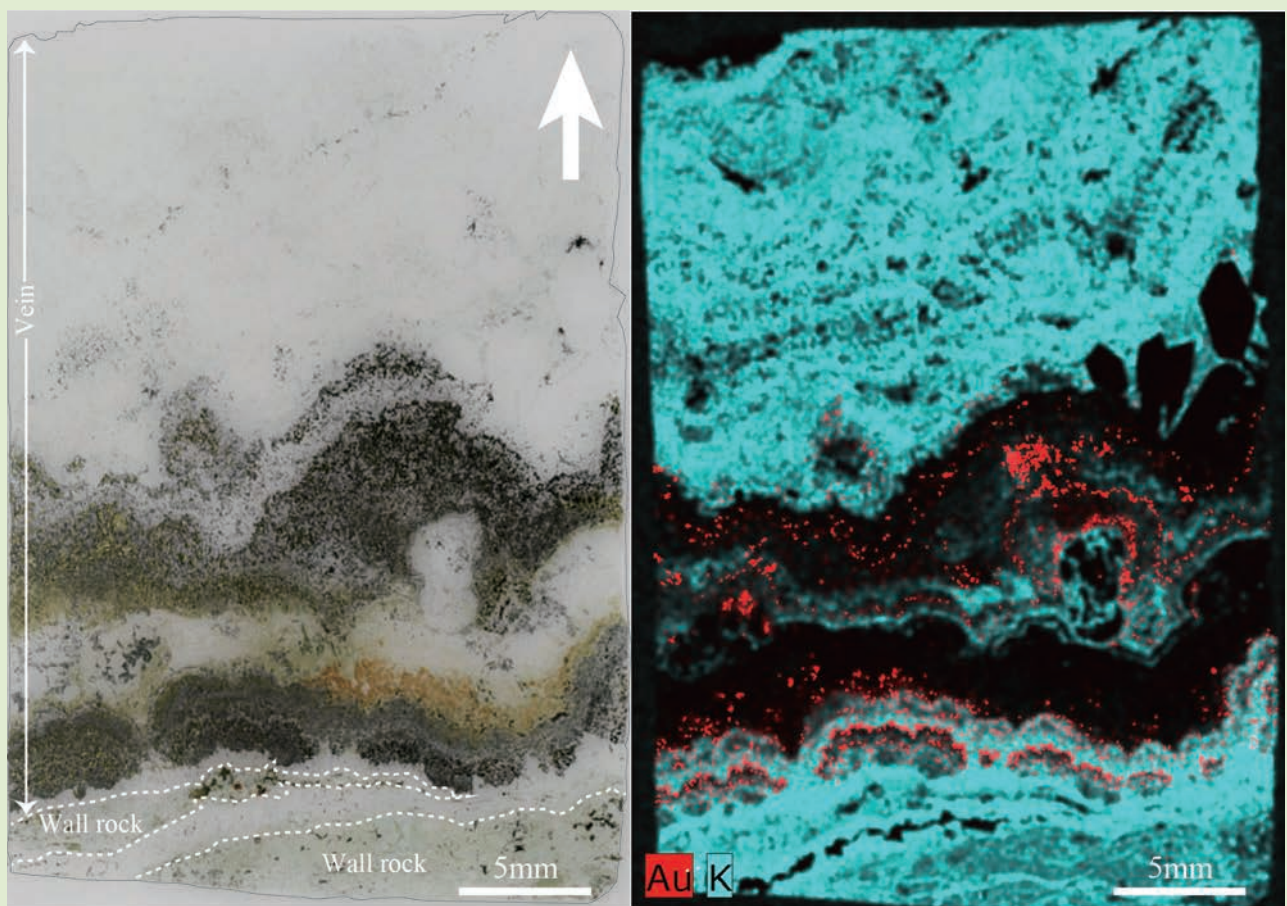


地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 66 No. 1/2 2015



論文

Elemental analysis of bonanza ores of the Ryosen veins, Hishikari epithermal Au–Ag deposit, Japan, using micro X-ray fluorescence (μ -XRF)

Toru Shimizu 1

概報

新たに認定された第四紀火山の放射年代：笹森山火山

山元 孝広 15

三重県中部, 大紀町阿曾の石灰華に含まれる植物遺体の AMS ^{14}C 年代

植木 岳雪 21

金沢城石垣(戸室石)の帯磁率—自然石積石垣・割石積石垣・粗加工石積石垣—

長 秋雄 25

表紙の写真

菱刈鉱脈鉱床の高品位金銀鉱石の研磨薄片(左)と
その全面の X 線分析マップ—金とカリウムの分布—(右)

研磨薄片は, 産総研地質情報基盤センター地質標本館室 地質試料調整グループ作成. ダイヤモンド (1 μm) 研磨仕上げ. 太い白矢印と点線はそれぞれ鉱物の成長方向と鉱脈と母岩の境界を表す. 白色部は主に氷長石 (KAlSi_3O_8) と石英からなる. 暗色部は主に金銀鉱物 (エレクトラムなど) が分布する. X 線面分析は微小部蛍光 X 線分析装置 (Bruker M4 TORNADO, 産総研地質調査総合センター共同利用実験室管理) を用いて実施した. 金 (赤色部) とカリウム (水色部) の明瞭な分布の違いが見られるとともに, 金が繰り返し沈殿している様子が観察出来る. 詳細は本文 1~14 頁参照.

(写真・文: 清水 徹)

Cover photograph

Thin section photo of high-grade Au–Ag ore from the Hishikari vein deposit (left) and its X-ray mapping images of elemental distribution for Au and K (right).

The thin section, polished with diamond abrasives (1 μm), was prepared by the Geological Sample Preparation Group, Geological Museum, Geoinformation Service Center. The thick arrow indicates the growth direction and dotted line represent the boundary between the vein and wall rock. The white areas in the vein mainly consist of adularia (KAlSi_3O_8) and quartz, while the dark-colored areas are abundant in Au–Ag minerals (e.g., electrum). The X-ray mapping analysis was performed with a micro-X-ray fluorescence (μ -XRF) analytical instrument (Bruker, M4 TORNADO in GSJ-Lab, AIST). The X-ray map shows distinct difference between the distributions of Au (red) and K (light-blue), and repeated precipitation of Au (see text 1~14 pages for more information).

(Photograph and caption by Toru Shimizu)

Elemental analysis of bonanza ores of the Ryosen veins, Hishikari epithermal Au–Ag deposit, Japan, using micro X-ray fluorescence (μ -XRF)

Toru Shimizu

Toru Shimizu (2015) Elemental analysis of bonanza ores of the Ryosen veins, Hishikari epithermal Au–Ag deposit, Japan, using micro X-ray fluorescence (μ -XRF). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 66 (1/2), p. 1-14, 10 figures, 3 tables.

Abstract: Micro X-ray fluorescence (μ -XRF) instrumentation (Bruker M4 TORNADO) was used to investigate the elemental distribution in hand specimen and at microscopic scale of the surface of bonanza ores from the Ryosen veins in the Hishikari epithermal Au–Ag deposit. The X-ray mapping results show that the metallic elements (Au, Ag, Cu, Fe, Zn, and Se) and sulfur are correlated. However these elements are negatively correlated with potassium with a spatial resolution of tens of micrometers.

Microscopic observations indicate that the following vein minerals correspond to the enrichment of elements in X-ray images: electrum for Au and Ag, naumannite for Ag and Se, chalcopyrite for Cu, Fe, and S, sphalerite for Zn and S, and adularia for K.

Combined with the previous studies of reaction path modeling and experiments regarding Au and Ag precipitations from bisulfide complexes in boiling fluids, the negative correlation between Au and K is interpreted as being the result of a kinetic effect on electrum deposition. Electrum precipitates as a result of the concurrent decomposition of the bisulfide complexes $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ and $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ after the formation of adularia when the influence of H_2S gas loss becomes dominant over that of the initial increase in pH that favors adularia precipitation.

Keywords: elemental analysis, X-ray mapping, μ -XRF, bonanza ore, Hishikari, epithermal Au–Ag deposit, electrum, adularia, boiling, kinetic effect

1. Introduction

The Hishikari deposit in southern Kyushu is the most productive gold mine in Japanese mining history. The deposit currently produces about 0.25 million metric tons of ore per year with an average grade of 37 g Au/metric ton (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Hishikari mine, 2012).

Metal distribution of ore samples has been examined across different vein locations using major and trace element chemical analyses of bulk samples (Izawa *et al.*, 1990; Ibaraki *et al.*, 1991; Takahashi *et al.*, 2002). These studies showed that Au and other metals (e.g., Ag, Cu, and Se) generally increase at the higher levels and have a positive correlation with K and REE, although there are some variations among different veins. However, one important question remains: how are these elements distributed in individual Au–Ag ores from hand specimen to microscopic scale?

Micro X-ray fluorescence (μ -XRF) is the method of choice

for non-destructive elemental analysis of the surface of diverse samples, including inhomogeneous and irregular-shaped geological samples, both in hand specimen and at microscopic scale with a spatial resolution of tens of micrometers (Bruker Nano GmbH, 2013). The analyzed sample requires little or no preparation. There is no need to coat or even polish the sample; an approximately flat surface will normally suffice (Wiedenbeck, 2014). A wide area, up to 100×100 mm of the sample, can be analyzed during a single analytical run.

In comparison with the results of geochemical bulk analysis and microscopic observations, the author demonstrates the characteristics of two-dimensional distribution of Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Se, S, and K, with special attention to the relationship between Au and K on bonanza Au–Ag ores of the Ryosen veins, Hishikari, using the μ -XRF spectrometer (Bruker M4 TORNADO). This is followed by a discussion on the depositional mechanism of electrum (Au, Ag) and adularia (KAlSi_3O_8) in the Hishikari hydrothermal system, mainly based on the previous

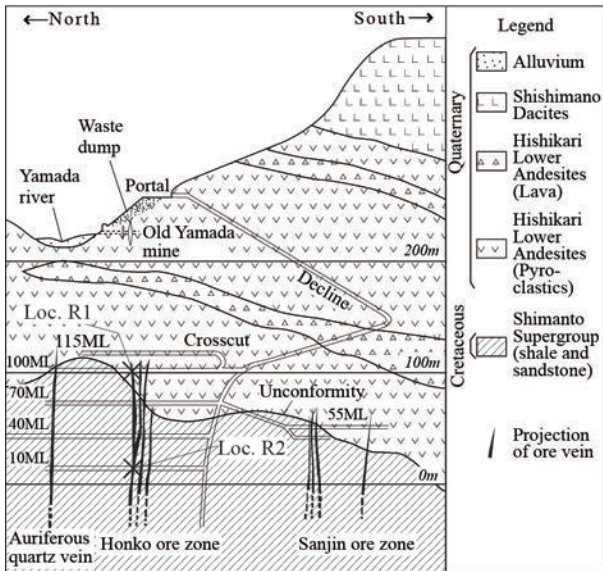


Fig. 1 Schematic cross section of the geology around the Honko and Sanjin deposits, Hishikari epithermal Au–Ag deposit (Sekine *et al.*, 2002). ‘ML’ denotes the mine meter level. Meter (m) in italic is the elevation above sea level. Locs. R1 and R2 correspond to the sampling locations for elemental analysis.

reaction path modeling and experiments on the gold and silver depositions.

2. Outline of geology, ore deposit, and mineralogy

The Hishikari deposit belongs to the Pleistocene (0.61–1.25 Ma, Izawa *et al.*, 1990; Sanematsu *et al.*, 2005; Tohma *et al.*, 2010) within basement sedimentary rocks of the Cretaceous Shimanto Supergroup and Quaternary volcanic rocks that unconformably overlie the basement rocks (Fig. 1). The deposit consists of three ore zones: Honko (Main), Sanjin, and Yamada, within which the Honko and Sanjin zones are relatively enriched in Au, especially in the upper half of the ore zones (Ibaraki, 1990; Ibaraki and Suzuki, 1993). The Honko ore zone contains five major vein groups: Ryosen, Hosen, Zuisen, Daisen, and Kinsen, in addition to numerous veinlets (Fig. 2). The veins generally strike N50°E by 300 to 400 m in length, and dip 70° to 90° northwest, ranging from 1 to 3 m in width (Izawa *et al.*, 1990).

The bonanza zones at the Honko ore zone are located between 130 and -20 m above sea level (Fig. 1, Izawa *et al.*, 1990). The gold grade tends to be higher in the upper part of the veins and decreases abruptly downwards (Ibaraki and Suzuki, 1993). The extremely high-grade ore (644.5–73,400 g/metric ton Au), characterized by the presence of a Au–Ag-rich black band (ginguro, “silver black”), at the Ryosen veins (Ryosen No. 1, 2, 5, and 6 veins) is restricted to between 85 and 100 m above the sea level, which is located above the unconformity between the Shimanto basement rocks and the overlying volcanic rocks (Abe *et al.*, 1986; Shikazono *et al.*, 1993; Ibaraki and Suzuki, 1993; Takahashi *et al.*, 2002). The extremely high-grade ore in the Daisen veins is also restricted to above the unconformity

(Ibaraki and Suzuki, 1993). In other veins at the Honko ore zone, however, the extremely high-grade ore occurs immediately below and/or above the unconformity (Ibaraki and Suzuki, 1993). The economic veins terminate at 110 m above sea level in the Ryosen vein group (Abe *et al.*, 1986).

The gangue minerals at Honko ore zone consist mainly of quartz, adularia, and smectite with minor amounts of kaolinite, illite, chlorite, calcite, and zeolites (Izawa *et al.*, 1990; Sekine *et al.*, 2002). The ore minerals consist of electrum, chalcocopyrite, pyrite, and marcasite with minor constituents: naumannite, sphalerite, galena, and stibnite (Sekine *et al.*, 2002).

3. Sample description

Field and macroscopic observations

The petrographic characteristics of the bonanza ore samples in field and hand-specimen observations are summarized in Table 1. The samples were collected from two different locations at the Honko ore zone: Loc. R1 from Ryosen No. 1 vein and Loc. R2 from Ryosen No. 6 vein (Figs. 1 and 2), where veins commonly show rhythmic crustiform banding with a symmetrical structure (Figs. 3a, 3b, and 4a). The vein is mainly composed of quartz–adularia bands with a white porcellaneous appearance, including ginguro and local dissemination of ore minerals. The analyzed sample from Loc. R1 includes ginguro, as shown in Fig. 3b.

Microscopic observations

The petrographic characteristics of bonanza ore samples in microscopic observations are also summarized in Table 1. The sample from Loc. R1 includes large amounts of ore minerals,

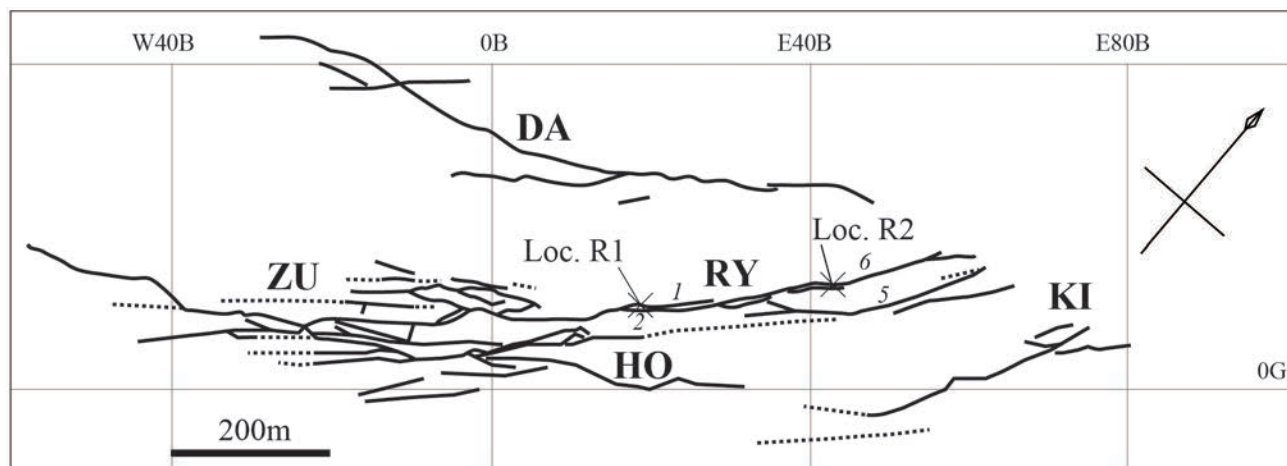


Fig. 2 Vein distribution and sampling locations at the Honko ore zone (Sumitomo metal Mining Co., Ltd., Hishikari Mine, 2012). The vein distribution is projected to 40ML (40 m mine level = 40 m above sea level). Vein groups, DA: Daisen, HO: Hosen, KI: Kinsen, RY: Ryosen, ZU: Zuisen. Numbers in italics correspond vein numbers of Ryosen vein group. Sampling locations: Loc. R1, Ryosen No. 1 vein (100ML E20B), Loc. R2, Ryosen No. 6 vein (10ML-2SL E42B).

whereas the sample from Loc. R2 includes only small amounts of ore minerals. Electrum, chalcopyrite, and naumannite with anhedral shapes are the principal ore minerals with chalcopyrite being the most abundant in each sample. Adularia and quartz are the principal gangue minerals.

Three types of adularia have been identified on the basis of their morphological characteristics: columnar (tabular), granular and rhombic. Columnar adularia, elongating up to 1.6 mm, occurs as parallel or sub-parallel crystals oriented perpendicular to the vein wall, forming a monomineralic band along the wall rock (Fig. 5a). Granular adularia is generally fine-grained (10–100 μm) with anhedral shapes, but with local sub-rhombic shapes (Fig. 5b, 5d, and 6a). Granular adularia coexists with ore minerals and anhedral quartz (Fig. 5b, 5c, 5d, 5e, 6a, and 6b). Rhombic adularia displays a fine grain size (15–100 μm) and is commonly associated with anhedral quartz, but rarely with ore minerals (Fig. 5g and 5h).

There is a variation in mineral associations among the granular adularia, anhedral quartz and ore minerals as follows. In the sample from Loc. R1, the granular adularia that formed immediately after the columnar adularia is scarcely associated with anhedral quartz, but with small amounts of ore minerals (Fig. 5b and 5c). As the mineralization progresses, not only granular adularia, but also anhedral quartz is commonly associated with fair amounts of ore minerals (Fig. 5d and 5e). These observations indicate that there is a trend for granular adularia to decrease with an increase in anhedral quartz and ore minerals. Another characteristic is that when ore minerals are extremely populated, euhedral quartz is the dominant associated gangue mineral (Fig. 5f); some quartz crystals are doubly terminated.

4. Sample preparation and analytical methods

Geochemical bulk analysis

Each analytical sample, weighing between four and ten grams, was separated from a slab, the surface of which was parallel to the sample surface with mirror symmetry, for petrographic observations, as shown in Fig. 3b and 4c. The analyzed sample from Loc. R1 includes the entire vein sequence between the wall rocks (Fig. 3b). The sample from Loc. R2 is from the outermost band, as shown in Fig. 4b.

The analysis was carried out commercially at Actlabs Ltd., Ontario, Canada, using FA-GRA (Fire assay – gravimetric analysis), INAA (Instrumental neutron activation analysis), ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy) and ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectroscopy) techniques. All the samples were crushed and milled at ActLabs, Ltd.

X-ray mapping analysis

The analytical area includes the whole surface of the thin section (Fig. 3d) and the slab (Fig. 4c) for petrographic observations. The surface of the thin section was polished using 1 μm diamond abrasives, while that of the slab was grinded using 40 μm (400-mesh) silicon carbide. The measurements were performed with a micro-X-ray fluorescence ($\mu\text{-XRF}$) analytical instrument (Bruker, M4 TORNADO in GSJ-Lab, AIST, Fig. 7). The instrument uses an EDX detector that allows the entire energy spectra from all elements between Na to U to be simultaneously collected. The analytical conditions for each sample are summarized in Table 2.

Table 1 Petrographic characteristics of the veins and analyzed samples in field, hand specimen and microscopic observations

Location	Sample name	Petrographic characteristics
Loc. R1 (Ryosen No. 1 vein, 100ML, E20B)	M12212-1 (Collection of Geological Museum, GSJ no. M12212)	The vein generally strikes N45°–70°E by 60 m in length, dips 70° to the northwest to 85° to the southeast, ranges up to 0.38 m in width (Abe et al., 1986). The vein at this level is hosted by altered andesitic pyroclastic rock. Au and Ag were extremely concentrated at the margin of the vein, forming thick ginguero, which is commonly seen in the mine level 100ML (Fig. 3a). The ginguero is followed by porcellaneous white bands (quartz and adularia), which are subsequently overprinted by druzy quartz and calcite in the center (Fig. 3b and 3c). Under the microscope, the ginguero can be seen to mainly consist of various ore minerals (chalcopyrite, electrum, naumannite and sphalerite in the decreasing order), adularia and quartz. The initial mineral precipitation in the ginguero is columnar adularia followed by granular adularia and anhedral quartz coexisting with the ore minerals (Fig. 5a, 5b, 5c, 5d and 5e). The ore minerals have mutually curving boundaries (Fig. 5c, 5e and 5f), and are intimately associated with the granular adularia (Fig. 5b and 5d) and the anhedral to euhedral quartz (Fig. 5d and 5f). Where the amounts of ore minerals are greater, the amount of quartz is also greater, but the amount of adularia is less. The porcellaneous white bands (Fig. 3b and 3c) consist mainly of rhombic adularia and anhedral quartz (Fig. 5g). Calcite precipitation on euhedral quartz comes last (Fig. 5h).
Loc. R2 (Ryosen No. 6 vein, 10ML-2S L E42B)	RY980320-1-SL1	The vein strikes approximately east-west and dips steeply toward the northwest. The vein at this location is hosted by shale of the Shimanto Supergroup. The vein consists mainly of multiple porcellaneous bands of quartz and adularia with ginguero and local dissemination of ore minerals (Fig. 4a and 4b, the bands 1 to 8). As no cross-cutting relationship is observed in the vein, except for the zones between band 3 and an unidentified sequence, each band corresponds to a temporal growth sequence, which began at the vein's contact with the wall rock and terminated at the center of the vein (this study). The analyzed sample (Fig. 4c) was collected from the outermost zone (band 1 at the right hand-side in Fig. 4b). Under the microscope, electrum and chalcopyrite are seen to occur sporadically and are intimately associated with both granular adularia and anhedral quartz (Fig. 6a and 6b).

5. Results

The concentration values of Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Se, S, and K by geochemical bulk analysis are listed in Table 3. The concentrations of each element are variable between the two samples (Table 3). Au concentrations are distinct between the samples and are positively correlated with those of Ag, Cu, Fe, Zn, Se, S, and K.

The X-ray images of the elements (Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Se, S, and K) for the samples from Loc. R1 are shown in Fig. 8. The distribution of Au is nearly concordant with the other metallic elements (Ag, Cu, Fe, Zn, Se) and with S. This is consistent with the data from the geochemical bulk analysis. However, the distribution of these elements is largely not concordant with K, and they are apparently negatively correlated with K.

The X-ray images of Cu, Fe, and K for the sample from Loc. R2 are shown in Fig. 9. The distribution of Cu tends to be negatively correlated with K. Elements Au, Ag, Zn, and Se were not detected in the sample owing to their low concentrations below the detection limit.

A superposition of Au and K mapped images with traverses of line analyses of each element in the Loc. R1 sample is shown in Figs. 10a, 10b, and 10c. There are three distinct mineralization zones, I, II, and III, in order of formation, where Au and K concentrate. Au sequentially concentrates in zones I and II, whereas Au sporadically concentrates in zone III.

