

紀伊半島中央部, 大峯地域の中新世Iタイプ・Sタイプ 花崗岩のアンモニウム含有量と微量化学組成

田結庄 良昭¹⁾・村田 守²⁾

¹⁾神戸大学教育学部地学教室 ²⁾鳴門教育大学自然系地学教室

Ammonium and Trace Elements Behavior in Miocene I-type and S-type Granitic Rocks in the Ohmine District, Central Kii Peninsula, Japan

Yoshiaki Tainosho¹⁾ and Mamoru Murata²⁾

¹⁾ *Department of Geology, Faculty of Education, Kobe University, Nada-ku,
Kobe, 657 Japan*

²⁾ *Department of Geosciences, Faculty of Science, Naruto University of Education,
Naruto, Tokushima, 772 Japan.*

Abstract

Ammonium content of Ohmine granitic rocks in the central Kii peninsula, Outer Zone of Southwest Japan, has been determined in order to examine the behavior of ammonium and trace elements among two types of granitic rocks, I-type and S-type. NH_4^+ content of the rocks ranges from 10 to 47ppm (average, 21ppm) in the I-type granitic rocks (Dorogawa and Shirakura plutons), and 7 to 21ppm (average, 15ppm) in the S-type granitic rocks. The Ohmine I-type granitic rocks are high in Ni and Sr and low in F, Rb and SiO_2 compared with the S-type ones.

NH_4 is considered to be incorporated into solidus and F into liquidus (Wyllie and Tuttle, 1961). The I-type Shirakura granitic rocks are lower in NH_4 and higher in F than the I-type Dorogawa ones. NH_4 and F data are also consistent with the conclusion of Murata & Yoshida (1985); the Shirakura granitic magma would be produced by lower degree of partial melting than the Dorogawa one.

Key words : ammonium content, trace elements, Ohmine granite, I-type S-type granite

はじめに

田結庄・市原(1988)は、オーストラリアのSタイプ花崗岩類の黒雲母がIタイプ花崗岩類のものに比較して高いアンモニウム含有量を示すことを見だし、Sタイプ花崗岩類の高いアンモニウム含有量は堆積岩類がマグマの成因に関与した結果であろうと推定した。また、岩体周縁の堆積岩を同化した花崗岩は高いアンモニウム含有量を示すこと(田結庄ほか, 1989)、交代作用で形成された花崗岩はマグマから形成された花崗岩に比べ、高いアンモニウム含有量を示すことが報告された(田結庄・市原, 1991)。このように、花崗岩中のアンモニウム含有量は、花崗岩質マグマの生成に堆積岩が関与したかどうか知る上で有効な指標となりうるものと考えられる。しかし、これまで、

マグマ中でのアンモニウムの挙動については不明な点が多く、解釈については充分検討出来なかった。また、アンモニウムと他の元素、特に、微量元素との関係についてはふれられてこなかった。そこで、筆者らは微量元素の研究が詳細に行われた西南日本外帯、大峯地域の花崗岩類のアンモニウム含有量を測定するとともに、微量元素との関係について検討し、マグマ中でのアンモニウムの挙動をさぐる基礎資料を作成したので、ここに報告する。

試料と試料採取地域の地質

紀伊半島中央部に分布する大峯花崗岩はIおよびSの両タイプの花崗岩から構成され、両タイプの花崗岩が密接に伴われることが本邦で初めて発

見された花崗岩である(村田, 1982)。大峯花崗岩については、これまで金子(1967), Kawasaki (1980) などによって研究されてきたが、村田(1982)により I および S タイプの花崗岩が分布することが報告され、さらに、詳しい地球化学的検討が行われた(村田, 1984; 村田・吉田, 1985)。本報告では村田(1982)によりその概説を述べる。

大峯地域の地質略図を Fig. 1 に示した。基盤岩は仏像構造線を境にして、北部が秩父累帯、南部が四万十累帯である。また、本地域南東部には中新世中期の熊野層群が分布する。

