

フッ素の岩石学への適用 -再訪-

蟹澤 聰 史¹⁾

1. はじめに

火成岩成因論を考える上で揮発成分の役割はたいへん大きい。揮発成分はマグマの形成と進化、珪酸塩メルトの物理的性質などに影響を与える。揮発成分の大部分はH₂Oで、その他の成分としてはH₂S, SO₂, CO₂, HCl, HF, 稀ガスなどがある。H₂Oは珪酸塩中で一部がOHイオンとなり、ネットワークを形成するイオンを解重合 (depolymerize) する。解重合の影響は珪酸塩メルト中での移動しやすい(OH)⁻が分離した気相を形成しやすくする。この中で、フッ素はそのイオン半径が133pm (1.33 Å)で、酸素のそれの140pm (1.40 Å)にたいへん近い。また、フッ化物は珪酸塩メルト中での拡散速度が(OH)⁻よりも小さく、また他のハロゲンと異なり揮発相にほとんど入らない (Manning *et al.*, 1980など)。そのため、含水鉱物中で(OH)⁻を置き換えることがしばしば起こる。したがって、岩石学においてフッ素の挙動を知ることはきわめて大きな意義があるものといえる。

このように重要な意義があるにもかかわらず、1970年代までは岩石・含水珪酸塩鉱物についてフッ素の分析まで行ったデータはごく少なく、現在でも必ずしもルーチン化しているとはいえない。その理由は、フッ素の分析は非常に難しいというのがそれまでの常識であり、岩石学者が自分でフッ素の分析を行うことは至難であった。1970年代当時、私は日本各地の花崗岩類の黒雲母や角閃石の化学分析を行っており、全岩分析を行った試料とともに、自分で分離した鉱物試料をたくさん手元を持っていた。その頃には、片田正人、金谷 弘、石原舜三の諸氏が地質調査所で北上山地や領家帯

において花崗岩類の研究を始めておられ、帯状配列や磁鉄鉱系列-チタン鉄鉱系列を提唱される直前で、同氏らや現琉球大学の加藤祐三氏とサンプルリングに携わったことが大きな力となった。一方で、EPMAによる鉱物の分析データが各大学の地質鉱物関係の教室で出始めた頃であったが、教養部にはそのような機器類もなく、何とか人のやらない独自の研究が出来ないかと悩んでいた。フッ素の分析を比色法で試みたが、発色も不安定で経時変化が大きく、なかなかうまく行かなかった。その折、都立大学から来られた地球化学の一国雅巳先生が温泉沈殿物のフッ素の分析をイオン電極法で始められており、この方法が珪酸塩のフッ素の分析に適用されるという報告を知った (Ingram, 1970など)。私はこの方法を用いて深成岩類、および変成岩類中、ならびに雲母や角閃石などのフッ素定量を計画した。小規模な教養部予算と科研費でようやくオリオン701型イオンメーターを購入することができ、本格的に分析を始めた。そして、それまでの蒸留-比色法に較べて格段に分析方法が簡便で再現性の良いことが分かった (蟹澤, 1978)。研究は順調にいったが、1978年6月12日、青木謙一郎先生の貴重なマントルの試料を分解している最中に宮城県沖地震が起こり、再び先生に試料を分けていただいた。その頃、青木先生の院生だった石川賢一君から火山岩中のフッ素の分析をやってみたいという希望があり、私と二人で片っ端から250個を越える試料について分析を行い、成果は次第にできた (Kanisawa, 1979; Kanisawa *et al.*, 1979; Aoki and Kanisawa, 1979; Ishikawa *et al.*, 1980; Aoki *et al.*, 1981, 蟹澤・青木, 1980; 青木ほか, 1982など)。塩素の分析も当然考えており、試行の

1) 東北大学名誉教授：
〒982-0801 仙台市太白区八木山本町2-19-14

キーワード：フッ素、ハロゲン、含水鉱物、雲母、角閃石、燐灰石、火成岩、花崗岩

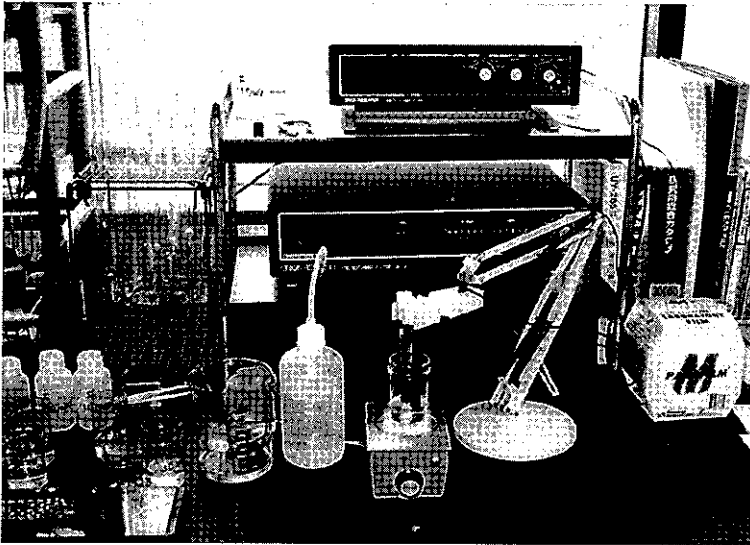


写真1

上部のものがORION 701型イオンメータ、下部にあるのは後から購入したORION 901型デジタルイオンメーター、マグネチックスターラーの上の黒い2本がイオン電極と比較電極(戸谷成寿君撮影)。

結果、イオン電極法でも可能なことを確かめたが、小規模な実験室では一カ所でいろんな分析を並行して行う必要があり、塩酸などの使用も日常的だったので汚染の恐れのため実現には至らなかった。

1970年代には雲母や角閃石について、フッ素や塩素の分析まで行った例は多くはなかった。またF⁻や(OH)⁻を含んだ実験も少なく、Munoz and Ludington (1974, 1977)によるものがその代表的なものであった。その後、Petersen *et al.* (1982), Valley *et al.* (1982), Munoz (1984)らは、雲母や角閃石のフッ素および塩素の重要性を指摘し、分析のルーチン化を唱えた。その後しばらくは、フッ素を初めとするハロゲンの天然の岩石への適用は積極的には行われてこなかったようである。しかし1990年代になって再びハロゲンに関する研究が行われるようになり、実験的研究も次々と発表されるようになった。その理由の一つは、花崗岩類の分類の研究が世界各地で活発に行われた結果、A-タイプ花崗岩類においてはフッ素の挙動とHFS元素^{註1)}との関係が大きいことなどが注目されるようになったことであろう。さらに、Sn, Nbなどの希元素鉱床の成因との関連も注目された。また、造岩鉱物中のハロゲンについてもEPMAによる分析方法が確立されて、より細かい議論が可能となったこと、黒雲母や角閃石中のハロゲンと珪長質メルトとの関係に関する実験結果も出るようになったことなどが挙げられよう。私の購入したイオンメーターは四半世紀を越えて、まだ現役で活躍している(写真1)。2000年2月、私の退官直前に

は山形大学理学部の戸谷成寿君が来訪して青麻火山噴出物のフッ素分析を行い、興味ある結果を報告した(Toya *et al.*, 2001)。

本論では、このような背景を基に、主として火成岩岩石学における1990年代以降のフッ素を中心としたハロゲンの研究とその意義について紹介する。

2. 珪長質岩中でのフッ素の挙動、とくにA-タイプ花崗岩類におけるフッ素の役割

A-タイプ花崗岩類は、その名前の由来(anorogenic)の通り、いわゆる島弧や衝突帯では少なく、非造山帯といわれる伸張テクトニクスのリフト帯などに産する。これらの花崗岩類はSiO₂, Na₂O + K₂O, Fe/Mg比が大きく、F, Ga, SnやZr, Nb, Yなどの高電荷陽イオンおよびREE (Euを除く)に富み、低CaO, Ba, Srで、比較的高温で無水に近く、F, Clに富んだマグマから晶出した(Whalen *et al.*, 1987)。また、A-タイプ花崗岩類で注目すべきことは高温と高ハロゲン含有量によってマグマは低粘性で流動的となり、地殻浅所に容易に到達し易い(Eby, 1990)。ハロゲンの起源については、マントルに由来(Bailey, 1980)、あるいはマグマが抽出された後のハロゲンに富む残存角閃石や黒雲母から部分融解によって解放されたもの(Collins *et al.*, 1982)などの考えがある。また、ハロゲン、特にフッ素は錯イオンを形成してA-タイプ花崗岩類にHFS元素を濃集する役割を果たすと考えられる(Eby,