6. Discussion

The microscopic observation indicates that the enrichment of Au, Ag, Cu, Zn, Fe, Se, and S, as shown in the geochemical bulk analysis (Table 3) and X-ray maps (Figs. 8 and 9), reflects the distribution of the ore minerals: electrum for Au and Ag, naumannite for Ag and Se, chalcopyrite for Cu, Fe, and S, sphalerite for Zn and S, and adularia for K (Figs. 5 and 6). The enrichment of K in each mineralized zone (I, II, and III in Fig. 10) in the sample from Loc. R1 is related to the presence of adularia with the following morphological characteristics: columnar adularia attached to the vein wall and the subsequent granular adularia (zone I), granular adularia (zone II) and rhombic adularia (zone

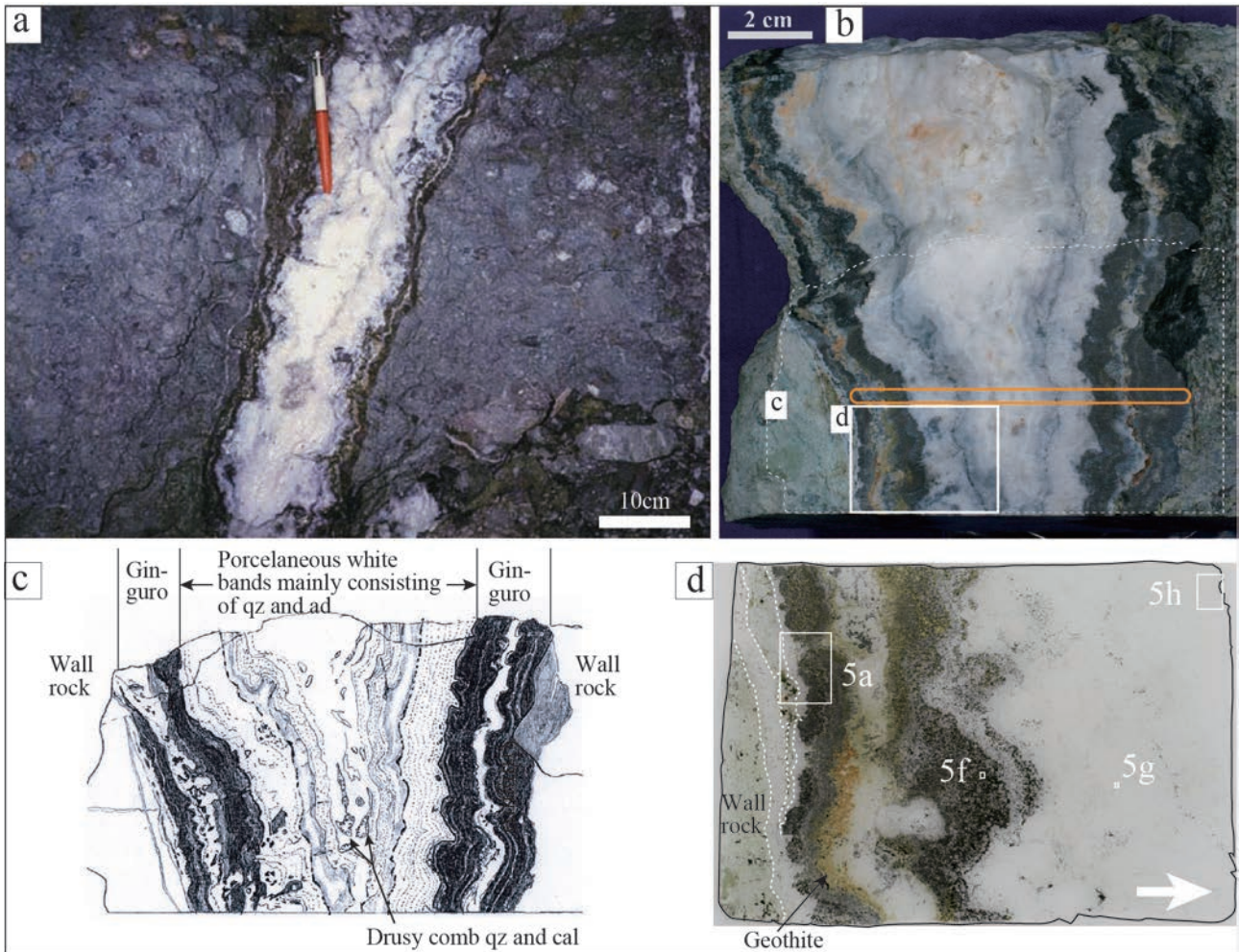


Fig. 3 Mode of occurrence of Ryosen No. 1 vein. a. Outcrop image of the symmetrical vein at 100ML, E18B. Courtesy of Dr. Yukitoshi Urashima. b. Collection of a symmetrical vein sample (Sample M12212-1) from Ryosen No. 1 vein, 100ML, E20B (Loc. R1 in Fig. 1 and 2), which is at a distance of 20 m towards the northeast from the outcrop shown in (a). The dotted line area, “c” indicates the position for the sketch shown in (c). The area “d” and the orange-outlined area denote the position of the thin section in (d) and the region selected for geochemical bulk analysis (Table 2), respectively, in a slab, the surface of which is parallel to the sample surface “c” (dotted outlined area) with mirror symmetry. c. A sketch of the dotted outlined area in (b). Abbreviations: qz = quartz, ad = adularia. d. A petrographic thin section of the area “d” shown in (b) that includes the whole mineral precipitation sequences between wall rock and drusy comb quartz and calcite in the vein center. An arrow and dotted lines indicate the growth direction and the boundary between the vein and wall rock, respectively. The areas, “5a,” “5f,” “5g,” and “5h” denote the locations of the microscope image shown in Fig. 5a, 5f, 5g, and 5h. The area “5h” includes the drusy comb quartz and calcite in the center of the vein.

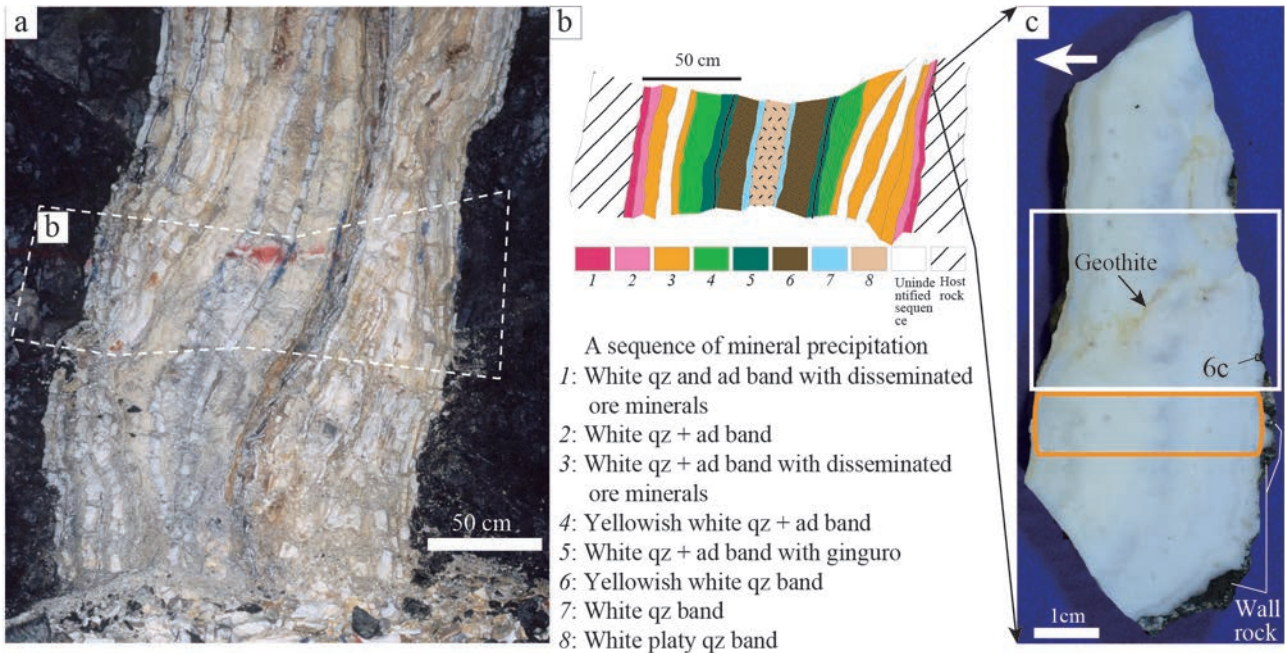


Fig. 4 Mode of occurrence of Ryosen No. 6 vein. a. An outcrop image of the symmetrical vein at 10ML-2SL, E42B (Loc. R2 in Fig. 1 and 2). The dotted-outlined area “b” denotes the position for a sketch in (b). b. A sketch of the outcrop of the vein delineated by the dotted-outline area “b” in (a). Abbreviations: ad = adularia, qz = quartz. The vein consists of multiple banding of qz and ad with symmetrical distribution. c. A grinded slab collected from band 1 in (b) (Sample RY980320-1-SL1). The white arrow indicates the growth direction. Goethite occurs along cracks in the sample. The white rectangle area, the area “6c” and the orange-outlined area mark the position of a thin section, the position of the microscopic image shown in Fig. 6c and the region for geochemical bulk analysis (Table 2), respectively, in another slab, the surface of which is parallel to the surface of the grinded slab with mirror symmetry.

III). The enrichment of Fe is also partly related to the presence of goethite (Figs. 3d and 4c).

The sample from Loc. R1 could provide representative information on the elemental distribution of the bonanza ores at the Ryosen vein because the sample contained various mineralizing events: the formation of columnar adularia (the earliest event) through ginguero formation to euhedral quartz and calcite formation in the vein center (the latest event) as shown in Figs. 3c, 5a, and 5h. This study hereafter focuses the discussion on the mechanism of electrum and adularia precipitation based on the microscopic observations and geochemical interpretation of the Au and K contents of the sample from Loc. R1. The positive correlation between Au and K based on the geochemical bulk analysis is consistent with the results of previous bulk ore analysis on the scale of an individual ore deposit (Ibaraki, 1990; Izawa *et al.*, 1990). The positive correlation is also consistent with the fact that the veins containing abundant adularia at Hishikari tend to be richer in precious-metal minerals than adularia-poor veins of the same scale (Izawa *et al.*, 1990).

However, the positive correlation seen between Au and K above is not consistent with the result of X-ray mapping on Au and K at hand specimen to microscopic scale with a spatial resolution of tens of micrometers (Fig. 10a). The initial peak of Au concentration follows that of K in each of the mineralization zones I, II, and III (Fig. 10b and 10c), indicating that the concentration of Au is slightly delayed from that of K. This is consistent with a negative correlation between the amounts of electrum and granular adularia as seen under the microscope. The negative correlation could be due to the following depositional mechanism of electrum and adularia.

Exploration of active geothermal systems indicates that the presence of adularia is evidence of fluid boiling during mineralization (e.g., Browne, 1978; Hedenquist, 1990). The precipitation of columnar adularia along the vein walls is common in many veins in the Honko and Sanjin deposits at Hishikari, indicating the ubiquitous presence of initial boiling during mineralization—based on a mineralogical and fluid inclusion study of adularia (Nagayama, 1993; Etoh *et al.*, 2002). Nagayama (1993) also

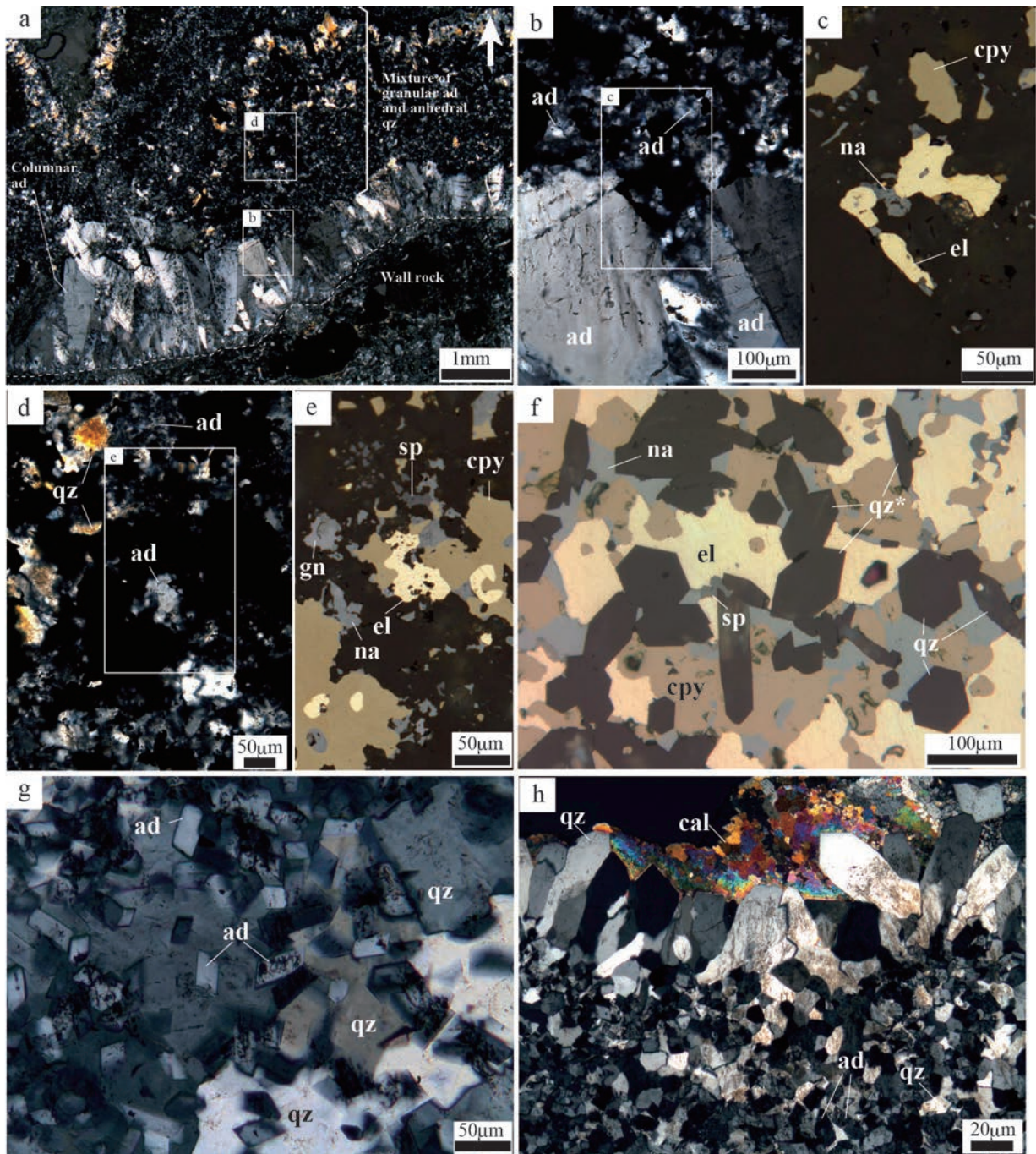


Fig. 5 Photomicrographs of Au–Ag ores in a thin section from Loc. R1. Abbreviations: ad = adularia, cpy = chalcopyrite, el = electrum, na = naumannite, qz = quartz. a. Magnified image of the white rectangle area “5a” in Fig. 3d under transmitted, crossed polarized light, rotated 90° counterclockwise. The arrow and the dotted line indicate the growth direction and the boundary between the vein and wall rock, respectively. Areas “b” and “d” are enlarged in (b) and (d), respectively. b. Magnified image of the area “b” in (a) under transmitted crossed polarized light. Area “c” is enlarged in (c). Granular ad formed immediately after tabular ad. c. Magnified image of the area “c” in (b) under reflected light. El, cpy, and na are intimately associated. d. Magnified image of “d” in (a) under transmitted, crossed polarized light. Granular ad and anhedral qz coexist. e. Magnified image of the area “e” in (d) under reflected light. El, cpy, na, sp, and gn interstitially occur in the area of mixture of ad and qz. f. Magnified image of white rectangle area “5f” in Fig. 3d under reflected light, rotated 90° counterclockwise. El, cpy, and na enclose euhedral qz. * indicates doubly terminated quartz. g. Magnified image of the area “5g” in Fig. 3d under transmitted, crossed polarized light, rotated 90° counterclockwise. h. Magnified image of the area “5h” in Fig. 3d under transmitted, crossed polarized light, rotated 90° counterclockwise. The mineral sequence has changed from rhombic ad and anhedral qz (bottom) through euhedral qz (middle) to calcite (top).

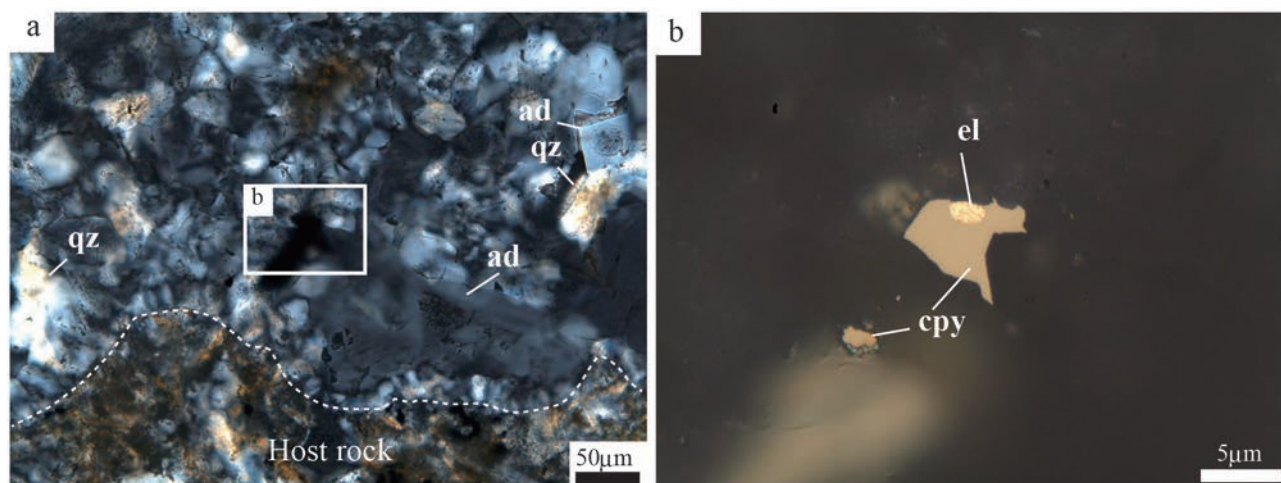


Fig. 6 Photomicrographs of Au–Ag ores in a thin section from Loc. 2 (Sample RY980320-1-SL1). Abbreviations: ad = adularia, cpy = chalcopyrite, el = electrum, qz = quartz. a. An image of anhedral qz in transmitted cross polarized light from the area “6c” in Fig. 4c, rotated 90° clockwise. b. An enlarged view of the white rectangle area in “b” in (a) in reflected light. El and coexisting cpy sporadically occur in the zone of anhedral quartz and granular adularia.

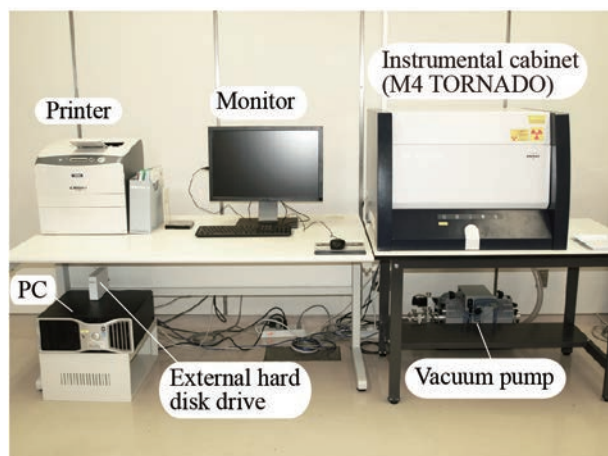


Fig. 7 Micro X-ray fluorescence (μ -XRF) analytical system. The sample stored in the instrumental cabinet is analyzed with μ -XRF. The analytical image is displayed on the PC monitor.

suggested that the columnar adularia along the wall rock grew more rapidly than the subsequent granular adularia in the boiling fluids because of the lower degree of ordering in Al/Si in the columnar adularia. This is supported by a genetic consideration based on a mineralogical study that the columnar adularia is likely to have formed under conditions of high supersaturation in response to rapidly changing conditions when the deep hot fluid moves up to a more permeable environment and starts boiling violently (Dong and Morrison, 1995). They also suggest that the rhombic adularia might be formed under similar conditions to the columnar adularia, but at a lower temperature when the violent boiling is further protracted.

The gold mineralization at Hishikari is likely to be a result of decomposition of $\text{Au}(\text{HS})_2$ due to H_2S loss in the boiling,

followed by rapid cooling and oxidation caused by mixing of the ascending fluids with cooler oxidized groundwater at the permeable zone around the unconformity (Izawa, *et al.*, 1990). However, the presence of extremely high-grade ore only above the unconformity in the Ryosen as well as the Daisen vein groups suggests that the mechanism of gold deposition could be different from that in other veins. In general, the highest gold grades are found immediately above the boiling horizon in the epithermal system where flashing (intense boiling) occurs (Buchanan, 1981; Moncada *et al.*, 2012). This suggests that hydrothermal boiling may have been the main mechanism for the extremely high-grade gold deposition above the unconformity at the Ryosen and Daisen vein groups, rather than the mixing of deep fluids with shallow ground water at the permeable zone

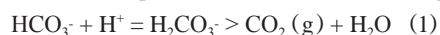
Table 2 Analytical conditions of X-ray mapping analysis

Sample name	M12212-TH-1 (Ryosen No.1 vein, 100ML, E20B)	RY980320-1-SL1 (Ryosen No. 6 vein, 10ML-2SL E42B)
Principle	Energy dispersive X-ray (EDX) analysis	
Sample chamber atmosphere	Vacuum (\approx 5mbar)	
Target material	Rh	
Detection	Silicon drift detector (SDD)	
Energy resolution (eV)	<145 (at 3000,000 cps)	
Accelerating voltage (kV)	50	
Anode current (μ A)	600	
A beam diameter (μ m)	25	
A beam stepsize (μ m)	25	
Scanning range (pixels)	1000 x 1376 (25 mm x 34.4mm in area)	3844 x 1620 (96.1 mm x 40.5 mm in area)
Pixel time (milliseconds/pixel)	5	5.31
Measuring time (seconds/frame)	6880	33067
Typical limits of detection *	K, Al, Si, S: 100~1000ppm, Au: 100ppm, Ag: 200~300ppm, Cu: 20ppm, Fe: 40ppm, Zn: 20ppm, Se: 20~100ppm.	

*Data source: Bruker Nano GmbH (2011) and Mizuhira (2012)

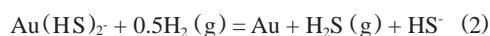
around the unconformity.

The negative correlation between electrum and adularia at Hishikari (this study) could be due to a kinetic effect on gold deposition in boiling fluids—discussed by Shimizu (2014)—as in the case of the Koryu deposit. In geothermal systems and their analogues for epithermal mineralization (e.g., Broadlands, New Zealand), the principal control on pH is the concentration of CO₂ in solution (Henley *et al.*, 1984). Thus, boiling and loss of CO₂ to the vapor results in an increase in the pH (equation 1).



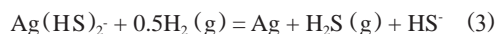
Field observation and related reaction-path modeling among aqueous and gaseous species and minerals in Broadlands-Ohaaki geothermal system, New Zealand, show that cooling and pH increase favor the deposition of adularia (Browne, 1978; Simmons and Browne, 2000). However, experimental data pertaining to gold solubility as a function of time, pH, temperature, and pressure show that the increase in pH, along with an increase in oxidation state due to H₂ loss, initially cause the reaction

shown in equation 2 to shift to the left, competing with H₂S loss, thereby resulting in delay in gold deposition (Brown, 1989; Seward, 1989).



The gold deposition could only occur when fluid boiling was protracted and the effect of H₂S loss was dominant over that of the initial increase in pH (Dong and Morrison, 1995).

Silver is transported predominantly as Ag(HS)₂ in hydrothermal systems with a similar environment in which gold is transported as Au(HS)₂ (Gammons and Barnes, 1989). Silver deposition follows a similar pattern to gold deposition (Brown, 1989); as a result of the decomposition of Ag(HS)₂ due to H₂S loss (equation 3), fluid boiling could also cause delay in the silver deposition.



Electrum could precipitate due to the concurrent shift of reactions (2) and (3) to the right at the Ryosen vein, Hishikari.