大峯花崗岩は、上述の地層群すべてを貫く細粒斑状の花崗岩および花崗閃緑岩である。それらの年代は12-15Ma前後の中新世中期であると考えられている(村田, 1984)。大峯花崗岩は7つの岩体に区分でき、それらはほぼ直線的に、南北方向に約40kmにわたって分布する(Fig. 1)。北から洞川、白倉、川迫、旭、天狗山、白谷、片川-棕呂の各岩体が分布する。このうち、洞川と白倉の2岩体が I タイプ花崗岩に属し、後の5岩体が S タイプ花崗岩である。I タイプ花崗岩は秩父累帯に貫入し、S タイプ花崗岩は川迫岩体の一

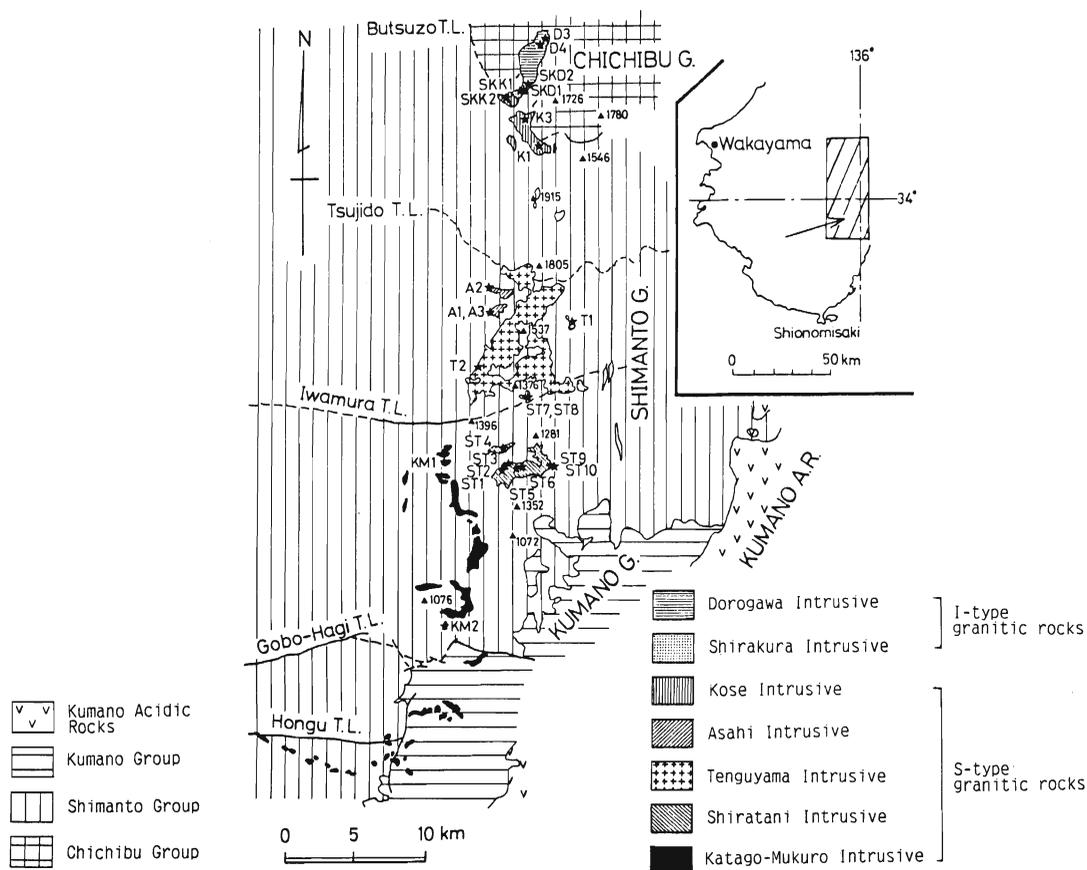


Fig.1. Geological sketch map of the Ohmine district (after Murata, 1982) and the locations of rock samples used in this study. Stars with numbers show sample locations and correspond to those listed in Table 1. Triangles are peak heights in meters. G stands for Group; A.R., acidic rocks; I; intrusive; T.L., tectonic line.

