日高変成帯, 静内川地域に産する十字石

Staurolite occurrences in the Shizunai river area in the
Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan

臼 杵 直 (Tadashi USUKI)*

A new staurolite locality in the Hidaka metamorphic belt (HMB) is reported. Staurolite occurs as inclusions in garnet and plagioclase in alternating garnet-cordierite and garnet-cordierite-gedrite gneisses in the Shizunai river area, central part of the belt.

Two types of staurolite-breakdown reactions, $\text{Staurolite} + \text{Chlorite} + \text{Quartz} = \text{Garnet} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Staurolite} + \text{Gedrite (Na-, Al-poor)} + \text{Plagioclase (Ca-poor)} = \text{Gedrite (Na-, Al-rich)} + \text{Plagioclase (Ca-rich)} + \text{Quartz} + \text{H}_2\text{O}$, are recognized. Subsequently, $\text{Gedrite (Na-rich)} + \text{Plagioclase (Ca-rich)} + \text{Quartz} = \text{Gedrite (Na-poor)} + \text{Plagioclase (Ca-poor)}$ occurred.

Estimated H content of the staurolite is low (2.2-3.2), suggesting low pressure type. Those from the both Menashunbetsu river and Hidakahorobetsu river areas, locating in the south of the Shizunai river area, show similar values.

Fe-Mg partitioning coefficients between included staurolite and host garnet are plotted on and around the line of $K_D = 1$. Despite of large uncertainty ($\pm 60-70^\circ\text{C}$) of the Koch-Müller (1997)'s staurolite-garnet geothermometry, the application to the pair from the Shizunai river area shows a consistent result with other methods. The minimum temperature estimate for staurolite-garnet pairs is almost constant through the whole HMB. The closure temperature of the Fe-Mg exchange reaction between staurolite and garnet in the HMB is ca. 700°C .

The similarities of H contents of staurolite and Fe/Mg distribution and re-equilibration processes of staurolite-garnet pairs may indicate that at least high-grade part of the central area of HMB has been suffered similar thermal histories at similar depths.

Keywords: Staurolite, Hidaka metamorphic belt, Garnet-cordierite-gedrite gneiss, H content, Staurolite-garnet geothermometer

I. はじめに

十字石は中程度の変成作用を受けた泥質岩にしばしば産することが知られている。しかし、日高変成帯における産出は比較的まれで、中部のシュオマナイ川地域と南部のメナシュンベツ川地域、幌満川上流地域から報告されているに過ぎない (Osanai and Owada, 1990; 市村・柴, 1994)。いずれも、グラニュライト相の泥質岩に産し、ザクロ石もしくは斜長石の包有物として、また、マトリックス中に後退的に形成された斑状変晶として産する。これらの十字石は日高変成帯の

P-T 経路の推定に用いられているが (Osanai *et al.*, 1991; Komatsu *et al.*, 1994 など), その結晶化学と熱力学的値がよくわかっていないため定量的議論が困難であった (Pigage and Greenwood, 1982; Holdaway *et al.*, 1995 など)。しかし、近年、この十字石についての理解が急速に進んできている。Lonker (1983) や Holdaway *et al.* (1986) は十字石の H 含有量が可変であることを示し, Dutrow *et al.* (1986) は Li が主要な構成物であることを示した。また, Dyar *et al.* (1991) や Hawthorne *et al.* (1993a, 1993b, 1993c) は結晶サイトの占有問題の多くを解決し, Holdaway *et*

(平成 8 年 6 月 24 日受付, 平成 11 年 7 月 14 日受理)

* 東京大学総合研究博物館, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

* The University Museum, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

* E-mail: usu@pc.highway.ne.jp

Fig. 1. Simplified geological map of the Hidaka metamorphic belt (Komatsu *et al.*, 1989). The tectonic division of Hokkaido is modified from Kiminami *et al.* (1986).