A local high-concentration of Au in zone II (Au concentra-

Table 3 Geochemical bulk analysis of Au-Ag ore samples at the Hishikari deposit

Analyte Symbol	Au		Ag	Cu		Zn	Fe	Se	S	K
Unit Symbol	ppm		ppm	ppm		ppm	%	ppm	%	%
Detection Limit	0.03	0.002	0.05	50	0.2	0.5	0.01	0.1	0.01	0.01
Upper Limit	1,000	30	100,000	-	10,000	100,000	-	-	20	-
Analysis Method	a	b	c	d	e	c	b	f	g	g
Sample M12212-1 (Loc. R1, Ryosen No. 1 vein, 100ML, E20B)	9880*	-	31,200	25,500	-	2,320	3.7	42,400	2.99	5.16
Sample RY980320-1-SL1 (Loc. R2, Ryosen No. 6 vein, 10ML-2SL, E42B)	-	20.2	12.5	-	11	11	0.09	<0.1	0.02	1.26

Analysis method: Analytical methods: a = FA-GRA (Fire assay - gravimetric analysis), b = INAA (Instrumental neutron activation analysis), c = MULT INAA/TD-ICP/TD-MS (INAA or total digestion followed by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES or inductively coupled plasma-mass spectroscopy, ICP-MS analyses), d = FUS-Na₂O₂ (Sodium peroxide fusion and acid dissolution followed by ICP-OES analysis), e = MULT TD-ICP/TD-ICP-MS (Total digestion followed by ICP-OES or ICP-MS analysis), f = MULT INAA/TD-ICP-MS (INAA or total digestion followed by ICP-MS analysis), g = TD-ICP (Total digestion followed by ICP-OES analysis).

*: The metal content was determined with the upper limit removed. - : Not determined.

tion within the dotted oval, “LC” in Fig. 10a), however, is not apparently negatively correlated with K concentrations. This characteristic and the presence of doubly-terminated quartz associated with electrum (Fig. 5f) suggest that some electrum deposition may have been related to a different mechanism (i.e., co-transportation of electrum colloidal nanoparticles and the quartz crystals in the fluids from depth to preferential sites to precipitate, forming rich orebodies as in the case of the Sleeper and Buckskin National Au deposits, Nevada, USA—Saunders, 1994, 2012; Mason *et al.*, 2013).

7. Conclusions

Based on the elemental analysis using micro X-ray fluorescence (μ -XRF), compared with the results of geochemical bulk analysis and microscopic observations, this study shows the following mineralogical characteristics in terms of ore formation at the Ryosen veins, Hishikari Au–Ag epithermal deposit:

1. The enrichment of Au, Ag, Cu, Zn, Fe, Se, S, and K, as shown in X-ray maps, reflects the distribution of ore minerals: electrum for Au and Ag, naumannite for Ag and Se, chalcopyrite for Cu, Fe, and S, sphalerite for Zn and S, and adularia for K.

2. Although the geochemical bulk analysis at an ore deposit scale shows a positive correlation between Au and K concentrations, the X-ray maps show a negative correlation between Au and K at hand specimen to microscopic scale with a spatial resolution of tens of micrometers, indicating that the concentration of

Au is delayed from that of K. The delay in Au precipitation could be due to the kinetic effect on electrum deposition in boiling fluids; electrum precipitates from the concurrent decompositions of the thio complexes: Au(HS)₂ and Ag(HS)₂ after adularia when the effect of H₂S gas loss competes with that of initial increase in pH that favors adularia precipitation.

Acknowledgment

This study has benefited from collaboration with Dr. Nobuo Geshi, Dr. Masatsugu Ogasawara, Dr. Yoshihiro Ishizuka and other staffs on the operation of μ -XRF in the laboratory in AIST, Geological Survey of Japan, “GSJ-lab”. I thank Mr. Akira Owada, Mr. Takumi Sato, Ms. Eri Hirabayashi and Mr. Kazuyuki Fukuda for preparing the polished thin sections. I also convey my appreciation to Mr. Mizuhira, Mr. Kitajima, and Dr. Ogawa at Bruker AXS Co., Ltd. for having taken the time to answer the questions I posed on the μ -XRF technique. The author also thanks Mrs. Hinako Shimizu for her technical assistance in preparing the figures. I acknowledge the comments from Mr. Morimoto, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Hishikari mine to improve the original manuscript. I am grateful for the constructive comments by the reviewer, Dr. Kenzo Sanematsu and the editorial committee member of the bulletin of the Geological Survey of Japan, Dr. Norio Yanagisawa.

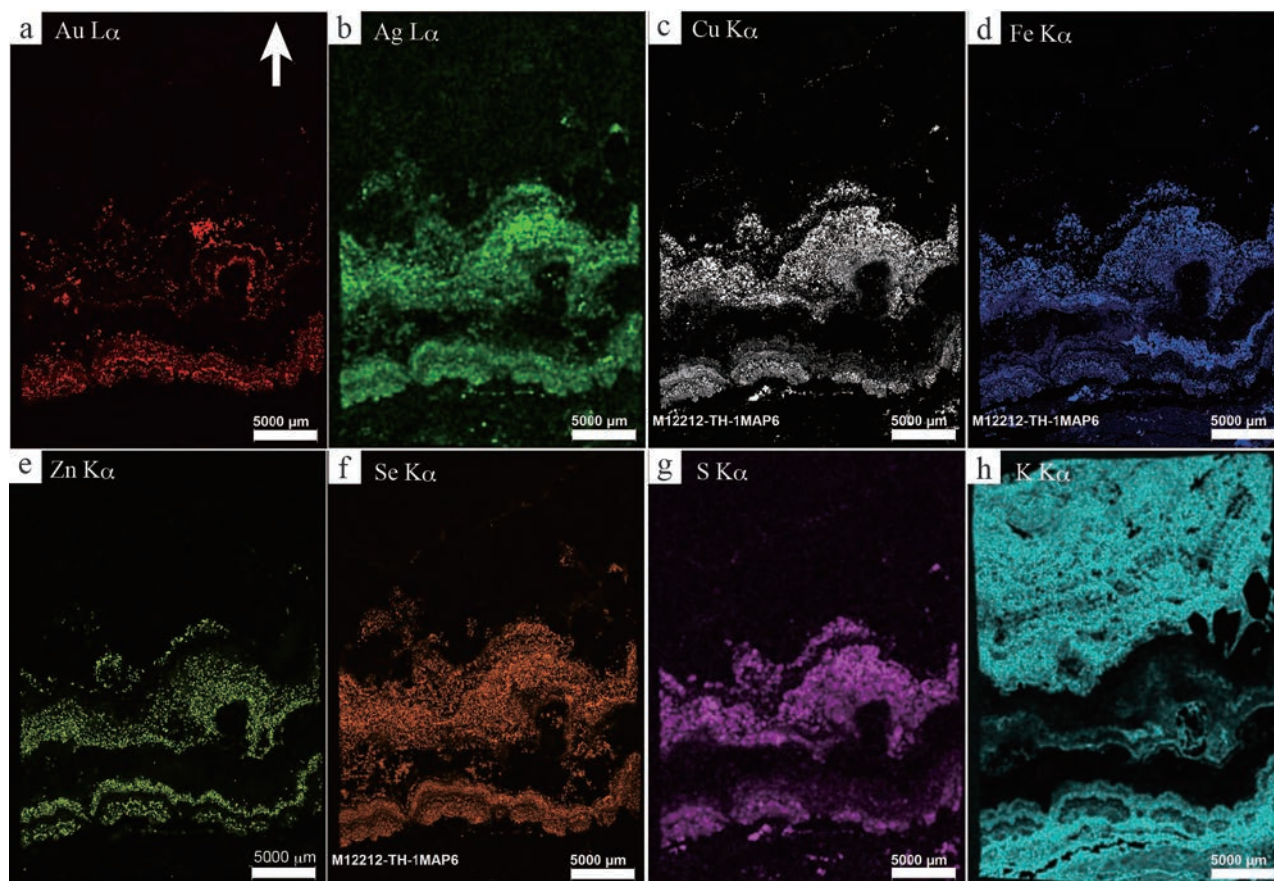


Fig. 8 X-ray mapping images of the entire thin section shown in Fig. 3d from Loc. R1 (Sample M12212-1, Ryosen No. 1 vein, 100ML, E20B). Images show uncalibrated (semiquantitative) element distribution (as total counts). a. Au $L\alpha$, b. Ag $L\alpha$, c. Cu $K\alpha$, d. Fe $K\alpha$, e. Zn $K\alpha$, f. Se $K\alpha$, g. S $K\alpha$, h. K $K\alpha$. Brightness is proportional to the content of each element in (a)–(h). The arrow in (a) indicates the growth direction. For analytical conditions, see Table 2.

References

- Abe, I., Suzuki, H., Isogami, A. and Goto, T. (1986) Geology and development of the Hishikari mine. *Mining Geology*, **36**, 117-130 (in Japanese with English abstract).
- Brown, K.L. (1989) Kinetics of gold precipitation from experimental hydrothermal sulfide solutions. *Economic Geology Monograph*, **6**, 320-327.
- Browne, P.R.L. (1978) Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, **6**, 229-250.
- Bruker Nano GmbH (2011) Lab Report XRF 442 Analytical performance of the M4TORNADO. 4p., <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/applications/analytical-performance.html> (2015/03/21).
- Bruker Nano GmbH (2013) M4 TORNADO Brochure. 8p., <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/learn-more.html> (2014/11/28).
- Buchanan, L.J. (1981) Precious metal deposits associated with volcanic environments in the southwest. *Arizona Geological Society Digest*, **14**, 237-262.
- Dong, G. and Morrison, G.W. (1995) Adularia in epithermal veins, Queensland: morphology, structural state and origin. *Mineralium Deposita*, **30**, 11-19.
- Etoh, J., Izawa, E. and Taguchi, S. (2002) A fluid inclusion study on columnar adularia from the Hishikari low-sulfidation epithermal deposit, Japan. *Resource Geology*, **52**, 73-78.
- Gammons, C.H. and Barnes, H.L. (1989) The solubility of Ag₂S in near-neutral aqueous solutions at 25 to 300°C. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **53**, 279-290.
- Hedenquist, J. (1990) The thermal and geochemical structure of the Broadlands-Ohaaki Geothermal System, New Zealand. *Geothermics*, **19**, 151-185.
- Henley, R.W., Truesdell, A.H. and Barton, P.B., Jr. (1984) Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology*,

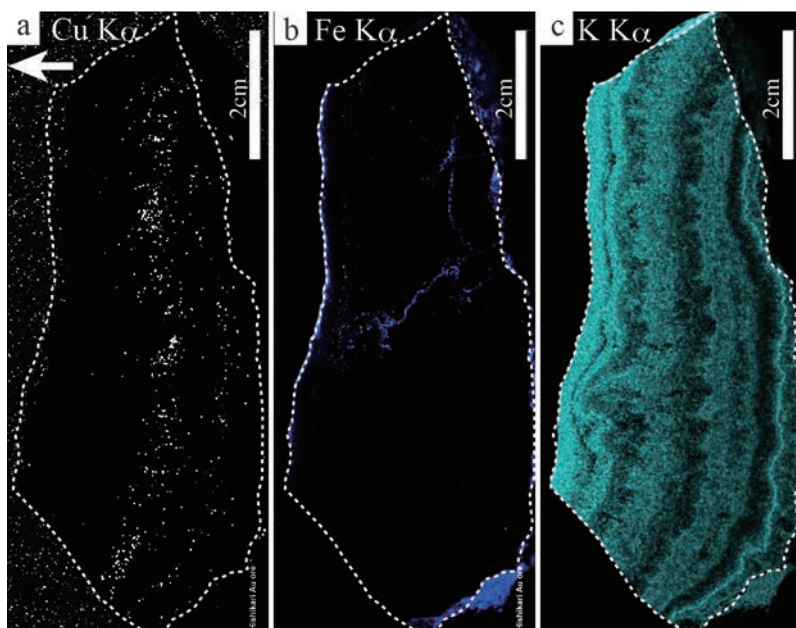


Fig. 9 X-ray mapping images of a slab as shown in Fig. 4c from Loc. 2 (Ryosen No. 6 vein, 10ML-2SL, E42B). Images show uncalibrated (semiquantitative) element distribution (as total counts). a. Cu K α . b. Fe K α . c. K K α . The arrow in (a) indicates the growth direction. Brightness is proportional to the content of each element in (a)–(c). Some scattered X-rays detected around the sample are also shown in (a). Fe concentration in (b) corresponds to goethite filled in fracture. For analytical conditions, see Table 2.

1, 267p.

Ibaraki, K. (1990) General description of Yamada deposit, Hishikari mine. In *Papers in Honor of Prof. Urashima on his Retirement*, 197-200.

Ibaraki, K. and Suzuki, R. (1993) Gold-silver quartz-adularia veins of the Main, Yamada and Sanjin deposits, Hishikari gold mine; a comparative study of their geology and ore deposits. *Resource Geology Special Issue*, **14**, 1-11.

Ibaraki, K., Suzuki, R. and Fukuda, E. (1991) Trace element distributions of Honko and Yamada deposit, the Hishikari mine, Kyushu, Japan. *Mining Geology*, **41**, 63-75 (in Japanese with English abstract).

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. *Journal of Geochemical exploration*, **36**, 1-56.

Mason, M.S., Saunders, J.A. and Shimizu, T. (2013) Doubly terminated quartz crystals in epithermal gold-silver veins: evidence for physical transport. Geological Society of America Annual meeting, Denver, CO, GSA Abstracts with Programs 45, no. 7 Abstract No: 232188.

Mizuhira, M. (2012) Introduction of the new high-speed micro X-ray mapping using a μ -EDXRF, M4 TORNADO. *Bruker AXS confidential report*.

Moncada, D., Mutchler, S., Nieto, A., Reynolds, T.J., Rimstidt, J.D. and Bodnar, R.J. (2012) Mineral textures and fluid inclusions petrography of the epithermal Ag-Au deposits at Guanajuato, Mexico: Application to exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, **114**, 20-35.

Nagayama, T. (1993) Precipitation sequence of veins at the Hishikari deposits, Kyushu, Japan. *Resource Geology Special Issue*, **14**, 13-27.

Sanematsu, K., Duncan, R., Imai, A. and Watanabe, K. (2005) Geochronological constrains using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating on the mineralization of the Hishikari epithermal golddeposit, Japan. *Resource Geology*, **55**, 249-266.

Saunders, J.A. (1994) Silica and gold textures in bonanza ore of the Sleeper deposit, Humboldt County, Nevada: Evidence for colloids and implications for epithermal ore-forming processes: *Economic Geology*, v. 89, p. 628-638.

Saunders, J.A. (2012) Textural evidence of episodic introduction of metallic nanoparticles into Bonanza epithermal ores: *Minerals*, v. 2, p. 228-243, <http://www.mdpi.com/2075-163X/2/3/228> (2014/11/29).

Sekine, R., Izawa, E. and Watanabe, K. (2002) Timing of fracture formation and duration of mineralization at the Hishikari deposit, southern Kyushu, Japan. *Resource Geology*, **52**, 395-404.

Seward, T.M. (1989) The hydrothermal chemistry of gold and its implications for ore formation: Boiling and conductive cooling as examples. *Economic Geology Monograph*, **6**, 398-404.

Shikazono, N., Naito, K. and Izawa, E. (1993) Editor's Preface in High grade epithermal gold mineralization –The Hishikari deposit–. *Resource Geology Special Issue*, **14**, iii-v.

Shimizu, T. (2014) Reinterpretation of quartz textures in terms of hydrothermal fluid evolution at the Koryu Au-Ag deposit, Japan. *Economic Geology*, **109**, 2051-2065.

Simmons, S.F. and Browne, P.L. (2000) Hydrothermal minerals

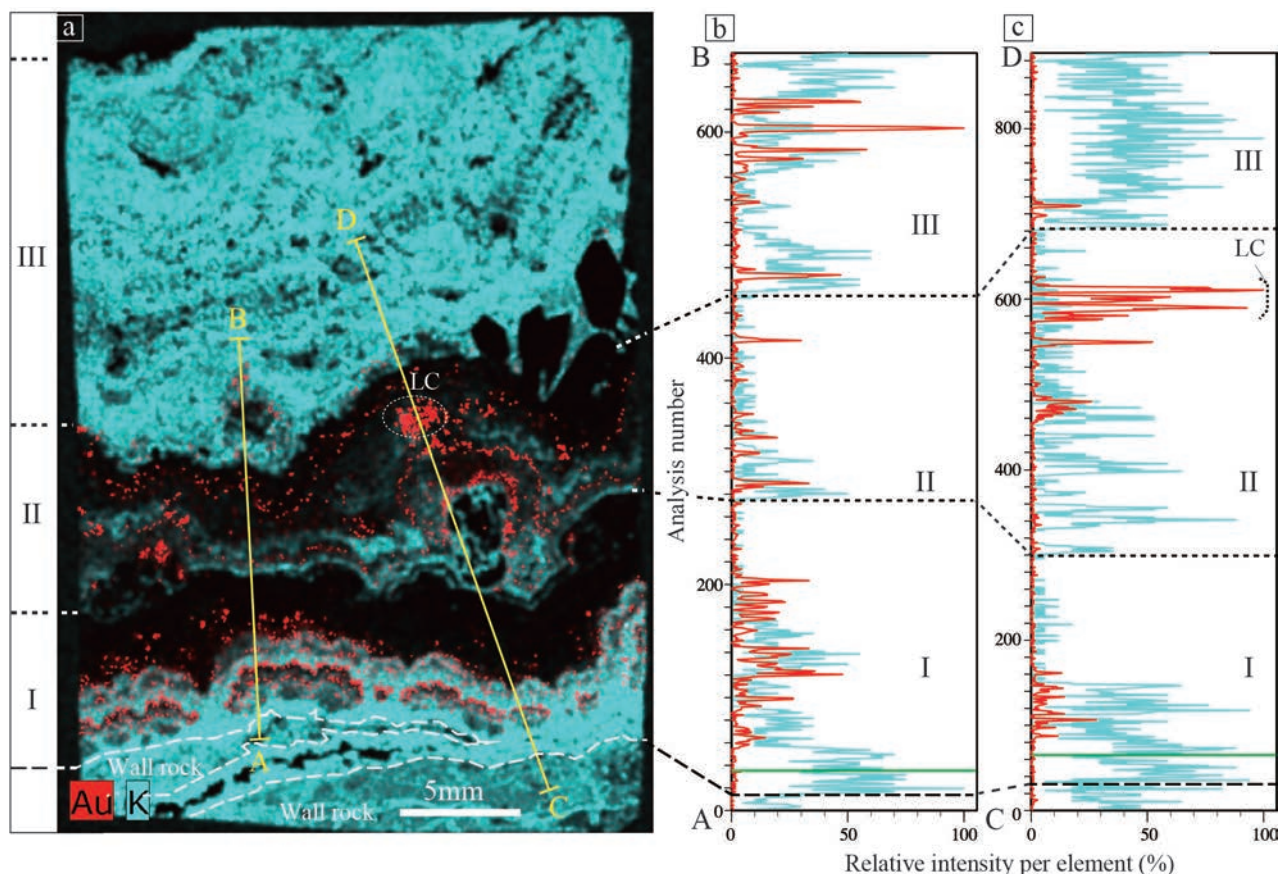


Fig. 10 Relationship between Au and K distribution. a. A summary image of Au La (Fig. 8a) and K Ka (Fig. 8h). The color codes at the bottom left-hand corner indicate the color assignments for the two elements. Yellow lines A–B and C–D correspond to the position of the line analysis traverses in (b) and (c), respectively. The long dashed lines indicate the boundary between the vein and the wall rock. The short dashed lines indicate the boundary between distinct mineralization zones where Au and K concentrate (I, II, and III). The dotted oval, LC, denotes an area with a local high concentration of Au. LC includes the area for the thin section observation, as shown in Fig. 5f. b. A linear distribution of Au and K concentrations along the A–B (16.747 mm) traverse in (a). Au data on top of K data. The analysis number (vertical axis) corresponds to numbers of analytical position with a 25 μm stepsize. See Table 2 for the analytical conditions. The green line in zone I denotes the boundary between granular adularia and columnar adularia that attaches to the wall rock. c. A linear distribution of Au and K concentrations along the C–D (23.673 mm) traverse in (a). Au data on top of K data. The green line in zone I denotes the boundary between granular adularia and columnar adularia that attaches to the wall rock. LC corresponds to the data in the dotted oval “LC” in (a).

and precious metals in the Broadland-Ohaaki geothermal system: Implications for understanding low-sulfidation epithermal environments. *Economic Geology*, **95**, 971-999.

Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Hishikari mine (2012) Outline of Hishikari mining operation. 1p.

Takahashi, M., Mizuta, T., Ishiyama, D., Kimura, J. and Takada, J. (2002) Characteristics of trace elements in quartz by LA-ICP-MS and the origin of ore fluid responsible for gold mineralization at the Hishikari epithermal gold deposit, Japan. *Shigen Chishitsu*, **52**, 51-67 (in Japanese with English abstract).

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 Geology*, **60**, 348-358.

Wiedenbeck, M. (2014) Fast mapping with μ -XRF. *Elements*, **10**, 5-6.

Received January 16, 2015

Accepted May 8, 2015

微小部蛍光X線分析装置(μ -XRF)による菱刈浅熱水性金銀鉱床産ボナンザ鉱石の元素分析

清水 徹

要 旨

微小部蛍光X線分析装置(Bruker M4 TORNADO)を用いて、掌～顕微鏡スケールにて菱刈浅熱水性金銀鉱床菱泉脈のボナンザ鉱石表面の元素分布を調べた。数十ミクロンの空間分解能を持つX線面分析によれば、Au, Ag, Cu, Fe, Zn, SeおよびSは互いに相関するが、これらの元素はいずれもKとは逆相関する。

顕微鏡観察よれば、鉱脈構成鉱物は、面分析における以下の元素濃集を意味する。エレクトラム: Au及びAg, ナウマン鉱: Ag及びSe, 黄銅鉱: Cu, Fe及びS, 閃亜鉛鉱: Zn及びS, 氷長石: K。

沸騰熱水中の金及び銀二硫化物錯体から金銀が沈殿するという、従来のモデル研究または実験的研究結果と併せて考えると、AuとKの間の逆相関は、エレクトラム晶出時の動的効果に起因する。すなわち、熱水沸騰時、最初のpH増加による氷長石晶出の後、硫化水素脱ガスの影響が上回ると、金及び銀の二硫化物錯体の分解が起こりエレクトラムが晶出する。

新たに認定された第四紀火山の放射年代：笹森山火山

山元 孝広

Takahiro Yamamoto (2015) Radiometric age of a newly recognized Quaternary volcano: Sasamoriyama Volcano, NE Japan, *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.66 (1/2), p.15-20, 3 figs, 2 tables.

Abstract: In 2009, it was decided to make the Quaternary with its base at approximately 2.6 million years ago. Corresponding to this revision, Geological Survey of Japan, AIST has published VOLCANOES OF JAPAN (third edition), including Gelasian volcanoes (Nakano *et al.*, 2013). Sasamoriyama Volcano, which is located in the southwestern part of the Fukushima City, NE Japan, is one of such volcanoes. This consists of an andesitic composite edifice in 3.7 to 2.0 Ma. Around the edifice, there are dacite pumice flow deposits, which is newly named as the Horai Pyroclastic Flow Deposit. Fission-track ages of zircons from two samples of this deposit were determined as 1.8 ± 0.3 Ma and 1.9 ± 0.2 Ma, respectively. These ages represent the final activity of Sasamoriyama Volcano.