部を除き、四万十帯帯に貫入している。

洞川岩体はIタイプ花崗岩の主要岩体で、優黒質斑状の角閃石-黒雲母花崗岩および花崗閃緑岩からなる。白倉岩体は優白質の角閃石-黒雲母花崗岩である。白倉岩体はMgOやコンパチブル元素に乏しいことから、部分溶融の程度の低いときの液から形成され、洞川岩体は上記元素に富むことから、より部分溶融の進んだ液から形成されたと考えられる(村田・吉田, 1985)。

川迫岩体は最も北部に分布するSタイプ花崗岩で、斑状の堇青石-黒雲母花崗岩である。旭岩体は小規模な岩体で、優白質斑状の黒雲母花崗岩である。天狗山岩体はSタイプ花崗岩の中で最も広く分布する。この岩石は優白質斑状の堇青石-黒雲母花崗岩である。白谷岩体はより南部に分布する斑状の堇青石-ざくろ石-黒雲母花崗岩である。片川-棕呂岩体は最も南部に分布する花崗斑岩、石英斑岩である。これらSタイプ花崗岩は鉍物組合せや岩石の化学組成に大きな差がなく、全岩化学組成はともに一連の変化経路を示すことから、同一マグマ起源と判断される(村田, 1984)。

微量元素の研究から、Sタイプ花崗岩は黒雲母と正長石を含む岩石の部分溶融によって生じたと考えられており、Iタイプ花崗岩は角閃石と斜長石に富む中性火成岩の部分溶融物と考えられる(村田・吉田, 1985)。また、部分溶融の条件は5Kb, 700°Cと考えられている(村田, 1984)。

アンモニウムの分析方法

岩石をジョークラッシャーで砕き、ボールミルで粉末にし、試料とした。全岩のアンモニウム含有量をStevenson(1960)の方法により測定した。ただし、アンモニウムイオン濃度の比色に際しては、ネスラー試薬を用いず、インドフェノールを用いた。アンモニウムの分析誤差は約1ppmである。

分析結果

大峯花崗岩の全岩のNH₄⁺含有量を各岩体ごとにみてる。Iタイプ花崗岩のNH₄⁺含有量を見ると、洞川岩体では、14-47ppmと岩相による

差異があり、平均30ppmのNH₄⁺を含有する(Table 1)。白倉岩体では、10-12ppm、平均11ppmと洞川岩体より低い値をもつ。Iタイプ花崗岩全体では、14-47ppmで、平均21ppmである。

次に、Sタイプ花崗岩のNH₄⁺含有量をみると(Table 1)、北部に分布する川迫岩体では、18ppmのNH₄⁺を含有する。旭岩体では、12-17ppm、平均14ppmのNH₄⁺を含有する。天狗山岩体では、10-15ppm、平均13ppmと旭岩体とはほぼ同じNH₄⁺を含有する。南部に分布する白谷岩体では7-17ppm、平均11ppmとSタイプ花崗岩の平均15ppmよりやや低いNH₄⁺を含有する。最も南部に分布する片川-棕呂岩体では、14-21ppm、平均17ppmとSタイプ花崗岩の中ではやや高いNH₄⁺を含有する。Sタイプ花崗岩全体では、7-21ppmで、平均は15ppmである(Table 1)。岩相は、北部に分布する旭岩体で黒雲母容量比が低く、白谷岩体でやや高い黒雲母容量比を示し、より南部の岩体でアルミニウムに富み、ざくろ石や堇青石を含むが、各岩体のNH₄⁺含有量に顕著な差はない。

考 察

大峯花崗岩(全岩)およびオーストラリアのIタイプとSタイプ花崗岩(黒雲母)のNH₄⁺含有量を図示するとFig. 2が得られる。大峯のIタイプ花崗岩のNH₄⁺含有量は明らかに、大峯のSタイプ花崗岩のものより高い値を有する。この結果は全岩と黒雲母のNH₄⁺含有量の違いもあり単純に比較できないが、オーストラリアでの花崗岩類から得られた結果、すなわちSタイプ花崗岩がIタイプ花崗岩より高いNH₄⁺含有量を有する結果と異なっている。