al. (1991) はストイキオメトリーと活動度の計算法を提案した。さらに最近では、Koch-Müller (1997) が十字石-ザクロ石間の Fe-Mg 分配実験を行っている。これらの理論的、実験的研究は天然の産状の十字石と広く比較、検証していく必要があるだろう。

本論文は日高変成帯中部、静内川上流でザクロ石-堇青石片麻岩中の包有物として見いだされた十字石を報告するものである。なお、十字石の結晶学的サイト名は Hawthorne *et al.* (1993a) に従った。

II. 地質概説

日高変成帯 (Fig. 1) は北海道中軸部に東西 10-20 km, 南北 140 km にわたって分布する第三紀の高温型変成帯で、島弧性地殻の衝上断片であると考えられている (Komatsu *et al.*, 1994 など)。変成帯は西側にあ

る幌尻オフィオライトとイドンナップ帯に衝上している。一方、変成帯の東縁は中の川層群に漸移する (Komatsu *et al.*, 1989; Osanai *et al.*, 1991; 1992)。変成度は緑色片岩相ないしそれ以下の変成作用をうけている中の川層群から順次西に向かって上昇し、変成帯西縁部ではグラニュライト相に達する (小山内, 1985)。十字石が見つかった静内川地域では下部黒雲母帯、上部黒雲母帯、ザクロ石帯、珪線石-白雲母帯、ザクロ石-堇青石帯、斜方輝石帯に変成分帯され、珪線石-白雲母帯とザクロ石-堇青石帯の間に $70 \pm 40^\circ\text{C}$ の変成度ギャップが認められる (Usuki and Watanabe, 1998)。変成帯の西縁部の衝上断層沿いでは著しくマイロナイト化を被っている。

Fig. 2. Map showing staurolite locality in the Shizunai river area. Solid lines indicate major thrusts and faults in this area.

HMT, Hidaka Main Thrust; WBT, Western Boundary Thrust.

III. 含十字石片麻岩の産状と鉱物記載

十字石の新たな産出地点は静内川水系サッシビチャリ沢沿いの露頭で、日高主衝上断層からおよそ 1.8 km 上流に位置する (Fig. 2)。この地点はザクロ石—堇青石帯の低温部にあたる。十字石は褐色普通角閃石角閃岩中に挟まる層厚 2 m のザクロ石—堇青石—ゼーデル閃石片麻岩およびザクロ石—堇青石片麻岩中から発見された。これらの片麻岩は mm から cm 単位で互層している。含十字石片麻岩のマトリックス構成鉱物は主にザクロ石+堇青石+黒雲母+斜長石+石英±ゼー

ドル閃石で、少量の磷灰石、ジルコン、イルメナイト、石墨、磁硫鉄鉱、黄鉄鉱、黄銅鉱を伴い、局所的に緑色のスピネル（以下スピネル）が堇青石に取り囲まれて産する。十字石はザクロ石、斜長石の包有物としてのみ産する。以下に各鉱物ごとの特徴を示す。

十字石

十字石は作成した薄片 37 枚のうち 8 薄片から計 26 粒が認められた。ザクロ石に包有された十字石は長径が 0.09–0.46 mm で半自形から他形で、X' = 淡黄色、Z' = 黄色の多色性がある。多くの場合、十字石は一つのザクロ石に 1 ないし 2 粒が包有されるが、ポイキリ

Fig. 3. Photomicrograph of occurrences of staurolite in garnet-cordierite gneiss from the Shizunai river area.

A: Many anhedra staurolites are included in garnet. Scale is 0.4 mm.

B: Thin cordierite is rarely observed between staurolite and garnet. Most part of cordierite is chloritized. Scale is 0.2 mm.

C: Fine anhedra staurolites are included in plagioclase. Parallel polarized light. Scale is 0.2 mm.

D: The same area as that of C. Crossed polarized light. Staurolite is included an-rich core of plagioclase. Scale is 0.2 mm.