Keywords: Sasamoriyama Volcano, Horai Pyroclastic Flow Deposit, Quaternary, fission-track age

要 旨

福島市南西部の笹森山火山は、第四紀下限の年代が改正されたことにより、新たに追加された第四紀火山の一つである。安山岩溶岩からなる山体の周辺にはデイサイト質の軽石流堆積物が分布しており、本報告ではこれを蓬萊火砕流堆積物として新たに定義した。本堆積物のジルコンからは 1.8 ± 0.3 Ma と 1.9 ± 0.2 Ma のフィッション・トラック年代値が得られ、笹森山火山の最末期の活動を示している。

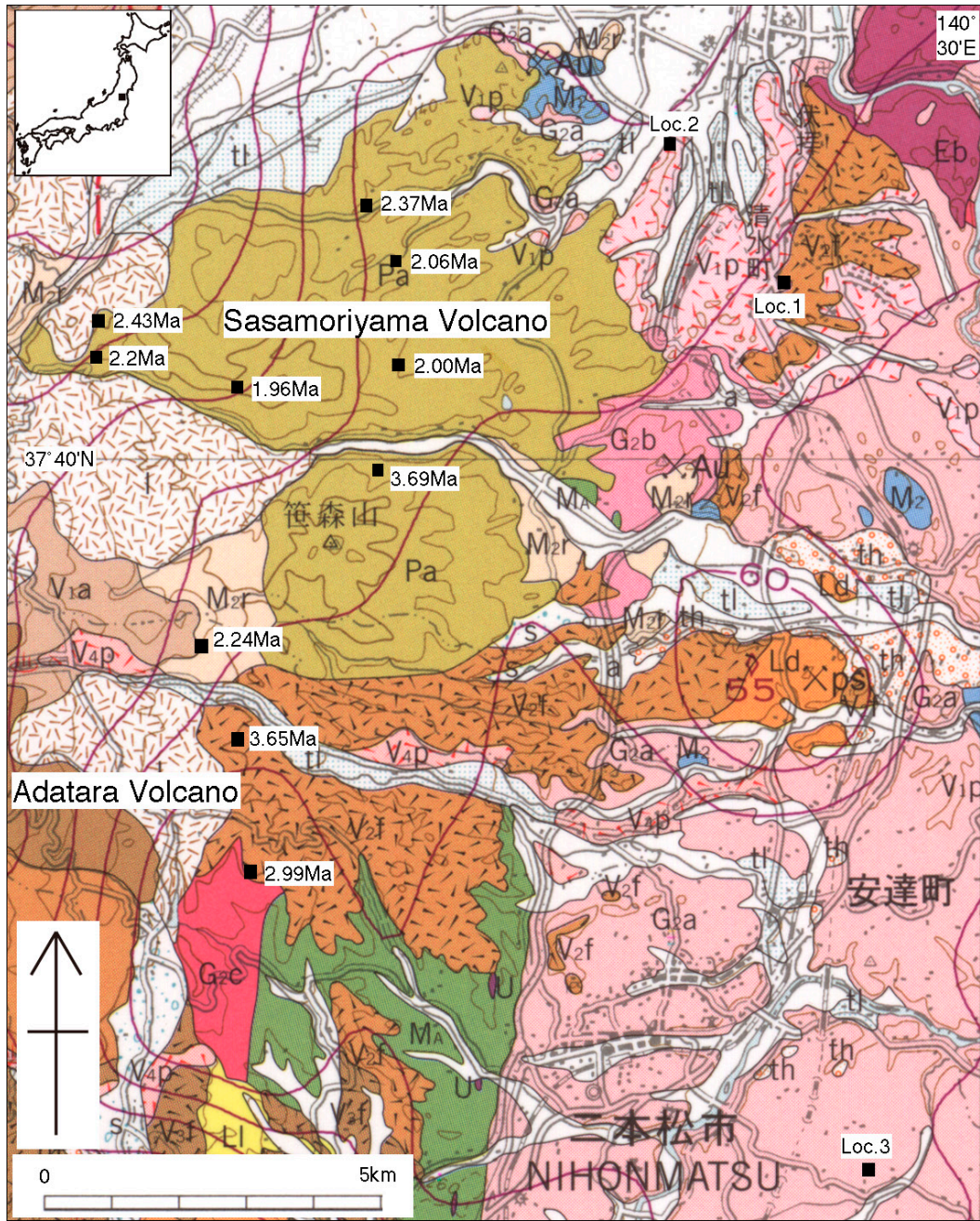
1. はじめに

2009年の国際的な勧告により第四紀の定義が変更されたことに対応して、産総研地質調査総合センターは「日本の第四紀火山第3版」を発行した(中野ほか, 2013)。これには、第四紀の下限が約180万年前から約260万年前に引き下げられたことにより、新たに第四紀火山として認定されたものが多数リストアップされている。福島県にある本報告の笹森山火山はそのような新規に追加された第四紀火山の一つである。ここでは笹森山火山起源と考えられるこれまで未記載の火砕流堆積物から新たなフィッション・トラック年代を報告し、火山活動履歴情報の充実を図るものである。

2. 地質概略

笹森山火山は、福島市の南西部、安達太良火山の東に位置する安山岩を主体とする著しく開析された火山体からなる(Fig. 1)。元々は「笹森山安山岩」と呼ばれ旧定義の鮮新世のK-Ar年代値が報告されていた(八島, 1990)。その後、5万分の1地質図幅「二本松」(阪口, 1995)や20万分の1地質図幅「福島」(久保ほか, 2003)により火山岩の分布が単一ユニットとして示されている(Fig. 1のPa)。さらに、長橋ほか(2004)は、山体の各地から合計9試料のK-Ar年代値を報告し、笹森山山頂を含む南部の岩体から3.7Ma前後の年代を、それ以外の部分から2.4～2.0Maの年代を得ている。長橋ほか(2004)の年代値から判断すると、笹森山の西に分布する西鴉川火山岩(阪口, 1995; Fig. 1のV1a)の一部(黒森山岩体)も、笹森山火山の一部に含めるべきであろう。この岩体は、八島(1990)で笹森山安山岩の一部とされていたものである。

笹森山火山の北東山麓では、笹森山の安山岩円礫からなる扇状地堆積物の上位にデイサイト軽石に富む本報告の蓬萊火砕流堆積物(Fig. 1のV1pの一部)が直接重なり、見かけ上山体の最上部を構成している。蓬萊火砕流堆積物の更には伏拝岩屑なだれ堆積物(阪口, 1995; Fig. 1のV2f)が重なるが、本堆積物中にも笹森山火山起源の火山岩ブロックが普遍的に含まれている。伏拝岩屑なだれ堆積物を被覆する風成層中には砂子原佐賀瀬川テフラ(Sn-SK; 約29万年前)や砂子原久保田テフラ(Sn-



第1図 笹森山火山周辺の地質図。

MA = 先白亜紀変成岩; U = 超塩基性岩; G2a + G2b + G2c = 白亜紀花崗岩類; Eb = 前期-中期中新世玄武岩質火山岩; M2 = 中期中新世堆積岩; M2r = 中期中新世流紋岩質火山岩; L1 = 後期中新世湖成堆積物; Pa + V1a = 笹森山火山岩; V1p = 蓬萊火砕流堆積物+清水町層; V2f = 伏拝岩屑なだれ堆積物; V3f = 山崎岩屑なだれ堆積物; th = 高位段丘堆積物; V4p = 安達太良湯川火砕流堆積物; t1 = 低位段丘堆積物; l = 地すべり堆積物。20万分の1地質図幅「福島」(久保ほか, 2003)の一部を使用した。K-Ar年代値は、長橋ほか(2004)による。

Fig. 1 Geologic map around Sasamoriyama Volcano.

MA = pre-Cretaceous metamorphic rocks; U = ultramafic rocks; G2a + G2b + G2c = Cretaceous granitic rocks; Eb = Middle-Miocene basaltic volcanic rocks; M2 = Middle-Miocene sedimentary rocks; M2r = Middle-Miocene rhyolitic volcanic rocks; L1 = Late-Miocene lacustrine sedimentary rocks; Pa + V1a = Sasamoriyama Volcanic Rocks; V1p = Horai Pyroclastic Flow Deposit + Shimizumachi Formation; V2f = Fushigami Debris Avalanche Deposit; V3f = Yamazaki Debris Avalanche Deposit; th = higher terrace deposits; V4p = Adataro-Yukawa Pyroclastic Flow Deposit; t1 = lower terrace deposit; l = landside deposits. This is the part of the geologic map of 1:200,000 Fukushima (Kubo *et al.*, 2003). K-Ar ages are taken from Nagahashi *et al.* (2004).

KB；約22万年前）が認められ(Fig. 2；山元，2012)，本岩層なだれの発生時期はテフラ層序から恐らく50万年前頃と推定される。この時期には既に安達太良火山の先駆的活動は始まっており(藤縄ほか，2001)，その分布からも，安達太良起源の岩層なだれとみられる。

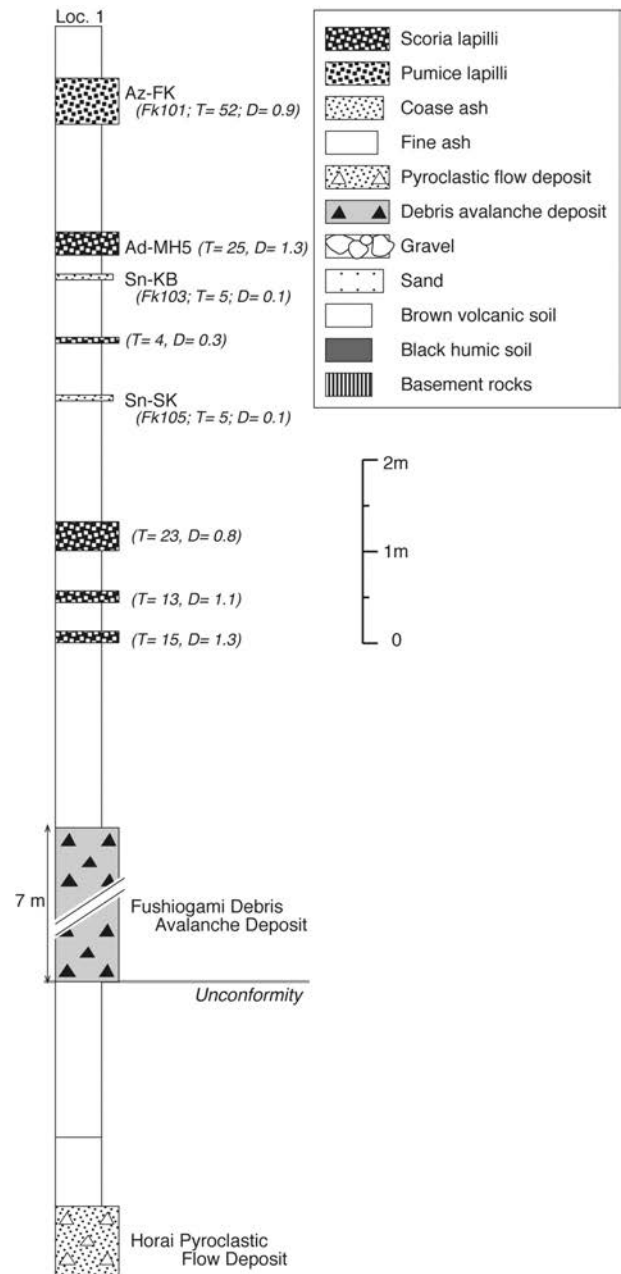
3. 蓬萊火砕流堆積物

定義 本堆積物は，かつて吉田ほか(1968)により“伏拝火砕流堆積物”と呼ばれた福島盆地の南縁に分布する安山岩岩塊に富む火砕物の一部であるが，この火砕物は風成層を挟んで上位の伏拝岩層なだれ堆積物と下位の蓬萊火砕流堆積物に区別される(Fig. 2；山元，2012)。福島市の蓬萊団地(Loc. 1)造成中に大規模な露頭が出現したが，そのほとんどは既に消失している。現在も観察可能な本火砕流堆積物の露頭は福島市小田の東北自動車道脇(Loc. 2)にあり，模式地としてはこの地点がふさわしい。

層厚と構造 本火砕流堆積物の層厚は最大15m程度で，笹森山火山体の北東山麓に広く分布する。分布の西側では笹森山火山体の扇状地堆積物を直接覆うが，東側では下位に清水町層(吉田ほか，1968)と呼ばれる礫・砂・泥からなる河川堆積物が分布している。清水町層も含めた本堆積物は，北に数度程度傾斜する構造を持ち，白亜紀深成岩類(Fig. 1のG2a・G2b)を削り込んだ二本松面と呼ばれる侵食小起伏面(中村，1960；小池，1968；Koike，1969；木村，1994；久保ほか，2014)を薄く被覆している。本堆積物に対比される火砕流堆積物はこの侵食小起伏面に点在しており，二本松市沼ヶ作(Loc. 3)に分布するものは吉田ほか(1968)により“沼ヶ作層”と呼ばれていた。

岩相 本火砕流堆積物は，斜方輝石単斜輝石デイサイト軽石に富む塊状で非溶結の凝灰角礫岩－火山礫凝灰岩からなる。本質物のデイサイト軽石は白色で発泡が良く，暗灰色でやや発泡の悪い安山岩軽石を包有して，しばしば縞状の軽石となる。最大径約4mの笹森山火山体由来の石質安山岩の異質岩片を場所によって多く含む場合がある。基質は火山ガラス片に富み，長径2～3mmの輝石結晶片が目立っている。これに対し，Loc. 3の本火砕流堆積物は異質岩片をほとんど含まず，福島市南部のものとは見かけの岩相が異なっている。

化学組成 Loc. 2の本火砕流堆積物から採取した白色デイサイト軽石のSiO₂量は62 wt%前後，暗灰色安山岩軽石のSiO₂量は約60 wt%前後で，どちらも中カリウム系列にプロットされる(Fig. 3, Table 1)。また，両軽石の化学組成は長橋ほか(2004)が報告した笹森山火山の2.4～2.0Ma安山岩とは，ほぼ一連の組成トレンドをなしている。

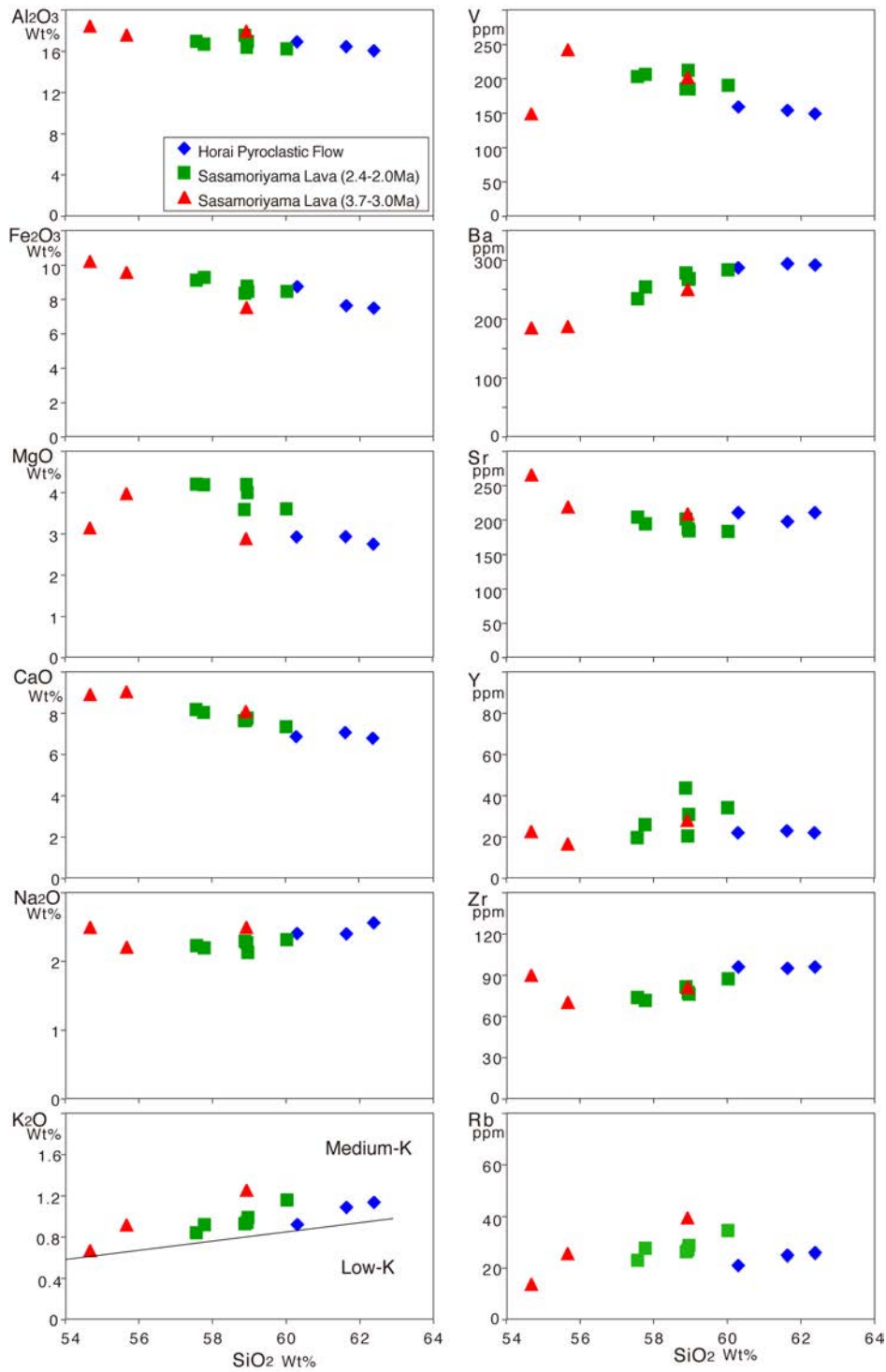


第2図 Loc.1の柱状図。

Ad-MH5 = 安達太良水原5テフラ; Az-FK = 吾妻福島テフラ; Sn-KB = 砂子原久保田テフラ; Sn-SK = 砂子原佐瀬川テフラ。Fk101, Fk103等は山元(2012)の試料番号。T = テフラ層の厚さ。D = テフラ層中の粒子の平均最大粒径。山元(2012)による。

Fig. 2 Stratigraphic columns at Loc. 1.

Ad-MH5 = Adataru-Mizuhara 5 tephra; Az-FK = Azuma-Fukushima tephra; Sn-KB = Sunagohara-Kubota tephra; Sn-SK = Sunagohara-Sakasegawa tephra. Fk101, Fk103, etc. are the sample number in Yamamoto (2012). T = thickness of the tephra unit. D = averaged maximum diameter of grains in the tephra unit. Modified from Yamamoto (2012).



第3図 笹森山溶岩と蓬萊火砕流堆積物の主成分及び微量元素化学組成。
 笹森山溶岩のデータは長橋ほか(2004)による。低カリウム・中カリウム系列の境界はGill(1981)による。

Fig. 3 Major and trace elements variations for the Sasamoriyama Lava and Horai Pyroclastic Flow Deposit.
 Data of the Sasamoriyama Lava are taken from Nagahashi *et al.* (2004). Fields of Low-K and Medium-K are based on Gill (1981).

第1表 蓬萊火砕流堆積物中の軽石の全岩化学組成。
主成分及び微量成分の測定は XRFと ICP-MSによる。
LOIは灼熱減量。

Table 1 Bulk compositions of pumices in the Horai Pyroclastic Flow Deposit.
Major- and trace-elements are measured by XRF and ICP-MS. LOI is loss of ignition.

Sample	FKP01	FKP03	FKP04
(%)			
SiO ₂	60.13	60.38	58.16
Al ₂ O ₃	16.04	15.53	16.31
Fe ₂ O ₃ (T)	7.45	7.26	8.44
MnO	0.127	0.133	0.149
MgO	2.86	2.66	2.82
CaO	6.88	6.57	6.62
Na ₂ O	2.34	2.48	2.32
K ₂ O	1.06	1.1	0.89
TiO ₂	0.587	0.629	0.673
P ₂ O ₅	0.07	0.05	0.08
LOI	2.48	2.28	3.08
Total	100.00	99.08	99.56
(ppm)			
Sc	26	25	25
V	154	149	159
Ba	294	292	287
Sr	198	211	211
Y	23	22	22
Zr	95	96	96
Cr	30	30	70
Co	13	13	15
Zn	60	50	60
Ga	12	12	12
Rb	25	26	21
Nb	3	4	4
Cs	2.5	2.6	2.2
La	10.6	10.2	9.6
Ce	24.4	22.7	23.2
Pr	2.84	2.58	2.5
Nd	12.5	11.5	11.1
Sm	3.2	3	2.9
Eu	0.87	0.85	0.89
Gd	3.7	3.4	3.3
Tb	0.7	0.6	0.6
Dy	4.1	3.9	3.7
Ho	0.8	0.8	0.8
Er	2.5	2.4	2.3
Tm	0.38	0.37	0.35
Yb	2.5	2.5	2.4
Lu	0.42	0.42	0.39
Hf	2.7	2.7	2.6
Ta	0.3	0.3	0.3
Tl	0.1	0.1	0.2
Pb	8	6	7
Th	3.3	3.3	3.5
U	0.6	0.6	0.5

4. フィッション・トラック年代

フィッション・トラック年代測定は、(株)京都フィッション・トラックに依頼した。以下は、年代測定報告書の所見である。

Loc. 2の測年試料001113-4は、火砕流堆積物中のデイサイト軽石である。試料のジルコン結晶含有量はやや少なく、かつ無色～淡桃色で自発トラック密度の小さい自形結晶以外に、赤～褐色で自発トラック密度の大きい摩耗結晶も含まれている。測定は自形結晶を対象としている。1粒子当たりの自発トラック数が少ないため測定30粒子データはばらつくが、 χ^2 検定には合格し、統計上特に問題は指摘されない。従って測定30粒子を同一起源に属するものとして、 1.8 ± 0.3 Maの年代値を算出している (Table 2)。

Loc. 3の測年試料100425-1は、火砕流堆積物の基質部である。試料のジルコン結晶には淡桃色で自発トラック密度の小さいものと、褐色で自発トラック密度の大きいものが含まれるが、両者の違いは明瞭である。測定は前者を対象としている。測定した30粒子データのまとまりは良く、 χ^2 検定にも合格した。従って測定30粒子を同一起源に属するものとして、 1.9 ± 0.2 Maの年代値を算出している (Table 2)。

5. 年代値の解釈

試料001113-4の年代値 1.8 ± 0.3 Maと試料100425-1の年代値 1.9 ± 0.2 Maは誤差の範囲で一致している。Loc. 1とLoc. 2の蓬萊火砕流堆積物は、携帯型磁化方位計による測定では逆帯磁していることから、年代値の誤差も考えると、その噴出時期はOlduvai subchronの前後(1.95Ma以前か1.77Ma以降)とみられる。どちらであっても得られた年代値は、長橋ほか(2004)のK-Ar年代値と層序関係で矛盾していない。本火砕流堆積物が笹森山火山体の山麓部に分布すること、笹森山山体由来の異質岩片に富むこと、化学組成に大きな違いがないことを考えると、この火砕流は笹森山火山の最末期の噴出物で、得られた年代値は火山活動の終息時期を示すものと判断できよう。

文 献

- Danhara, T. and Iwano, H. (2009) Determination of zeta values fission-track age calibration using thermal neutron irradiation at the JRR-3 reactor of JAEA, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **115**, 141-145.
- Danhara, T., Kasuya, M., Iwano, H. and Yamashita, T. (1991) Fission-track age calibration using internal and external surfaces of zircon. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **97**, 977-985.
- 藤縄明彦・林 信太郎・梅田浩司 (2001) 安達太良火山の

第2表 試料001113-4及び100425-1中のジルコンを対象としたフィッション・トラック年代測定結果.

Table 2 Results of fission-track dating for zircons of samples 001113-4 and 100425-1.

Locality	Number	Spontaneous	Induced	Dosimeter			r	U	Age±1σ	P(χ ²)	
Sample No	of grain	ps (10 ⁵ /cm ²)	[Ns]	ρi (10 ⁶ /cm ²)	[Ni]	ρd (10 ⁴ /cm ²)	[Nd]	(ppm)	(Ma)	(%)	
Loc. 2 (37.71191°N, 140.44521°E)											
001113-4	30	1.32	[31]	2.28	[535]	8.396	[4299]	0.443	210	1.8±0.3	28
Loc. 3 (37.57469°N, 140.47725°E)											
100425-1	30	1.75	[119]	4.85	[3290]	13.3	[3990]	0.603	340	1.9±0.2	10

(1) ρ and N are density and total number of fission tracks counted, respectively.

(2) All analyses by internal detector method using ED2.