次に、部分溶融の程度が異なる岩体間でのNH₄⁺有量の違いについて検討する。白倉岩体は、部分溶融の程度が低いときに、一部の液が抜け出して形成されたものであり、さらに部分溶融が進んだ液から洞川岩体のマグマが形成されたと考えられている(村田・吉田, 1985)。これら岩体のNH₄⁺含有量は洞川岩体で平均30ppm、白倉岩体で平均11ppmと、部分溶融の進んだ洞川岩体

Table 1. Rock descriptions, NH_4^+ contents and some chemical data of the Ohmine I-type and S-type granitic rocks. SiO_2 , K_2O and F are from Murata & Yoshida (1985). Ni, Sr and Rb are reanalyzed values using Rigaku 3370 XRF spectrometer (Murata *et al.*, 1990).

Sample No.	Description of rocks	NH_4^+ ppm av.	SiO_2 %	K_2O %	F ppm	Ni ppm	Sr ppm	Rb ppm
From I-type pluton								
Dorogawa pluton								
D3	very fine-grained~fine-grained porphyritic hornblende biotite granodiorite~granite	14	65	2.6	568	46	197	101
D4	(ditto)	31	65	2.7	460	43	205	114
SKD1	(ditto)	13 30	62	2.0	510	19	268	85
SKD2	(ditto)	42	64	2.5	641	34	227	107
SKD2X	cognate xenolith in Dorogawa pluton	47	61		47	217	128	
Shirakura pluton								
SKK1	leucocratic fine-grained porphyritic~fine-grained porphyritic hornblende biotite granite	12	65	3.1	687	2	206	134
SKK2	(ditto)	10 11	66	3.2	696	4	245	153
From S-type granite								
Asahi pluton								
A2	leucocratic fine-grained porphyritic~medium-grained biotite granite	12	74	4.8	699	7	132	160
A3	(ditto)	14 14	75	4.7	744	4	81	185
A	(ditto)	17	74	4.7	1039	1	23	243
Tenguyama pluton								
T1	pale brown cordierite-muscovite-biotite granite	15	75	4.8	931	5	42	220
T2	(ditto)	10 13	76	5.0	1164	3	14	217
Shiratani pluton								
ST1	fine-grained porphyritic~fine-grained porphyritic cordierite garnet-biotite granite	8	69	3.2	1216	7	151	149
ST2	(ditto)	7	70	2.3	1042	6	158	118
ST3	(ditto)	11	71	3.7	1077	9	nd	142
ST4	(ditto)	12	71	3.5	891	10	148	143
ST5	(ditto)	17 11	71	2.5	856	15	234	125
ST6	(ditto)	11	71	4.5	774	5	123	154
ST8	(ditto)	13	75	5.4	962	4	77	180
ST9	(ditto)	9	75	4.8	287	4	62	177
ST10	(ditto)	11	76	4.6	729	3	76	185
Kose pluton								
K1	leucocratic fine-grained porphyritic~fine-grained porphyritic cordierite-biotite granite	18	73	4.2	1074	9	103	203
Katago-Mukuro pluton								
KM1	very fine-grained granite porphyry~fine-grained porphyritic granite	21	74	4.1	1121	7	133	171
KM2	(ditto)	16 17	74	4.4	738	3	72	179
	(ditto)	14						

で NH_4^+ の含有量が高くなることを示している (Fig. 2). Wyllie and Tuttle (1961) による花崗岩-水系, 曹長石-水系での NH_3 の添加による溶融実験は NH_4 が液相よりも固相に入りやすいことを示している. すなわち, 起源物質の部分溶融の程度が低いと, NH_4 は固相に残り, 逆に部分溶融の程度が高いと NH_4 はしだいに液相中に濃集してくると推察される. 洞川岩体は白倉岩体より部分溶融が進んだマグマから形成された岩体なので, マグマ中の NH_4 が高く, そのため, 白倉岩体より高い NH_4^+ 含有量を有するに至ったと考えられる. このことは残留固相あるいはマグマからの早期晶出物の集合体と考えられる同源捕

獲岩が47ppmと最も高い NH_4 含有量を有することからも支持される.

