

始良カルデラ大規模火砕活動による噴出物のフッ素, 塩素含有量

吉田 稔**・大島峰治***

(2006年3月28日受付, 2006年12月25日受理)

Fluorine and Chlorine Contents in the Products of the Large-Scale
Pyroclastic Activity of Aira Caldera

Minoru YOSHIDA* ** and Mineharu OSHIMA* ***

Fluorine (F) and chlorine (Cl) have been determined for the products of a series of large-scale pyroclastic eruptions that produced the Aira caldera at the northern end of Kagoshima bay in southern Kyushu. It started with a Plinian pumice eruption (Osumi pumice fall, 98 km³) followed by the Tsumaya pyroclastic flow (13 km³). After a short pose, a violent explosive eruption occurred to form the Ito pyroclastic flow (250 km³) accompanied by the Aira-Tn ash fall (50 km³). Pumice blocks, pumice grains, no welding matrices and welded tuffs sampled from the deposits of the Osumi pumice fall, the Tsumaya pyroclastic flow and the Ito pyroclastic flow are analyzed.

Their F and Cl contents varied in the course of the eruptions. The Osumi pumice fall samples have uniform F and Cl contents and show the highest average values among those deposits. Fluorine contents of the Ito pyroclastic flow samples are distinctly lower than the Osumi pumice samples in order of grain size: fine-grained matrices > coarse-grained matrices > pumice grains > pumice blocks. The Tsumaya pyroclastic samples are divided into two groups according to their F contents. The lower-layer deposits show F contents nearly the same as those of the Osumi pumices, while the higher-layer deposits near to the Ito samples. The variation of F contents from the Osumi pumices to the Ito pyroclastic deposits is thought to be caused by the change of distribution of F between silicate melt and aqueous phases before and after the first Plinian eruption. The variation among the Ito deposits can be explained by the reaction between gases and silicates after the eruption. Chlorine contents in pumices and no welding matrices of both pyroclastic flows show wide range, but the highest values are almost the same as that of the Osumi pumices. Welded tuff samples show the lowest Cl contents and the highest F/Cl ratio. These results can be explained by release of Cl after deposition of the flows.

Key words: fluorine, chlorine, Aira caldera, large-scale pyroclastic deposits, pumice fall deposit

1. はじめに

フッ素, 塩素は, 火成岩中の揮発性成分として水に次いで多く含まれ, 岩石の加熱による脱ガス, 火山ガスと岩石の反応などの過程における挙動が互に異なり, 相互に分別を起こすことがモデル実験などにより示されている (Yoshida, 1963; 吉田, 1975; Yoshida, 1990). 従って, 火山噴出物中の F, Cl の定量は, 噴出時に起こるガス分離過程の理解に寄与するものと思われる. 特に, その発

生, 流動の過程で脱ガスが重要な役割を果たすと考えられている (荒牧, 1957; Aramaki and Yamasaki, 1963) 火砕流堆積物中の F, Cl の挙動を検討することは興味深い. 吉田らは, 浅間山 1783 年 (Yoshida and Tsuchiya, 2004) および 1108 年 (Yoshida and Aoyagi, 2004) の活動で噴出した中間型, 小型火砕流堆積物中の F, Cl を定量し, 同一活動による降下軽石, 溶岩流と比較して, その生成過程を考察した.

* 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学理学部
Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Ja-
pan.

** 現在 〒272-0826 市川市真間 1-5-16
Present address. Mama 1-5-16, Ichikawa 272-0826,
Japan.

*** 現在 〒336-0923 さいたま市大間木 1545-4-507
Present address. Oomagi 1545-4-507, Saitama 336-
0923, Japan.

Corresponding author: Minoru Yoshida

これらに続いて、著者らは、大規模火砕流堆積物中の F, Cl を定量し、同様な検討を行ないたいと考えた。大規模火砕流では、岩崎・小野 (1967) により、阿蘇ⅢA 火砕流堆積物中の塩素の垂直分布が報告され、Cl 含有量に影響する要因として、堆積後、高温が保たれている間に起こるガラスの結晶化に伴う放出と冷却後に起こるガラスの加水に伴う溶出が指摘された。第一のものは、火砕流堆積過程の一部と見なすこともでき、また、前述のモデル実験から F, Cl の分別も予測できる。しかし、第二のものは、堆積後の地表水の作用で、火砕流の生成・堆積過程には無関係であり、その影響は別に扱うべきである。上記の浅間山の火砕流・軽石堆積物は、噴出後 1000 年未満であるが、大規模火砕流の殆どは、噴出後 1 年以上経ち、水の浸透しやすい非溶結堆積物、軽石は、水和作用を受けた可能性が大きいので、特に注意する必要がある。

また、岩崎・小野 (1967) が述べ、吉田らも浅間火砕流の報告で示したように、本格的な考察を行うためには、同一噴火により生じた、十分多数の試料を系統的にサンプリングする必要がある。しかし、上記の危惧を残したまま、直ちに大掛かりなサンプリングを行うことには躊躇せざるを得なかった。そこで、まず、予備的段階として、以前採取した日本各地の大規模火砕流堆積物試料 (系統的ではないが) につき、F, Cl と共に主成分も定量し、今まで知られたガラス水和現象の影響も考慮に入れながら、各態種間で統計的に違いが見られるかどうかを検討した (大島, 1995)。その結果、溶結凝灰岩、非溶結火砕流堆積物のマトリックス、非溶結火砕流中の軽石などの間に、F, Cl 含有量、特に F/Cl 比に統計的な有意差が認められた。溶結凝灰岩は、Cl 含有量が低く、F/Cl 比が大きく、溶結時に Cl がガスとして放出されたと思われる。一方、非溶結火砕流堆積物のマトリックスでは、 $H_2O(-)$ と Cl の間に負の相関が認められ、岩崎・小野 (1967) の指摘した加水による Cl 溶脱の可能性が示唆された。 $H_2O(-)$ と F では、有意な相関はなく、加水による F の溶出は少ないと判断された。また、非溶結火砕流中の軽石は、F/Cl が非常に低く、水和や通常の脱ガスでは説明できず、更に浅間山の 1108 年 (Yoshida and Aoyagi, 2004)、1783 年活動 (Yoshida and Tsuchiya, 2004) で放出された降下軽石の F/Cl に比べても明瞭に低かった。しかし、以上の結果は、同一活動で噴出した試料を比較して得られたものではなく、可能性を示唆したに過ぎない。そこで、地質学的に十分な研究が行われた大規模火砕流堆積物についてサンプリングを行い、検討することとし、対象として、2~3 万年前に始良カルデラで起きたとされる*、大規模火砕噴火の噴出物を選ん

だ。

始良火砕噴火は、最初、大規模なプリニアン噴火により、大隈降下軽石を噴出し、その堆積量は、 98 km^3 と見積もられている (Kobayashi *et al.*, 1983)。この上に、整合的にのる妻屋火砕流は、噴出口付近にのみ分布し、不活発な火砕流であったと推定されている。また、底部を除き均質な細粒からなり、軽度酸化されているなど、この規模の火砕流 (13 km^3) としては、特異な性質を示す。軽石、石質岩片は少ないが、基底部に火山豆石を含み、水底噴火を暗示しているという (荒牧, 1983; Aramaki, 1984)。

妻屋火砕流の噴出後、短い休止期間を置いて、やや東北にあたる新しい火口から、始良カルデラ生成の主因となった大規模火砕噴火が起こった。この噴出物の主体をなすものが入戸火砕流で、堆積物の総量は 250 km^3 (Aramaki, 1984)、同時に放出された始良 Tn 火山灰は、 50 km^3 (町田・新井, 1976) と見積もられている。入戸火砕流の下層に連続し、異質岩塊に富んだ亀割坂角礫層は、噴火初期の火口形成時に破碎された基盤岩の破片を多く随伴したものと見られる (荒牧, 1983)。

今回、始良火砕噴火噴出物を選んだ理由は、第一に、大規模火砕噴火としては新しいもので、ガラス質の加水、風化が比較的少なく、また、その影響を見分け易いと思われるためである。第二に、一連の活動が地質学的には短期間に起こり、噴出物の主成分がほぼ均一で、噴火をもたらしたマグマは均一であったと見られていること (津久井・荒牧, 1990) である。噴火様式の変化に対する揮発性成分の効果を見るためには、マグマの主成分は均一であることが望ましい。第三に、火砕流発生の前に大量の降下軽石を噴出していることである。先の予備的検討で、火砕流中の軽石と浅間山の降下軽石の間で、F/Cl 比に大きな違いがあることを見出したが、比較した降下軽石は噴火規模もマグマの性質もかなり異なるものであり、同一噴火による同程度の規模をもつ両態種を比較したいと考えた。

2. 試料

試料は、地域的にも広範囲に採取することが望ましいのではあるが、初めての試みであり、まず、主要態種につき、下部から上部までの層をカバーすることに重点を

*この噴火の年代は、初期に、妻屋火砕流堆積物について約 22,000 年 B.P. と測定され、一般に認められていた。その後、始良 Tn 火山灰についての測定が重ねられ、24,000~25,000 年 B.P. の値が多く報告された。暦年に換算された最近のデータでは、26,000~29,000 年 B.P. とされている (町田・新井, 2003; 奥野, 2002)。