(3) P(χ²) is the upper χ² tail probability corresponding to the observed χ²-statistics.

(4) Age calculated using dosimeter glass SRM612 and ζ = 372±5 (Danhara *et al.*, 1991) for 001113-4
ζ = 391±4 (Danhara & Iwano, 2009) for 100425-1

(5) r is correlation coefficient between ps and ρi.

(6) U is uranium content.

(7) the total decay rate for ²³⁸U: λD = 1.480 × 10⁻¹⁰ / yr.

K-Ar年代:安達太良火山形成史の再検討. 火山, **46**, 95-106.

Gill, J.B. (1981) Orogenic andesites and plate tectonics. Springer-Verlag, Berlin, 358p.

木村和雄 (1994) 阿武隈高地北部の侵食小起伏面と後期新生代地形発達史. 季刊地理学, **46**, 1-18.

小池一之 (1968) 北阿武隈山地の地形発達. 駒沢地理, no. 4/5, 109-126.

Koike, K. (1969) Geomorphological development of the Abukuma Mountains and its surroundings, Northeast Japan. *Japan. Jour. Geol. Geogr.*, **40**, 1-24.

久保和也・柳沢幸夫・山元孝広・駒沢正夫・広島俊男・須藤定久 (2003) 20万分の1地質図幅「福島」. 産総研地質調査総合センター.

久保和也・山元孝広・村田泰章・牧野雅彦 (2014) 川俣地域の地質. 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 産総研地質調査総合センター, 86p.

長橋良隆・木村裕司・大竹二男・八島隆一 (2004) 福島市南西部に分布する鮮新世「笹森山安山岩」のK-Ar年代. 地球科学, **58**, 407-412.

中村嘉男 (1960) 阿武隈隆起準平原北部の地形発達. 東北地理, **12**, 62-70.

中野 俊・西来邦章・宝田晋治・星住英夫・石塚吉浩・伊藤順一・川辺禎久・及川輝樹・古川竜太・下司信夫・石塚 治・山元孝広・岸本清行 (2013) 日本の火山(第3版). 200万分の1地質編集図11. 産総研地質調査総合センター.

阪口圭一 (1995) 二本松地域の地質. 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 79p.

八島隆一 (1990) 東北日本弧における鮮新世火山岩のK-Ar年代: 阿闍羅山安山岩, 青ノ木森安山岩, セッ森デイサイト, 笹森山安山岩. 地球科学, **44**, 150-153.

山元孝広 (2012) 福島-栃木地域における過去約30万年間のテフラの再記載と定量化. 地質調査研究報告, **63**, 35-91.

吉田 義・伊藤七郎・鈴木敬治 (1968) 福島一郡山間の第四系. 第四紀, no.13, 10-29.

(受 付 : 2014年9月10日 ; 受 理 : 2015年5月8日)

三重県中部, 大紀町阿曾の石灰華に含まれる植物遺体の AMS ^{14}C 年代

植木 岳雪

Takeyuki Ueki (2015) The AMS ^{14}C age of plant fossils in the travertine at Aso, TaikiTown, central Mie Prefecture, southwest Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 66 (1/2), p. 21-24, 3 figs, 1 table.

Abstract: The conspicuous travertine develops on the lower terrace of Ouchiyama River, at Aso, Taiki Town, Mie Prefecture, southwest Japan. The AMS ^{14}C age of ca. 130 yrs BP was extracted from a fossil tree leaf in the travertine.

Keywords: Travertine, ^{14}C dating, Holocene, Mie Prefecture

要 旨

三重県中部, 長島地域の度会郡大紀町阿曾において, 大内山川の低位段丘上には大規模な石灰華が発達している. 石灰華の転石に含まれる木本の葉の AMS ^{14}C 年代は約130年前であり, 江戸時代から明治時代初期のものであった.

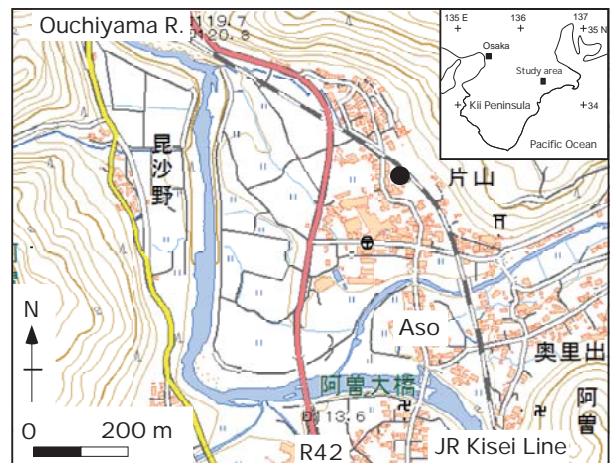
1. はじめに

石灰華は, 炭酸カルシウムに過飽和な水が地表に湧出し, 二酸化炭素の脱ガスによって, 炭酸カルシウムが沈殿した化学堆積岩の一種である. 温泉水(鉱泉水)によるものはトラバーチン(travertine), 泉源水や鍾乳洞からの流水によるものはトゥファ(tufa)と言われる(狩野, 1997). 石灰華が落葉やコケに固着し, それらの形が押されたものは「木の葉石」と呼ばれ, 日本各地で見出されている(田上, 2003など). 岐阜県温泉協会のホームページ(http://www.gifu-onsen.jp/topic_museum/no_06.html, 2015年2月24日確認)によれば, 岐阜県高山市の新平湯温泉にある石灰華は, その中に含まれる木片の ^{14}C 年代測定から, 奈良時代に形成されたとされる.

三重県度会郡大紀町阿曾には, 温泉水の湧出によって形成された大規模な石灰華がある. 本報告では, その石灰華中の植物遺体の AMS ^{14}C 年代測定を行った. それは, 5万分の1地質図幅「長島」の調査・研究の一環として, 石灰華が載る段丘の編年を目的として行われた.

2. 石灰華の地形の特徴

大紀町阿曾には複数の泉源からなる阿曾温泉群があ



第1図 三重県度会郡大紀町阿曾における石灰華の位置. 基図は国土地理院の地図閲覧サービスによる1:25000地図を使用.

Fig. 1 Location of the travertine at Aso, Taiki Town, Mie Prefecture. Base map is after 1:25,000 topographic map published on the website of Geospatial Information Authority of Japan.

り, 温泉水は石灰岩中の亀裂を通して湧出した含土類食塩放射能泉である(上治, 1959; 大野・小瀬, 1968). 阿曾集落北部のJR紀勢本線脇には3つの泉源が集中しており, それらの中心(世界測地系で北緯34.342226度, 東経136.409054度:第1図)には, 直径約25m, 高さ約4mの石灰華が形成されている(第2-1図). この石灰華は, 地



第2図 石灰華の現地写真.

1, 道路から見た全景. 表面全体に低木が生えている. 2, 表面の構造. 3, 基部の道路脇から湧出する温泉水.

Fig. 2 Field photographs of the travertine

1, Whole view from the road. Shrubs grow over the surface. 2, Surface structure. 3, Spring at the base of travertine beside the road.

元では「ガマイシ」, 「丸塚」, 「潮の山」などと呼ばれ, 大紀町の天然記念物に指定されている. 石灰華の表面には細かい凹凸があり, 全体に空隙が多い(第2-2図). 石灰華の頂部にはかつて温泉水が湧出していた直径約1.5 mの凹地があるが, 現在は基部の道路脇から温泉水が湧出している(第2-3図).

3. 石灰華に含まれる植物遺体

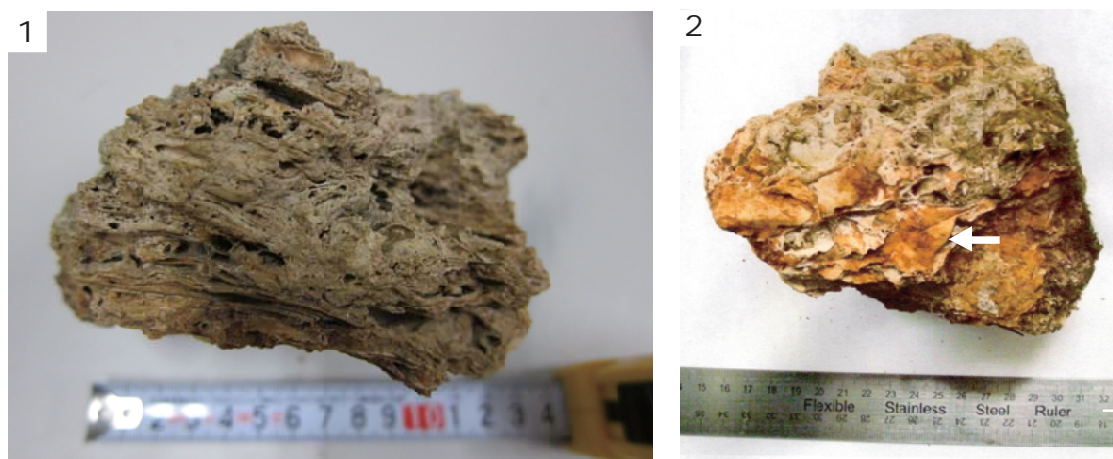
磯部(1986)によれば, 石灰華からクリ, ブナ, カシワの葉の印象化石が明治14年に記録されている. 今回, 石灰華の頂部に近い側面で植物遺体を含む数個の転石を発見し, 大紀町郷土資料館の許可を得て採取した. 転石は, 石灰華の頂部の表面が崩れたものと思われるが, もともとあった場所は定かでない. 転石の植物遺体が多く含まれる部分は, ラミナ状になっている(第3-1図). 植物遺体の多くは木本の葉であり, 葉身の大部分は印象化石となっている. 転石をハンマーで割って明瞭な葉を見出したものは, 葉形, 葉脈から照葉樹のシイ, カシと判断される(第3-2図). ただし, 転石をさまざまに濃度を変えた塩酸につけてみても, 葉身は残らなかったもので, それ

以上の葉の同定はできなかった.

4. 植物遺体の AMS ¹⁴C 年代

大紀町阿曾の石灰華は, 大内山川右岸の低位段丘上にある. 石灰華は2万数千年前の最終氷期からでき始めたときされているが(磯部, 1986), 低位段丘の年代は現在まで得られていない. 一方, 石灰華は段丘の離水後に発達したものである. 石灰華に取り込まれた植物遺体を¹⁴C年代測定に適用することによって, 温泉水の年代に影響されずに, 石灰華の年代を求めることができる.

そこで, 石灰華に含まれる葉を1.2 Nの塩酸, 0.1Nの水酸化ナトリウム, 1.2 Nの塩酸で洗浄し, 炭酸カルシウムを除去した後に取り出された有機物をAMS ¹⁴C年代測定に供した. 測定は株式会社パレオ・ラボに依頼した. 年代値はLibbyの半減期5,568年を用いて算出し, δ¹³C値により同位体分別効果の補正を行った. そして, OxCal 4.2 較正プログラム(Bronk Ramsey, 2009)とIntCal 13較正曲線(Reimer *et al.*, 2013)を用いて, 暦年較正を行った. その結果, 石灰華中の葉のAMS ¹⁴C年代は130 ± 20 yrs BPであり, その暦年較正年代は1,680 ~ 1,764年(33.8



第3図 植物遺体を含む石灰華の転石の写真.

1, 植物遺体が多く含まれるラミナ状の部分. 2, 木本の葉(シイ)の印象化石.

Fig. 3 Photographs of the clast of travertine with fossil plants

1, Laminae-like structure containing abundant fossil plants. 2, Tree leaf (*Castanopsis*) impression fossils.

第1表 AMS ¹⁴C 年代測定の結果

Table 1 Result of AMS ¹⁴C dating

Site	Material	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Conventional ¹⁴ C age (1 σ , yr BP)	Calibrated ¹⁴ C age (cal AD) $\pm 2\sigma$ range (probability)	Laboratory number
Aso, Taiki Town	leaf in the travertine	-29.40 ± 0.13	130 ± 20	1,680–1,764 (33.8 %)	PLD-17415
				1,801–1,892 (46.4 %)	
				1,908–1,939 (15.2 %)	

%), 1,801 ~ 1,892年(46.4%), 1,908 ~ 1,939年(15.2%)となった(第1表).

以上の結果から, AMS ¹⁴C年代測定に供した石灰華中の葉は, 江戸時代から明治時代初期のものである可能性が高い. このような若い年代が得られたのは, 石灰華の表面から試料を採取したためである. 江戸時代から明治時代初期には, 石灰華の頂部あるいは側面から温泉水が湧出しており, そこに葉が落ちて, 石灰華に取り込まれたと考えられる. 低位段丘は江戸時代から明治時代初期より古いと言えるが, それ以上詳しく編年することはできなかった.

謝辞: 千葉科学大学危機管理学部の糟谷大河講師には石灰華に含まれる葉の同定, 手束聡子講師には石灰華からの植物遺体の抽出でお世話になった. 活断層・火山研究部門の吉岡敏和博士のコメントによって, 本稿は改善された. 以上の方に深く感謝いたします.

文 献

- Bronk Ramsey, C. (2009) Bayesian analysis of radiocarbon dates. *Radiocarbon*, **51**, 337-360.
- 磯部 克(1986) II 大宮町の自然の概説, 2. 地質. 大宮町史 自然編, 34-48.
- 狩野彰宏(1997)淡水成炭酸塩トゥファの特徴と成因: レビュー. *地球科学*, **51**, 177-187.
- 大野武男・小瀬洋喜(1968)温泉の泉質に関する調査研究(第1報) 阿曾温泉に関する調査研究. *岐阜薬科大学紀要*, **18**, 74-79.
- Reimer, P. J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J. W., Blackwell, P. G., Bronk Ramsey, C., Buck, C. E., Cheng, H., Edwards, R. L., Friedrich, M., Grootes, P. M., Guilderson, T. P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T. J., Hoffmann, D. L., Hogg, A. G., Hughen, K. A., Kaiser, K. F., Kromer, B., Manning, S. W., Niu, M., Reimer, R. W., Richards, D. A., Scott, E. M., Southon, J. R., Staff, R. A., Turney, C. S. M. and van der Plicht, J. (2013) IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves

0-50,000 Years cal BP. Radiocarbon, 55, 1869-1887.

田上貴史(2003)阿蘇長陽村栃木における石灰華. 熊本地
学会誌, **134**, 2-11.

上治寅次郎(1959)熊野地区鉱泉調査報告. 吉野熊野伊勢
志摩両国立公園地域拡張調書, 27-35.

(受 付 : 2014年11月11日 ; 受 理 : 2015年5月8日)

金沢城石垣(戸室石)の帯磁率 — 自然石積石垣・割石積石垣・粗加工石積石垣 —

長 秋雄

Akio Cho (2015) Magnetic susceptibility histogram of Tomuro-ishi used in stone walls of Kanazawa Castle – natural stone walls, divided stone walls and roughly shaped stone walls, *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.66 (1/2), p.25-40, 8 figs, 1 table.

Abstract: Kanazawa Castle in Ishikawa prefecture, Japan, has various stone walls. They were built from the end 16th century to the early 19th century. Tomuro-ishi was used in stone walls. Mt Tomuro is 8 kilometers to the southeast of Kanazawa Castle. Histograms of magnetic susceptibility of Tomuro-ishi, which are used in 16 stone walls up to the late 17th century, were classified into 4 types. From comparison with that of quarry areas around Mt. Tomuro, quarry area of each stone wall was decided. Quarry area change accords with Tomita (2013a)'s result, which was decided from the comparison of remained stone at old quarry and used stone in stone walls of Kanazawa Castle.

Keywords: Magnetic susceptibility, histogram, Kanazawa Castle, stone wall, Tomuro-ishi, quarry area

要 旨

金沢城1期(文禄期, 1592～1596)の3石垣, 2期(慶長期, 1596～1615)の5石垣, 3期(元和期, 1615～1624)の2石垣, 4期(寛永期, 1624～1644)の4石垣, 5期(寛文期, 1661～1672)の2石垣で, 石垣に使われた戸室石の帯磁率を測定し, ヒストグラムを作成した。ヒストグラムの形状は, 4タイプに大別でき, 金沢城の東南東約8kmにある戸室石切丁場の4地域でのヒストグラムと対比して, 各期での採石域を比定した。結果は, 富田(2013a)が戸室石切丁場に残留する石垣材と金沢城石垣の対比から求めた採石域の変遷と整合した。

1. はじめに

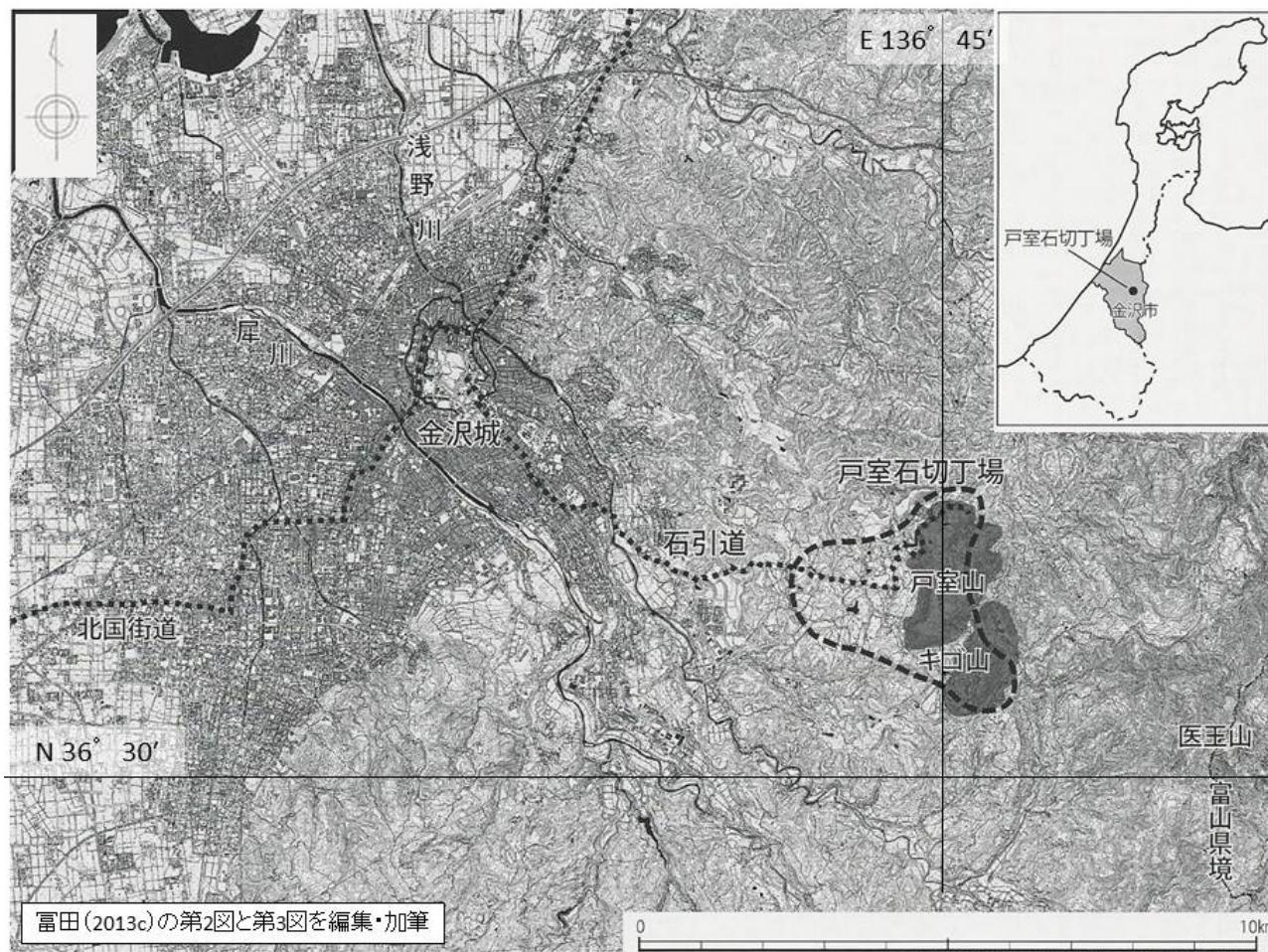
近年, 全国各地の近世城郭で石垣整備が進むにつれ, 石垣に石材を供給した石切丁場への関心も急速に高まりをみせている。その代表例が, 石川県金沢城調査研究所が2003年度から10年間かけて行った金沢城石垣に使われた戸室石の石切丁場の調査研究であり, その成果は戸室石切丁場確認調査報告書Ⅰ(北垣ほか, 2008)と同Ⅱ(富田ほか, 2013)にまとめられている。この調査研究では, 遺構の実態把握とともに石切丁場に関する文献調査・民俗学的調査・地質調査等が行われ, 戸室石に関する理化学分析の一環として帯磁率測定が行われた(西田, 2008 ;

長, 2013)。

2006年11月, 石川県と金沢市は世界遺産候補暫定リストの候補に「城下町金沢の文化遺産群と文化的景観」を共同提案し, 戸室石切丁場遺跡群をその価値を構成する資産の一つと位置づけている(富田, 2013b)

本概報では, 金沢城1期(文禄期)の3石垣, 1期古段階(慶長前期)の1石垣, 2期新段階(慶長後期)の4石垣, 3期(元和期)の2石垣, 4期(寛永期)の4石垣, 5期(寛文期)の2石垣に使われた戸室石での帯磁率ヒストグラムが4タイプに大別できることを示す。加えて, 石川県金沢城調査研究所の2003年度戸室石帯磁率調査での測定値を用いて, 戸室石切丁場4地域での帯磁率ヒストグラムを作成し, 金沢城各期石垣でのヒストグラムとの類似性から採石域を比定した。

歴史的石造物への帯磁率の適用では, これまでに次の事例がある。先山(2005)は, 島根県益田市の鎌倉時代作とされる花崗岩製の五輪塔や石碑などの帯磁率を瀬戸内地域の花崗岩の帯磁率と対比した。菅頭ほか(2008)は, 富山県高岡市にある前田利長墓所内の石造物51点の帯磁率を測定し, 花崗岩を用いた石造物では設置年代により帯磁率が異なることを示した。池谷(2010)は, 縄文時代の石器から近世江戸城の石垣まで長期に使われた「伊豆石」の産地推定を目的として, 伊豆半島の10火山体の帯磁率を測定した。



第1図 金沢城と戸室石切丁場の位置

富田(2013c)の2図を編集し、緯度・経度・方位を加筆した。富田(2013c)では、国土地理院の数値地図2500(地図画像)「金沢」「福光」が加工された。(承認番号 金城第52号 平成27年5月22日)

Fig. 1 Location of Kanazawa Castle and Tomuro-ishi quarry area. After Tomita (2013c) (permission number "Kinjyo52" 2015.05.22).