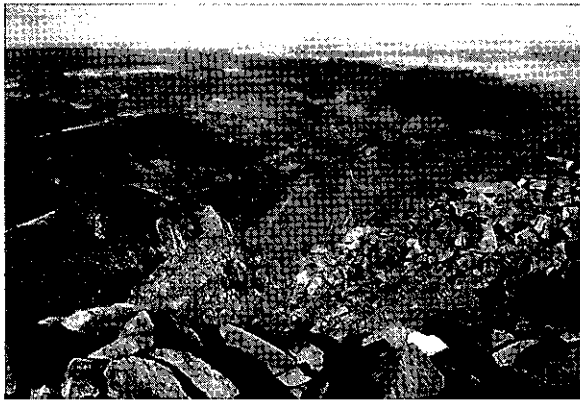


写真2 北アメリカ、コロラドスプリングスのPikes Peak頂上(標高4,300m)付近の露頭(蟹澤 撮影)。

1990)。また、A-タイプ花崗岩類はSn, Mo, Bi, Nb, W, TaおよびFなどの鉱化作用を伴う。このような花崗岩類の活動は、原生代から新生代に至る各時代を通して各地域に起こっている。

アメリカ、コロラドスプリングスにほど近いPikes Peakバソリス(写真2)はおおよそ10億年の年代を示すA-タイプ花崗岩で、マントル由来マグマの分別とトータル岩質地殻岩石の再融解の2つの起源が考えられる(Smith *et al.*, 1999)。20世紀初頭に、この地方には虫歯を病む人々が少なく、茶色の斑点のある斑状歯をもつ人の多いことが明らかにされた。この原因として、この地方の飲料水にはおおよそ1ppmのフッ素が含まれていることが原因であり、フッ素が虫歯予防になるという説で一躍有名になった。このような高濃度のフッ素がみられるのは、Pikes Peak花崗岩の高いフッ素量が関係しているのであろう。

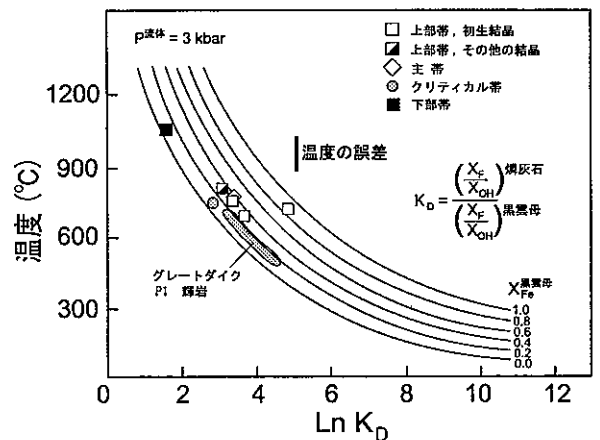
フッ素とHFS元素とがマグマ分化の後期に錯体を作ることに関しては、Charoy and Raimbault (1994)、Smith *et al.* (1999)によって指摘され、さらにエジプト東部のA-タイプ花崗岩類におけるFとHFS元素との相関からの示唆がある(Moghazi *et al.*, 1999)。西田ら(2002)はCO₂流体による片麻岩からチャルノックタイトへの変化におけるGaとFとの親和性について報告した。

3. 火山岩中のハロゲンの挙動

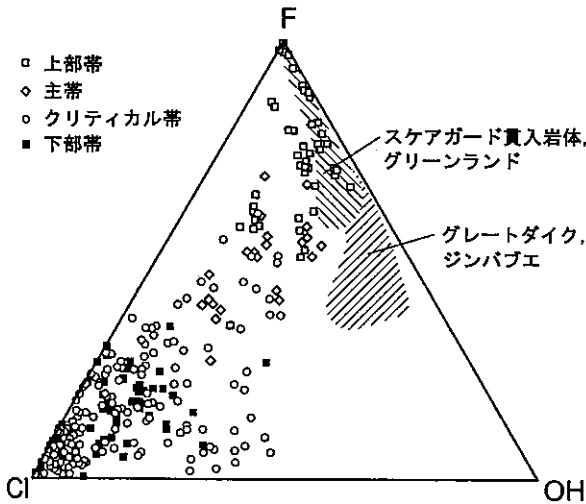
フッ素は他の揮発成分に較べて珪酸塩メルトへの

親和性が強いといわれている一方、アイスランド、ヘクラ火山のテフラに吸着した可溶性フッ素(Oskarsson, 1980)など、火山ガス組成としての存在が考えられるため、マグマからの散逸が懸念されていた。溶岩流からのフッ素の散逸に関しては、Ishikawa *et al.* (1980)、Stecher (1998)、およびHansteen and Gurenko (1998)によってごく表面のみに限られることが確認されている。これに対し、塩素や硫黄は共存する流体相に入りやすく、そのため脱ガスしやすい。しかしながら、高フッ素流紋岩の全岩組成と石英斑晶に含まれるガラスの組成との比較から、Li, Cl, Ca, H₂Oとともにフッ素は脱ガスしたとの報告もある(Webster and Duffield, 1994)。

Aoki *et al.* (1981)は、大陸地域、島弧、海洋島、ならびに海洋底に産する苦鉄質火山岩中のフッ素測定の結果、K₂OとFとの相関を見いだし、大陸地域と島弧の玄武岩ではK₂O/F比が30-20の範囲内でソレアイト、アルカリ岩、過アルカリ岩質玄武岩の順でほぼ直線的に増加すること、金雲母が火山岩中のK₂Oの起源になること、火山岩中のH₂Oの推定が可能であることを示した。また、海洋島や海洋底の玄武岩では、K₂O/F比が20よりも小さい。一方、カルクアルカリ岩中では、Fが含水鉱物へ取り込まれるためK₂Oとの相関は低い(Ishikawa *et al.*, 1980)。Stecher (1998)は、アイスランドのソレアイト系列の火山岩類、ならびに北極海のヤン・マイエン(Jan Mayen)島のK₂Oに富むアルカリ岩類のフッ素の分析を行った。彼のデータは、玄武岩につ



第1図 Zhu and Sverjensky (1992)による煨灰石-黒雲母の地質温度計と、それを応用したWillmore *et al.* (2000)による南アフリカBushveld貫入岩体の平衡温度。

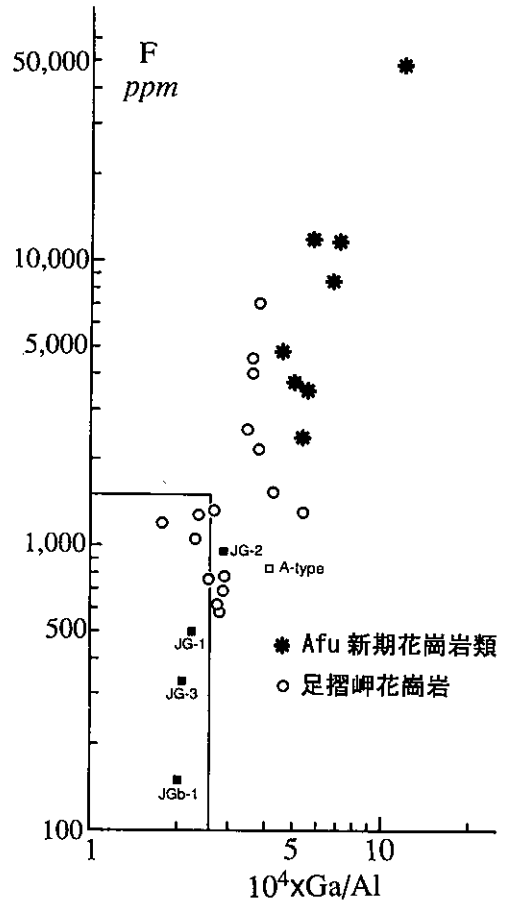


第2図 南アフリカBushveld貫入岩体、ならびにGreat Dyke, Skaergaard貫入岩体のF-Cl-OHを示す (Willmore *et al.*, 2000).