ティックに多数の十字石が包有されている場合もある (Fig. 3A)。また、ごくまれにザクロ石と十字石の境界部に堇青石が認められることがある (Fig. 3B)。

一方、斜長石に包有される十字石も比較的まれであるが認められる。アノーサイト成分の高い (後述) コア部分に細粒 (長径 0.05-0.09 mm) で他形の十字石が包有されている (Fig. 3C, D)。ザクロ石中に包有される十字石と同様の淡黄色-黄色の多色性を示す。なお、今回の試料中には日高変成帯の他の地域に産する堇青石+スピネル+珪線石のシンプレクタイトをオーバーグロスする十字石は認められない。

十字石は1粒子内でほぼ均質である。Al₂O₃の含有量は斜長石に包有されるものが54.6-55.2 wt%，ザク

ロ石に包有されるものが53.7-55.6 wt%で、一般の泥質岩中に産する十字石と同程度の値を示す (Table 1)。TiO₂の含有量は斜長石に包有されるものは0.7 wt%，ザクロ石に包有されるものは0.7-0.9 wt%と高めである。MnOの含有量は一般の十字石に比べかなり少ない (多くは0.1 wt%以下) が、斜長石に包有されるものは0.2 wt%近いものも認められる。ZnO含有量はザクロ石に包有されるものは0.3-0.6 wt%であるが、斜長石に包有されるものは1.0-1.2 wt%とややZnに富んでいる (Fig. 4)。この傾向はOsanaï and Owada (1990) に示されている傾向と一致する。X_{Fe} (Fe/(Mg+Fe)) 値は0.69-0.74で一般的な十字石と比較して低い値を示す。

Table 1. Representative compositions of staurolite

Domain name	3	3-3A	3-9A	2-1A	10-3
Occurrence	g	g	g	g	p
(wt%)					
SiO ₂	26.34	26.68	27.38	26.00	26.87
TiO ₂	0.85	0.91	0.83	0.73	0.72
Al ₂ O ₃	55.37	54.95	54.81	55.64	54.60
Cr ₂ O ₃	0.09	0.02	0.07	0.10	0.22
FeO	12.80	13.84	12.55	13.09	12.23
MnO	0.08	0.13	0.07	0.10	0.16
MgO	2.51	2.51	2.89	2.95	2.35
ZnO	0.53	0.25	0.47	0.58	1.04
Total	98.57	99.28	99.06	99.19	98.19
(*Cations per formula unit)					
Si	7.302	7.402	7.561	7.213	7.485
Al	18.093	17.976	17.840	18.196	17.931
Ti	0.177	0.189	0.172	0.152	0.151
Cr	0.020	0.005	0.014	0.022	0.048
**Fe ³⁺	0.104	0.112	0.101	0.106	0.100
Fe ²⁺	2.864	3.099	2.796	2.931	2.750
Mn	0.019	0.031	0.016	0.023	0.038
Mg	1.035	1.039	1.190	1.220	0.976
Zn	0.108	0.051	0.095	0.118	0.214
**Li	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
**H	3.183	2.717	2.807	2.783	3.064
Total	33.104	32.821	32.793	32.965	32.956
***X _{Fe}	0.734	0.749	0.701	0.706	0.738
***X _{Zn}	0.027	0.012	0.023	0.028	0.054

*Calculated by assuming the sum of Si+Al+1/3Li+2/3Ti+Fe³⁺ is set at 25.55 ions pfu (Holdaway *et al.*, 1991)

**Estimated by using the procedure of Holdaway *et al.* (1991)

***X_{Fe}=Fe²⁺/(Mg+Fe²⁺) ; X_{Zn}=Zn/(Mg+Fe²⁺+Zn)

g, inclusion in garnet ; p, inclusion in plagioclase.

Fig. 4. X_{Fe}-X_{Zn} plot of staurolite from the Shizunai river area.