2. 金沢城と戸室石切丁場の位置

金沢城石垣に使われた戸室石の石切丁場跡は、第1図に示すように、金沢城の東南東約8kmの地点を中心に東西約3.5km・南北約3.0km、面積約660haの広さで分布する(富田, 2013c)。

加賀藩の祖である前田利家が金沢城に入城したのは天正11年(1583)である。これ以降、金沢城は加賀藩の本城として、二代利長を経て、三代利常の頃まで大規模な石垣普請が進められた。利常以後も、地震・火災等の災害を節目として、新たな様式を創出しつつ近世後期まで石垣普請は継続した(滝川, 2012)。

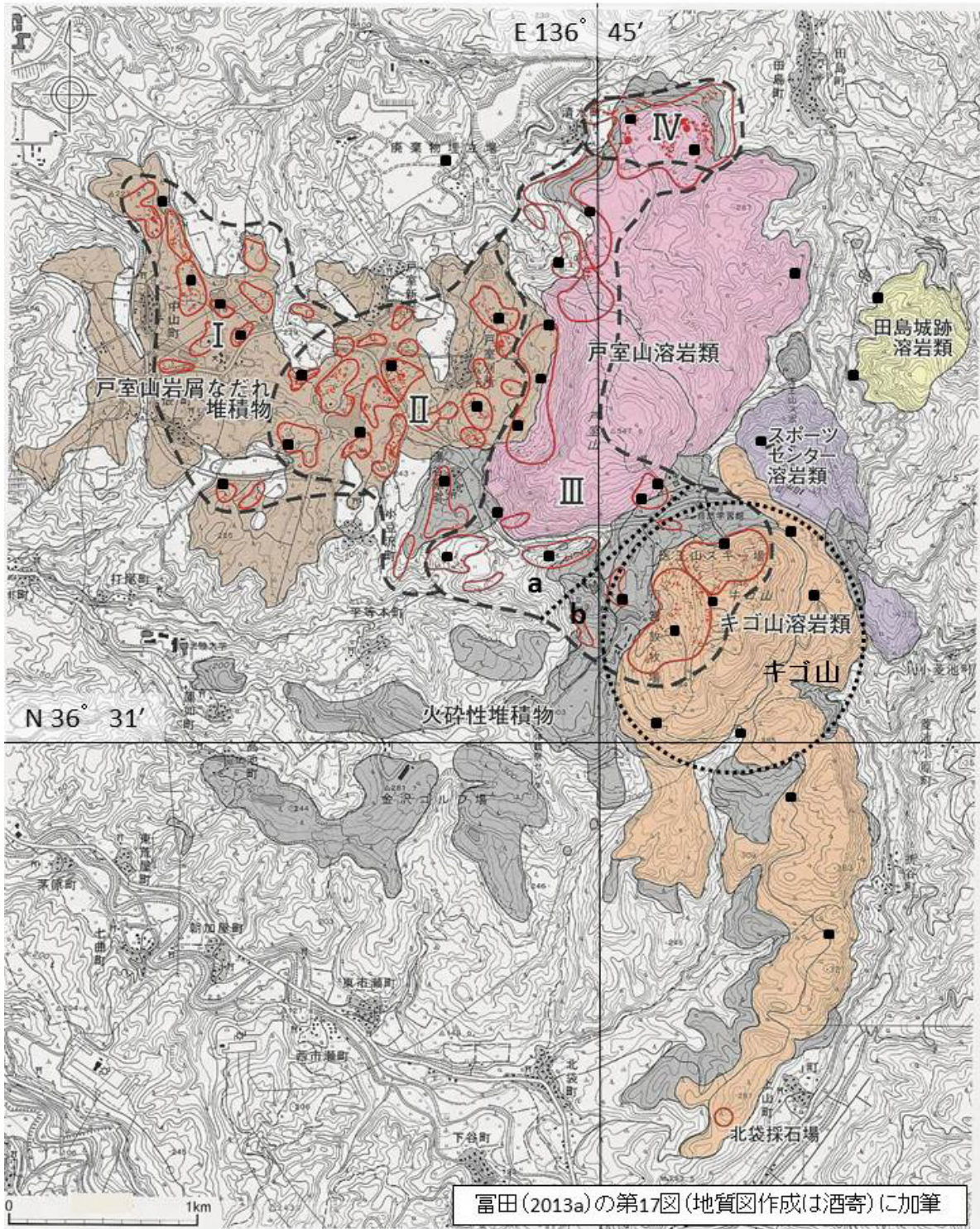
金沢城石垣は、その隅角部と築石部の積み方と使用石材(自然石・割石・粗加工石・切石)などに基づき、全7期8小期に編年されている(滝川, 2012)。「自然石」とは自然形態のままの石材、「割石」とは自然石を矢で割った

だけの石材、「粗加工石」とは割石の表面にノミ加工を施した石材である(石川県金沢城調査研究所編, 2009)。「切石」とは合端を直線状で平滑に整形し、表面の輪郭を矩形もしくは多角形に整形した石材である。

3. 戸室石切丁場

3.1 戸室山周辺の地質

第2図に、戸室石切丁場が分布する戸室山周辺の地質(富田, 2013a)を示す。戸室石切丁場に分布する地質は、戸室山溶岩類・戸室山岩屑なれ堆積物・キゴ山溶岩類・火砕性堆積物に大別される(酒寄, 2013a)。確認された採掘跡(図中の赤い点)は約1,500地点に達し、大小を含めて48ヵ所の丁場跡(図中の赤実線)にまとめられている。加筆した■印(全36地点)は、石川県金沢城調査研究所が2003年度に行った帯磁率測定地点である(西



第2図 戸室山周辺の地質、石切丁場の分布、帯磁率測定地点

原図は富田(2013a, 地質区分は酒寄淳史による.)であり、緯度・経度を加筆した。石川県金沢城調査研究所が行った2003年度帯磁率調査での測定地点(西田, 2008)を■印で加筆した。

地域Ⅲを2分割した地域Ⅲa(戸室山北中部～南部)と地域Ⅲb(キゴ山北西部)の境界を、点線で加筆した。キゴ山(8地点)の範囲を点線で加筆した。(承認番号 金城第52号 平成27年5月22日)

Fig. 2 Geological map of Tomuro-ishi quarry area. After Tomita (2013a) and Sakayori (2013a) (permission number "Kinjyo52" 2015.05.22). 48 Quarries are shown by solid red lines. Magnetic susceptibility measurement points by Kanazawa Castle Fieldwork and Research Office of Ishikawa Prefecture (Nishita, 2008) are shown by solid squares.

田, 2008).

戸室山溶岩類: 約40万年前に戸室山山頂直下付近から噴出した溶岩は、比高約200mの溶岩ドームを形成するとともに、厚さ50m～100mと推定される溶岩流が北～北東方向に約1km流れ下り、戸室山北部の溶岩流先端付近では直径数mの岩塊が多数濃集しており、時に10m近い大きさの岩塊も存在する(酒寄ほか, 2004; 酒寄, 2013a). 岩石は、黒雲母角閃石安山岩～デイサイトである(酒寄ほか, 2004). 約1万8千年前に発生した山体崩壊により(石渡ほか, 2001)、戸室山西側に馬蹄形カルデラが形成されている。

戸室山岩屑なだれ堆積物: 約1万8千年前に起きた山体崩壊に伴う岩屑なだれによって運ばれた堆積物である。流れ山と呼ばれる多数の小丘をつくるとともに、大量の岩塊が含まれる(酒寄, 2013a). 山体崩壊で失われた体積は0.016km³で、戸室山溶岩ドームの体積0.111km³の約10%と見積もられている(石渡ほか, 2001).

キゴ山溶岩類: 約40万年前にキゴ山直下付近から噴出した溶岩は、比高約150mで北東-南西方向に伸長したキゴ山溶岩ドームを形成するとともに、南に約2.5km流れ下った(酒寄ほか, 2004). 岩石は、含カンラン石黒雲母角閃石安山岩～デイサイトである(酒寄ほか, 2004). 戸室山溶岩類と類似した岩石学的性質を有し、両者を肉眼や顕微鏡観察で区分することは難しい。(酒寄, 2013b)

火砕性堆積物: 火砕流堆積物、火山泥流堆積物および小規模な崩落堆積物など(酒寄, 2013a).

3.2 戸室石切丁場跡の分布と特徴

第2図に破線で区分されローマ数字I～IVが付された4地域は、採掘坑の規模や残存石材の状況(矢穴痕の有無・刻印など)などにに基づき区分された4地域である(富田, 2008; 富田2013a). 各地域の特徴を、富田(2013a)から抜粋する。

地域Ⅰ: 戸室山西方に広がる低丘陵の西半分、現在の中山町と俵町地内の東西1.0km、南北1.8kmの範囲である。地質的には「戸室山岩屑なだれ堆積物」に区分され、戸室山の山体崩壊による岩屑なだれが堆積した区域の西半に該当する。石切丁場跡は、北部に10か所、南部に2か所の計12か所が確認されており、いずれも矢割石を伴わない小規模(平面3m～4m前後・深さ1m未満)密集型の採掘坑で構成される丁場跡である。

地域Ⅱ: 戸室山西方低丘陵地の東半分、現在の戸室新保から戸室別所・湯谷原町・小豆沢町にかけての東西1.3km、南北1.5kmの範囲である。地質的には、地域Ⅰと同様の「戸室山岩屑なだれ堆積物」の地層が大半で、南東域の一部が「火砕性堆積物」の地層である。20か所の丁場跡が確認された。採掘坑の規模や群構成は地域Ⅰと大差ないが、若干拡大する傾向がある。矢穴痕のある

割石片を伴い、地点によっては分割途上の母岩・未製品・原石等が残り、これらに小型の刻印を付す例が認められた。

地域Ⅲ: 戸室山北中部から南部およびキゴ山北西部まで、現在の戸室別所・湯谷原町・小豆沢町・平等本町にかけての東西0.5km～1.7km、南北2.6kmの範囲である。地質的には、戸室山北中部から南部が戸室火山の溶岩ドームないし溶岩流の「戸室溶岩類」、キゴ山周辺がキゴ山火山の溶岩ドームと「キゴ山溶岩類」と周囲の「火砕性堆積物」である。石切丁場跡は15か所確認された。平面6m～15m程度・深さ2m～3m程度の中型採掘坑が典型であり、周辺には石材製作の各工程を留める石材を残存することが多い。

地域Ⅳ: 戸室山の北端部、現在の田島町を中心に清水町の一部を含む東西800m・南北400m程の範囲である。地質的には戸室火山の活動に伴って北流した溶岩の先端部にあたるため、他所に比べて多数の大型の岩塊を濃密に包含する地層からなる。採掘規模が大きく、平面20m以上の大型採掘坑、中には平面30m・深さ4m～6mの特大型採掘坑、密集する中型坑群が存在する。その一方で、小型採掘坑の小群も存在する。「戸室山御丁場」の中核部で文献資料が豊富である。

4. 金沢城石垣での帯磁率測定

4.1 帯磁率を測定した石垣

帯磁率を測定した石垣を第1表にまとめる。それぞれの石垣の位置を第3図に示す。金沢城1期(文禄期)の3石垣(東ノ丸東面(辰巳櫓下)、丑寅櫓下北面、丑寅櫓下東側東面)、2期古段階(慶長前期)の1石垣(申酉櫓下南面)、2期新段階(慶長後期)の4石垣(辰巳櫓下南面、九十間長屋下北面、九十間長屋下西面、ニラミ櫓下北面)、3期(元和期)の2石垣(東ノ丸附段東面、玉泉院丸南面(いもり堀縁))、4期(寛永期)の4石垣(石川二ノ門下東面、本丸北面、本丸東面、極楽橋下空堀北側南面)、5期(寛文期)の2石垣(鯉喉櫓下西面・南面、薪ノ丸北側西面)で、帯磁率を測定した。

調査日数の制限から、多くは各面100石を目途として測定した。測定箇所は現在の地表面から2m～3mまでであった。

4.2 帯磁率測定法

帯磁率測定には携帯型帯磁率計KT-6 (Satis Geo製)を用いた。原則として、石垣石の中央・左上・右上・右下・左下で表面の凸凹が小さい箇所を目視選定して測定し、5点の平均値を代表値とした。測定面の凸凹により測定値は真の帯磁率より小さい値(みかけの帯磁率)となるが、補正は行わなかった。同一戸室石での平滑面と凸凹面での測定結果から、みかけの帯磁率から真の帯磁率への補

金沢城石垣（戸室石）の帯磁率（長）

第1表 帯磁率を測定した石垣の構築時期・測定数・位置番号

Table 1 Building year of stone wall in Kanazawa Castle and the number of magnetic susceptibility measurement. Numerals and characters in the last column correspond those of stone wall in Fig. 3.

時期	構築年代	帯磁率測定石垣	測定数	位置
1期	文禄期(1592~1596)	東ノ丸東面(辰巳櫓下) 1131E南端	109石	1
		丑寅櫓下北面 1121N	100石	2
		丑寅櫓下東側東面 1220E	93石	4
2期古段階	慶長(1596~1615)前期	申酉櫓下南面 1152S1	100石	7
2期新段階	慶長(1596~1615)後期	辰巳櫓下南面 1140S2南東部	102石	8
		九十間長屋下北面 3440N東部	100石	9
		九十間長屋下西面 3440W	95石	10
		ニラミ櫓下北面 3500N東部	102石	11
3期	元和期(1615~1624)	東ノ丸附段東面 1710E	103石	13
		玉泉院丸南面(いもり堀縁) 1952S	95石	14
4期	寛永期(1624~1644)	石川二ノ門下東面 3140E	91石	16
		本丸北面 1301N東部	167石	17
		本丸東面 1300E	60石	17
		極楽橋下空堀北側南面	230石	A
5期	寛文期(1661~1672)	鯉喉櫓下西面・南面(寛文4年修築)	77石	20
		薪ノ丸北側西面(寛文6年修築)	139石	B

位置欄の数字と英字は、第3図でのそれらに対応する。

正係数(乗数)は約1.5以下と推定している(長, 2013)。

4.3 帯磁率測定結果

各期石垣の特徴を滝川(2012)から抜粋し、その後には帯磁率測定結果を述べる。

4.3.1 金沢城1期石垣(文禄期, 1592 ~ 1596)

構築者は初代藩主の利家である。この期の石垣は東ノ丸北~東面一帯に現存する他、本丸南辺下(御花畑)、本丸西側等の地点で埋没した状態で確認されている。17世紀末頃成立の史書『三壺聞書』には文禄元年(1592)に城の南東に位置する戸室山から石材を採掘し石垣を築いたことが見える。隅角部は算木積みが完成しているが、一部長短の振り分けが規則的でないものも見受けられる。石材は割石主体で、部分的なノミ調整は一般的に認められる。築石部は乱積み(一部布積み崩し)で、自然石主体である。

東ノ丸東面辰巳櫓下(南端から高さ約3mまでの角石7石・角脇石1石・築石101石)、丑寅櫓下北面(東端から西端までで高さ約2mまでの角石5石・築石95石)、丑寅櫓下東側東面(埋め殺しの隅角部から北側で高さ約3mまでの角石9石・築石84石)での帯磁率ヒストグラムを、第4図a, b, cに棒グラフで示す。棒グラフでは、横軸を帯磁率(n)とし、帯磁率が(n-1)×10³SI以上でn×10³SI未満の個数の全測定石数に対する比率を示した(以降同じ)。それぞれを累積曲線に変換して、第5図aに示す。累積曲

線では、横軸を帯磁率とし、1×10³SI毎にその帯磁率未満の比率を折れ線で示した(以降同じ)。

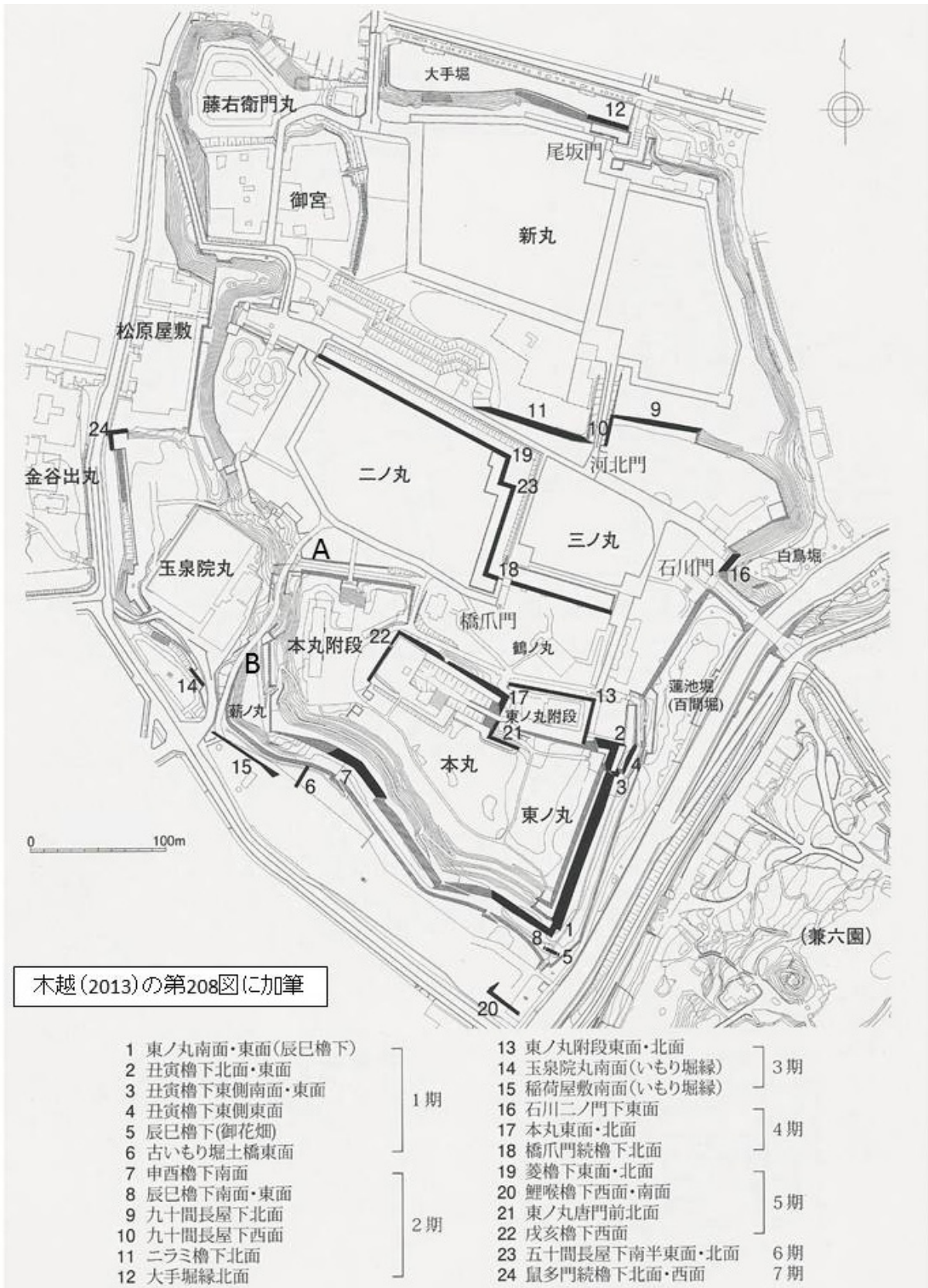
東ノ丸東面辰巳櫓下・丑寅櫓下北面・丑寅櫓下東側東面でのヒストグラムは、互によく似た。最多頻度は帯磁率3×10³SI以上4×10³SI未満であった。低帯磁率(8×10³SI未満、以降同じ)の比率が、それぞれ66%・70%・62%と多かった。累積曲線の形は上に凸(タイプ1)であった。

4.3.2 金沢城2期古段階石垣(慶長(1596 ~ 1615)前期)

構築者は2代藩主の利長である。この期には石垣普請の記事はないが、慶長7年(1602)の天守消失とこれに代る三階櫓の造成など、石垣普請が継続していたことを推察するに足る事項が知られる。遺構の事例は少ない。本丸南面(申酉櫓下)では、寛永期石垣に片面を埋められる出角鑄付近が1期に続く様相を留める。隅角部は長短の振り分けは明瞭で、石材は割石に部分ノミ調整が主体である。築石部は乱積み(一部布積み崩し)で、自然石に加え割石が増加している。一部ノミ調整材も見られるが少数である。

申酉櫓下南面(埋め殺し隅角部から東側の高さ約3mまでの築石100石)での帯磁率ヒストグラムを、第4図dに棒グラフで示す。累積曲線を第5図bに示す。

申酉櫓下南面でのヒストグラムは、1期の3石垣と異なり、低帯磁率の比率は22%と少なく、中帯磁率(8×10³SI以上~12×10³SI未満、以降同じ)の比率が47%で



第3図 帯磁率を測定した石垣(1, 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 20, A, B)の位置
 原図は木越(2013)であり, A(極楽橋空堀北側南面の位置)・B(薪ノ丸北側西面の位置)を加筆した。
 (承認番号 金城第52号 平成27年5月22日)

Fig. 3 Location of stone walls in Kanazawa castle. After Kigoshi (2013) (permission number "Kinjyo52" 2015.05.22).

あった。累積曲線の形はS字状(タイプ2)であった。

4.3.3 金沢城2期新段階(慶長(1596～1615)後期)

構築者は3代藩主の利常である。近世後期の史料であるが、名古屋城普請に並行して本丸高石垣(辰巳櫓下)を構築したとの記載が見える。遺構から見ても、名古屋城前田家丁場と金沢城辰巳櫓下石垣は、共通の特徴を備えている。この他三ノ丸北面・河北門周辺(九十間長屋下等)でも類似の特徴を持つ石垣が認められる。隅角部には角脇石を伴い、角石・角脇石ともに矩形を意識した粗加工石である。築石部は乱積みで、割石が主体を占め、ノミ調整材も増加している。この頃から刻印をもつ石材が目立ち始める。

辰巳櫓下南面(南東端の隅角部から西側で高さ約2.5mまでの築石102石)、九十間長屋下北面(東端の隅角部から西側で高さ約3mまでの築石100石)、九十間長屋下西面(北端の隅角部から南側で高さ約3mまでの築石95石)、ニラミ櫓下北面(東端から高さ約2.5mまでの築石102石)での帯磁率ヒストグラムを、第4図e, f, g, hに棒グラフで示す。それぞれの累積曲線を第5図cに示す。

2期新段階の4石垣でのヒストグラムは、2期古段階の申酉櫓下南面と似ており、累積曲線の形はS字状(タイプ2)であった。低帯磁率の比率はそれぞれ30%・33%・20%・41%、中帯磁率の比率はそれぞれ26%・39%・39%・32%であった。

4.3.4 金沢城3期石垣(元和期, 1615～1624)

構築者は利常である。利家・利長以来の本丸形状は、元和6年(1620)の火災を契機に大規模な拡張を受け一新された。これとともに城郭縁辺も外堀の付け替え等大きな整備が行われた。石垣も本丸北辺の一角や外堀周りに新たな傾向を有するものが認められる。ただし後世の積み直しを受けている場合が多い。3期石垣の特徴は、粗加工石積の定着にある。隅角部は切石化した角石・角脇石が出現する。築石部では、なお乱積みの傾向が強く、面が矩形を呈する石材でも斜め(菱型)に置き、落とし積み状となる箇所がよく見受けられる。粗加工石が主体となるが、面に割面や自然面を大きく残す材も多く見られる。刻印は次の寛永期に比べ小型であるが、かなり普遍的に見られる。

東ノ丸附段東面(北端と中央部で高さ約2.5mまでの築石103石)、玉泉院丸南面(いもり堀縁(西端の隅角部から東端までの高さ約2.5mまでの築石95石)での帯磁率ヒストグラムを、第4図i, jに棒グラフで示す。それぞれの累積曲線を第5図dに示す。

東ノ丸附段東面でのヒストグラムは、2期の5石垣と似ており、累積曲線の形がS字状(タイプ2)で、低帯磁率の比率は33%、中帯磁率の比率は36%であった。

玉泉院丸南面(いもり堀縁)でのヒストグラムは、累積曲

線の形が上に緩く凸(タイプ3)であり、低帯磁率の比率は54%、中帯磁率の比率は26%であった。

4.3.5 金沢城4期石垣(寛永期, 1624～1644)

構築者は利常である。寛永8年(1631)に城下南西で発生した火災は、市街のほぼ全域に広がり、金沢城も大部分が被災した。この火災を受け、城は二ノ丸を中心とした構造に大きく変容することになった。寛永8年の金沢城では、石川二ノ門下東面の石垣に、築石寸法・形状の平準化、整然とした布積みが窺える。本丸北面・本丸東面・五十間長屋下(上部は後世の修築により遺存しない)では、全体として基調は布積みでありながら、3期以前の特徴であった落とし積みの要素がまだ見られ、むしろこれらが4期の主流のように思われる。大半の石材に大型刻印が記されている。粗加工石積に加え、切石積が出現する。