次に, NH_4^+ と微量元素との関係について検討する. まず, NH_4^+ と液相中に濃集しやすいFやRbとの関係についてみる. NH_4^+ は固相に, FやRbは液相に入りやすいので負の関係が予想される. しかし, FやRbの増加に対し, NH_4^+ は系統的に減少する傾向を示さず, 明瞭な相関関係を示さない (Figs. 3, 4). 次に, NH_4^+ とNiやSrとの関係について検討する. これらはいずれも固相に入りやすいので, 正の相関が予想される. しかし, NiやSrの変化に対し, NH_4^+ はなんら規則的变化を示さず, 正の相関関係はみられない

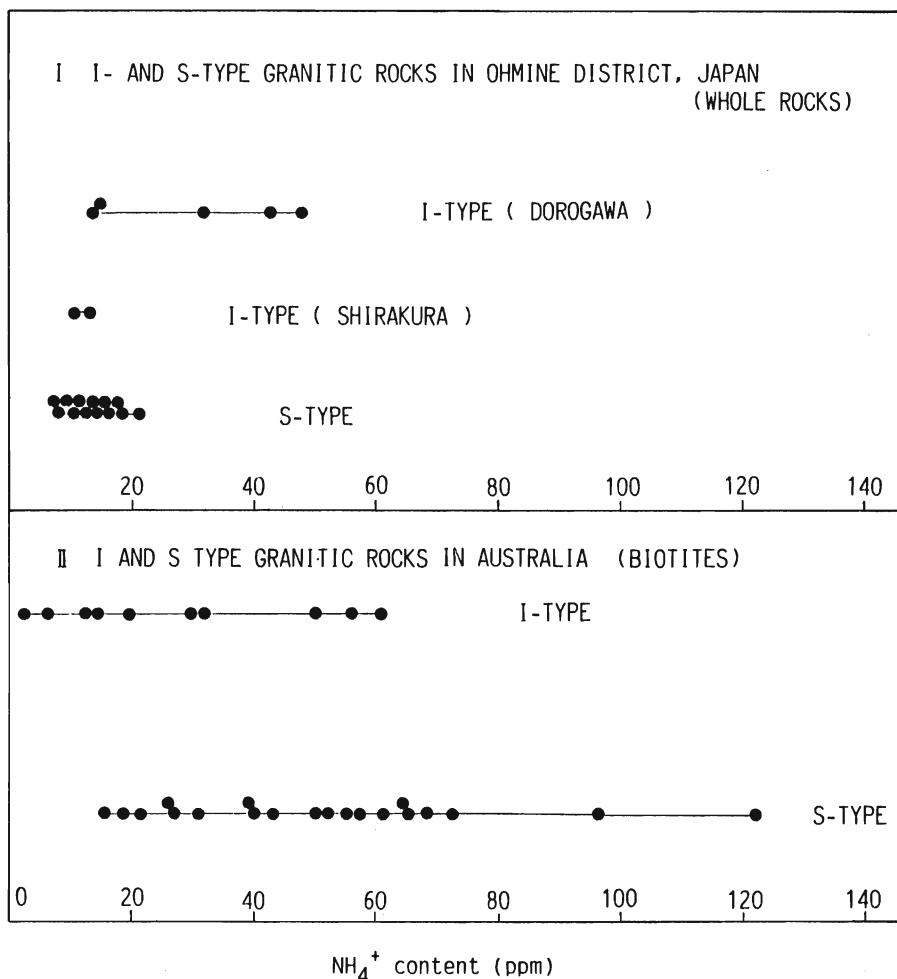


Fig.2. NH_4^+ contents for bulk rocks from Ohmine granitic rocks. Data for biotite from Australian granitic rocks are from Tainosho and Itihara (1988).

