	5.8	0.3	5.1	542	32.2	51.6	7.22	26.9	5.29	1.17
		S621	18	44	16	1.3	99	214	24	250	5.8	0.3	8.7	504	24.7	48.3	5.86	21.0	4.25	0.95
		S662	13	37	16	1.2	115	160	26	226	6.2	0.3	6.1	517	25.3	50.1	5.95	21.8	4.37	0.91
		S663	11	37	14	1.2	114	149	23	233	5.7	0.4	7.0	520	25.1	50.3	5.95	21.5	4.39	0.93
		S666	14	23	14	1.2	107	169	22	218	5.4	0.3	3.4	495	23.4	48.7	5.53	19.9	4.23	0.91
	Yamada	Y690	44	39	14	1.3	119	120	21	136	5.8	0.2	9.0	483	24.6	51.5	5.58	19.8	3.86	0.77
		Y694	92	32	13	1.1	99	151	23	150	5.1	0.2	5.5	424	23.3	47.8	5.51	20.2	4.32	0.90
		Y743	60	34	13	1.1	109	148	24	139	4.9	0.3	8.1	466	27.9	46.0	6.65	23.8	4.76	0.96
		Y745	61	40	13	1.1	113	144	22	142	5.1	0.3	8.0	461	24.1	47.7	5.52	20.1	4.15	0.84
	Kurozonsan	K622	39	52	17	1.5	86	230	24	202	6.4	0.5	9.4	470	28.6	55.2	6.80	24.3	5.00	1.14
		K623	54	53	16	1.4	87	205	29	205	6.2	0.4	8.2	443	26.7	55.5	6.36	23.2	4.77	1.08
		K625	47	58	18	1.4	88	203	29	237	6.7	0.2	7.7	465	26.1	55.1	6.59	24.0	5.21	1.14
		K627	46	57	17	1.4	92	220	29	229	6.3	0.2	7.6	476	27.8	55.0	6.50	24.5	5.09	1.10
		K631	44	45	16	1.3	89	240	29	220	6.2	0.2	7.4	440	33.6	54.7	8.41	30.6	6.41	1.34
	Andesites	*1 Upper	U657	185	nd	nd	nd	65	247	22	155	nd	nd	nd	299	nd	nd	nd	nd	nd
U658			187	58	18	1.2	67	243	23	169	4.2	0.3	4.1	292	18.1	38.3	4.85	19.0	4.37	1.10
U659			188	51	19	1.5	69	247	23	149	4.2	0.5	3.8	313	19.0	35.5	4.97	19.5	4.47	1.11
*2 Middle		M674	180	55	18	1.2	59	271	21	120	4.0	0.2	3.1	278	16.2	34.6	4.15	16.8	3.91	1.08
		M675	191	55	18	1.4	60	270	25	136	3.7	0.7	3.0	278	16.0	33.8	4.20	16.9	3.94	1.04
		M678	189	45	17	1.1	58	257	22	121	3.8	tr	3.8	268	14.7	30.4	3.95	15.7	3.81	1.04
*3 Lower		L519	175	nd	nd	nd	69	277	29	170	nd	nd	nd	333	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		L612	175	36	16	1.2	67	280	26	155	4.5	0.4	3.2	335	17.9	39.4	4.80	19.0	4.42	1.08
		L615	142	44	17	1.2	70	310	22	165	4.7	0.3	3.1	371	19.9	41.7	5.34	20.8	4.88	1.16
	L638	157	32	18	1.4	73	226	29	190	5.3	0.3	1.1	369	18.1	41.8	5.07	19.4	4.50	1.07	

Values beneath element name represent the detection limit in ppm

\*1: Hishikari Upper Andesites, \*2: Hishikari Middle Andesites, \*3: Hishikari Lower Andesites

表 6 菱刈地域火山岩の化学組成(微量元素) (続き)