おき、小林哲夫氏のご教示に従って、鹿児島湾周辺地域の標準的露頭で採取した (Fig. 1)。亀割坂角礫層は、やや特殊な性質を持つ一方、本質的には、入戸火砕流の一部とも見られること、相対的に他の噴出物に比べ量が少ないことから、今回は採取しなかった。また、始良 Tn 火山灰は、分布範囲が他の試料と著しく異なること、風化の影響を強く受けていると思われることから、採取しなかった。

大隈降下軽石 (Os; PF) は、鹿屋市天神町南部で、最下部から中部の層 (試料の記号として、Os 1 から Os 3) を恵比須鼻北方の露頭から、上部の層 (Os 4) を瀬先南東の露頭から、採取した (Fig. 2)。Os 1, Os 4 は粒状、Os 2, Os 3 は塊状のものである。

入戸火砕流 (Ito) は、主に非溶結堆積物およびその中の軽石塊を採取した。一試料は、鹿屋市の Os 4 と同一地点で、大隈降下軽石の上ののった層から採取した (Ito 8; Fig. 2)。この層と以下に記す層との上下関係は明らかではない。下部ないし中部の層は、国分市の姫城・岩戸方面から春山原に登る道路沿いの露頭 (Ito 1, Ito 2, Ito 3; Ito 2 地点では、その地点での下部と上部の 2 試料) で、上部、最上部の層は、霧島町牧内の採石場内 (Ito 4, Ito 5, Ito 6) で採取した。また、入戸火砕流の溶結凝灰岩は、春山原東南、牧神付近の道路脇の露頭 (Ito 7) で採取した (Fig. 3)。

妻屋火砕流 (Ts; 非溶結堆積物のみ) は、前記の姫城・岩戸方面から春山原に上る道路沿いで、Ito 1 の下部にあたる露頭 (Ts 1 から Ts 4) から採取した (Fig. 3)。

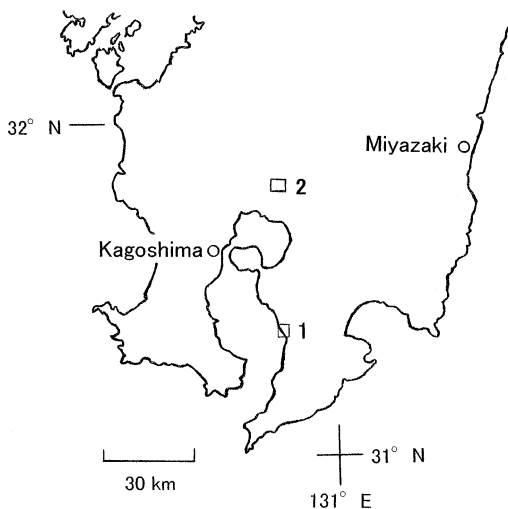


Fig. 1. Index map of sampling areas: 1. the Kanoya area, 2. the Kokubu-Krishima area.

軽石塊試料 (PB) は、径約 5–30 cm のもので、原則として、表面部を除き、内部を粉砕して分析試料とした。1 試料につき、表面部も分析した (Ito 4 PB-2) が、結果は、主成分、 $H_2O(-)$ 、F、Cl とも内部と差は認められず、以下の議論では特に区別しなかった。

始良火砕流堆積物の化学組成は、その中の軽石塊 (粒) について求められている (Aramaki, 1984; 津久井・荒牧, 1990)。今回検討する F, Cl については、粒度が含有量に影響する可能性が高い。また、予備的検討で、細粒の非溶結マトリックスと軽石の間に F/Cl について差が認められた。これらの点を考慮して、非溶結堆積物については、篩い分けをして、粒度別に検討することにした。肉眼観察 (拡大鏡を用いた) によると、粒度の粗い部分は、一定重量に含まれる粒の数が少ないのに、外来岩片、斑晶などが多く、不均質で、かなり多量を採らないと分析試料調製時に偶発的な組成の偏りを招くと思われる。そこで、0.71 mm 以下 (Ts 1 では、1 mm 以下) の部分をいくつかのフラクションに分け、非溶結マトリックス試料 (NW) とした。また、粗い部分のうち、2–4 mm のフラクションから、拡大鏡で見て軽石粒を handpicking で

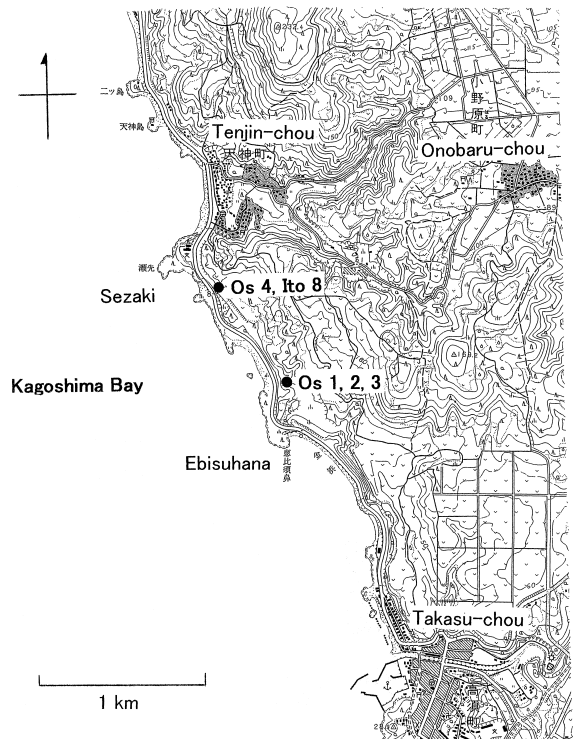


Fig. 2. Sampling locations in the Kanoya area. (Osumi pumice fall and Ito pyroclastic flow)

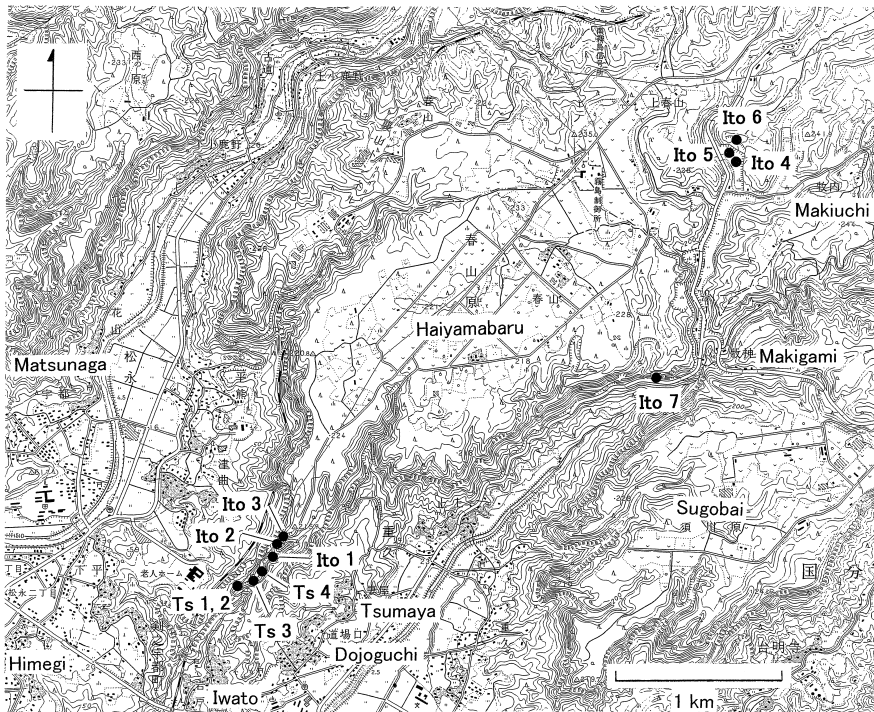


Fig. 3. Sampling locations in the Kokubu-Kirishima area. (Tsumaya and Ito pyroclastic flows)

取り出し、軽石粒試料 (PG) と呼ぶことにした。このうち、一部の試料は、水に浮く粒と、水に沈む粒 (肉眼では区別できなかった) に分けた。また、Ito 6, Ito 8 で、このフラクションから、石質岩片 (堆積岩と思われる) の粒を採り出した (LF)。

溶結凝灰岩 (WT) は、全体を粉碎して試料とした。

なお、入戸火砕流の溶結凝灰岩試料の数が少なく、妻屋火砕流には溶結部分が無いので、溶結凝灰岩の一般的傾向を見るため、大島 (1995) が先に定量した、日本各地の溶結凝灰岩の結果を援用した。これらの溶結凝灰岩の大部分 (吉野, 美瑛, クッタラ, 滝の上, 先八甲田火砕流) は、学会見学旅行の際に専門家の指示に従い採取したものである。これに、吉田が、薩摩硫黄島で採取した小アビ山火砕流堆積物 (小野・他, 1982) を加えた。

3. 分析法

フッ素は、Tsuchiya *et al.* (1985) によるトリメチルシリル化蒸留-イオン選択性電極法、塩素は、小澤による改良チオシアン酸水銀吸光度法 (大島・吉田, 2005) で定量した。詳細は引用文献に譲る。塩素は、通常、全塩素と水溶性塩素を定量し、その差を不溶性塩素として、これにつき議論している。水溶性塩素が多く、上記の方