いてはAoki *et al.* (1981)の海洋島の結果とほぼ一致するが、FとPに関しては中性岩では燐灰石、アルカリ岩では雲母の晶出で減少することを示している。ソレアイト系列の岩石とアルカリ岩類は、F、P、K₂Oの割合から考えて、起源地域が異なっていたと説明した。累帯マグマ溜まりの成因や苦鉄質マグマのマグマ溜まりへの供給に関して、含水鉱物のハロゲンの変化を用いて推定しようとの試みも行われている (Matthews *et al.*, 1999)。

東北日本弧の第四紀火山噴出物のフッ素含有量は少ないが、最近、青麻火山噴出物中から、F含有量が全岩で1,600ppm、角閃石では4%に達する苦鉄質包有物が報告され、苦鉄質包有物の成因への手がかりとなる可能性が考えられている (Toya *et al.*, 2001)。

燐灰石は微量ではあるが、火山岩類や深成岩類に広く産出し、F、Cl、および(OH)の変化が大きい鉱物である。Stormer and Carmichael (1971)は燐灰石中のF-Cl-OHの変化が地質温度計として有効なこと、Candela (1986)、Tsuchiya (1986)はマグマおよび熱水過程における揮発成分の指標になることを示した。その後、燐灰石の地質温度計は黒雲母の八面体陽イオンによる影響 (Ludington, 1978)、固溶体モデル (Zhu and Sverjensky, 1992)などを考慮して改良された (第1図)。さらに、Sallet (2000)は黒雲母ならびに燐灰石と流体とのF-OHに関する実験



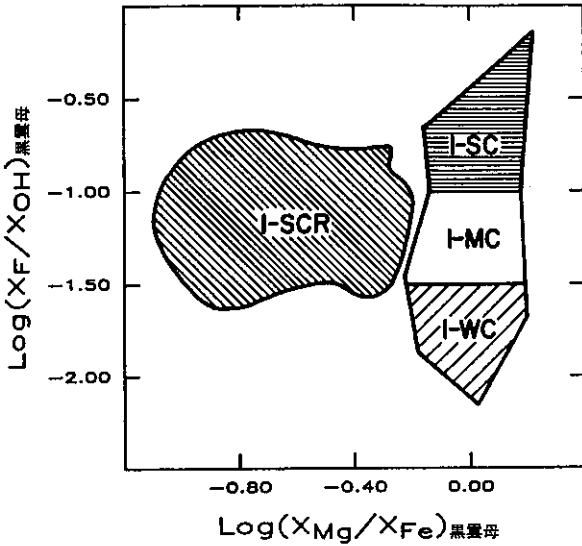
第3図 A-タイプ花崗岩中のフッ素とGaとの関係。今岡ら(1991)による図を簡略化。

を基に新たな温度計を提案した。Boudreau *et al.* (1995)、Willmore *et al.* (2000)は、層状岩体の燐灰石-黒雲母におけるハロゲンの挙動について興味ある結果を報告した (第2図)。すなわち、南アフリカ、ブッシュフェルト (Bushveld) 岩体中の燐灰石は岩床の上部ほどCl/F比が小さく、共存する黒雲母のCl/F比は小さいが燐灰石のCl/Fと整合的に変化する。この岩体中の親銅元素や白金族元素の分布は、粒間にあった流体の作用が大きかったことを示す。Halter and W-Jones (1999)は、白雲母とトパーズ間のF-OH交換反応に基づいた地質温度計がグライゼン鉱化作用の場に適用されることを示した。

4. 含水鉱物中のハロゲンについて

4.1 日本、およびシエラネバダの花崗岩類

日本の花崗岩類ならびにその中の角閃石や黒雲



第4図 黒雲母の X_{Mg}/X_{Fe} - X_F/X_{OH} と花崗岩類の汚染の程度との関係 (Ague and Brimhall, 1988a). I-SC; I-MC; I-WCならびにI-SCRは、弱汚染のI-タイプ; 中程度の汚染のI-タイプ; 強汚染のI-タイプ; ならびに強汚染で還元されたI-タイプをそれぞれ示す。

母中のフッ素については、Kanisawa (1979), Kanisawa *et al.* (1979), Kanisawa (1983)が北上、阿武隈、山陰、および領家帯のものについて報告した。島弧にみられる花崗岩類はもともとフッ素含有量が少なく、黒雲母中のフッ素は角閃石中のものに較べておよそ2倍含まれること、黒雲母中のF-OH交換反応が700°Cで起こったと仮定すると、黒雲母と共存する流体相では、北上山地の場合、 H_2O/HF は $10^5 \sim 10^4$ 程度、領家帯、山陰帯、北部阿武隈の一部ではそれよりやや高く $10^4 \sim 10^3$ に達したことを明らかにした。また足摺岬花崗岩は日本の花崗岩類の中でフッ素含有量が高く、A-タイプ花崗岩類やアルカリ花崗岩類に類似することが報告され(村上ら, 1983), その後Gaとフッ素がよく相関し、A-タイプに属することが明らかにされた(今岡ら, 1991)。第3図にA-タイプ花崗岩のフッ素とGa/Alの関係を示す。Nedachi (1980), Nedachi *et al.* (1984)は、九州新第三紀花崗岩類のフッ素と塩素の挙動が内帯、外帯I、外帯IIで異なること、錫鉍化作用に関連した花崗岩は異常に高いフッ素を含むことを見いだした。Sato (1980)は、日本列島のフッ素鉍床は西南日本のチタン鉄鉍系花崗岩に関連し、地