Table 2. Representative compositions of garnet

Domain name	3-3F	3-3F	3-3F	3-9A	3-9A	3-3A	3-3A
Occurrence	f	f	f	s	s	s	s
Position	c	nr	r	c	r	c	r
(wt%)							
SiO ₂	38.17	38.69	38.84	38.64	38.78	38.89	38.24
TiO ₂	0.03	0.03	tr.	tr.	tr.	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	21.02	21.73	21.35	22.33	22.13	20.96	21.44
Cr ₂ O ₃	0.02	tr.	0.04	0.02	tr.	0.05	0.07
FeO	31.49	32.64	32.49	31.50	32.03	31.13	32.62
MnO	4.26	1.31	1.71	1.26	1.33	1.84	1.57
MgO	4.59	6.28	5.44	6.83	6.53	6.50	5.57
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	0.01	n.d.	n.d.
CaO	1.19	0.92	1.03	0.95	0.83	1.18	0.93
Na ₂ O	0.03	tr.	0.05	tr.	0.01	tr.	tr.
K ₂ O	0.01	0.01	0.03	tr.	tr.	0.02	0.01
Total	100.81	101.62	100.96	101.52	101.66	100.58	100.47
(Cations per O=12)							
Si	3.020	3.003	3.039	2.984	2.998	3.040	3.010
Al	1.960	1.988	1.969	2.033	2.016	1.932	1.990
Ti	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002
Cr	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.003	0.004
Fe ²⁺	2.084	2.119	2.126	2.034	2.071	2.035	2.148
Mn	0.286	0.086	0.113	0.082	0.087	0.122	0.105
Mg	0.541	0.727	0.634	0.786	0.753	0.758	0.654
Zn				0.000	0.000		
Ca	0.101	0.077	0.086	0.078	0.069	0.099	0.078
Na	0.005	0.000	0.007	0.000	0.002	0.000	0.000
K	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001
Total	8.000	8.002	7.980	7.999	7.995	7.992	7.991
X _{prp}	0.180	0.242	0.214	0.264	0.253	0.251	0.219
X _{alm}	0.692	0.704	0.718	0.682	0.695	0.675	0.720
X _{grs}	0.033	0.025	0.029	0.026	0.023	0.033	0.026
X _{sps}	0.095	0.029	0.038	0.028	0.029	0.040	0.035

c, core ; r, rim ; nr, near rim ; f, staurolite-free ; s, staurolite-bearing.

ザクロ石

ザクロ石は半自形で，堇青石，黒雲母，斜長石，石英と接して産する。十字石の他に緑泥石，石英，イルメナイト，まれに磷灰石を包有している。しかし，日高変成帯の高変成度泥質岩でしばしば認められるような珪線石（フィプロライト）は包有されていない。alm+prp（アルマンディン+パイローブ）成分に富み，grs+sps（グロシュラー+スペサルティン）成分に乏しい組成を示し，累帯構造を持つ（Table 2）。十字石を包有するザクロ石は粒径および組成累帯構造に特徴が認められる。片麻岩中のザクロ石は0.05 mm から4.86 mm の範囲の粒径を示すが，十字石を包有するザクロ石は比較的細粒（直径0.73-1.85 mm）なものに限定される。Fig. 5 は十字石を包有するザクロ石5粒，十字石を包有しないザクロ石9粒の累帯構造を（grs+sps）ー

Fig. 5. Core-rim compositional variations of garnet. Solid and dashed lines indicate staurolite-bearing and -free garnet, respectively. Arrows indicate the core-to-rim compositional changes.

prp-alm 三角図で示したものである。矢印の向きはコアからリムに向かう変化を示している。十字石を包有するザクロ石はコアが最も prp 成分に富み (25-26%), リムに向かって減少する。sps+grs 成分は 5-6% と低く、ほとんど変化しない。一方、十字石を包有しないザクロ石はリム近くに prp 成分の最大値 (24-25%) があり、この部分からリムにかけては十字石を包有するザクロ石と類似したプロファイルを示す。しかし、コアでは sps+grs 成分がかなり高いものがあり (12-13%), prp 成分の最大値を示す部分まで急激に減少する (5-8%)。これは主として sps 成分の減少によるものであるが、grs 成分も 0.5-1% 減少している。