法で不溶性塩素を算出すると相対誤差が非常に大きくなる試料については、粉末試料を水洗・乾燥した後、塩素を定量した。

主成分は、東京工業大学草津白根火山観測所の Philips PW1404 蛍光 X 線分析装置を用い、四ホウ酸リチウムガラスビード法で定量した。また、 $H_2O(-)$ は、 $110^{\circ}C$ 、24 時間乾燥による減量を測定した。

4. 結果および考察

4-1 主成分の変動

主成分の値は、全鉄を FeO とし (FeO^*)、水を除いて 100% になるよう換算して、Table 1 に示した。

軽石塊、軽石粒の主成分は、従来言われているように (Aramaki, 1984; 津久井・荒牧, 1990)、ほぼ均一であった。非溶結堆積物の、0.71 mm 以下の部分のうち、Ito 2-1, Ito 2-2, Ito 3, Ts 3 につき、フラクション別に主成分の分析を行った。Table 1 で見られるように、0.35 mm 以下の各フラクションは、主成分についてはほぼ均一で、軽石塊、軽石粒と似た組成を持つのにに対し、0.35-0.71 mm のフラクションは、他のフラクションと主成分組成の違いが認められた。すなわち、 SiO_2 、 K_2O が少なく、 Al_2O_3 、 CaO 、 FeO^* 、 MgO が多い。 SiO_2 については、軽石塊

Table 1. Major chemical compositions of the deposits of the Aira pyroclastic eruption. (Weight%: normalized to 100% on the water-free base.)

	species	size (mm)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Os 1	PF		75.88	0.18	13.41	1.69	0.06	0.24	1.70	3.63	3.17	0.04
Os 2	PF		76.04	0.19	13.25	1.68	0.06	0.22	1.68	3.67	3.18	0.04
Os 3	PF		75.77	0.20	13.44	1.72	0.06	0.27	1.78	3.63	3.09	0.04
Os 4	PF		74.40	0.22	14.36	1.97	0.07	0.38	1.99	3.60	2.98	0.04
Ts 3	PG-1	2-4	75.09	0.23	13.93	1.97	0.07	0.27	1.56	3.53	3.32	0.04
Ts 3	PG-2	2-4	75.27	0.23	13.67	1.96	0.06	0.31	1.71	3.62	3.13	0.04
Ts 3	NW	0.35-0.71	67.26	0.39	17.33	3.77	0.11	1.28	4.17	3.79	1.83	0.08
Ts 3	NW	0.25-0.35	70.17	0.41	15.45	3.71	0.10	1.09	3.13	3.59	2.29	0.06
Ts 3	NW	0.149-0.177	72.86	0.40	14.37	3.09	0.08	0.72	2.26	3.38	2.77	0.05
Ts 3	NW	0.062-0.149	73.89	0.31	14.22	2.62	0.07	0.49	1.88	3.48	3.00	0.05
Ts 3	NW	<0.062	73.71	0.30	14.76	2.91	0.07	0.44	1.61	3.10	3.04	0.06
Ito 1	PB		72.47	0.24	16.18	2.07	0.08	0.28	2.05	3.74	2.86	0.04
Ito 2	PB		75.11	0.19	13.96	1.63	0.06	0.24	1.94	3.74	3.10	0.04
Ito 2-1	PG	2-4	73.66	0.24	14.96	1.93	0.08	0.37	1.94	3.65	3.13	0.04
Ito 2-1	NW	0.35-0.71**	70.91	0.33	15.47	3.13	0.10	0.92	3.26	3.76	2.06	0.06
Ito 2-1	NW	0.25-0.35**	74.25	0.31	13.82	2.58	0.09	0.57	1.99	3.54	2.81	0.05
Ito 2-1	NW	0.149-0.177	75.45	0.31	13.39	2.23	0.07	0.34	1.51	3.48	3.17	0.04
Ito 2-1	NW	0.062-0.149**	75.58	0.24	13.52	2.03	0.06	0.28	1.37	3.52	3.36	0.05
Ito 2-1	NW	<0.062**	74.38	0.25	14.41	2.52	0.06	0.32	1.32	3.34	3.35	0.07
Ito 2-2	PG	2-4	75.45	0.21	13.76	1.88	0.06	0.24	1.55	3.64	3.17	0.04
Ito 2-2	NW	0.35-0.71	71.75	0.27	15.23	2.80	0.08	0.77	3.15	3.79	2.10	0.06
Ito 2-2	NW	0.25-0.35	74.92	0.29	13.45	2.40	0.07	0.49	1.97	3.57	2.80	0.04
Ito 2-2	NW	0.177-0.25	75.42	0.31	13.15	2.34	0.07	0.40	1.67	3.57	3.04	0.04
Ito 2-2	NW	0.062-0.149	76.08	0.26	13.08	1.95	0.06	0.24	1.40	3.59	3.29	0.05
Ito 2-2	NW	<0.062	74.94	0.24	14.00	2.38	0.07	0.27	1.36	3.39	3.28	0.07
Ito 3	PB		75.67	0.19	13.41	1.71	0.06	0.25	1.75	3.53	3.39	0.04
Ito 3	PG-1	2-4	75.35	0.21	13.96	1.82	0.06	0.25	1.52	3.56	3.24	0.03
Ito 3	PG-2	2-4	74.59	0.20	14.54	1.76	0.05	0.25	1.88	3.63	3.07	0.04
Ito 3	NW	0.35-0.71	71.45	0.29	15.45	2.95	0.08	0.82	3.18	3.70	2.02	0.05
Ito 3	NW	0.25-0.35	73.54	0.31	14.27	2.74	0.08	0.61	2.17	3.56	2.67	0.04
Ito 3	NW	0.149-0.177	74.28	0.34	14.01	2.65	0.07	0.43	1.61	3.48	3.09	0.04
Ito 3	NW	0.062-0.149	74.72	0.27	14.11	2.39	0.07	0.32	1.43	3.40	3.24	0.04
Ito 3	NW	<0.062	72.73	0.29	15.83	2.97	0.07	0.38	1.31	3.19	3.16	0.07
Ito 4	PB-1		75.50	0.19	13.68	1.59	0.06	0.25	1.92	3.60	3.17	0.04
Ito 4	PB-2		74.83	0.20	13.92	1.75	0.07	0.28	1.92	3.67	3.34	0.04
Ito 5	PB		75.40	0.19	13.64	1.73	0.06	0.29	1.87	3.43	3.35	0.04
Ito 6	PB		74.28	0.20	14.46	1.86	0.07	0.29	1.91	3.78	3.13	0.02
Ito 7	WT-1		73.35	0.26	14.66	2.18	0.07	0.52	2.53	3.71	2.67	0.05
Ito 7	WT-3		72.03	0.28	15.43	2.48	0.08	0.56	2.61	3.82	2.69	0.03

* Calculated total Fe as FeO.

** These samples are not analyzed for F, Cl and H₂O (-) .

などが、すべて72%以上であるのに対し、0.35-0.71 mmのフラクションはそれ以下である。Aramaki (1984) および津久井・荒牧 (1990) によると、始良火砕噴出物中の斑晶は、斜長石が最も多く、これよりはかなり少ないが、石英、斜方輝石などが含まれる。このフラクションに斑晶が多く含まれていると考えるとこの組成の違いは説明

できる。従って、軽石塊(粒)と比較するマトリックスの代表としては、0.35 mm以下の部分を取るのが適当であると考えた。ただし、Ts 3 NWについては、0.25-0.35 mmのフラクションも、SiO₂の少ないグループに入った。非溶結堆積物の全試料に対して、全フラクションを分析するのは時間がかかるので、上記試料以外について

Table 2a. F, Cl and H₂O(−) contents of the samples of the Osumi pumice fall.

Sample	F ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{total} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{H₂O-sol.} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	F/Cl _{insol.} (atomic ratio)	H ₂ O(−) (%)
Os 1	330	770	50	0.86	0.75
Os 2	300	820	100	0.78	0.62
Os 3	300	760	60	0.80	0.73
Os 4	270	750	70	0.74	0.84
a.m. ^a	300	705 ^e		0.793	
s.d. ^b	24.495	19.145 ^e		0.0479	
m (log X) ^c	2.476	2.848 ^e		−0.1011	
s (log X) ^d	0.0356	0.01187 ^e		0.02605	

^a Arithmetic means.

^b Standard deviations.

^c Arithmetic means for log X.

^d Standard deviations for log X.

^e Calculated for water-insoluble Cl.