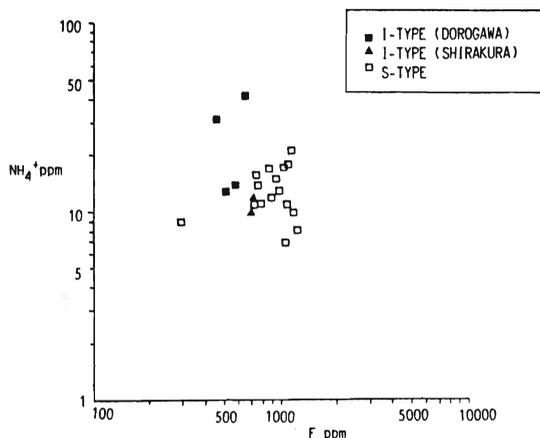


Fig. 3. NH_4^+ -F variation diagram. Data for F are from Murata & Yoshida (1985).

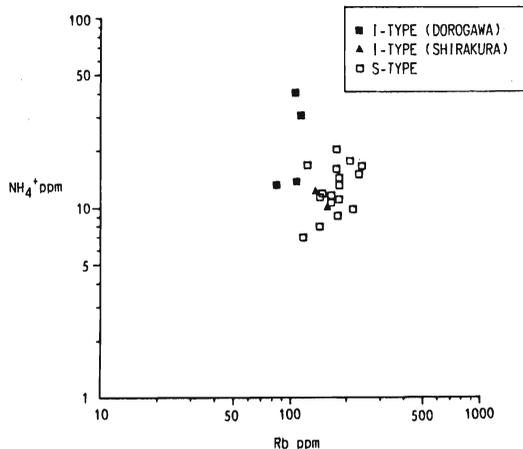


Fig. 4. NH_4^+ -Rb variation diagram. Data for Rb are from Murata *et al.* (1990).

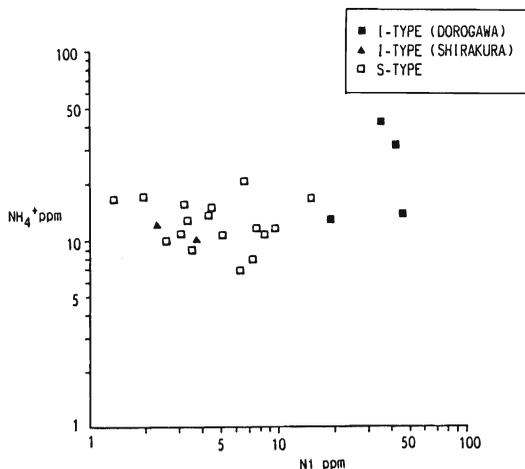


Fig. 5. NH_4^+ -Ni variation diagram. Data for Ni are from Murata *et al.* (1990).

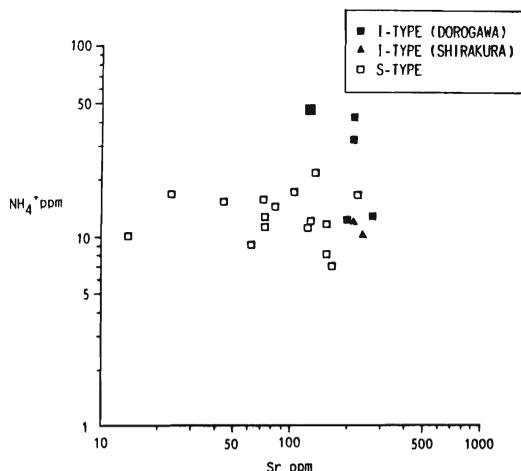


Fig. 6. NH_4^+ -Sr variation diagram. Data for Sr are from Murata *et al.* (1990).