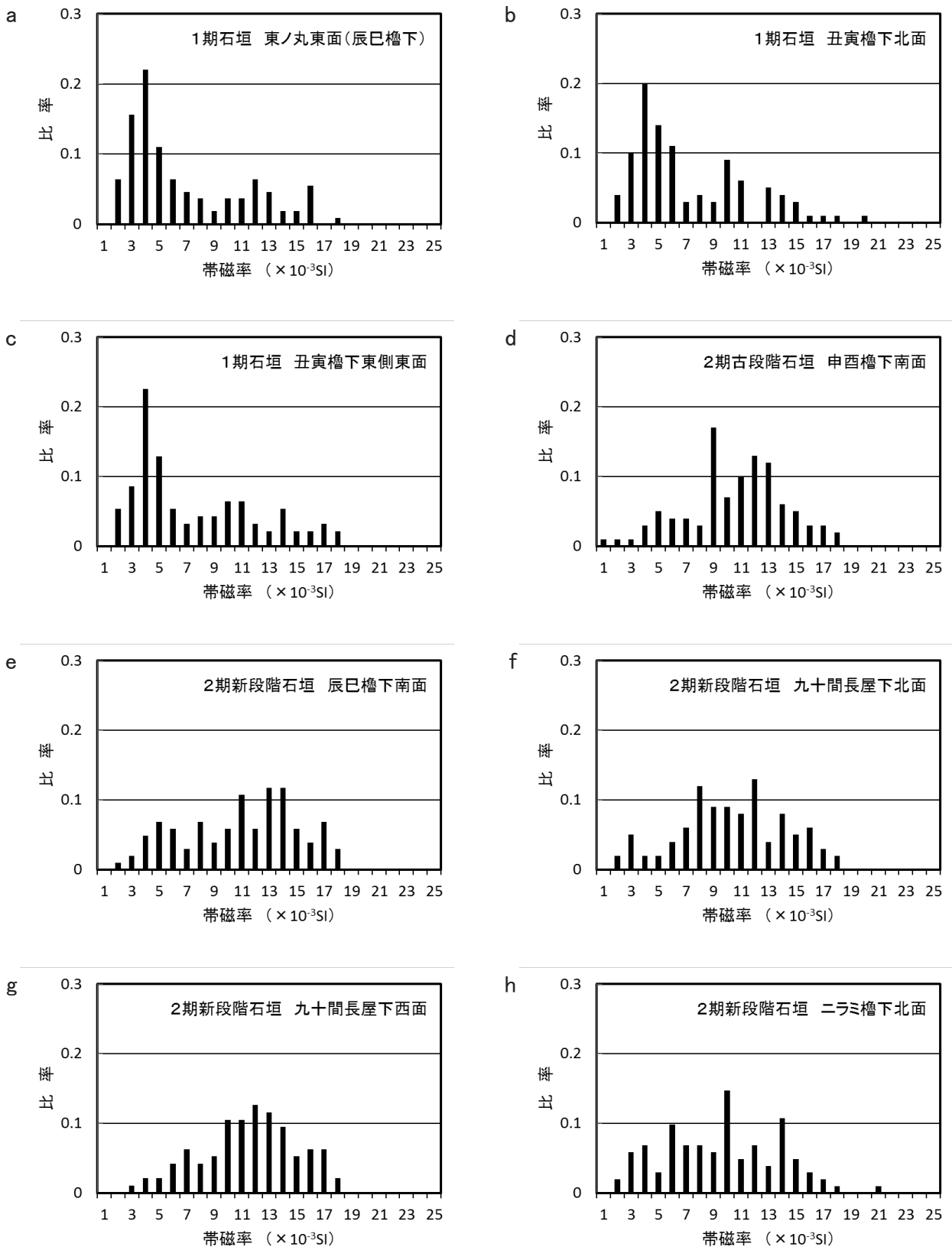
石川二ノ門下東面(高さ2～3mまでの築石91石)、本丸北面(東側で高さ約2mまでの築石167石)、本丸東面(高さ約3mまでの築石60石)、極楽橋下空堀北側南面(西側で高さ約2mまでの築石230石)での帯磁率ヒストグラムを、第4図k, l, m, nに棒グラフで示す。それぞれの累積曲線を第5図eに示す。

石川二ノ門下東面と極楽橋下空堀北側南面でのヒストグラムは、互いによく似ていて、累積曲線の形はS字状(タイプ2)であり、低帯磁率の比率がそれぞれ40%・42%、中帯磁率の比率がそれぞれ35%・38%であった。本丸北面と本丸東面でのヒストグラムは、互いによく似ていて、累積曲線の形はS字状(タイプ2)で、低帯磁率の比率がそれぞれ21%・22%、中帯磁率の比率がそれぞれ54%・52%であった。

4.3.6 金沢城5期石垣(寛文期, 1661～1672)

構築者は5代藩主の綱紀である。寛永期から寛文期にかけては、4代藩主の光高が夭折し(1645没)、利常が小松城で政務を行っていた関係上、当主不在の金沢城は、維持管理が十分でない状態に置かれていたと推定されている。綱紀への代替わりと相まって(寛文元年(1661)に江戸から金沢城に入城)、石垣修築の隆盛という機運を生み出すことになった。この期を代表する粗加工石積石垣は、二ノ丸北面(菱櫓下含む、寛文8年修築)と鯉喉櫓下(寛文4年修築)である。隅角部は一層精緻に整えられ、前代までみられた楔形の詰石も見られず、角石・角脇石は完全に密着する。更に角石の全面尻側にも半切石(角尻石)が伴うようになる。また、角の稜線を際立たせる縁取り加工が施される。築石部は、横目地が通る整然とした布積みで、規格的な粗加工石が用いられている。4期に出現した切石積石垣に様々な様式が現れる。

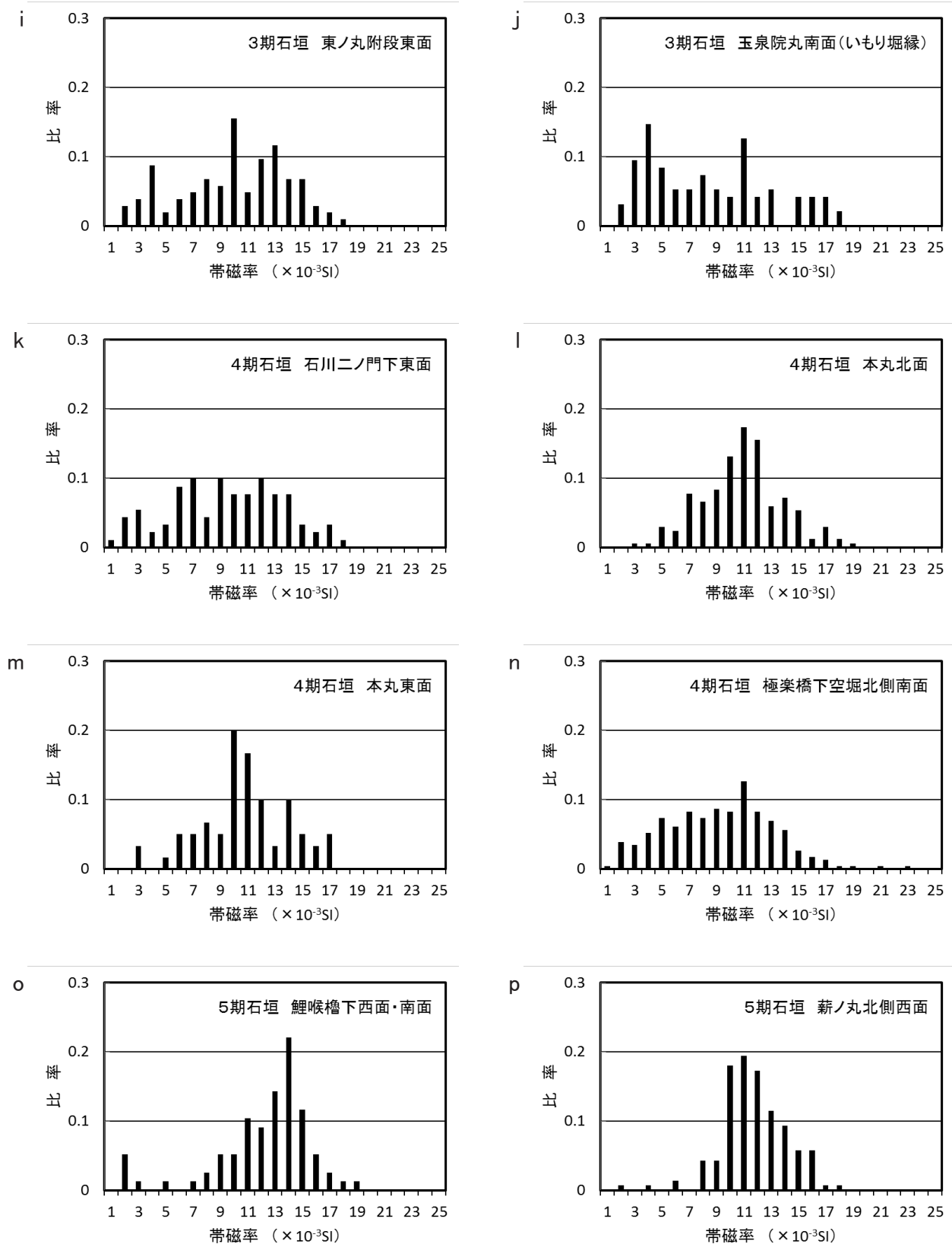
鯉喉櫓下西面・南面(寛文4年(1664)修築、築石77石)、薪ノ丸北側西面(寛文6年(1666)修築、高さ約2mまでの築石139石)での帯磁率のヒストグラムを、第4図o, pに



第4図 (1) 金沢城石垣での帯磁率ヒストグラム(棒グラフ)
 a ~ c : 1期(文禄期)石垣, d : 2期古段階(慶長前期)石垣, e ~ h : 2期新段階(慶長後期)石垣

Fig. 4 (1) Histograms of Magnetic susceptibility of Tomuro-ishi used in 16 stone walls of Kanazawa Castle.
 a ~ c : Bunroku period (1592-1596), d ~ h : Keityou period (1596-1615)

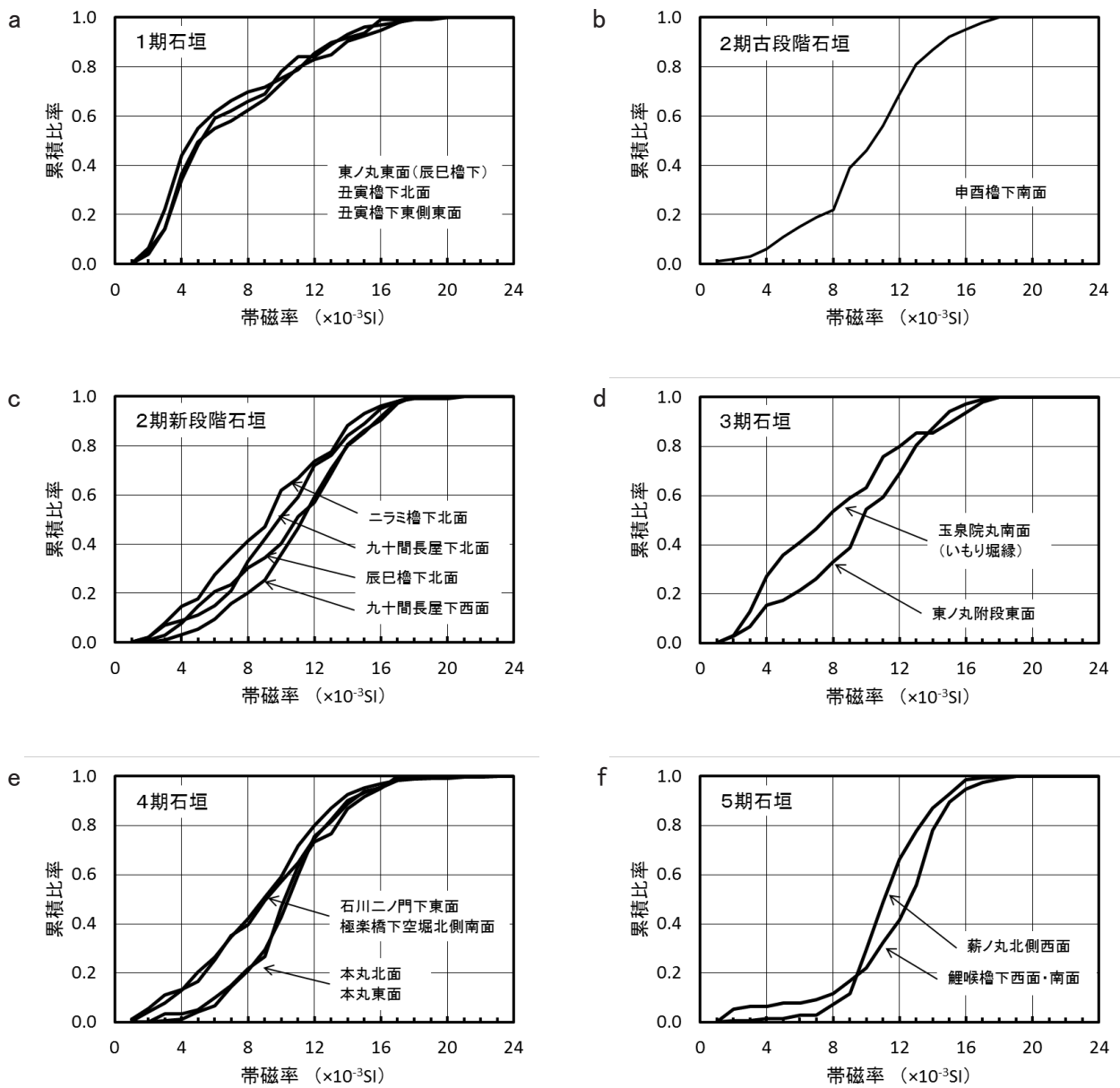
金沢城石垣（戸室石）の帯磁率（長）



第4図 (2) 金沢城石垣での帯磁率ヒストグラム(棒グラフ)

i ~ j : 3期(元和期)石垣, k ~ n : 4期(寛永期)石垣, o ~ p : 5期(寛文期)石垣

Fig. 4 (2) Histograms of Magnetic susceptibility of Tomuro-ishi used in 16 stone walls of Kanazawa Castle.
i ~ j : Genwa period (1615-1624), k ~ n : Kan-ei period (1624-1644), o ~ p : Kanbun period (1661-1672)



第5図 金沢城石垣での帯磁率ヒストグラム(累積曲線)
 a: 金沢城の1期(文禄期)石垣, b: 2期古段階(慶長前期)石垣, c: 2期新段階(慶長後期)石垣, d: 3期(元和期)石垣, e: 4期(寛永期)石垣, f: 5期(寛文期)石垣

Fig. 5 Histograms of Magnetic susceptibility of Tomuro-ishi used in 16 stone walls of Kanazawa Castle.
 a: Bunroku period (1592-1596), b ~ c: Keityou period (1596-1615), d: Genwa period (1615-1624), e: Kan-ei period (1624-1644), f: Kanbun period (1661-1672)

棒グラフで示す。それぞれの累積曲線を第5図fに示す。鯉喉槽下西面・南面と薪ノ丸北側西面の帯磁率のヒストグラムは、互いに似ていて、累積曲線の形はきついS字状（タイプ4）で、低帯磁率の比率がそれぞれ12%・7%と少なかった。

5. 考察

5.1 戸室石切丁場の変遷

富田（2013a）は、金沢城の場合、切石積の石垣を除けば石材の成形・調整などの加工を石切丁場で完了させることが原則であったので、(1) 丁場に残留加工を終えた完成品の石材と金沢城石垣の石材を対比し、残石から時期が特定できる採掘坑を典型例として、規模・形状や群構成、屑石の特徴等の遺構特性が類似する採掘坑は概ね同時期の所産であるとし、(2) 加工途上や完成品の石材が当時の作業状態を留めて採掘坑内に残されている場合は、その石材は丁場跡の廃絶時期を示すとして、採石域の変遷を次のようにまとめた。地域Ⅰ～地域Ⅳは第2図に示されている。

- 1期石垣（文禄期）：戸室山西麓から西方低丘陵の俵・中山地区にかけての範囲。地域Ⅰ含む戸室山西麓一帯で、少なくとも地域Ⅱの一部を含む。地域Ⅰに丁場跡が残る。
- 2期古段階～3期石垣（慶長期～元和期）：地域Ⅰを除くキゴ山から戸室山北部を含む範囲。岩屑なだれ堆積物の地質に加えてキゴ山や戸室山の本山域を含む広範囲に採掘域が広がる。地域Ⅱに丁場跡が残る。
- 4期石垣（寛永期）：前段階の採石域から地域Ⅱを除く範囲。戸室山・キゴ山の本山域にあたり、戸室山北端での採掘規模が拡大する。地域Ⅲに丁場跡が残る。
- 5期（寛文期）：戸室山北端の田島・清水地区（地域Ⅳ）へ石切丁場の集約統合が図られ、藩直営の「戸室山御丁場」が成立した。

5.2 戸室石切丁場での帯磁率ヒストグラム

4章に述べた各期石垣での帯磁率ヒストグラムの違いは、戸室石切丁場での採石域の変遷によるのではないかと考え、石川県金沢城調査研究所が2003年度に行った戸室山およびその周辺の全36地点での戸室石の帯磁率測定（以降では2003年度調査とする。）での値を用いて、戸室石切丁場での帯磁率ヒストグラムの地域差の有無を検討した。2003年度調査については、戸室石切丁場確認調査報告書Ⅰ（金沢城史料叢書9）に報告されている（西田，2008）。

2003年度調査での帯磁率測定地点（全36地点）を第2図に■印で示す。地域Ⅰに5地点18石、地域Ⅱに7地点27石、地域Ⅲに14地点62石、地域Ⅳに2地点8石の測定値がある。地域Ⅲを戸室山北中部～南部の地域Ⅲa（10地点43石）とキゴ山北西部の地域Ⅲb（4地点19石）に分割

する。地域Ⅲbに関連して、同じキゴ山溶岩ドームでの測定であるキゴ山北東部2地点7石とキゴ山南部2地点8石を加えた計8地点34石を「キゴ山」と地域分けした。各地域での帯磁率ヒストグラムを第6図a, b, c, d, e, fに棒グラフで示す。なお、末尾の注に述べる理由により、第6図に示す帯磁率ヒストグラムの作成では、2003年度調査での携帯用帯磁率計WSL-B（田中地質コンサルタント製）による測定値に補正係数0.75を乗じた値を用いた。地域Ⅰでの累積曲線を第7図aに、地域Ⅱでの累積曲線を第7図bに、地域Ⅲa（戸室山北中部～南部）での累積曲線を第7図cに、地域Ⅲb（キゴ山北西部）とキゴ山での累積曲線を第7図dに示す。地域Ⅳ（戸室山北端）については、測定数が少なかったため、累積曲線を求めなかった。

地域Ⅰと地域Ⅱでは、累積曲線の形は上に緩く凸で、低帯磁率（帯磁率 8×10^3 SI未満）の比率が約50%である。

地域Ⅲa（戸室山北中部～南部）では、累積曲線の形はS字状で、低帯磁率の比率が35%である。

地域Ⅲb（キゴ山北西部）でのヒストグラムは、測定数を増やしたキゴ山でのそれと似ている。キゴ山では、低帯磁率の比率が約50%で、累積曲線の形は上に緩く凸である。

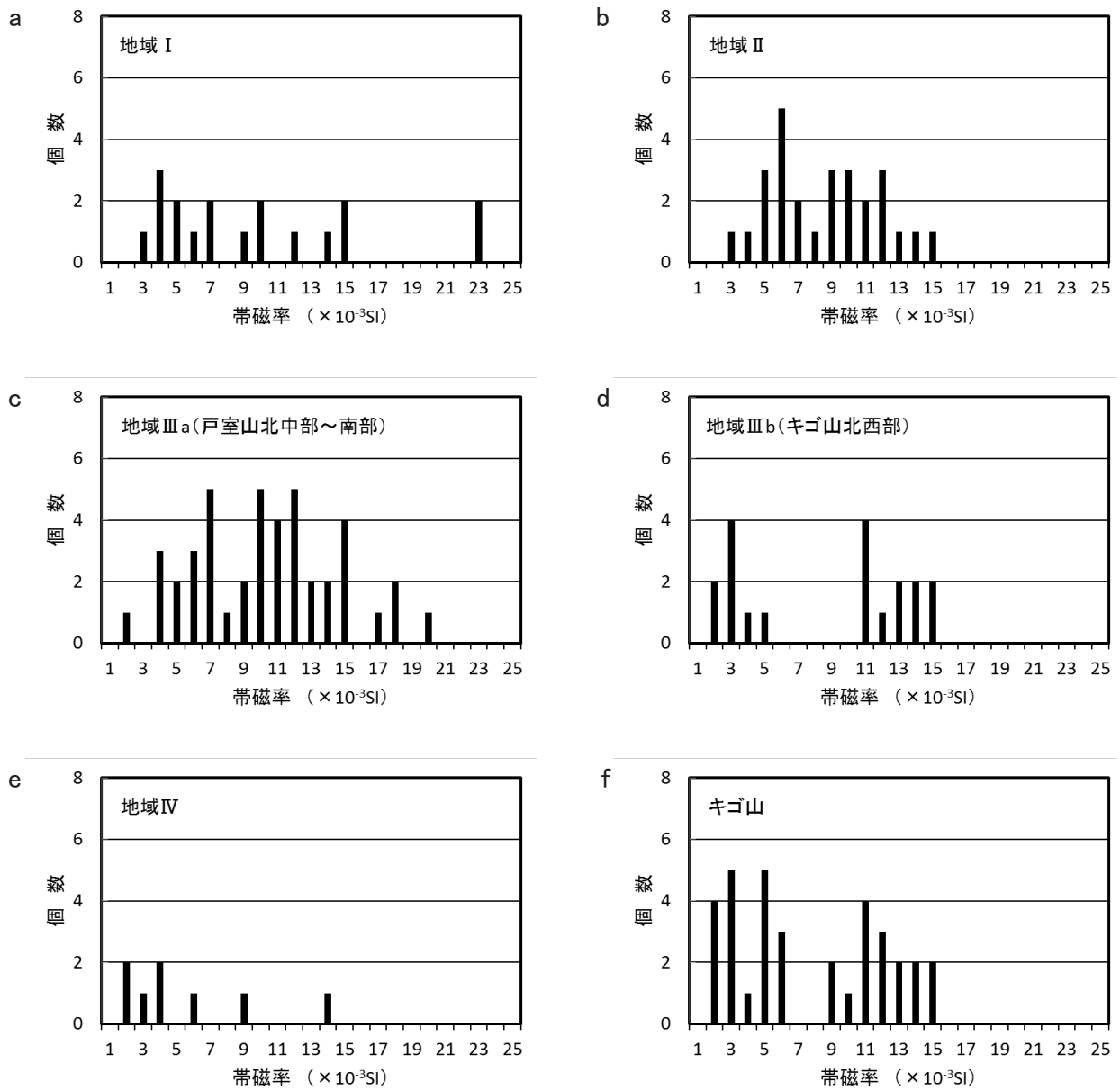
戸室山では表面に赤い戸室石（赤戸室石）が、内部に青い戸室石（青戸室石）が分布しており、赤戸室石は溶岩の表面が空気に触れて鉄分が酸化した部分である（石渡，2001）。赤戸室石では初生に含まれるマグネタイトの大部分が高温酸化によりヘマタイトに変化しており（星・石渡，2004）、帯磁率は赤戸室石で小さく、青戸室石で大きい（長，2013）。山体崩壊に伴う岩屑なだれがあった地域Ⅲaでの低帯磁率の比率は、岩屑なだれによって山体表面の帯磁率が小さい赤戸室石が域外（地域Ⅰと地域Ⅱ）に移動したことで、低帯磁率の比率が低下したと考えられる。

5.3 帯磁率ヒストグラムによる採石域の比定

第8図aに、1期（文禄期）の石垣3面での累積曲線を点線で、主な採石域であった地域Ⅰ（富田，2013b）での累積曲線を実線で示す。地域Ⅰでの累積曲線は、測定数18石の中に大きい帯磁率 22.3×10^3 SIと 22.4×10^3 SIの2石があったために、1期の3石垣での累積曲線より下側ある。これら2石を除くと、累積曲線は上に移動して、1期の3石垣での累積曲線にかなり近づく。