Rock	body	Sample	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	
			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002	0.1	0.01	0.5	0.05	5	0.1	0.05	0.01	
Dacites	Shishimano	S620	4.86	0.74	4.23	0.87	2.79	0.441	2.94	0.454	6.1	0.69	493	0.69	21	0.5	14.2	3.33	
		S621	3.90	0.60	3.58	0.74	2.34	0.376	2.60	0.416	5.4	0.63	573	0.73	24	0.6	12.5	2.88	
		S662	3.99	0.64	3.72	0.79	2.58	0.405	2.75	0.437	5.7	0.65	438	0.55	19	0.3	13.6	3.17	
		S663	3.98	0.63	3.65	0.74	2.36	0.378	2.60	0.406	5.8	0.67	516	0.64	25	0.4	13.7	3.17	
		S666	3.66	0.59	3.48	0.71	2.30	0.384	2.56	0.398	5.5	0.64	320	0.58	20	0.3	12.9	2.98	
	Yamada	Y690	3.50	0.59	3.37	0.69	2.18	0.354	2.34	0.367	3.9	0.70	435	0.95	22	5.1	14.5	3.23	
		Y694	4.05	0.65	3.90	0.79	2.46	0.385	2.61	0.403	4.0	0.62	347	0.61	20	0.7	12.5	2.84	
		Y743	4.47	0.69	3.97	0.79	2.44	0.390	2.57	0.387	3.6	0.59	388	0.74	21	0.3	12.5	2.77	
		Y745	3.89	0.63	3.66	0.75	2.37	0.368	2.51	0.391	3.8	0.65	477	0.70	19	0.5	13.2	2.98	
	Kurozonsan	K622	4.80	0.76	4.32	0.87	2.69	0.415	2.73	0.428	4.6	0.66	588	0.53	22	0.4	11.8	2.66	
		K623	4.40	0.70	4.14	0.83	2.59	0.409	2.76	0.422	4.8	0.69	665	0.56	23	0.4	11.9	2.66	
		K625	4.96	0.78	4.61	0.94	2.90	0.450	2.99	0.469	4.8	0.66	689	0.84	17	0.3	11.9	2.52	
		K627	5.08	0.79	4.71	0.96	2.98	0.456	3.08	0.474	4.5	0.65	592	0.61	21	0.4	11.6	2.55	
		K631	6.09	0.94	5.51	1.06	3.32	0.519	3.42	0.508	4.8	0.62	553	0.59	19	0.3	11.5	2.52	
	Andesites	*1 Upper	U657	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
U658			4.40	0.71	4.13	0.83	2.54	0.389	2.56	0.386	3.7	0.43	492	0.34	13	0.2	7.84	1.85	
U659			4.76	0.71	4.14	0.84	2.54	0.388	2.50	0.381	3.6	0.39	272	0.35	19	0.2	7.46	1.72	
*2 Middle		M674	3.94	0.64	3.74	0.74	2.25	0.343	2.25	0.341	3.2	0.41	430	0.28	12	0.1	6.59	1.48	
		M675	4.03	0.65	3.64	0.75	2.32	0.354	2.29	0.340	3.2	0.38	359	0.28	16	0.2	6.26	1.4	
		M678	3.78	0.61	3.47	0.70	2.12	0.326	2.11	0.304	3.0	0.37	309	0.26	9	0.1	5.95	1.32	
*3 Lower		L519	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		L612	4.40	0.73	4.20	0.85	2.59	0.391	2.61	0.396	3.9	0.46	332	0.37	14	0.1	7.76	1.76	
		L615	4.88	0.81	4.81	0.95	2.89	0.443	2.98	0.452	3.9	0.48	424	0.35	20	0.3	7.83	1.82	
	L638	4.56	0.73	4.21	0.87	2.71	0.413	2.74	0.415	4.5	0.51	195	0.10	14	tr	9.29	1.35		

Values beneath element name represent the detection limit in ppm

\*1: Hishikari Upper Andesites, \*2: Hishikari Middle Andesites, \*3: Hishikari Lower Andesites