は、主に 0.125–0.25 mm および 0.062 mm 以下の部分をマトリックスの代表とした。前者は、0.71 mm 以下の部分中、最も量の多いフラクシオンであり、後者は、量的には少ないが、極微細な粒子を含み、揮発性成分の変化が最も起こり易いフラクシオンであると思われるからである。フラクシオンによるハロゲン含有量の違いについては、次項で考察する。

4-2 揮発性成分の変動

F, Cl, H₂O(−) の分析結果を Table 2a, 2b, 2c に示す。

F, Cl の分析値の精度は、いずれも、含有量 $400 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下で $\pm 10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、それ以上で相対誤差 $\pm 3\%$ 程度である。

4-2-1 H₂O(−) の変動と加水による成分溶脱の影響

今回、分析した試料には、H₂O(−) が 2% 以上になるような著しい変質を受けたものはない。しかし、大部分のものが 0.5% 以上の H₂O(−) を含んでおり、二次的加水の影響を検討する必要がある。特に、非溶結マトリックスの 0.062 mm 以下のフラクシオンは、同一試料から分けられた他のフラクシオンよりも H₂O(−) 含有量が高く、加水の可能性を示唆している。

まず、荒牧らが示した (Aramaki and Lipman, 1965; 荒牧・原村, 1966)、ガラスの加水に伴う Na₂O, SiO₂ の溶脱を検討するため、H₂O(−) と Na₂O および SiO₂ の間の相関を調べた。H₂O(−): Na₂O では、相関係数 (r) は −0.540 (自由度: 33) で 1% 有意な負の相関を示す。

SiO₂ については、前節で述べたように、非溶結マトリックスの 0.35 mm 以上のフラクシオンは、明らかに、SiO₂ 含有量が低い。従って、この変化と加水の影響とを区別するため、これらの試料は除外した。その結果、H₂O(−): SiO₂ では、 $r = -0.407$ (自由度: 29) で 5% 有意な負の相関を示す。以上の結果は、H₂O(−) の多い非溶

結マトリックスで、加水に伴う溶脱が起きた可能性を示す。

次に、この溶脱が、ハロゲンに与えた影響を知るため、H₂O(−): Cl と H₂O(−): F の相関を検討した。溶結凝灰岩は、溶結時に Cl が失われている可能性が大きい (大島, 1995) ので、除いて、相関係数を求めた。その結果、H₂O(−): Cl では、 $r = -0.176$ (自由度: 54) で 5% の水準で有意な相関はない。従って、加水による Cl の損失は、SiO₂, Na₂O に比べて少なく、今回の試料では、その影響は無視できると判断した。

一方、H₂O(−): F については、 $r = +0.511$ (自由度: 54) で、1% 有意な正の相関が認められる。F の挙動についての従来の知識から考えると、この相関は恐らく、H₂O(−) と F の直接の因果関係を示すものではなく、粒度を媒介とした間接的なものと思われる。加水は、粒度が細かい程起こり易い。また、F は、火山ガスと岩石の反応により、固相に固定される (吉田, 1975; Yoshida, 1990) が、この作用も粒度の細かい方が起こり易い。この反応については、後にも述べるが、この結果から、加水による F の溶脱は認められない。

4-2-2 F, Cl 含有量の態種による違い

始良火砕噴火堆積物の F-Cl 変化図を、Fig. 4 に示す。非溶結マトリックスのうち、主成分につきやや異なった組成を示したフラクシオンは記号に () を付けた。非溶結試料で主成分の分析を行っていないものでも、0.35 mm 以上の粒子を含むフラクシオンには () を付けた。これらの試料は、同種類の他のフラクシオンに比べて、Cl が少ない。これは、主成分のところでも述べた「これらのフラクシオンに斑晶が多く含まれている」という考えで説明できるが、F については、これらのフラクシオンと他のフラクシオンの間に違いは認められず、この理由

Table 2b. F, Cl and H₂O(-) contents of the samples of the Tsumaya pyroclastic flow.

Sample	Size (mm)	F ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{total} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{H₂O-sol.} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	F/Cl _{insol.} (atomic ratio)	H ₂ O(-) (%)
Pumice grain — upper layer						
Ts 3 PG-1*	2-4	65	760	40	0.168	0.77
Ts 3 PG-2**	2-4	75	760	30	0.192	0.55
Ts 4 PG***	2-4	65	640	20	0.195	0.45
a.m. ^a		68.3		690 ^e	0.1853	
s.d. ^b		5.77		60.83 ^e	0.01465	
m (log X) ^c		1.834		2.838 ^e	-0.7331	
s (log X) ^d		0.0359		0.03934 ^e	0.03514	
Matrix of no welding part — lower layer						
Ts 1 NW***	0.5-1	255	320	60	1.8	1.07
Ts 1 NW***	0.25-0.5	285	450	30	1.27	1.13
Ts 1 NW***	0.125-0.25	305	670	30	0.89	1.08
Ts 1 NW***	0.062-0.125	295	710	30	0.81	1.15
Ts 1 NW***	< 0.062	290	690	30	0.82	1.36
Ts 2 NW***	0.062-0.125	300	680	20	0.85	0.98
a.m. ^a		288		553 ^e	1.077	
s.d. ^b		17.80		173.28 ^e	0.4070	
m (log X) ^c		2.549		2.719 ^e	0.0107	
s (log X) ^d		0.0278		0.1687 ^e	0.14302	
Matrix of no welding part — upper layer						
Ts 3 NW	0.35-0.71	145	380	50	0.82	0.70
Ts 3 NW	0.25-0.35	135	570	60	0.49	0.72
Ts 3 NW	0.149-0.177	110	700	70	0.33	0.84
Ts 3 NW	0.062-0.149	125	750	50	0.33	0.70
Ts 3 NW	< 0.062	200	700	50	0.57	1.21
Ts 4 NW***	0.062-0.125	105	710	20	0.28	0.57
a.m. ^a		137		585 ^e	0.472	
s.d. ^b		34.48		142.23 ^e	0.2039	
m (log X) ^c		2.125		2.754 ^e	-0.3574	
s (log X) ^d		0.1009		0.1254 ^e	0.17704	

* Float in the water.

** Sink under the water.

*** These samples are not analyzed for main components.

^a Arithmetic means.^b Standard deviations.^c Arithmetic means for log X.^d Standard deviations for log X.^e Calculated for water-insoluble Cl.

では説明できない。また、軽石塊を含むいくつかの試料にも、上記のものと同程度、あるいはそれ以下のCl含有量を示すものがあり、これらのフラクションを以下の考察において全面的に切り捨てることは、必ずしも適切ではないと思われる。従って、これらの試料も、上記の事実を念頭に置きながら、除外せずに考察を進める。

この図から、一見して明らかなのは、大隈降下軽石と入戸火砕流中の軽石塊(粒)の間に著しいF含有量の差があること、および溶結凝灰岩(入戸)のCl含有量が小さいことである。

各態種のF含有量について、グループ間の平均値の差をt検定により検討すると、次のような結果が得られる。

1) 大隈降下軽石のF含有量は、入戸火砕流のどの態種と比べても、有意に高い。溶結凝灰岩とは、5%有意で(かなり、1%に近い)、他のものとは、1%有意で(大部分は、0.1%でも)差がある。

2) 入戸火砕流の非溶結部分については、マトリックス細粒(<0.062 mm) >マトリックス粗粒(0.062-0.71 mm) >>軽石粒>>軽石塊の順になる。ここで、>は5%有

Table 2c. F, Cl and H₂O(-) contents of the samples of the Ito pyroclastic flow.

Sample	Size (mm)	F ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{total} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{H₂O-sol.} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	F/Cl _{insol.} (atomic ratio)	H ₂ O(-) (%)
Pumice block						
Ito 1 PB*		70	240	10	0.57	1.16
Ito 2 PB		50	440	160	0.33	0.57
Ito 3 PB		40	670	120	0.14	0.65
Ito 4 PB-1		50	590	20	0.16	0.72
Ito 4 PB-2		50	570	40	0.18	0.74
Ito 5 PB		25	520	20	0.093	0.76
Ito 6 PB		40	740	20	0.104	0.90
a.m. ^a		46.4	483 ^e		0.225	
s.d. ^b		13.76	171.24 ^e		0.1710	
m (log X) ^c		1.649	2.655 ^e		-0.7350	
s (log X) ^d		0.1375	0.1800 ^e		0.28152	
Pumice grain						
Ito 1 PG**	2-4	105	560	20	0.36	0.91
Ito 2-1 PG	2-4	120	440	100	0.66	0.79
Ito 2-2 PG	2-4	95	480	20	0.39	0.52
Ito 3 PG-1***	2-4	80	760	60	0.21	0.64
Ito 3 PG-2****	2-4	70	690	60	0.21	0.61
Ito 4 PG**	2-4	70	600	10	0.22	0.50
Ito 5 PG**	2-4	35	660	10	0.10	0.49
Ito 6 PG**	2-4	65	730	20	0.17	0.51
Ito 8 PG**	2-4	65	740	10	0.17	0.50
a.m. ^a		78.3	594 ^e		0.276	
s.d. ^b		25.25	128.95 ^e		0.1701	
m (log X) ^c		1.871	2.763 ^e		-0.6211	
s (log X) ^d		0.1554	0.1079 ^e		0.24104	
Matrix of no welding part — coarse-grained fractions						
Ito 1 NW**	0.177-0.25	110	770	50	0.29	0.59
Ito 2-1NW	0.149-0.177	120	670	70	0.37	0.76
Ito 2-2 NW	0.35-0.71	125	460	30	0.54	0.31
Ito 2-2 NW	0.25-0.35	105	630	20	0.32	0.31
Ito 2-2 NW	0.177-0.25	100	660	30	0.30	0.37
Ito 2-2 NW	0.062-0.149	110	580	20	0.37	0.40
Ito 3 NW	0.35-0.71	155	530	90	0.66	0.43
Ito 3 NW	0.25-0.35	135	720	100	0.41	0.49
Ito 3 NW	0.149-0.177	130	870	140	0.33	0.64
Ito 3 NW	0.062-0.149	150	870	180	0.41	0.73
Ito 4 NW**	0.125-0.25	125	700	50	0.36	0.43
Ito 5 NW**	0.125-0.25	70	690	10	0.19	0.57
Ito 6 NW**	0.125-0.25	110	700	50	0.32	0.65
Ito 8 NW**	0.125-0.25	135	740	30	0.35	0.67
a.m. ^a		120	623 ^e		0.372	
s.d. ^b		21.75	93.27 ^e		0.1131	
m (log X) ^c		2.072	2.789 ^e		-0.4466	
s (log X) ^d		0.0863	0.0717 ^e		0.12542	

意、 \gg は1%有意で差があることを示す。なお、溶結凝灰岩は、マトリックス細粒とは有意水準10%で差が無く、他のものよりは、1%有意で高い。

3) 妻屋火砕流は、上部と下部で、著しくF含有量が異なる。下部(Ts 1, Ts 2)は、粒度に関係なく、大隈降下

軽石とはほぼ同じ(有意水準10%で差なし)であるが、上部(Ts 3, Ts 4)は、入戸火砕流と似た様相を示す。すなわち、大隈降下軽石より、1%有意で少なく、マトリックス細粒(<0.062 mm) \gg マトリックス粗粒(0.062-0.71 mm) \gg 軽石粒の順に少なくなり、それぞれのグループ

Table 2c. Continued.