堇青石

堇青石の多くはマトリックス中にザクロ石や黒雲母とともに産する。まれにスピネルとモザイク状集合体を形成しているものが認められる。これらの堇青石の組成は 1 粒子内でほとんど均質で $X_{Mg} (=Mg/(Mg+Fe)) = 0.72-0.74$ をしめす。また、十字石とこれを取り囲むザクロ石の間に生成しているものも認められる。この堇青石は大部分が緑泥石化しているが新鮮な部分では著しく Mg に富んでいる ($X_{Mg} = 0.80$)。

ゼードル閃石

斜方角閃石の多くはマトリックス構成鉱物として産する。まれに、斜長石に包有されることがある。いずれの斜方角閃石も Leake (1978) でゼードル閃石に分類される。 $X_{Mg} = 0.52$, $X_{Na} = 0.3-0.4$ 。

黒雲母

黒雲母は $X_{Mg} = 0.59-0.60$ を示す。TiO₂ 含有量は 2.1-2.3 wt% であり、より高変成度 (斜方輝石帯) のザクロ石-堇青石片麻岩の黒雲母の TiO₂ 含有量 (3.0-5.5 wt%) より乏しい。

斜長石

ザクロ石の周囲に認められる細粒の斜長石は $X_{an} (=Ca/(Ca+Na+K))$ が 0.21-0.23 で、一般に均質である。ごくまれにオシトリー状の累帯構造を示すものも認められ、 $X_{an} = 0.21-0.22$ の平坦なプロファイル中に $X_{an} = 0.12$ 程度のスパイクが数回認められる。マトリックス中の粗粒な斜長石の中には、アノーサイト成分に富むコア ($X_{an} = 0.31-0.32$) の周囲にアノーサイト成分に乏しい斜長石 ($X_{an} = 0.22-0.24$) が成長しているものが認められる (Table 3)。このタイプの斜長石コアには十字石が包有され (Fig. 3C, D), コアを取り囲むアノーサイト成分に乏しい部分にはゼードル閃石が包有されることがある。

スピネル

スピネルは濃緑色を呈し、細粒な堇青石とモザイク状の集合体を形成して局所的に産する。この集合体は珪線石を伴わない。この集合体はさらに堇青石によって取り囲まれておりスピネルが石英と接することはない。スピネルの X_{Mg} , $X_{Zn} (=Zn/(Mg+Fe+Zn))$ 値はそれぞれ 0.23-0.24, 0.07-0.09 を示す。

Table 3. Representative compositions of plagioclase

Domain name	1-3A	1-3A	1-3A	1-3A	3-3A	3-3C
Occurrence	s	s	s	s	g	g
Position	c	c	r	r	c	c
(wt%)						
SiO ₂	61.42	60.61	63.15	63.51	63.74	63.06
TiO ₂	0.02	tr.	0.03	tr.	0.04	0.04
Al ₂ O ₃	24.84	25.03	23.53	23.47	22.22	23.35
Cr ₂ O ₃	tr.	tr.	0.01	tr.	tr.	tr.
FeO	0.06	0.07	0.04	0.03	0.06	0.00
MnO	0.02	tr.	0.01	tr.	0.01	0.04
MgO	tr.	tr.	tr.	tr.	0.02	0.01
ZnO	n.d.	0.05	0.02	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	6.17	6.44	4.93	4.83	4.62	4.50
Na ₂ O	7.74	7.66	8.75	8.64	8.99	8.69
K ₂ O	0.08	0.07	0.06	0.05	0.08	0.07
Total	100.35	99.95	100.52	100.53	99.77	99.75
(Cations per O=8)						
Si	2.714	2.694	2.779	2.790	2.823	2.790
Al	1.294	1.312	1.220	1.215	1.160	1.218
Ti	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.000
Mn	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Zn		0.002	0.001			
Ca	0.292	0.307	0.232	0.227	0.219	0.213
Na	0.663	0.660	0.746	0.736	0.772	0.746
K	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.004
Total	4.971	4.982	4.985	4.972	4.984	4.974
X _{an}	0.305	0.316	0.237	0.235	0.220	0.222
X _{or}	0.005	0.004	0.003	0.003	0.005	0.004

c, core; r, rim; nr, near rim; s, staurolite-bearing; g, homogeneous grain surrounding garnet.