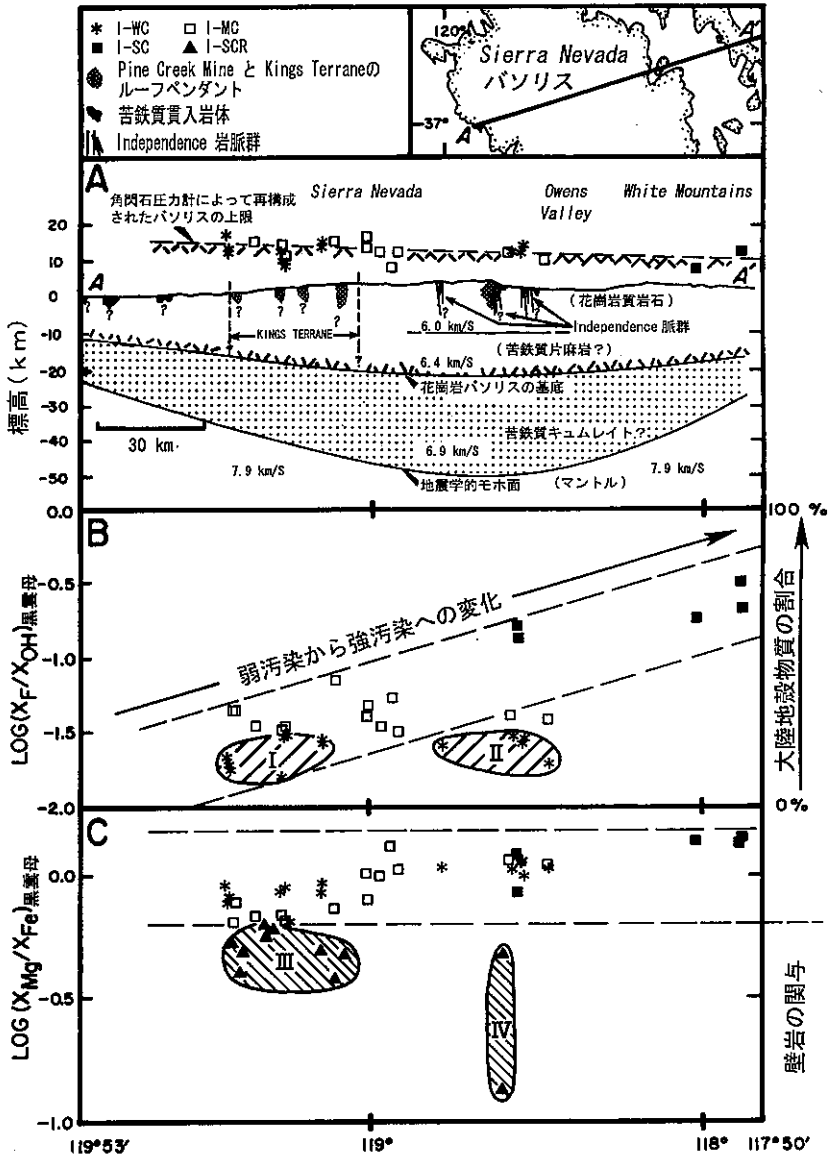
殻物質の関与を示唆した。

カリフォルニア、シエラネバダバソリス (Sierra Nevada Batholith) および周辺の花崗岩類は、西から東に向かって珪長質でアルカリに富む変化を示すなど、収束プレート地域における火成活動の性格が強く、その成因について古くから研究されている (Moore, 1959; Bateman and Dodge, 1970 など)。Ague and Brimhall (1988a, b)はこの地域の花崗岩類を総合的に研究し、黒雲母の X_F/X_{OH} と X_{Mg}/X_{Fe} が岩石の汚染の程度を示すこと(第4図)、大局的には地域の西から東へ向かって弱汚染のI-タイプ (I-WC) から中程度汚染のI-タイプ (I-MC)、さらに強汚染のI-タイプ (I-SC) へと変化すること、黒雲母と角閃石のF/OH比もインコンパティブル元素の挙動と同じように、西から東に向かって増加することを明らかにした。このようなフッ素の変化は、沈み込んだスラブやマントル物質を起源とするマグマに対して、先カンブリア紀クラトンのF/OHに富む高変成度岩石などの汚染の影響が、薄い地殻の大陸縁辺の西側ではほとんどなく東側では大きかったこと、ループペンダント地域では壁岩の影響が強いことを示した(第5図)。写真3にヨセミテ国立公園付近におけるシエラネバダバソリスの露頭を示す。

4.2 ラパキビ花崗岩

フィンランド、ラパキビ花崗岩はA-タイプに属するもので、その黒雲母・角閃石は一般にFeに富み、フッ素含有量は大きい。共存する黒雲母と角閃石では、後者に多く濃集する傾向があり、日本の花崗岩類とは異なっている。このような場合の水素同位体比も日本の場合とは逆で、角閃石の δD の方が低く、未解決の問題となっている(黒田, 1992)。ラパキビ花崗岩に関連する鉍化作用は、Sn, W, Be, Zn, Cu, Pb鉍床とFe酸化物, Cu, Au, Ag鉍床の2つに大別され、錫鉍床はLi, Rb, Ga, Nb, およびFに富み、グライゼン化などの交代作用に関連したと考えられている (Haapala, 1995)。

Sato *et al.* (1997)は、オスロリフト中のアルカリ花崗岩の角閃石におけるFとClの累帯変化に注目し、マグマ起源ホルンブレンドの熱水変質によるClの取り込みとAl, Fe, Kの置換について報告した。



第5図 シエラネバダ バソリスと周辺の断面と黒雲母中のフッ素ならびにMg/Feの変化、花崗岩類マグマの汚染の程度、壁岩の関与を示す図 (Ague and Brimhall, 1988b)。A 断面図。B 黒雲母中のフッ素の変化。東側ほどフッ素に富み、大陸地殻の割合が大きいことを示す。斜線の部分はマントル起源の苦鉄質岩脈などが活動した地殻の薄いリフト帯などの地域。I：西シエラネバダ地域の弱汚染型 (I-WC)、II：Tungsten Hills付近のリフト帯など、地殻の薄い部分の弱汚染型。C 黒雲母のMg/Fe比の変化。斜線の部分はループバドナントなどの壁岩の関与が大きく、より還元された地域。III：Kings Terraneの還元的な強汚染型 (I-SCR)、IV：Pine Creek Mine周辺のI-SCR。

4.3 リシア雲母花崗岩類

チンワルド雲母やレピドライトなどのLiを含む雲母は高フッ素のものが多く、これらの雲母を含む花崗岩類はF, LiとともにCs, Nb, K₂O, Rbなどに富んでおり、S-タイプ、あるいはA-タイプ花崗岩の範疇に入るものが多い。Tischendorf *et al.* (2001)

は、phlogopite-annite/siderophyllite-polyolithionite系トリオクタヘドラル雲母のフッ素の量は0.01～10%の範囲にあり、高フッ素の雲母はチンワルド雲母、レピドライトなどの他に、金雲母もフッ素に富むものがあることを示した。Liに富む地殻起源の分化した花崗岩～ペグマタイトメルトはRb-Cs-F-Snに富

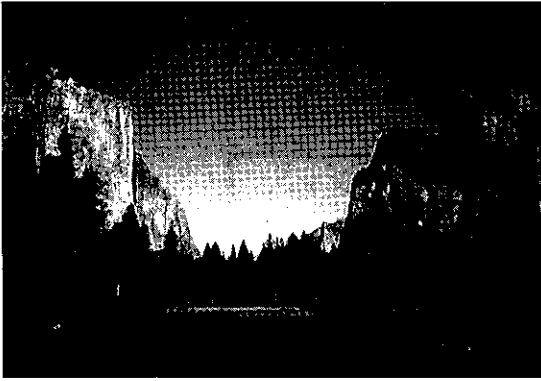
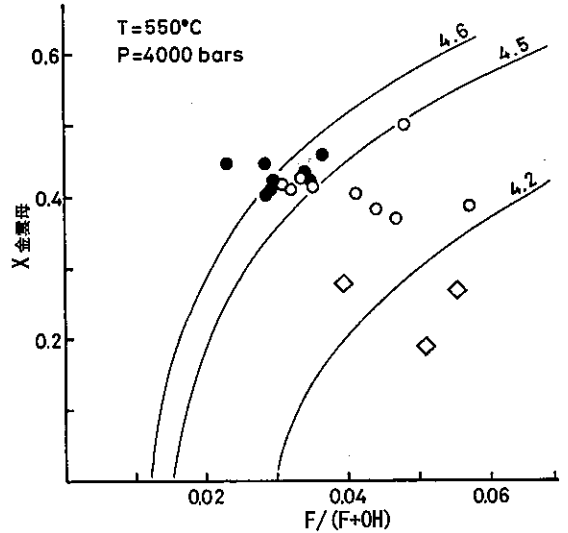


写真3 北アメリカ, シエラネバダ パソリス, El Capitanの大露頭。ヨセミテ国立公園にて(蟹澤 撮影)。

んだ雲母を晶出する(Förster *et al.*, 1999)。このようなLi-F雲母は、モンゴル-オホーツク帯やパリスカンの衝突帯などで報告されている(Kovalenko *et al.*, 1995; Förster *et al.*, 1999)。これらの花崗岩マグマの成因については、黒雲母花崗岩マグマからの極端な分化、S-タイプ花崗岩類を形成した残りの下部地殻の部分融解、黒雲母花崗岩の交代作用または部分融解などが考えられている。Stone (1992)は、活動的マントルの上にある地殻下部-地殻/マントル境界付近に由来する揮発成分がLi-雲母花崗岩の成因に寄与したと考えている。Li雲母花崗岩の分布するエルツ山地(Erzgebirge)付近はボヘミア地塊北限のパリスカン帯に属し、水成論者Wernerが講義を行ったフライベルグ鉱山大学もあって、鉱床学、鉱物学や化学の研究で古くから有名なところである。Förster *et al.* (1999)によれば、この地域のLiに富む花崗岩類はS-タイプで、帯磁率が低くチタン鉄鉱系に属し、起源物質として基盤の正片麻岩やメタグレイワッケが考えられている。そして、マントルからの熱は必ずしも必要ではなく、厚い大陸地殻内での放射性同位体の崩壊を熱源として、衝突直後の伸張テクトニクスの時期に貫入したと考えた。