Sample	Size (mm)	F ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{total} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{H₂O-sol.} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	F/Cl _{insol.} (atomic ratio)	H ₂ O(—) (%)
Matrix of no welding part — fine-grained fractions						
Ito 1 NW**	< 0.062	195	580	90	0.74	1.31
Ito 2-2 NW	< 0.062	200	340	40	1.24	0.76
Ito 3 NW	< 0.062	270	860	390	1.07	1.47
Ito 4 NW**	< 0.062	205	540	40	0.77	0.90
Ito 5 NW**	< 0.062	110	560	10	0.37	1.32
Ito 6 NW**	< 0.062	145	640	20	0.44	1.13
Ito 8 NW**	< 0.062	180	730	50	0.49	1.05
a.m. ^a		186		516 ^e		0.733
s.d. ^b		50.31		121.50 ^e		0.3296
m (log X) ^c		2.256		2.701 ^e		−0.1736
s (log X) ^d		0.1239		0.1142 ^e		0.19833
Welded tuff						
Ito 7 WT-1		210	170	30	2.8	0.41
Ito 7 WT-2**		160	170	60	2.7	0.39
Ito 7 WT-3		240	170	10	2.8	0.51
a.m. ^a		203		137 ^e		2.77
s.d. ^b		40.41		25.17 ^e		0.0491
m (log X) ^c		2.302		2.131 ^e		0.4425
s (log X) ^d		0.0897		0.0825 ^e		0.00773
Lithic fragment						
Ito 6 LF**	2-4	605	70	60	113	1.43
Ito 8 LF**	2-4	580	140	110	36	1.66

* Cl is determined after washing with water.

** These samples are not analyzed for main components.

*** Float in the water.

**** Sink under the water.

^a Arithmetic means.

^b Standard deviations.

^c Arithmetic means for log X.

^d Standard deviations for log X.

^e Calculated for water-insoluble Cl.

は、入戸火砕流の対応するグループと有意差がない。なお、妻屋火砕流には、軽石塊、溶結凝灰岩はない。

主成分について異なる組成を示す試料も、F含有量にはほとんど差が無いので、これらの試料を除外しても影響はない。また、火山岩中のF、Clが近似的に対数正規分布を示す(岩崎・他, 1957b; Iwasaki *et al.*, 1968; Yoshida *et al.*, 1971) ことから、対数値の平均に対するt検定も行ったが、結果にほとんど差は無い(Clの場合も)。なお、Fig. 4には示していないが、入戸火砕流中の異質岩片は、著しくF含有量が高い。

各態種のCl含有量について、Fig. 4を見ると、溶結凝灰岩を除いて、各グループの最高値にはほとんど差がないことが解る。大隈降下軽石はバラツキが小さく、平均値が最大となる。他の態種は、いずれもバラツキがかなり大きく、グループ間の平均値の差を見るのには、t検

定による検討が必要である。また、この判定には、先に述べた主成分の異なるフラクションを含めるかどうか、多少、影響する。結果を以下に列記する。

1) 大隈降下軽石のCl含有量は、入戸火砕流のどの態種と比べても、5%より高水準で有意に高い。一方、妻屋火砕流に対しては、軽石粒とは差が無く、マトリックスとは、5-10%で有意差がある。これらの判定は、○付のデータを除外したとき、入戸のマトリックス粗粒部に対し、有意水準が10%になる以外は、ほとんど変わらない。

2) 入戸火砕流の非溶結堆積物では、マトリックス粗粒(0.062-0.71 mm)が、マトリックス細粒(<0.062 mm)よりも5%の有意水準で高い。また、マトリックス粗粒(0.062-0.71 mm)が軽石塊より10%の有意水準で高いが、○付試料を除外すると、5%の有意水準で高くなる。

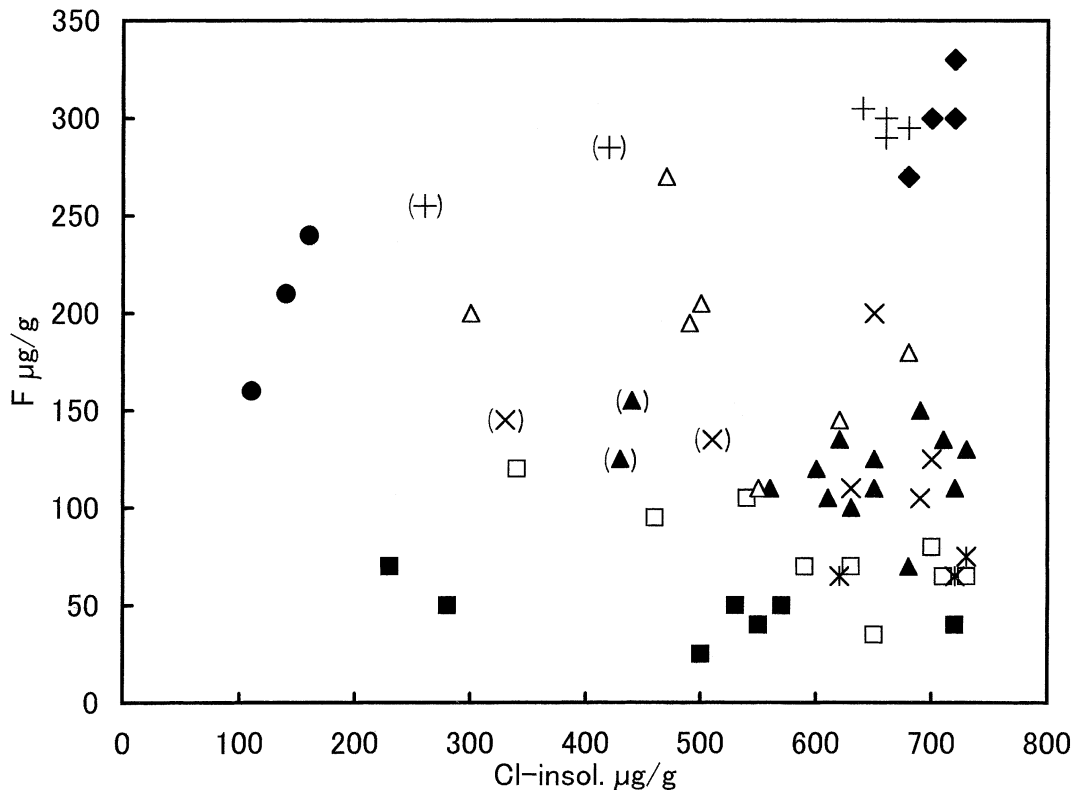


Fig. 4. F-Cl_{insol.} variation patterns for the samples of the Aira pyroclastic eruptions: ◆ Osumi pumice fall, ■ Ito, pumice block, □ Ito, pumice grain (2-4 mm), * Tsumaya, pumice grain (2-4 mm), upper layer, ▲ Ito, no welding matrix, coarse-grained fractions (0.062-0.71 mm), △ Ito, no welding matrix, fine-grained fraction (< 0.062 mm), + Tsumaya, no welding matrix, lower layer, × Tsumaya, no welding matrix, upper layer, ● Ito welded tuff. Samples whose symbols are parenthesized have main chemical compositions different from the others.