表 7 菱刈地域のデイサイト中の角閃石の化学組成

Rock body	Shishimano Dacites	Yamada Dacites	Kurozonsan Dacites
Sample No.	S621, S663	Y690, Y743	K627, K631
n <sup>*1</sup>	4+4	4+4	4+4
SiO <sub>2</sub>	45.55 ± 0.32	46.05 ± 0.97	48.13 ± 0.21
TiO <sub>2</sub>	2.46 ± 0.08	2.14 ± 0.30	1.48 ± 0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.85 ± 0.29	8.44 ± 0.74	6.83 ± 0.18
FeO	12.10 ± 0.25	13.11 ± 0.32	12.57 ± 0.24
MnO	0.36 ± 0.02	0.30 ± 0.08	0.64 ± 0.06
MgO	14.72 ± 0.21	14.30 ± 0.64	15.28 ± 0.36
CaO	11.50 ± 0.04	11.51 ± 0.17	11.07 ± 0.16
Na <sub>2</sub> O	1.68 ± 0.07	1.50 ± 0.11	1.32 ± 0.03
K <sub>2</sub> O	0.60 ± 0.01	0.72 ± 0.04	0.47 ± 0.04
Cl	0.06 ± 0.00	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.01
F	0.32 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.38 ± 0.01
H <sub>2</sub> O <sup>*2</sup>	2.02 ± 0.01	2.01 ± 0.01	2.02 ± 0.01
excess O <sup>*3</sup>	-0.16 ± 0.01	-0.20 ± 0.01	-0.19 ± 0.00
total	100.07 ± 0.25	100.38 ± 0.28	100.08 ± 0.30

\*1: number of analyzed point

\*2: calculated H<sub>2</sub>O, assuming the stoichiometry of hornblende chemical formula.

\*3: subtracted excess O corresponding to Cl and F anions

表 8 菱刈地域のデイサイト中の黒雲母の化学組成

Rock body	Yamada Dacites	Kurozonsan Dacites
Sample No.	Y690, Y743	K627, K631
n <sup>*1</sup>	4+4	4+4
SiO <sub>2</sub>	36.86 ± 0.29	36.82 ± 0.20
TiO <sub>2</sub>	4.64 ± 0.12	5.00 ± 0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.29 ± 0.14	14.30 ± 0.18
FeO	14.61 ± 0.32	13.69 ± 0.20
MnO	0.14 ± 0.02	0.17 ± 0.01
MgO	16.19 ± 0.19	16.99 ± 0.09
CaO	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.01
Na <sub>2</sub> O	0.68 ± 0.04	0.59 ± 0.02
K <sub>2</sub> O	8.50 ± 0.09	8.80 ± 0.11
Cl	0.12 ± 0.01	0.14 ± 0.01
F	0.70 ± 0.07	0.92 ± 0.24
H <sub>2</sub> O <sup>*2</sup>	3.93 ± 0.02	3.94 ± 0.03
excess O <sup>*3</sup>	-0.34 ± 0.03	-0.44 ± 0.11
total	100.34 ± 0.44	100.94 ± 0.45

\*1: number of analyzed point

\*2: calculated H<sub>2</sub>O, assuming the stoichiometry of biotite chemical formula.

\*3: subtracted excess O corresponding to Cl and F anions

表 9 噴出時のマグマ溜まりの圧力とガラスが水に飽和する時の圧力

Hornblende geothermometer (Johnson and Rutherford (1989))

Sample	*1	Press (Kb)	Sample	*1	Press (Kb)	Sample	*1	Press (Kb)
Shishimano Dacite			Kurozonsan Dacite			Yamada Dacite		
S621	m	2.813	K627	m	1.430	Y690	m	2.386
S621	m	1.971	K627	m	1.705	Y690	m	2.043
S621	m	2.631	K627	m	1.269	Y690	m	2.682
S621	p	2.953	K627	m	1.544	Y690	m	2.762
S621	p	2.788	K627	p	1.527	Y690	m	2.970
S621	p	3.431	K627	p	1.836	Y690	p	2.437
S621	p	2.783	K627	p	1.451	Y690	p	2.504
S621	p	3.037	K627	p	2.014	Y690	p	2.970
S663	p	1.933	K631	m	1.574	Y743	m	2.965
S663	m	2.141	K631	m	1.151	Y743	m	2.437
S663	m	1.882	K631	m	1.544	Y743	m	2.775
S669	p	2.771	K631	m	1.608	Y743	p	3.135
			K631	m	1.785	Y743	p	2.872
			K631	p	4.027	Y743	p	2.179
			K631	p	4.928	Y743	p	2.525
			K631	p	1.785			

Quasicrystalline model (Burnham and Nekvasil (1986))

Sample	Press (Kb)	Sample	Press (Kb)	Sample	Press (Kb)
Shishimano Dacite		Kurozonsan Dacite		Yamada Dacite	
S621G	0.70	K627G	0.90	Y690G	0.10
		K631G	1.50	Y743G	0.09