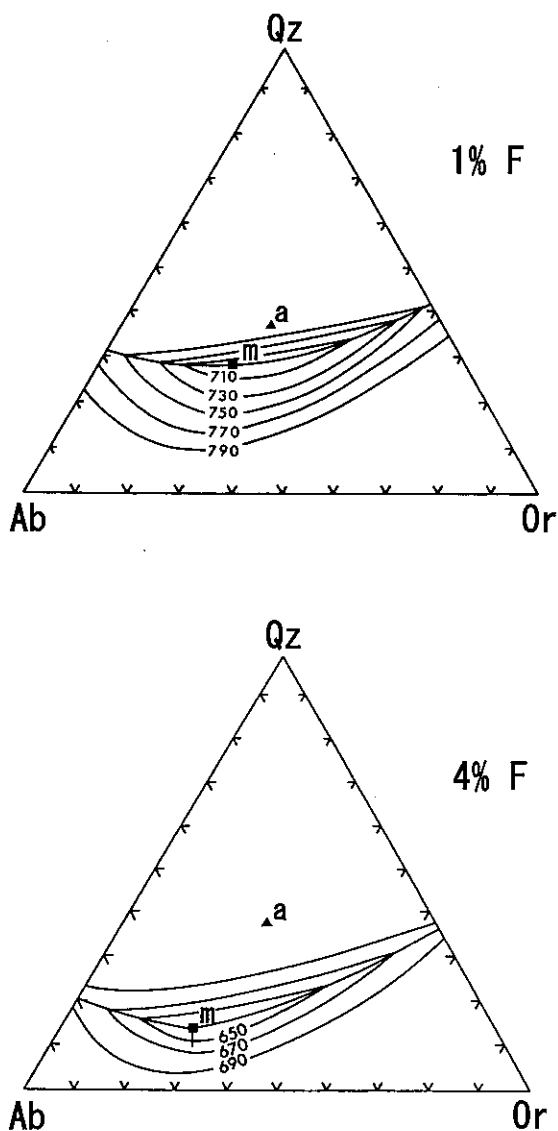
4.4 変成岩中の黒雲母・角閃石

変成岩中のフッ素の挙動については、梶座・田切(1979)が日立、山上変成岩の全岩ならびに角閃石と黒雲母について検討し、火山岩類起源の岩石のFとSiO₂との相関から変成作用の過程ではFの移動はなかったこと、変成度の上昇によるFの挙動



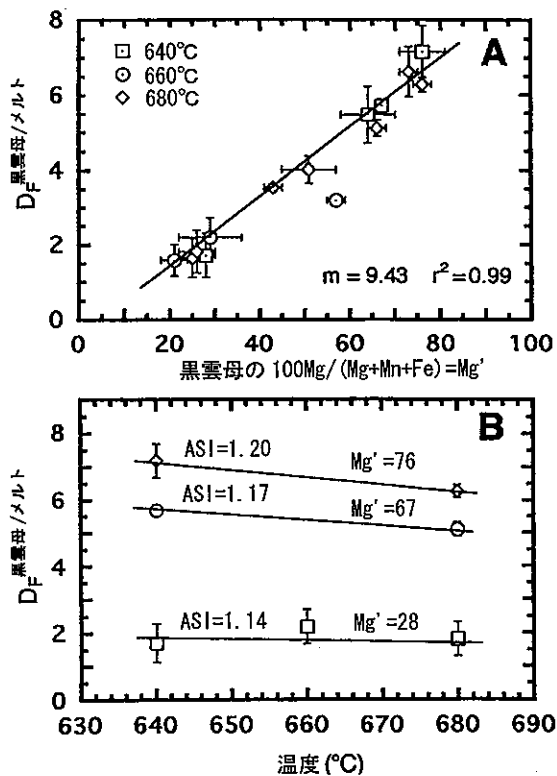
第6図 駒ヶ根地方領家帯の黒雲母の $X_{金雲母} = [Mg / (Mg+Fe)]$ と $F / (F+OH)$ を示す図(蟹澤・青木, 1980)。黒丸: 珪線石アイソグラッドよりも低変成度側のもの、白丸: 珪線石アイソグラッドよりも高変成度側のもの、白ダイヤモンド: 両雲母花崗岩(大田切花崗岩)。各曲線上の数字は $\log(f_{H_2O}/f_{HF})$ の値。 $X_{金雲母}$ の値は変成度の上昇によってあまり変わらないか、やや減少気味にもかかわらず $F / (F+OH)$ 比は大きくなっている。

は共存する鉱物間のOH-F分配よりも各鉱物間のFの絶対量の変化に現れていることを示した。蟹澤(1979)、蟹澤・青木(1980)は世界各地のデータの収集とともに、中部地方領家帯の変成岩について変成度の上昇による雲母中のFの増加を報告した。残念ながらこの結果は日本語で発表したため、ほとんど引用されなかったので、第6図に再掲する。同様な図は、Ague and Brimhall (1988b)によっても示されている。Petersen *et al.* (1982)は、グラニューライト相変成石灰岩中から、Fがそれぞれ(OH)サイトの96%、82%を占める金雲母とトレモラ閃石を記載した。このような事実は黒雲母や角閃石の(OH)をFが置換することにより高温安定領域が広がることと整合的であり、Fの重要性を示すものである(Petersen *et al.*, 1982; Guidotti, 1984)。一方で、これらの造岩鉱物中では、八面体サイトの陽イオンとハロゲン・OHとの結合エネルギーを反映した“iron-fluorine avoidance”のため、フッ素はFeよりもMgと結びつきやすいことが指摘されている(Ramberg, 1952; Ekström, 1972; Munoz, 1984;



第7図 過剰の水を加えた石英-曹長石-カリ長石系におけるフッ素の影響を示す図。上図は1%、下図は4%のフッ素を加えた場合 (Manning, 1981)。aはフッ素を加えない場合の最低融解点 (Tuttle and Bowen, 1958), mはフッ素を加えた場合の最低融解点をそれぞれ示す。

Mason, 1992など)。Sallet (2000) は、黒雲母のMg/Feによる影響を補正し、花崗岩中のフッ素の富化の程度を直接比較した。その結果、黒雲母のフッ素量は高シリカ・アルカリ岩、高カリ・アルカリ岩、カルクアルカリ岩の順序で少なくなり、過アルミナス岩では広い範囲にわたることを示した。



第8図 Icenhower and London (1997) による黒雲母-メルト間の分配係数の変化。ASIはメルトの $\text{mol. Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$, Mg' は $100\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe})$ を示す。

4.5 上部マントル

マントル中のフッ素はごく少なく、フッ素を取り込む鉱物として金雲母、角閃石 (カリリヒテル閃石、カトフォル閃石)、燐灰石などが考えられる。superhydrous phase Bの(OH)をFで置換した superfluorous phase B ($\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}\text{F}_4$) はマントル漸移帯の条件で安定で、前者よりも単位格子がやや小さく、実際に存在するとは考えられないがFを含んだ固溶体として注目されるべきものである (Hazen *et al.*, 1997)。Aoki and Kanisawa (1979) は、玄武岩、キンバーライト中の捕獲岩の含水鉱物のFは400-15,000ppmの範囲にあり、(OH)サイトのほぼ40-0.2%を置換していること、一の目潟の捕獲岩中の角閃石のフッ素量からこの地域の下部地殻では1%の H_2O と300ppmのF、上部マントルでは0.04%の H_2O と5ppmのFを有しているとした。一方、Smith (1981), Smith *et al.* (1981) は、玄武岩中のPとFとの相関から、マントル中でのハロゲン

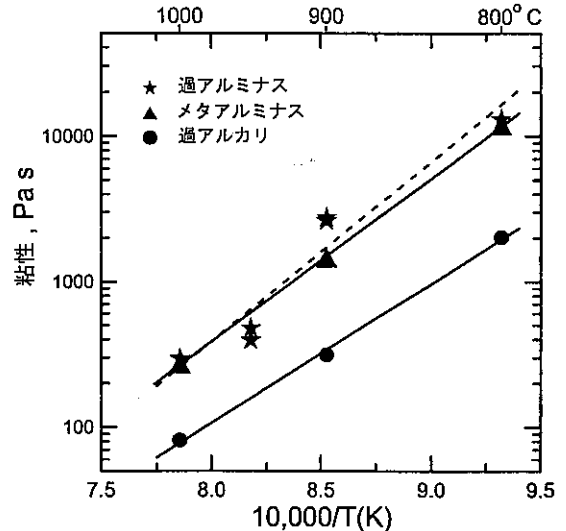
含有鉱物として第一にClを含みFに富む燐灰石が考えられ、その次に金雲母であるとしている。紅海のZabargadペリドタイト中のマントル起源角閃石は、そのFとClの挙動から、マントル起源の含水流体の存在によりスピネル相の条件下で晶出し、圧力減少と断熱変化のもとで地殻起源の熱水作用により再結晶したものである(Zanetti *et al.*, 2000)。