その他の組み合わせでは、10%で有意差は認められない。

3) 妻屋火砕流の中では、Cl含有量について態種間に10%で有意差は認められない。

4) 溶結凝灰岩(入戸)は、他の全ての態種に比べて、1%より高水準で、Clが少ない。

4-2-3 噴火経過に伴うF, Cl含有量の変化

前項に記したように、最初に噴出した大隈降下軽石は、平均値がF, Clとも最大値を示し、バラツキが小さい。このことは、Yoshida and Tsuchiya (2004), Yoshida and Aoyagi (2004)の報告した、浅間山天明および天仁噴火に際して、最初に噴出した降下軽石と似ており、マグマが空中に噴き上げられ、急冷されて、噴出後はF, Clがほとんど逃げていないことを示すと思われる。これに対し、非溶結火砕流堆積物は(その中の軽石塊、軽石粒を含めて)、Cl含有量のバラツキがはるかに大きく、噴

出後に、不均等なClの揮散が起っていたと思われる。浅間山(特に天明噴火)の場合は、降下軽石のCl含有量が(噴出時の発泡にも関わらず)、最高値、平均値共、火砕流堆積物より明らかに高く、マグマカラム上部にCl(およびH₂O)が、濃縮されていたものと推論した。今回の場合は、降下軽石と火砕流堆積物の間で最高値の差はほとんど無く、このような濃縮があったとする根拠は特はない。

これに対し、Fについては、大隈降下軽石、妻屋火砕流の初期噴出物に比べて、それ以後の噴出物は、明らかに少なくなっている。この原因は、1). 噴出後、火砕流中のFが揮発した、2). 噴出前に、マグマのF含有量が異なっていた、のいずれかでなければならない。

火砕流中のClが最も多い試料は、降下軽石と殆ど変わらないCl含有量を示すにも関わらず、Fのみが明らかに低い値を示す。モデル実験(Yoshida, 1963; Yoshida, 1990)

によれば、FはClよりも（少なくとも常圧下では）揮発し難く、1) によっては、説明できない。

2) は、内容的に、二三のケースに分けられる。

2-1) は、異なったF含有量を持った、2種類のマグマが別々に生成し、第一のFの多いマグマに引き続き、第二のFの少ないマグマが噴出したと言う説明である。今回の結果だけから、これを否定することはできない。しかし、始良火砕噴火は、地質学的には連続的といって良いほど短時間に引き続いて起こり、主成分にほとんど変化がない（荒牧, 1983; Aramaki, 1984）。このような条件を満たしながら、F含有量のみ著しく違う2種類のマグマが別々に存在し、連続的に噴出したというのは、あまりにも作爲的な考え方であろう。津久井・荒牧(1990)によるマグマの温度・圧力条件の推定によれば、均質で、温度勾配の小さな一つのマグマ溜りから供給されたと考える方が無理がないとされている。

2-2) として、マグマ溜り中で、Fが上部に濃縮されたと言う可能性を検討する。浅間山天明および天仁噴火について、マグマ溜り上部にCl（およびH₂O）が濃縮されていたとして、降下軽石から溶岩流に到る変化が説明されたが、この時、Fについてはほとんど変化が認められなかった。しかし、浅間山天明・天仁噴火と始良火砕噴火とは、マグマ溜りの大きさ、マグマの性質、温度・圧力条件がかなり違っている。従って、後者の場合にも、Fの上部への濃縮が起きないと断定することはできないが、その場合、Clが濃縮されていないのはなぜか？と言う疑問が起きる。始良火砕噴火のマグマの温度・圧力条件は、Aramaki(1971)、宮城・他(1994)によれば、770-780°C、約2kbarで水に飽和していたとされ、津久井・荒牧(1990)によれば、780±20°C、3-5kbarと見積もられている。このあたりの条件下で、ケイ酸塩溶融体と共存する水性相は、臨界状態に近く、圧力により液体と気体の共存あるいは、超臨界流体相となる。Shinohara *et al.*(1989)は、流紋岩に近い組成の人工ケイ酸塩溶融体と水性相の間のClの分配を810°C、0.6-6.0kbarで、検討した。その結果、2.2kbar以上では、水性相中のCl濃度の増加に対し、ケイ酸塩溶融体相中のCl濃度が直線的に増加し、水性相は、超臨界流体一相と考えた。これに対し、2.2kbar以下では、水性相中のCl濃度がある限度を越えると、ケイ酸塩中のCl濃度は一定となり、飽和現象を示すことから、水性相は、気・液二相が存在するとした。この実験条件は、始良火砕噴火のマグマ溜りの条件に近く、実験と天然における違い、条件推定の精度（津久井・荒牧, 1990）を考えると、マグマ溜り中で、ケイ酸塩相についてClの飽和現象が起きた可能性は十分ある。とすれば、マグマ溜り中でClの上部への移動が起き

ても、ケイ酸塩中のCl濃度に変化が無いことは説明できる。Shinohara *et al.* (1989)の2.2kbarの実験では、水性相中のCl濃度変化に対するケイ酸塩相中のCl濃度の変化は、直線的増加（高圧領域）から飽和を示す折れ線（低圧領域）に移行する過渡的な曲線を示している。この曲線で、近似的に飽和と見られる、緩やかな傾斜を示すケイ酸塩相中のCl濃度は、ほぼ700-1000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ で、今回の定量値の最大値に近く、この説明に都合が良い。なお、Webster(2004)らも、塩水相と共存するケイ酸塩溶融体相につき、より広範囲な条件で、Cl濃度に飽和現象が起きることを報告している。

一方、Fが上部のケイ酸塩相中に濃縮されるためには、移動しやすい水性流体相中にFがかなり分配されている必要がある。臨界状態に近い水性相とケイ酸塩溶融体との間のFの分配についての実験は行われていないが、このような流体を起源とする火山性熱水として、火山性食塩泉、地熱井熱水などが考えられている（酒井・大木, 1978; White, 1957）。これらの熱水試料中のF濃度は、Clに比べ、著しく低い（White, 1957; 吉田, 1985）ので、元の火山性流体のF含有量もさほど高いとは思われず、この説明にとって、難点となる。

2-3) として、大隈降下軽石の噴出後、マグマ溜り中で、ケイ酸塩溶融体中のF含有量が変化したと言う考え方があろう。均一なマグマ溜りで、このような変化が起こるのは、おかしいと感じられるかも知れないが、大隈降下軽石が、全噴出量の約1/4を占めることに注意すると決して不可能ではないと思われる。2-2)の考察で、マグマ溜りの温度・圧力条件は、共存する水性相が、超臨界流体から気体-液体共存に変わる境界に近いことを記した。噴火前のマグマ溜り中の水性相が、超臨界流体、若しくは、僅かに気体が共存する液体の状態であり、（先に述べたように）これらのF含有量が低いとすると、水性相中に分配されるFは少なく、ケイ酸塩相中の濃度が高いことになる。激しいプリニアン噴火により、空中に噴き上げられた軽石のF含有量は、その濃度に近い値を保持したと考えられる。

始良火砕噴火後、噴火する能力を持ったマグマは、大量には地下に残っていなかったという、津久井・荒牧(1990)の考えに従えば、降下軽石噴出後のマグマ溜りは、短時間で内容物の約1/4を失うことになり、ケイ酸塩相の体積が減少した分、水性相の占める体積がかなり増加する筈である。この変化により、水性相は、初めに、超臨界流体であっても、多少の圧力低下を伴って、液体+気体になる可能性が高い。また、もともと、液体+気体（おそらく少量）であったなら、気体の割合が、著しく増加する。臨界状態に近い液体、または、超臨界流体

中の F 濃度が低いと思われるのに反し、800°C 程度の火山ガス中には、かなり高濃度の F が含まれることが、知られている (Iwasaki *et al.*, 1962; Yoshida, 1990). 従って、気体の増加により、水性相への F の分配が増え、ケイ酸塩相の F 含有量は減少する可能性がある。Cl は、気・液両相のいずれにも (HCl, NaCl の違いはあっても)、高濃度で含まれ得るので、あまり変化しなくてもよい。そのまま、長時間 (地質学的に) 放置されれば、ケイ酸塩相にも新しい条件に対応する変化が起き、これ以前のマグマと以後のマグマで、条件が均一であると言う結果は出ないかも知れないが、短時間内に噴出すれば、見かけは、均質を示し得るであろう。

さらに、噴出時の気相中に F がかなり高濃度で含まれるので、噴出後、ケイ酸塩にガス中の F が固定される反応により、粒度の細かい (表面積の広い) フラクシオンに F が多い事実も説明できる。この反応は、先に記したモデル実験の他に、実際の火山活動においても、桜島の火山灰に著量の F が付加されることが認められている (岩崎・他, 1957a; 鎌田, 1958; 野上・他, 2004). 先に述べた、非溶結マトリックスの 0.35 mm 以上のフラクシオンは、斑晶が多く Cl 濃度が低いのに、F 濃度は他のフラクシオンとほぼ等しいことも、この反応で付加されたとすれば、説明できる。これらの説明も、2-2) では難しい。

また、2-2) では、大隈降下軽石の F 含有量が、元のマグマより増えたと考えるのに対し、2-3) では、火砕流の F が減ったと考える。元のマグマ中の F 濃度が解らない以上、決定的なことは言えないが、吉田 (未発表; データの一部は、Yoshida *et al.*, 1971 に記載) が、日本各地の火山岩の F を定量した結果 [128 試料についての幾何平均 (近似的に、対数正規分布に従う): $302 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$] と比較すれば、大隈降下軽石 ($270\text{--}330 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) の F が元のマグマより増加したとするよりも、火砕流 (妻屋火砕流 Ts 1, 2 を除くと、大部分が $<150 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) の F が減少したとする方が受け容れ易い。妻屋火砕流の初期の噴出物は、大隈降下軽石とほぼ同じ F 含有量を示すが、大隈降下軽石を生成したマグマが噴出口上部に多少残っていて、妻屋火砕流噴出時の最初に押出されたものと考えられる。以上を総合すると、超臨界流体中の F の挙動など、現状での不確定な要素は含まれるが、2-3) が多くの現象をより無理なく説明できる。