(Figs. 5, 6). また、 NH_4^+ は K^+ を置換して黒雲母中にその多くが分配されるので (Honma and Itihara, 1981), NH_4^+ と K^+ は正の相関が予想される。しかし、岩石中の K_2O の増加に対し、 NH_4^+ は規則的に増加せず、やはり相関関係はみられない (Fig. 7)。このように、 NH_4^+ と微量元素との間には期待された相関関係が見られず、 NH_4^+ の挙動の複雑さを示している。

以上議論してきたように、花崗岩中の NH_4^+ 含有量の大小は、起源物質とその NH_4^+ 含有量、部分溶融や結晶分化作用の程度がわからないと単純に比較できないこと、また、 NH_4^+ のように固相に入るものはその挙動が複雑で、明確にできない。そのため、今後、形成条件の判明した花崗岩類の NH_4^+ の分析を多量に行い、相互比較するなど、基礎的データを作成することが必要である。

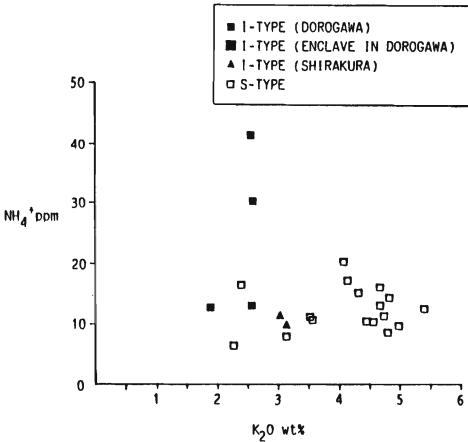


Fig.7. NH₄⁺-K₂O variation diagram. Data for K are from Murata & Yoshida (1985).

謝 辞

神戸市鶴甲の藤田智子氏にはアンモニウム分析の援助を受けた。蛍光X線分析による微量元素の分析に際し、京都大学理学部 巽 好幸博士、川本竜彦氏、姫路工業大学理学部 後藤 篤博士のご協力を得た。記して謝意を表す。

文 献

Honma, H. and Itihara, Y. (1981) Distribution of ammonium in minerals of metamorphic and granitic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **45**, 983-988.
 金子弘二 (1967) 紀伊半島中部の大峯火成岩類。宮崎大学教育学部, No.22, 18-32.

Kawasaki, M. (1980) Ohmine acid rocks, Kii peninsula—geology and major element chemistry—. *Jour. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **75**, 56-102.
 村田 守 (1982) 紀伊半島中央部, 大峯地域のSタイプおよびIタイプ花崗岩質岩。岩鉱, **77**, 267-277.
 村田 守 (1984) 紀伊半島中央部, 大峯地域の中新世IタイプおよびSタイプ花崗岩質岩の岩石学。岩鉱, **79**, 351-369.
 村田 守・吉田武義 (1985) 紀伊半島中央部, 大峯地域の中新世IタイプおよびSタイプ花崗岩質岩の微量化学組成。岩鉱, **80**, 227-245.
 Murata, M., Tatsumi, Y., Goto, A. and Kohno, H. (1990) XRF determination of trace elements of the Japanese standard rocks and some Japanese granitic rocks. *Granite symposium celebrating the 70th birthday of Wally Pitcher (Abstract)*.
 Stevenson, F.J. (1960) Microdetermination of nitrogen in rocks and silicate minerals by sealed tube digestion. *Analyt. Chem.* **32**, 1704-1706.
 田結庄良昭・市原 優子 (1988) オーストラリアのIタイプ・Sタイプ花崗岩の黒雲母にみられるNH₄⁺含有量の違い。地質雑, **94**, 749-756.
 田結庄良昭・清水正明・市原優子 (1989) 山梨県, 徳和深成岩体の磁鉄鉱系・チタン鉄鉱系花崗岩類に含まれる黒雲母のアンモニウム含有量の差。地質雑, **95**, 559-562.
 田結庄良昭・市原優子 (1991) 隠岐島後の片麻岩・花崗岩の黒雲母にみられるアンモニウム含有量の特徴。地質雑, **97**, 239-242.
 Wyllie, P.J. and Tuttle, O.F. (1961) Experimental investigation of silicate system containing two volatile components, Part II : the effects of NH₃⁺ and HF, in addition to H₂O on the melting temperatures of albite and granite. *Amer. Jour. Sci.* **259**, 128-143.

(1992年2月6日受理)