Edgar and Charbonneau (1991)のまとめによれば、ランプロアイトの金雲母は1.95-7.09%のFを含むがClは0.02-1.09%とごく少ない。また、燐灰石と角閃石はそれぞれ0.59-5.81%、4.12%に達するFを含むがClはごく微量である。また、彼らの結果によれば、鉱物間または鉱物とガラス(メルト)のF/(F+OH)の分配は地域ごとに異なっている。

5. 実験的研究

Tuttle and Bowen (1958)による石英-曹長石-正長石-水の系は残液系、あるいは花崗岩系として知られるが、この系へのフッ素の影響は多くの研究者によって行われた(Manning, 1981のまとめによる)。Manning (1981)は、この系において、Fを加えるに従い石英の領域が広がってアルカリ長石との境界が長石側にシフトし、最低融解点が曹長石側に移動するとともにその温度が730℃から630℃に下がることを明らかにした(第7図)。この結果は、フッ素に富む花崗岩の成因と、それに引き続く熱水作用との関係をうまく説明する。

ハロゲンを含んだ鉱物についての実験はMunoz and Luddington (1974)による先駆的研究以来、Patiño-Douce and Johnston (1991), La Tourrette *et al.* (1995), Richter and Carmichael (1996), Icenhower and London (1997)らによって行われた。Icenhower and London (1997)による実験は、640-680℃, H₂O : 200MPa^(註2), f_{O₂} : ~NNO^(註3)の条件下で黒雲母のMgを変化させて黒雲母とメルトとの間のフッ素の分配係数D_{F^{Bt/melt}}を測定した。この値は、100Mg/(Mg+Mn+Fe)を21から76まで変化させることによって、1.5から7.2まで大きく変ること、黒雲母中のAlはメルトのAlの量には大きな影響はないことを見いだした(第8図)。この実験で得られたD_Fはそれまでの実験結果とかなり良い一致を示すこと、天然の岩石の場合には実験結果



第9図 Baker and Vaillancourt (1997)による6 wt.% H₂O, 1.5 wt.% 1.0GPaにおける花崗岩メルトの粘性。

よりはずっと大きなD_Fの値を持っていて、脱ガスしたマグマとの再平衡、酸化作用に伴う再平衡を示すものとしている。

含水鉱物中の(OH)をFで置換すると安定範囲が増加することは、金雲母で知られている(Foley *et al.*, 1986)。Tacker and Stormer (1989)は、地質学的温度・圧力の下でのCl-F燐灰石固溶体、Zhu and Sverjensky (1992)は、共存する黒雲母-燐灰石間でのF-Clの分配について詳細な実験結果を報告した。

火成岩成因論においてメルトの粘性は大きな意義を持っており、H₂Oは粘性を低下させることが知られているが、フッ素に関しては議論があった。Mysen and Virgo (1985)はフッ素の付加により珪酸塩メルトの粘性が低下すること、Dingwell (1987)はフッ素がアルバイトメルトの粘性をH₂Oよりも効果的に下げたことを示した。Baker and Vaillancourt (1997)は、800-1,000℃, 1.0GPa^(註4)の条件下で、H₂OとFの全量が等しい花崗岩メルトの粘性を測定し、磁鉄鉱、ヘデンベルグ輝石、長石の順序でメルト中での下降速度が小さくなることを明らかにした。そして、過アルカリ花崗岩メルトの粘性は、過アルミナス、あるいはメタアルミナス花崗岩メルトよりもずっと低いため、マグマ起源地域から急激に分離上昇し、結晶分別作用を行うことを説明した(第9図)。

6. フッ素にまつわる話—ピルトダウン人の捏造とフッ素—

2000年11月はじめ、日本で発見された旧石器遺跡が捏造だったことが明らかにされ、この話題に騒然としたのは記憶に新しい。それ以前に考古学で世界的に有名な捏造事件はイギリスで起こったピルトダウン人の一件である。この捏造が明らかになったのは動物の骨の主成分である燐灰石の(OH)がFで置換されるという事実による。動物の骨が地層に埋没されると地下水に溶けていたフッ素が次第に骨の燐灰石中の(OH)を置換する。したがって、より古い時代に埋没されていた骨にはフッ素が多く含まれ、ごく新しい骨にはフッ素はほとんど入っていない。

ピルトダウン人(Pilttdown man)は、イギリスで「発見」され、絶滅したヒト科の化石といわれたものであるが、後に捏造であったことが判明した。アマチュア地質学者のC. Dawsonは、サセックスのピルトダウン村の礫層で化石化した頭蓋骨や下顎骨の破片と思われるものを発見した。地質学者WoodwardはDawsonから送られた骨について、1912年12月にロンドンの地質学会で「この化石は絶滅した人類の化石で、猿と初期の人類とを繋ぐミッシングリンク」だと発表した。そして、発見者のDawsonに因んで*Eoanthropus dawsoni*(曙人)という学名をつけた。彼の発表はイギリスの科学者たちに熱狂的、かつ無批判的に受け入れられた。当初、この発表に疑念を抱く人もいたが、ほとんど無視された。20世紀初頭において、旧石器時代の人間の存在を裏付ける証拠はいずれもフランスやドイツ、当時オランダ領のジャワで発見されたものであり、1907年にハイデルベルグ近郊で発見された化石人骨(更新世中期、50～40万年前)により、大英帝国の誇りは大きく揺らいだ。そのような状況の下で、ピルトダウン人の発見は熱狂的にイギリス国民に受け入れられたのであろう。更新世前期～中期前半(100万～60万年前)のジャワ原人(*Pithecanthropus erectus*, 最初の発見は1891年)が各地で発見され、さらにずっと初期の鮮新世～更新世前期(500万～100万年前)の*Australopithecus*(猿人=アウストラロピテクス)が1924年にアフリカから発見された。これらの発見を総合すると、ピルトダウン

人は人類の進化の経路から完全に離れた特殊なものとなった。ピルトダウン人の骨については1953-54年にかけて徹底的な再検討がなされた。Oakeleyらは、この「人骨」を蒸留法によって珪フッ化水素酸として分離、硝酸トリウム滴定法で定量した結果、「ピルトダウン化石」は0.1%のFと1.4%のNを含んでおり、後期更新世のものではないこと、顎骨は0.03%以下のFと3.9%のNを含んでいていずれも現代の骨であることを示していた。そして、頭蓋骨は現代人、歯と下顎骨は類人猿のもので、すべては礫層に埋め込まれていたものであることが判明した。また、これらの破片はクロム化合物や硫酸鉄によって古く見せるために着色されたり、歯は人為的に摩滅させたものであった。真犯人についてはWoodwardと発掘の賃金問題で争っていた人の陰謀など諸説があるが、化石に興味を持っておりシャーロックホームズの生みの親であるConan Doyleが関係していたという説もあって興味は尽きない。

7. おわりに

火成岩ならびに変成岩中のフッ素の研究を始めてから30年近くが経った。その間、90年代にはほとんど中断して他の研究を行っていたが、データだけはルーチン化して出していた。本論を書くにあたって振り返ってみると、岩石学におけるハロゲンの挙動については十分に解明されたとはいえない。また、マグマ固結の際のハロゲンの挙動にはたいへん重要な意味があり、鉱物粒間の流体や溶液との関連で鉱床の生成などにも関係していて、最近ではむしろ鉱床学の面からのアプローチが多いようである。また、シエラネバダや、エルツ山地の花崗岩類の研究で示されているように、フッ素の挙動には上部地殻のみならず下部地殻の情報が得られる可能性を秘めていることから、多くの研究者によってさらに研究が進められることを願って止まない。イオン電極法は費用もかからず簡便であること、最近ではEPMAによる鉱物分析もF、Clも含めて行われるようになった。性質の異なるFとClの変化を一つの鉱物の中で追跡することは鉱物の晶出と流体との関係を明らかにするのに大変有効であろう。私にも出来そうな研究も残っており、しば

らくはこの興味の尽きない元素についての挙動を追いかけてみたいと思っている。

フッ素研究については、その端緒をつくってくださった一國雅巳先生、岩石学上の問題に関してご教示頂き、共同研究を勧めて下さった青木謙一郎先生、さらに石川賢一氏との共同研究に負うところが多かった。記して感謝する。また、本論の執筆を勧めて下さった石原舜三氏にも感謝の意を表したい。