4-2-4 堆積層の上下関係に対する Cl 含有量の変化

4-2-3 で記したように、非溶結火砕流堆積物は Cl 含有量のバラツキが大きく、噴出後に、Cl の揮散が起こったと思われる。噴出後の揮散は、大きく分けて、流動中の揮散と堆積後の揮散になる。入戸火砕流は、大部分、一つのフローユニットから成ると考えられ (荒牧, 1983;

Aramaki, 1984), 火砕流が乱流として移動することを考え併せると、流動中に Cl が失われた場合、その変化は、水平方向に (流出口からの距離に対し) 現れ、上下方向には現れないと思われる。

今回、入戸火砕流の試料は、水平方向には、(火砕流の分布範囲に対し) 非常に狭い範囲で採取したので、この結果から、流動中の揮散については、議論できない。一方、上下方向については、国分・霧島地区の試料は、Ito 1 から Ito 6 の順に (多少、水平方向のずれもあり、完全に垂直とは言えないが) 下層から上層に向かって、採取した。2万5千分の1地形図から読み取った Ito 1 と Ito 6 地点の標高差から、この地域での入戸火砕流堆積物の層厚は大凡 90-100 m とと思われる。しかし、各採取点間の高度差を測定しなかったため、各試料の得られた層の上下関係を数値で表すことができず、通常的相关係数を求めることはできない。従って、以下の議論は、やや定性的にならざるを得ない。

Table 2c で、不溶性塩素 Cl_{insol} が、 $500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下の試料は、殆ど Ito 1 および Ito 2 で採取したものである。また、最上部の Ito 6 の試料は、全て、 $600 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の Cl_{insol} を含む。また、軽石塊同士を比較すると、Ito 1 から Ito 6 に向かって、ほぼ順に、 Cl_{insol} 含有量が増加する。更に、軽石粒、マトリックス細粒についても、同じ傾向が認められる。ただし、マトリックス粗粒は (特に、先に述べた主成分の偏りを考慮に入れると) Cl_{insol} 含有量にあまり差が認められない。また、Ito 8 は、いずれも $600 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の Cl_{insol} を含む。

以上の結果を概括的に見ると、下部の層は Cl の揮散が著しいのに対し、表面部は大隈降下軽石に近い Cl 含有量を示し、あまり揮散していないものと思われる。火砕流が乱流として流れ、堆積前にはほぼ均一に混ぜられていたものとする、この差は堆積後の温度条件の違いによると考えられる。すなわち、下部ほど冷却され難く、溶結には到らなくても、長時間の加熱によるガラスの結晶化、およびガスの放出が起こり易かったと考えられる。この堆積層に見られる、いわゆる二次噴気孔 (Aramaki, 1984) は、このような脱ガスを示すものであろう。一般的には、最下部は、堆積前の地表と接するため、急冷されると考えられるが、この場合、せいぜい数ヶ月前に、妻屋火砕流が流れたこと (荒牧, 1983), 採取地点は、比較的噴出口に近く、乱流として大量の高温物質が流れて加熱された後に、現在の堆積物が沈積したことを考えると、下面での冷却効果は小さかったと思われる。Ito 8 は、他の層と離れ、大隈降下軽石の上に比較的薄く乗っており、冷却され易かったと思われる。しかし、軽石塊、軽石粒、細粒のマトリックスで見られる傾向が、粗粒の

マトリックスのみで見られないことは、現在のところ、説明できず、更に検討する必要がある。

4-2-5 溶結凝灰岩の F, Cl 含有量

予備的検討 (大島, 1995) でも、溶結凝灰岩の Cl 含有量が小さく、F/Cl が非常に大きいことは、かなり明瞭に示されていた。本邦各地で採取した 13 試料についての結果を Table 3 に再録する。F/Cl の分布範囲は、4.27 から 56 (Cl が定量下限以下であったため、最小限界値を示す)、算術平均 23.4 (幾何平均 17.8) で、他の火砕流堆積物のいずれよりも、1% の水準で有意に高かった。また、吉田 (未発表; データの一部は, Yoshida *et al.*, 1971 に記載) が、日本各地の一般の火山岩 128 試料について得た、F と Cl の原子比の常用対数の平均値 ($m [\log (F/Cl)] = 0.52$) と標準偏差 ($s [\log (F/Cl)] = 0.56$)、を測度とする対数正規母集団からの無作為抽出サンプルであるという仮説も、1% の有意水準で棄却された。このように、溶結凝灰岩は、一般の火山岩に比べても、統計的に高い水準で、Cl が少なく、F/Cl が大きいと言う結果が得られていた。ただし、これと比較すべき、他の火砕流堆積物、特に、非溶結マトリックスのデータが、不十分であった。今回の試料では、入戸火砕流の溶結凝灰岩試料の数が少なく、妻屋火砕流には溶結部分が無いが、明確に溶結前後の F, Cl 含有量を比較できる。入戸火砕流溶結凝灰岩の F/Cl 値は、2.7-2.8 で、Table 3 に示したものに比べると小さいが、始良火砕噴火堆積物のいずれに比べても 1% の有意水準で高い。また、Cl 濃度は、1% の水準で有意に低く、溶結時に Cl が失われたことを示す。ただ、Table 3 の試料に、 Cl_{insol} が $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ を超える試料は無かったのに対し、今回は、 $110-160 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ で、やや多めである。これは、入戸火砕流のマグマ温度が $\leq 800^\circ\text{C}$ と見積もられ、堆積時の温度はこれより低く、Cl の揮散が比較的少なかったためと思われる。

一方、溶結凝灰岩の F 含有量は、同じ入戸火砕流中で比べると、軽石粒 (塊)、マトリックス粗粒よりは、5% 以上の水準で、有意に高く、マトリックス細粒とは、有意差が無い。従って、非溶結部分の平均的な値より、やや高くなっている。この理由は、一つには、モデル実験で、ケイ酸塩粒とガスの反応に際し、 $600-700^\circ\text{C}$ の高温部に F が多く付着するため (吉田, 1975; Yoshida, 1990)、二つには、F 化合物が、しばしば、融剤として用いられること (Weyl, 1950) で示唆されるように、ケイ酸塩溶融体に取り込まれ易いためと思われる。

4-2-6 その他

以上のほかに、入戸火砕流非溶結堆積物の 2-4 mm フラクションから取り出した、頁岩質と見られる石質岩片 2 試料につき、F, Cl を定量した。これらは、本質物質に

由来するいずれの試料よりも、かなり高い F 含有量を示す。これらのもとになったと思われる、四万十層の堆積岩について、F, Cl の分析を行っていないので、きちんとした比較はできないが、これらは、泥質堆積岩としては通常の値 (Fuge, 1974; Koritnig, 1972) で、特に、火砕流中での F の濃縮、Cl の損失を考える必要はないようである。また、今回の試料中の、石質岩片の含有量から見て、これらの存在が、前記の結果に重大な影響を及ぼすことは無いと思われる。

5. まとめ

始良火砕噴火噴出物中の F, Cl を定量し、従来の報告と併せて考察した結果から、その生成過程における F, Cl の挙動を次のように推測した。

この噴火をもたらしたマグマは、ほぼ均一な組成を持ち、共存する水性相は、超臨界流体から、液体+気体に変わる境界に近い温度・圧力条件にあり、F, Cl 共、ケイ酸塩中にかなり高濃度に含まれていたと考えられる。最初に噴出した大隈降下軽石は、発泡時に揮発性成分が放出された後は、大気中で急冷されて、比較的高く、均一な F, Cl 含有量を保ったものと考えられる。

大隈降下軽石の放出により、マグマ溜り中で水性相の占める体積が急増し、気相の占める割合が高くなり、水性相への F の分配が増加した。このため、次に噴出した火砕流では、ガス中の F が増加し、堆積物中の F 含有量は減少した。火砕流が高温を保って、ガスと共に流下する過程で、ガス中の F は、ケイ酸塩と二次的に反応して表面に固定され、細粒部分の F 含有量が高くなる。ただし、火砕流の初期 (妻屋火砕流の下層) には、大隈降下軽石を生じたマグマの残りの部分が噴出したものと思われる。火砕流の流下中に、Cl が揮散し、減少する可能性はあるが、今回の結果からは、確認できない。

火砕流の堆積後、高温が長く保たれた下層からは、Cl が揮散したものと思われる。再溶融の起きた、溶結凝灰岩は、特に Cl が少なく、F/Cl が大きくなった。なお、この火砕流堆積物については、二次的な加水によるハロゲンの溶脱は認められなかった。

謝 辞

鹿儿岛大学理学部 小林哲夫助教授 (現在教授) には、始良火砕噴火堆積物のサンプリングに際し、現地を御案内頂くと共に、試料採取につき懇切にご指導頂いた。また、地質学・岩石学の立場から、多くの貴重な御意見を頂いた。ここに、心から厚く御礼申し上げる。また、主成分の分析に、蛍光 X 線分析装置を使用させて頂き、分析操作を指導して頂いた、東京工業大学草津白根火山観

Table 3. F, Cl contents of welded tuff samples taken from several large-scale pyroclastic flows in Japan.