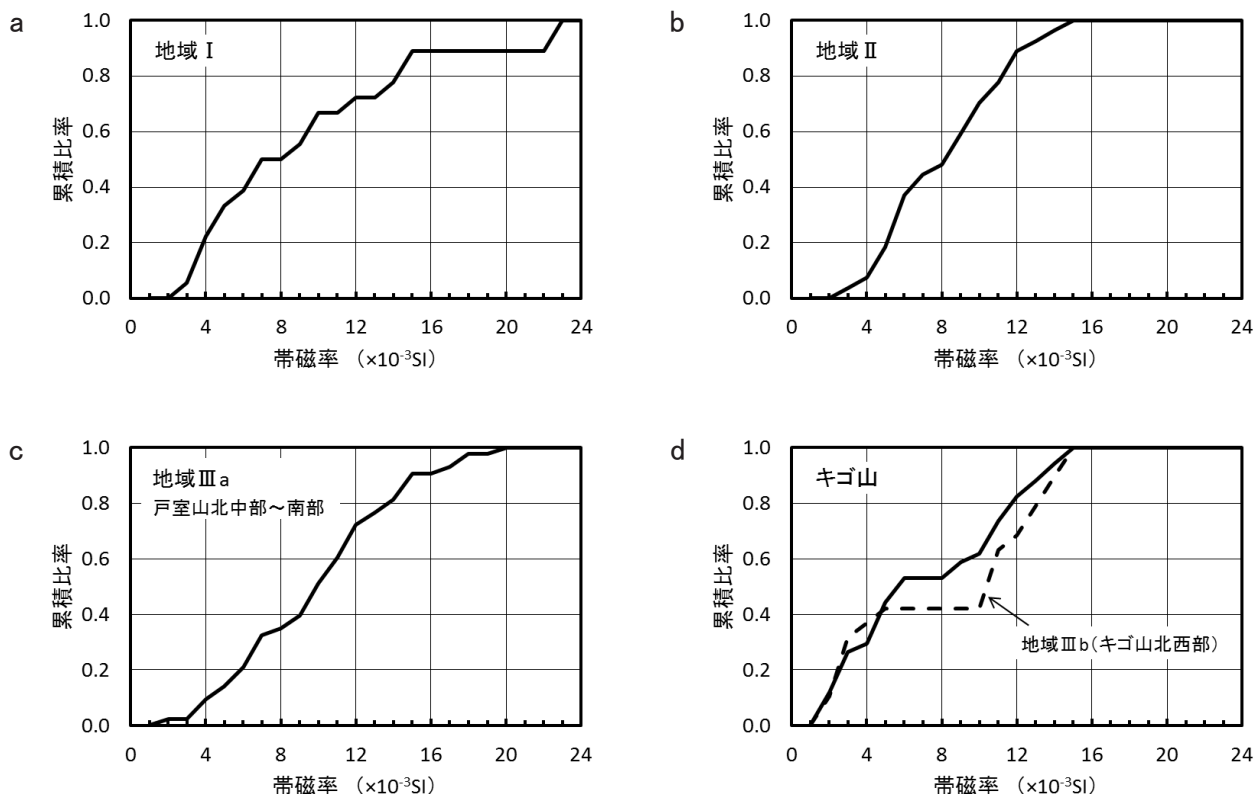
第8図bに、2期（慶長期）の5石垣での累積曲線を点線で、地域Ⅲaでの累積曲線を実線で示す。5石垣での累積曲線のS字形状が、地域Ⅲaでの累積曲線のS字形状と似ていることから、地域Ⅲaが採石域であったと比定する。

第8図cに、3期（元和期）の2石垣での累積曲線を点線で、地域Ⅲaとキゴ山での累積曲線を実線で示す。東ノ丸附段東面での累積曲線が地域Ⅲaでのそれとよく似ていることから、地域Ⅲaが採石域であったと比定する。



第6図 戸室石切丁場での帯磁率ヒストグラム(棒グラフ)
 a:地域 I, b:地域 II, c:地域 III a (戸室山北中部～南部), d:地域 III b (キゴ山北西部), e:地域 IV,
 f: キゴ山

Fig. 6 Histograms of magnetic susceptibility of Tomuro-ishi in the quarry area around Mt. Tomuro.
 a : area I, b : area II, c : area III a (west and south of Mt. Tomuro), d : area III b (north-west of Mt. Kigo), e : area IV, f : Mt.Kigo



第7図 戸室石切丁場での帯磁率ヒストグラム(累積曲線)
 a：地域Ⅰ，b：地域Ⅱ，c：地域Ⅲa（戸室山北中部～南部），d：地域Ⅲb（キゴ山北西部）とキゴ山
 Fig. 7 Histograms of magnetic susceptibility of Tomuro-ishi in the quarry area around Mt. Tomuro.
 a：area I，b：area II，c：area III a (west and south of Mt. Tomuro)，d：area III b (north-west of Mt. Kigo) and Mt.Kigo

玉泉院丸南面(いもり堀縁)の累積曲線はキゴ山でのそれとよく似ていることから、採石域はキゴ山(地域Ⅲb)であったと比定する。

第8図dに、4期(寛永期)の4石垣での累積曲線を点線で、地域Ⅲaでの累積曲線を実線で示す。4石垣での累積曲線のS字形状が、地域Ⅲaでの累積曲線のS字形状と似ていることから、地域Ⅲaが採石域であったと比定する。

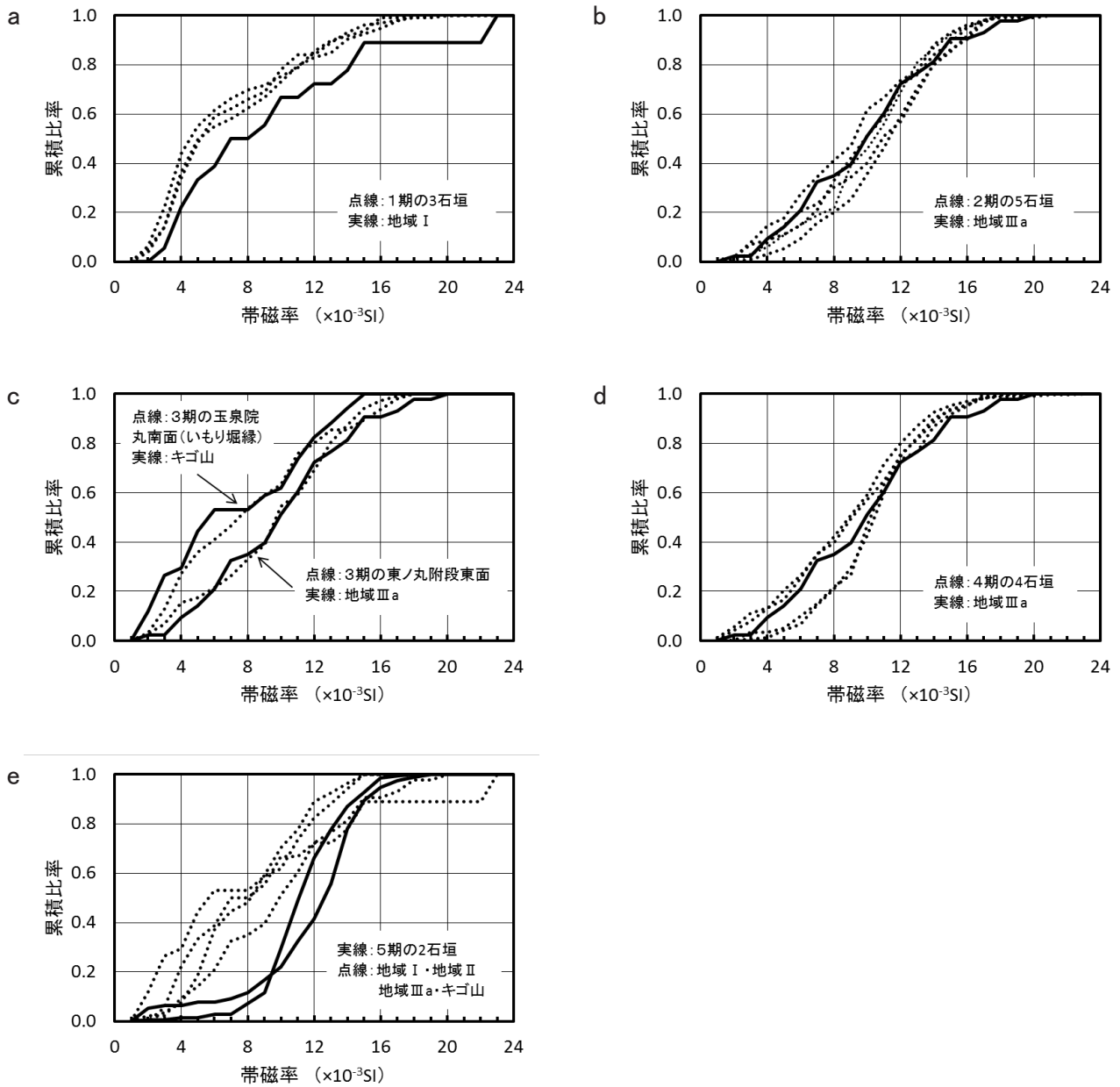
第8図eに、5期(寛文期)の2石垣の累積曲線を実線で、地域Ⅰ・地域Ⅱ・地域Ⅲa・キゴ山での累積曲線を点線で示す。2石垣の累積曲線は、地域Ⅰ・地域Ⅱ・地域Ⅲa・キゴ山いずれでの累積曲線と似ないことから、採石域はこれら地域でなかったと比定する。

これらの採石域比定結果は、富田(2013b)が戸室石切丁場に残留する石垣材と金沢城石垣の対比から導いた採石域の変遷と整合する。このことから、金沢城各期石垣に使われた戸室石での帯磁率ヒストグラムの違いは、採石域の変遷によると考えられる。

6. まとめ

金沢城1期から5期の代表的な石垣を選び、石垣に使われた戸室石の帯磁率を測定し、次の結果を得た。

- 1期(文禄期)の3石垣では、帯磁率の累積曲線の形は上に凸(タイプ1)で、低帯磁率($8 \times 10^{-3} \text{SI}$ 未満)の比率は62%～70%であった。
- 2期(慶長期)の5石垣では、帯磁率の累積曲線の形はS字状(タイプ2)で、低帯磁率の比率は20%～40%であった。
- 3期(元和期)の2石垣では、帯磁率の累積曲線の形はS字状(タイプ2)で低帯磁率の比率が33%のものと、累積曲線の形が上に緩く凸(タイプ3)で低帯磁率の比率が54%のものがあった。
- 4期(寛永期)の石垣4面では、帯磁率の累積曲線の形はS字状(タイプ2)で、低帯磁率の比率は21%～22%もしくは40%～42%であった。
- 5期(寛文期)の2石垣では、帯磁率の累積曲線の形はきついS字状(タイプ4)で、低帯磁率の比率は7%



第8図 金沢城石垣での帯磁率ヒストグラムと戸室石切丁場での帯磁率ヒストグラムの比較
 a : 1期石垣と地域Ⅰ, b : 2期石垣と地域Ⅲa, c : 3期石垣と地域Ⅲa・地域キゴ山, d : 4期石垣と地域Ⅲa,
 e : 5期石垣と4地域

Fig. 8 Comparison between histogram in stone wall and that in quarry.
 a : three stone walls in Bunroku period (1592-1596) (dotted lines) and area I (solid line), b : five stone walls in Keityou period (1596-1615) (dotted lines) and area III a (solid line), c : two stone walls in Genwa period (1615-1624) (dotted lines) and area III a and Mt.Kigo (solid line), d : four stone walls in Kan-ei period (1624-1644) (dotted lines) and area III a (solid line), e : two stone walls in Kanbun period (1661-1672) (solid lines) and four quarry areas (dotted lines)

～12%であった。

6. 石川県金沢城調査研究所の2003年度戸室石帯磁率調査での測定値を用いて、戸室石切丁場4地域での帯磁率ヒストグラムを作成し、金沢城の各期石垣でのヒストグラムとの類似性から採石域を比定した結果は、富田(2013a)が戸室石切丁場に残留する石垣材と金沢城石垣の対比から導いた採石域の変遷と整合した。

謝辞：石川県金沢城調査研究所との出会いは、財団法人石川県産業創出支援機構の仲介による。金沢城石垣での帯磁率測定と測定結果公表では、石川県金沢城・兼六園管理事務所の許可をいただいた。石川県金沢城調査研究所から2003年度の戸室石帯磁率調査データと石垣図面を提供いただいた。同研究所の木越隆三所長と富田和気夫主幹から原図使用の許可をいただいた。同研究所の富田和気夫主幹と西田郁乃調査研究専門員から帯磁率測定での助言や協力をいただくとともに、本稿への意見をいただいた。匿名の査読意見は本稿の改善に役立った。記して、皆様に感謝します。

補遺

注 KT-6測定値とWSL-B測定値の比較

2003年度調査では、携帯用帯磁率計WSL-B（田中地質コンサルタント製）を使って、各測定地点で原則4試料（実際は3～5個）の戸室石（転石）について、露出面中のなるべく平滑な4箇所各12回の測定を行い、その平均値を代表値としている（西田，2008）。なるべく平滑な場所を複数箇所選んで測定し平均値を代表値とする方式は、筆者の金沢城石垣での方式と同等であるが、金沢城石垣ではほとんどなかった帯磁率 20×10^3 SI以上が9石あった。この違いは帯磁率計の違いによる可能性が考えられたので、WSLが使われた文献報告値と筆者によるKT-6（Satis Geo製）での測定値を比較した。

WSL-Bを使った2003年度調査での最大値 29.9×10^3 SIは、筆者のKT-6による金沢城石垣での最大値 22.2×10^3 SIの1.35倍である。

古川(2015)がWSL-Cを使って計測した金沢城内・兼六園・尾山神社境内等の青戸室石10個での最大計測値 29×10^3 SIは、古川(2015)の青戸室石10個が含まれるかは不明であるが、筆者がKT-6を使って計測した金沢城内・兼六園・尾山神社境内の青戸室石での最大計測値 24.3×10^3 の1.2倍である。

菅頭ほか(2008)がWSL-Bを使って測定した、高岡市にある前田利長墓所外区の大型石燈籠の竿に使われた花崗岩の値 9.74×10^3 SIは、著者のKT-6での値 7.50×10^3 SIの1.30倍である。同石燈籠の基礎4石では、WSL-Bでの値 5.96×10^3 SI～ 11.2×10^3 SI（菅頭ほか，2008）は、著者のKT-6での値 4.17×10^3 SI～ 8.67×10^3 SIの1.26倍～1.43

倍である。

これらから、WSL-BおよびWSL-Cでの測定値はKT-6での測定値の1.2倍～1.4倍であると考えられ、第6図と第7図の作成では、金沢城石垣でのKT-6測定と比較するために、菅頭ほか(2008)のWSL-B測定値と筆者のKT-6測定値との比の平均値1.33から、2003年度調査でのWSL-B測定値に補正係数0.75（1.33の逆数）を乗じた値を用いた。

文 献

- 長秋雄(2013) 戸室石の帯磁率測定. 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18), 石川県金沢城調査研究所, 216-228.
- 古川知明(2015) 岩石帯磁率による近世地域石材の分類(予察). 富山市内石造物調査報告Ⅳ, 富山市教育委員会埋蔵文化財センター, 117-133.
- 星博幸・石渡明(2004) 石川県戸室火山溶岩ドームの岩石磁気と古地磁気. 地質学雑誌, **110**, 536-544.
- 池谷初恵(2010) 帯磁率による石材産地同定の可能性. 中世東アジアにおける技術の交流と移転—モデル, 人, 技術, 平成18年度～平成21年度科学研究費補助金(基盤研究(A))研究成果報告書, 107-118.
- 石川県金沢城調査研究所編(2009) よみがえる金沢城2 - 今に残る魅力をさぐる -. 石川県教育委員会, 139p.
- 石渡明(2001) 金沢周辺 - 火山と火山岩. 北陸の自然をたずねて, 日曜の地学6, 築地書館, 東京, 92-97.
- 石渡明・田崎和江・田崎耕市(2001) 金沢市の戸室火山岩屑流堆積物の特徴とその中の木片の¹⁴C年代. 日本地質学会第108回学術大会講演要旨, 140.
- 菅頭明日香・酒井秀男・泉吉紀・栗山雅夫(2008) 石造文化財の磁化特性による研究—前田利長墓所内石造物の帯磁率測定. 高岡市前田利長墓所報告書, 高岡市教育委員会, 109-111.
- 木越隆三(2013) 戸室石切丁場の歴史と石引道の管理. 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18), 石川県金沢城調査研究所, 229-269.
- 北垣總一郎・木越隆三・石野友康・富田和気夫・西田郁乃・加藤克郎・布尾幸恵・細田隆博(2008) 戸室石切丁場確認報告書Ⅰ(金沢城史料叢書9). 石川県金沢城調査研究所, 253p.
- 西田郁乃(2008) 戸室石帯磁率調査報告, 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅰ(金沢城史料叢書9), 石川県金沢城調査研究所, 190-194.
- 酒寄淳史(2013a) 地質環境. 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18), 石川県金沢城調査研究所, 13-19.
- 酒寄淳史(2013b) 戸室石の岩石特性. 戸室石切丁場確

- 認調査報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18), 石川県金沢城調査研究所, 213-215.
- 酒寄淳史・中田朋子・奥村博之・林信太郎(2004) 金沢市の戸室火山における溶岩の分布—田島城跡溶岩ドームの発見—. 日本海城研究, no.35, 117-124.
- 先山徹(2005) 近畿地方西部～中国地方東部における白亜紀～古第三紀火成岩類の帯磁率—帯状配列の検討と歴史学への適用—. 人と自然, no.15, 72-80.
- 滝川重徳(2012) 諸大名家の石垣 前田家(加賀). 城郭石垣の技術と組織(金沢城史料叢書16), 石川県金沢城調査研究所, 237-294.
- 富田和気夫(2008) 分布調査報告. 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅰ(金沢城史料叢書9), 石川県金沢城調査研究所, 13-76.
- 富田和気夫(2013a) 戸室石切丁場の概要. 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18), 石川県金沢城調査研究所, 20-36.
- 富田和気夫(2013b) 調査の経緯と結果. 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18), 石川県金沢城調査研究所, 1-4.
- 富田和気夫(2013c) 歴史的環境. 戸室石切丁場確認調査報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18), 石川県金沢城調査研究所, 5-12.
- 富田和気夫・西田郁乃・木越隆三・小此木真理・酒寄淳史・長秋雄(2013) 戸室石切丁場確認報告書Ⅱ(金沢城史料叢書18). 石川県金沢城調査研究所, 385p.

(受付: 2015年3月13日; 受理: 2015年5月28日)

地質調査総合センター研究資料集

- 606 富士火山南西部の地質 山元 孝広
- 607 地熱開発促進調査の地化学情報整備 佐々木 宗建・阪口 圭一・佐々木 進
- 608 西之島火山：岩石学的変数のコンターマップ 宮城 磯治・下司 信夫
- 609 第49回 CCOP 年次総会技術セッション論文集 内田 利弘 他3名
- 610 第23回地質調査総合センターシンポジウム「日本列島の長期的地質変動の予測に向けた取り組みと今後の課題－数十万年の過去を解明し、将来を予測する技術・知見・モデル－」 地質調査総合センター
- 611 地質標本館所蔵鉱物の高波長分解能反射スペクトルデータ 坂野 靖行・古宇田 亮一
- 612 Geological evidence of AD 869 Jogan tsunami – a brochure for peeled tsunami deposit – (津波堆積物のはぎ取り標本の解説パンフレット) 澤井 祐紀
- 613 日本の主要第四紀火山の積算マグマ噴出量階段図 山元 孝広
- 614 国際標準地球磁場 IGRF とその計算ソフトウェア (5) 中塚 正
- 615 噴火推移資料集 (その1) 及川 輝樹・宝田 晋治・東宮 昭彦・下司 信夫・星住 英夫・川辺 禎久・古川 竜太・石塚 吉浩
- 616 日本列島におけるスラブ起源水の上昇地域の分布図 風早 康平・高橋 正明・切田 司・内藤 一樹・渡部 芳夫
- 617 第4回火山巡回展伊豆大島火山－火山の恵みと2013年の土砂災害－ 川辺 禎久・西谷 香奈・加治屋 秋実・安孫子 昌弘・中林 利郎・山田 三正

地質調査総合センターの最新出版物

5万分の1地質図幅	南部・北川・鴻巣・川俣・冠山
20万分の1地質図幅	静岡及び御前崎(第2版)・新潟(第2版)・横須賀(第2版)・大分(第2版)
200万分の1地質編集図	No. 4 日本地質図(第5版) No. 11 日本の火山(第3版)
特殊地質図	No. 40 関東平野中央部の地下地質情報とその応用
海洋地質図	No. 83 襟裳岬沖海底地質図(1:20万) No. 84 種子島付近表層堆積図(1:20万)
鉱物資源図	No. 7 南西諸島(1:50万)
構造図	No. 14 全国主要活断層活動確率地図
火山地質図	No. 18 蔵王火山地質図(1:2.5万) No. 19 九重火山地質図(1:2.5万)
水文環境図	No. 8 石狩平野(札幌)
空中磁気図	No. 45 福井平野地域高分解能空中磁気異常図 No. 46 養老断層地域高分解能空中磁気異常図
重力図	No. 30 徳島地域重力図(ブーゲー異常) No. 31 京都地域重力図(ブーゲー異常) S3 甲府地域重力構造図(ブーゲー異常)
海外地球科学図	アジア地質図(1:500万) 中央アジア鉱物資源図(1:300万) アジア鉱物資源図(1:500万)
海陸シームレス地質図	S-4 海陸シームレス地質情報集「石狩低地帯南部沿岸域」
燃料資源図	FR-3 燃料資源地質図「関東地方」
土壌評価図	E-6 表層土壌評価基本図「茨城県地域」
数値地質図	G-16 20万分の1日本シームレス地質図 DVD版 G-17 九州地質ガイド GT-4 全国地熱ポテンシャルマップ S-2 海陸シームレス地質情報集「新潟沿岸域」 S-3 海陸シームレス地質情報集「福岡沿岸域」 V-3 口永良部島火山地質データベース P-2 日本重力データベース DVD版 G20-1 20万分の1数値地質図幅集「北海道北部」第2版 G20-2 20万分の1数値地質図幅集「北海道南部」第2版
その他	日本の熱水系アトラス 海と陸の地球化学図

地質調査研究報告編集委員会

委員長 鈴木 淳
副委員長 吉岡 敏和
委員 大谷 竜
長 森 英明
柳澤 教雄
川邊 禎久
神宮司 元治
内野 隆之
森尻 理恵
高橋 浩
工藤 崇
田中 明子
板木 拓也
清水 徹

事務局

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
地質調査総合センター
地質情報基盤センター 出版室
<https://www.gsj.jp/inquiries.html>

Bulletin of the Geological Survey of Japan Editorial Board

Chief Editor: Atsushi Suzuki
Deputy Chief Editor: Toshikazu Yoshioka
Editors: Ryu Ohtani
Hideaki Nagamori
Norio Yanagisawa
Yoshihisa Kawanabe
Motoharu Jinguuji
Takayuki Uchino
Rie Morijiri
Yutaka Takahashi
Takashi Kudo
Akiko Tanaka
Takuya Itaki
Toru Shimizu

Secretariat Office

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Geological Survey of Japan
Geoinformation Service Center Publication Office
<https://www.gsj.jp/en/>

地質調査研究報告 第66巻 第1/2号
平成27年6月9日 発行

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
地質調査総合センター

〒305-8567
茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

Bulletin of the Geological Survey of Japan
Vol.66 No.1/2 Issue June 9, 2015

Geological Survey of Japan, AIST

AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1, Higashi,
Tsukuba, Ibaraki 305-8567 Japan

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 66 No. 1/2 2015

CONTENTS

Elemental analysis of bonanza ores of the Ryosen veins, Hishikari epithermal Au–Ag deposit, Japan, using micro X-ray fluorescence (μ -XRF) Toru Shimizu	1
Radiometric age of a newly recognized Quaternary volcano: Sasamoriyama Volcano, NE Japan Takahiro Yamamoto	15
The AMS ^{14}C age of plant fossils in the travertine at Aso, TaikiTown, central Mie Prefecture, southwest Japan Takeyuki Ueki	21
Magnetic susceptibility histogram of Tomuro andesite used in stone walls of Kanazawa Castle – natural stone walls, divided stone walls and roughly shaped stone walls Akio Cho	25