本稿脱稿後、本誌5月号に小山内康人・吉村康隆(2002):地殻内変成作用の高温限界:超高温変成作用。地質ニュース573号, 10-26, が公表された。この中で、高変成岩中の黒雲母におけるフッ素の役割が手際よく紹介されているので、参考にされたい。

注 釈

注1) HFS元素: High Field Strength Elementsの略。固相(鉱物)と液相(マグマ)との間でマグマに濃集しやすい元素(インコンパティブル元素)のなかで、イオン半径は小さいが電荷が大きいため固相に入り難いZr, Nb, Ta, Yなどのような元素のこと。

注2) MPa: メガパスカルと読む。圧力の単位。1bar = 10^5 Pa = 1/10 MPa。

注3) NNO: 化学熱力学において、実在気体の実際の圧力のかわりに用いられる“理想化”された圧力という概念をフュガシティと呼ぶ。これを岩石学に応用したのはEugster(1956)で、Fe黒雲母(annite)の合成の際に2重カプセルを用いて酸素フュガシティを一定にさせた。外側のカプセルに適当な物質を入れて、内側カプセル内の酸素を制御する。NNOとは、このときの酸素制御の反応が $2\text{NiO} = 2\text{Ni} + \text{O}_2$ で示されるような場合である。このような酸素制御の平衡の例を酸素バッファと呼ぶ。このほかに、IQF, FMQ, MHなどが用いられる。

注4) GPa: ギガパスカルと読む。1kbar = 10^8 Pa = 1/10GPa。従来は、バール、キロバールが圧力の単位として用いられてきたが、最近国際単位系に統一されて、パスカルが用いられるようになった。圧力の法則を発見したパスカルに由来する。

文 献

Ague, J. J. and Brimhall, G. H. (1988a): Regional variations in bulk chemistry, mineralogy, and the compositions of mafic accessory minerals in the batholiths of California. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 100, 891-911.

Ague, J. J. and Brimhall, G. H. (1988b): Magmatic arc asymmetry and distribution of anomalous plutonic belts in the batholiths of California: Effects of assimilation, crustal thickness, and depth of crystallization. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 100, 912-927.

Aoki, K., Ishikawa, K. and Kanisawa, S. (1981): Fluorine geochemistry of basaltic rocks from continental and oceanic regions and petrogenetic application. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 53-59.

Aoki, K. and Kanisawa, S. (1979): Fluorine contents of some hydrous minerals derived from upper mantle and lower crust. *Lithos*, 12, 167-171.

青木謙一郎・蟹澤聰史・石川賢一(1982):火山岩中のFの地球化学と岩石成因論への適用。岩鉱特別号3号, 207-213.

Bailey, D. K. (1980): Volcanism, earth degassing and replenished lithospheric mantle. *Trans. Royal Soc. London*, A297, 309-322.

Baker, D. R. and Vaillancourt, J. (1997): The low viscosities of F+OH-bearing granitic melts and implications for melt extraction and transport. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 132, 199-211.

Bateman, P. C. and Dodge, F. C. W. (1970): Variations in major chemical constituents across the central Sierra Nevada batholith. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 81, 409-420.

Boudreau, A. E., Love, C. and Prendergast, M. D. (1995): Halogen geochemistry of the Great Dyke, Zimbabwe. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122, 289-300.

Candela, P. A. (1986): Towards a thermodynamic model for the halogens in magmatic systems: An application to the melt-vapor-apatite equilibria. *Chem. Geol.*, 57, 289-301.

Charoy, B. and Raimbault, L. (1994): Zr-, Th-, and REE-rich biotite differentiates in the A-type granite pluton of Suzhou (eastern China): the key role of fluorine. *Jour. Petrol.*, 35, 916-962.

Collins, W. J., Beams, S. D., White, A. J. R. and Chappell, B. W. (1982): Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 80, 189-200.

Dingwell, D. B. (1987): Melt viscosities in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O-F}_2\text{O}_4$, in Mysen, B. O. ed. "Magmatic Processes: Physicochemical principles" *Geochem. Soc. Spec. Publ.*, 1, 423-431.

Eby, G.N. (1990): The A-type granitoids: A review of their occurrence and chemical characteristics and speculations on their petrogenesis. *Lithos*, 26, 115-134.

Edgar, A. D. and Charbonneau, H. E. (1991): Fluorine-bearing phases in lamproites. *Mineralogy and Petrology*, 44, 125-149.

Ekström, T. K. (1972): The distribution of fluorine among some coexisting minerals. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 34, 192-200.

Foley, S. F., Taylor, W. H. and Green, D. H. (1986): The effect of fluorine on phase relations in the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ and the solution mechanism of fluorine in silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 93, 46-55.

Förster, H.-J., Tischendorf, G., Trumbull, R. B. and Gottesmann, B. (1999): Late-collisional granites in the Variscan Erzgebirge, Germany. *Jour. Petrol.*, 40, 1613-1645.

Guidotti, C. V. (1984): Micas in metamorphic rocks. In "Reviews in Mineralogy vol. 13" (Ed. by Bailey), Mineral. Soc. Amer., 357-467.

Haapala, I. (1995): Metallogeny of the Rapakivi granites. *Mineralogy and Petrology*, 54, 149-160.

Halter, W. E. and W-Jones, A. E. (1999): Application of topaz-muscovite F-OH exchange as a geothermometer. *Econ. Geol.*, 94, 1249-1258.

Hansteen, T. H. and Gurenko, A. A. (1998): Sulfur, chlorine, and fluorine in glass inclusions in olivine and clinopyroxene from basaltic hyaloclastites representing the Gran Canaria shield stage at Sites 953 and 956. *Proc. ODPS Program, Sci. Rep.*, 157, 403-410.

Hazen, R. M., Yang, H., Prewitt, C. T. and Gasparik, T. (1997):