Sample	F ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{total} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cl _{H₂O-sol.} ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	F/Cl _{insol.} (atomic ratio)
Aira-1 ^a	385	110	90	35.9
Aira-2 ^a	365	70	30	17.0
Aira-3 ^a	420	40	<10	19.6
Aira-4 ^a	480	220	180	22.4
Kikai-1 ^b	165	30 ^c	30 ^c	>30.8
Kikai-2 ^b	475	60 ^c	30 ^c	29.5
Hakkoda ^d	160	100	30	4.27
Kuttara-1 ^e	230	110	50	7.15
Kuttara-2 ^e	225	120	40	5.25
Kuttara-3 ^f	225	130	70	7.00
Kuttara-4 ^f	185	50	40	34.5
Takinoue ^g	300	50	50	>56.0
Biei ^h	185	20	10	34.5
a.m. ⁱ	292.3		35.4 ^j	23.37 ^k
s.d. ^l	118.508		26.651 ^j	15.390 ^k
m (log X) ^m	2.433		1.453 ^{j, k}	1.251 ^k
s (log X) ⁿ	0.1759		0.3511 ^{j, k}	0.3662 ^k

^a Yoshino pyroclastic flow; around Iso-Teien park, Kagoshima-shi.

^b Koabiyama pyroclastic flow; the lower part of Heikenjo, Satsuma-Iwojima.

^c Determined after washing the samples with water, because they show very high water-soluble chlorine contents.

^d Pre-Hakkoda pyroclastic flow; Oirase-Keikoku valley.

^e Kuttara pyroclastic flow; the south coast of Noboribetsu.

^f Kuttara pyroclastic flow; the coast of Tomiura.

^g Takinoue welded tuff; vicinity of Showa-shinzan volcano.

^h Biei pyroclastic flow; the southwest of Biei station.

ⁱ Arithmetic means.

^j Calculated for water-insoluble Cl.

^k Calculated on the assumption that the Cl_{insol.} values for Kikai-1 and Takinoue samples are 10 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, that is the lower limit of the determination.

^l Standard deviations.

^m Arithmetic means for log X.

ⁿ Standard deviations for log X.

測所の平林順一助教授（現在、火山流体研究センター教授）に深く感謝する。最後に、宮城磯治博士および匿名査読者から頂いた、建設的なご意見により、本稿が改善されたことを記し、謝意を表する。

引用文献

荒牧重雄 (1957) Pyroclastic flow の分類. 火山, **1**, 47-57.
Aramaki, S. (1971) Hydrothermal determination of temperature and water pressure of the magma of Aira calde-

ra, Japan. *Am. Mineral.*, **56**, 1760-1768.

荒牧重雄 (1983) 始良カルデラと入戸火砕流. 月刊地球, **5**, 83-92.

Aramaki, S. (1984) Formation of the Aira caldera, southern Kyushu, ~22,000 years ago. *J. Geophys. Res.*, **89**, 8485-8501.

Aramaki, S. and Yamasaki, M. (1963) Pyroclastic flow in Japan. *Bull. Volcanol.*, **26**, 89-99.

Aramaki, S. and Lipman, P. W. (1965) Possible leaching of Na₂O during hydration of volcanic glasses. *Proc. Jap. Academy*, **41**, 465-70.

- 荒牧重雄・原村 寛 (1966) 火山ガラスの加水に伴う Na_2O の溶脱—実験的研究. 地質雑, **72**, 69–73.
- Fuge, R. (1974) Chlorine, Abundance in common sedimentary rock types. In *Handbook of Geochemistry* (Wedepohl, K. H., Correns, C.W., Shaw, D. M., Turekian, K. K. and Zemann, J. eds.), 17-K-1–17-K-8, Springer-Verlag, Berlin.
- 岩崎文嗣・小野晃司 (1967) 阿蘇火砕流堆積物Ⅲ A 中の塩素の垂直分布. 火山, **12**, 1–10.
- 岩崎岩次・桂 敬・鎌田政明・大西富雄 (1957a) 火山噴出物中のハロゲン元素について. 昭和 32 年度地球化学討論会講演要旨集, 101–105.
- 岩崎岩次・桂 敬・坂戸直行・平山光衛 (1957b) 本邦火山の地球化学的研究 41, 火山岩中の塩素. 日化, **78**, 167–142.
- Iwasaki, I., Ozawa, T., Yoshida, M., Katsura, T., Iwasaki, B., Kamada, M. and Hirayama, M. (1962) Volcanic gases in Japan. *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, no. 47, 1–54.
- Iwasaki, I., Katsura, T., Ozawa, T., Yoshida, M. and Iwasaki, B. (1968) Chlorine content of volcanic rocks and migration of chlorine from the mantle to the surface of the Earth. In *The crust and upper mantle of the Pacific area* (Knopoff, L., Drake, C. L. and Hart, P. J. eds.), 423–427, *Geophys. Monograph* **12**, American Geophys. Union, Washington D. C.
- 鎌田政明 (1958) 火山噴出物中のハロゲン元素について [統報] 一連の火山活動において噴出した火山灰中の不溶性フッ素含有量の変化. 昭和 33 年度地球化学討論会講演要旨集, 93–95.
- Kobayashi, T., Hayakawa, Y. and Aramaki, S. (1983) Thickness and grain-size distribution of the Osumi pumice fall deposit from the Aira caldera. 火山, **28**, 129–139.
- Koritnig, S. (1972) Fluorine, Abundance in common sedimentary rock types. In *Handbook of Geochemistry* (Wedepohl, K. H., Correns, C.W., Shaw, D. M., Turekian, K. K. and Zemann, J. eds.), 9-K-1–9-K-8, Springer-Verlag, Berlin.
- 町田 洋・新井房夫 (1976) 広域に分布する火山灰—始良 Tn 火山灰の発見とその意義—. 科学, **46**, 339–347.
- 町田 洋・新井房夫 (2003) 新編 火山灰アトラス [日本列島とその周辺]. 東京大学出版会, 336p.
- 宮城磯治・坂本尚義・高橋栄一 (1994) 島弧マグマの含水量—II. SIMS を用いた斑晶メルト包有物の分析 1994 年度日本火山学会秋季大会講演要旨集, p.113.
- 野上健治・井口正人・石原和弘・平林順一・味貴大介 (2004) 火山噴火様式と火山噴出物中の揮発性成分の挙動に関する研究. 京大防災研年報, no.47 B, 765–771.
- 奥野 充 (2002) 南九州に分布する最近約 3 万年間のテフラの年代学的研究. 第四紀研究, **41**, 225–236.
- 小野晃司・曾屋龍典・細野武男 (1982) 薩摩硫黄島地域の地質. 地域地質研究報告 (5 万分の 1 図幅) 地質調査所, 80p.
- 大島峰治 (1995) 大規模火砕流堆積物のフッ素、塩素含有量. 東京工業大学大学院理工学研究科修士論文. 52p.
- 大島峰治・吉田 稔 (2005) 地質調査所 (GSJ) 作成火成岩標準試料中のフッ素、塩素の定量. 火山, **50**, 243–246.
- 酒井 均・大木靖衛 (1978) 日本の温泉. 科学, **48**, 41–52.
- Shinohara, H., Iiyama, J. T. and Matsuo, S. (1989) Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions: I. Partition of NaCl-KCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2617–2630.
- Tsuchiya, K., Imagawa, T., Yamaya, K. and Yoshida, M. (1985) Separation of microamounts of fluoride coexisting with large amounts of aluminum and silica by improved trimethylsilylating distillation. *Anal. Chim. Acta*, **176**, 151–159.
- 津久井雅志・荒牧重雄 (1990) 始良火砕噴火のマグマ溜り. 火山, **35**, 231–248.
- Webster, J. D. (2004) The exsolution of magmatic hydro-saline chloride liquids. *Chem. Geol.*, **210**, 33–48.
- Weyl, W. A. (1950) Fluorine compounds in glass technology and ceramics. In *Fluorine Chemistry*. I. (Simons, J. H. ed.), 553–574, Academic Press, New York.
- White, D. E. (1957) Thermal waters of volcanic origin. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **68**, 1637–1658.
- Yoshida, M. (1963) The volatilization of chlorine and fluorine compounds from igneous rocks on heating. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 773–782.
- 吉田 稔 (1975) 火山ガスと火山岩の反応によるフッ素、塩素の分別に関するモデル実験. 日化, **1975**, 449–454.
- 吉田 稔 (1985) 地熱水の分析 2 (4) フッ素の分析. 地熱流体の化学 (鎌田政明・小澤竹二郎・村上悠紀雄・吉田 稔 編), 96–99, 東京大学出版会.
- Yoshida, M. (1990) Fractionation of fluorine and chlorine through the volcanic process. In *Geochemistry of gaseous elements and compounds* (Durance, E. M., Galimov, E. M., Hinkle, M. E., Reimer, G. M., Sugisaki, R. and Augustithis, S. S. eds.), 163–184, Theophrastus Publications, S. A., Athens.
- Yoshida, M. and Aoyagi, R. (2004) Fluorine and chlorine contents in the products of the 1108 (Tennin) eruption of Asama volcano. 火山, **49**, 189–199.
- Yoshida, M. and Tsuchiya, K. (2004) Fluorine and chlorine contents in the products of the 1783 (Tennmei) eruption of Asama volcano. 火山, **49**, 65–72.
- Yoshida, M., Takahashi, K., Yonehara, N., Ozawa, T. and Iwasaki, I. (1971) The fluorine, chlorine, bromine, and iodine contents of volcanic rocks in Japan. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1844–1850.

(編集担当 野上健治)