\*1; m(microcrystals) or p(phenocrysts)

表 10 菱刈地域火山岩類の磁鉄鉱とチタン鉄鉱の化学組成

Rock body	Shishimano	Yanada	Kurozonsan	Upper <sup>*1</sup>	Middle <sup>*2</sup>	Lower <sup>*3</sup>	
Sample No.	S620	Y690	K631	U657	M678	L612	
magnetite	n <sup>*4</sup>	6	5	5	6	7	6
	TiO <sub>2</sub>	5.8 ± 0.3	9.1 ± 0.5	5.8 ± 0.1	11.9 ± 2.1	11.1 ± 1.7	11.7 ± 1.2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6 ± 0.3	2.2 ± 0.3	1.8 ± 0.1	3.7 ± 0.4	2.2 ± 0.2	1.4 ± 0.1
	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.0	0.9 ± 0.3	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*5</sup>	55.6 ± 0.4	47.8 ± 1.5	55.3 ± 0.2	41.2 ± 5.1	43.4 ± 3.6	42.1 ± 3.1
	FeO <sup>*5</sup>	34.7 ± 0.5	36.5 ± 0.4	33.6 ± 0.2	39.9 ± 2.0	39.0 ± 1.4	38.4 ± 1.4
	MnO	0.6 ± 0.2	0.7 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.5 ± 0.0	0.5 ± 0.1	2.1 ± 1.0
	MgO	0.8 ± 0.2	1.5 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.4 ± 0.2	1.1 ± 0.1	0.5 ± 0.2
	total	99.4 ± 0.5	98.5 ± 1.3	99.1 ± 0.2	99.5 ± 0.4	98.1 ± 1.0	97.2 ± 1.2
	Usp mol% <sup>*6</sup>	16.4 ± 0.7	26.1 ± 1.8	16.6 ± 0.2	33.1 ± 5.8	31.6 ± 4.9	34.2 ± 3.8
	ilmenite	n <sup>*4</sup>	6	6	6	5	6
TiO <sub>2</sub>		38.1 ± 0.2	42.0 ± 1.8	38.3 ± 0.8	49.4 ± 0.2	46.8 ± 0.8	46.8 ± 0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.7 ± 0.7	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*5</sup>		28.5 ± 0.3	21.0 ± 3.0	27.5 ± 1.5	6.6 ± 0.2	11.8 ± 0.9	10.4 ± 0.6
FeO <sup>*5</sup>		31.0 ± 0.4	33.9 ± 0.8	29.4 ± 0.5	41.6 ± 0.3	37.6 ± 0.3	39.1 ± 0.5
MnO		0.9 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.0	0.8 ± 0.0
MgO		1.3 ± 0.2	1.8 ± 0.4	2.2 ± 0.2	1.2 ± 0.2	2.2 ± 0.3	1.3 ± 0.1
total		100.0 ± 0.3	99.6 ± 0.3	98.7 ± 0.3	100.3 ± 0.6	99.1 ± 0.5	98.5 ± 0.3
Ilm mol% <sup>*7</sup>		72.5 ± 0.3	79.7 ± 3.0	73.2 ± 1.5	92.8 ± 1.0	88.6 ± 0.9	89.8 ± 0.5

Geothermo-barometer (Ghiorso and Sack, 1991).

Temperature (°C)	730 ~ 785	795 ~ 860	740 ~ 785	630 ~ 780	720 ~ 810	750 ~ 825
f <sub>O2</sub> (+FMQ buffer) <sup>*8</sup>	+2.5 ~ +2.8	+1.7 ~ +2.1	+2.5 ~ +2.8	-0.5 ~ +0.5	+0.6 ~ +1.1	+0.5 ~ +0.8

\*1: Hishikari Upper Andesites. \*2: Hishikari Middle Andesites. \*3: Hishikari Lower Andesites. \*4: number of analyzed point.

\*5: calculated ferric and ferrous irons, assuming the stoichiometry of chemical formulae of ulvospinel-magnetite and ilmenite-hematite solid solutions. \*6: ulvospinel mol% of ulvospinel-magnetite solid solution. \*7: ilmenite mol% of ilmenite-hematite solid solution.

\*8: difference of characteristic of logarithm from fayalite=magnetite+quartz buffer (Ghiorso and Sack, 1991).