- Crystal chemistry of superfluorous phase B ($Mg_{10}Si_3O_{14}F_4$): implications for the role of fluorine in the mantle. *Amer. Mineral.*, 82, 647-650.
- Icenhower, J. P. and London, D. (1997): Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200MPa H_2O . *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127, 17-29.
- 今岡照喜・中島和夫・村上允英 (1991): 高知県足摺岬A-タイプ花崗岩中のガリウム、岩鉱, 86, 354-363.
- Ingram, B. L. (1970): Determination of fluoride in silicate rocks without separation of aluminum using a specific ion electrode. *Anal. Chem.*, 42, 1825-1827.
- Ishikawa, K., Kanisawa, S. and Aoki, K. (1980): Content and behavior of fluorine in Japanese Quaternary volcanic rocks and petrogenetic application. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, 8, 161-175.
- 蟹澤聰史 (1978): イオン電極を用いた珪酸塩岩石中のフッ素定量. 岩鉱, 73, 26-29.
- Kanisawa, S. (1979): Content and behaviour of fluorine in granitic rocks, Kitakami Mountains, northeast Japan. *Chem. Geol.*, 24, 57-67.
- 蟹澤聰史 (1979): 阿武隈変成岩類の化学組成と含水鉱物中のフッ素の挙動. 「加納 博教授記念論文集 日本列島の基盤」483-490.
- Kanisawa, S. (1983): Chemical characteristics of biotites and hornblends of Late Mesozoic to Early Tertiary granitic rocks in Japan. *Geol. Soc. Amer. Memoir*, No. 159, 129-134.
- Kanisawa, S., Tanaka, H. and Nakai, Y. (1979): Behaviour of fluorine in granitic rocks from the Abukuma Plateau, the Ryoike Zone, and the San-in Zone, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 85, 123-134.
- 蟹澤聰史・青木謙一郎 (1980): 岩石中におけるフッ素の挙動とその岩石学への適用. 岩鉱特別号2号, 325-333.
- Kovalenko, V. I., Yarmoliuk, V. V. and Bogatkov, O. A. (1995): "Magmatism geodynamics and metallogeny of central Asia" MIKO-Commercial Herald Publishers, 272pp.
- 棚座圭太郎・田切美智雄 (1979): 日立地方、山上地方の変成岩類の全岩及び含水鉱物中のフッ素の挙動. 岩鉱, 74, 287-293.
- 黒田吉益編 (1992): 「バルチック盾状地先カンブリア界の地質学的同位体的研究」平成3年度科学研究費 (国際学術研究) 研究成果報告書. pp.146.
- La Tourrette, T., Hervig, R. L. and Holloway, J. R. (1995): Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 135, 13-30.
- Ludington, S. (1978): The biotite-apatite geothermometer revisited. *Amer. Mineral.*, 63, 551-553.
- Manning, D. A. C., Hamilton, D. L., Henderson, C. M. B. and Dempsey, M. J. (1980): The probable occurrence of interstitial Al in hydrous F-bearing and F-free aluminosilicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75, 257-262.
- Manning, D. A. C. (1981): The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz - Ab - Or with excess water at 1kb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 206-215.
- Mason, R. A. (1992): Models of order and iron-fluorine avoidance in biotite. *Canad. Mineral.*, 30, 343-354.
- Matthews, S. J., Sparks, R. S. J. and Gardeweg, M. C. (1999): The Piedras Grandes - Soncor Eruptions, Lascar Volcano, Chile; Evolution of a zoned magma chamber in the central Andean upper crust. *Jour. Petrol.*, 40, 1891-1919.
- Moghazi, A. M., Mohamed, F. H. and Kanisawa, S. (1999): Geochemical and petrological evidence of calc-alkaline and A-type magmatism in the Homrit Waggat and El-Yatima areas of eastern Egypt. *Jour. African Earth Sci.*, 29, 535-549.
- Moore, J. G. (1959): The quartz diorite boundary line in the western United States. *Jour. Geol.*, 67, 197-210.
- Munoz, J. L. (1984): F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. In "Reviews in Mineralogy vol. 13" (Ed. by Bailey), Mineral. Soc. Amer., 469-493.
- Munoz, J. L. and Ludington, S. D. (1974): Fluoride-hydroxyl exchange in biotite. *Amer. Jour. Sci.*, 276, 396-413.
- Munoz, J. L. and Ludington, S. D. (1977): Fluorine-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages. *Amer. Mineral.*, 62, 304-308.
- 村上允英・蟹澤聰史・石川賢一 (1983): 高知県足摺岬第三紀火成岩類の高フッ素含有量. 岩鉱, 78, 497-504.
- Mysen, B. O. and Virgo, D. (1985): Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F$ at 1 atm. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 205-220.
- Nedachi, M. (1980): Chlorine and fluorine contents of rock-forming minerals of the Neogene granitic rocks in Kyushu, Japan. *Mining Geol.*, Spec. Issue, 8, 39-48.
- Nedachi, M., Kanisawa, S. and Yamamoto, M. (1984): Chlorine and fluorine contents of the Neogene granitic rocks in Kyushu, Japan. *Mining Geol.*, 34, 437-446.
- 西田和浩・山本慎一・今岡照喜・加納 隆・大和田正明 (2002): デジタルイオンメーターを用いた珪酸塩岩石中のフッ素の定量方法とその応用例. 地球科学, 56, 27-34.
- Oskarsson, N. (1980): The interaction between volcanic gases and tephra: fluorine adhering to tephra of the 1970 eruption. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, 8, 251-266.
- Patiño-Douce, A. E. and Johnston, A. D. (1991): Phase equilibria and melt productivity in the pelite system: implications for the origin of peraluminous granitoids and aluminous gneisses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 107, 202-218.
- Petersen, E. V., Essene, E. J., Pearcor, D. R. and Valley, J. W. (1982): Fluorine end-member micas and amphiboles. *Amer. Mineral.*, 67, 538-544.
- Ramberg, H. (1952): Chemical bonds and the distribution of cations in silicates. *Jour. Geol.*, 60, 331-355.
- Righter, K. and Carmichael, I. S. E. (1996): Phase equilibria of phlogopite lamprophyres from western Mexico: biotite-liquid equilibria and P-T estimates for biotite-bearing igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 1-21.
- Sallet, R. (2000): Fluorine as a tool in the petrogenesis of quartz-bearing magmatic associations: applications of an improved F-OH biotite-apatite thermometer grid. *Lithos*, 50, 241-253.
- Sato, K. (1980): Distribution of fluorite deposits in Japanese Islands. *Mineral. Deposita*, 15, 327-334.
- Sato, H., Yamaguchi, Y. and Makino, K. (1997): Cl incorporation into successively zoned amphiboles from the Ramnes cauldron, Norway. *Amer. Mineral.*, 82, 316-324.
- Smith, J. V. (1981): Halogen and phosphorous storage in the Earth. *Nature*, 289, 762-765.
- Smith, J. V., Delaney, J. S., Hervig, R. L. and Dawson, J. B. (1981): Storage of fluorine and chlorine in the upper mantle: Geo-

- chemical implications. *Lithos*, 14, 133-147.
- Smith, D. R., Noblett, J., Wobus, R. A., Unruh, D., Douglass, J., Beane, R., Davis, C., Goldman, S., Kay, G., Gustavson, B., Saltoun, B. and Stewart, J. (1999) : Petrology and geochemistry of late-stage intrusions of the A-type, mid-Proterozoic Pikes Peak batholith (Central Colorado, USA) : implication for petrogenetic models. *Jour. Petrol.* 98, 271-305.
- Stecher, O. (1998) : Fluorine geochemistry in volcanic rock series: examples from Iceland and Jan Mayen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 3117-3130.
- Stone, M. (1992) : The Tregonning granite: petrogenesis of Li-mica gaites in the Cornubian batholith. *Mineral. Mag.*, 56, 141-155.
- Stormer, J. C. and Carmichael, I. S. E. (1971) : Fluorine-hydroxyl exchange in apatite and biotite: A potential igneous geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 31, 121-131.
- Tacker, R. C. and Stormer, J. C. (1989) : A thermodynamic model for apatite solid solutions, applicable to high-temperature geologic problems. *Amer. Mineral.*, 74, 877-888.
- Tischendorf, G., Förster, H.-J. and Gottesmann, B. (2001) : Minor and trace-element composition of trioctahedral micas: a review. *Mineral. Mag.*, 65, 249-276.
- Toya, N., Ban, M., Ishikawa, K. and Kanisawa, S. (2001) : Fluorine contents of rocks from Aoso Volcano, northeast Japan Arc. *Bull. Volcanol. Soc. Japan*, 46, 335-341.
- Tsuchiya, N. (1986) : Cl and F contents of apatite in the Matsumae plutonic rocks, southwestern Hokkaido, Japan—a useful indicator of vapor saturation—. *Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, 81, 67-76.
- Tuttle, O. F. and Bowen, N. L. (1958) : Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O . *Mem. Geol. Soc. Amer.*, 74, 153pp.
- Valley, J. W., Petersen, W. V., Essene, E. J. and Bowman, J. R. (1982) : Fluorophlogopite and fluortremolite in Adirondack marbles and calculated C-O-H-F fluid compositions. *Amer. Mineral.*, 67, 545-557.
- Webster, J. D. and Duffield, W. A. (1994) : Extreme halogen abundances in tin-rich magma of the Taylor Creek rhyolite, New Mexico. *Econ. Geol.*, 89, 840-850.
- Whalen, J. B., Currie, K. L. and Chappell, B. W. (1987) : A-type granites : geochemical characteristics discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95, 407-419.
- Willmore, C. C., Boudreau, A. E. and Kruger, F. J. (2000) : The halogen geochemistry of the Bushveld Complex, Republic of south Africa: Implications for chalcophile element distribution in the lower and critical zones. *Jour. Petrol.*, 41, 1517-1539.
- Zanetti, A., Oberti, R. and Piccardo, G. B. (2000) : Light lithophile, volatile and trace elements composition of mantle amphiboles from Zabargad peridotite: Insights into the multistage subsolidus evolution of sub-continental mantle during Red Sea rifting. *Jour. Conference Abstracts* 5, 1120.
- Zhu, C. and Sverjensky, D. A. (1992) : F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3435-3467.

なお、ピルトダウン人の捏造に関しては、ジョーゼフ・B・ランバート中島 健訳「遺物は語る—化学が解く古代の謎」青土社(1999)、ならびに<http://www.clarku.edu/~pilttdown/>を参照した。このウェブサイトには、1950年当時のNatureに掲載されたOakeleyらの論文などが再録されている。

KANISAWA Satoshi (2002) : Behavior of fluorine and its petrologic application revisited.

< 受付 : 2002年6月28日 >