IV. 最高変成作用の P-T 条件

含十字石片麻岩の最高変成作用時の圧力はザクロ石—斜長石—黒雲母—石英圧力計 (Höisch, 1990) を用いて見積もった。推定に当たってはザクロ石中の Ca 成分は拡散によって変化していないと仮定し、リムの組成を用いた。斜長石についてはザクロ石周囲の細粒で均質なタイプのものを用いた。圧力はいくつかのザクロ石—斜長石—黒雲母—石英共生について計算され、700°C で 4.6–5.8 kbar と比較的よい一致を示した (Table 4A)。

最高変成温度はザクロ石—黒雲母温度計 (Ferry and Spear, 1978; Hodges and Spear, 1982; Thompson, 1976), ザクロ石—堇青石温度計 (Holdaway and Lee, 1977; Perchuk and Lavrent'eva, 1983; Thompson, 1976) を用いて見積もられた。ザクロ石は累帯構造を示しているため、計算に用いる組成は以下の基準

により選択した。プログレード累帯構造を持たない比較的細粒なザクロ石 (十字石包有物をもつ) についてはコアの組成 (X_{prp} が最大値を示す) を、粗粒でプログレード累帯構造を示すものについてはリム近くの最も X_{prp} が高い部分の組成を用いた。黒雲母、堇青石についてはザクロ石と接している粗粒な結晶のコアを用いた。5 kbar で計算を行うとザクロ石—黒雲母温度計で 675–730°C となる。なお、Hodges and Spear (1982) が最も高温を、Thompson (1976) が最も低温を示す (Table 4B)。ザクロ石—堇青石温度計は 665–720°C を示し (Table 4C), ザクロ石—黒雲母温度計の結果と調和的である。なお、プログレード累帯構造を持つザクロ石と持たないザクロ石を用いて計算された温度には系統的な差は認められない。

V. 十字石分解反応

十字石の分解は日高変成作用の温度上昇過程の証拠の一つであり、特にザクロ石の組成累帯構造の均質化が起こりつつある下部層の岩石において、その変成反応を記述することは重要である。

静内川地域の南に位置するシュオマナイ川、メナシュンベツ川地域では十字石は

の反応でザクロ石に包有され、Stoddard (1979) が提案した反応、

によって斜長石に包有されたと考えられている (Osanai and Owada, 1990; Osanai *et al.*, 1992 など)。反応 (1) は珪線石を形成する反応であるが、本岩石中にその痕跡は認められない。また、反応 (2), (3) ではスピネルやコランダムを生成しなければならないが、十字石を包有する斜長石中にも、その周辺にも、これらの鉱物は認められず、ゾイサイトなどの Ca に富む鉱物の分解の証拠もない。以上のことから、十字石の分解反応はメナシュンベツ川地域などで起こった反応とは異なっていたのであろう。そこで本研究では以下のように新たに十字石の分解反応を提案したい。

ザクロ石に包有される十字石は緑泥石、石英とともに包有されている。マトリックス中には十字石、緑泥

Table 4. Thermobarometry of the staurolite-bearing gneiss from the Shizunai river area

(A)

Domain name		2-1C	3-3A	3-3E	3-3F	1-4A
Grt-rim	X _{prp}	0.210	0.232	0.242	0.243	0.244
	X _{alm}	0.738	0.709	0.680	0.701	0.703
	X _{grs}	0.023	0.025	0.027	0.027	0.027
	X _{sps}	0.029	0.033	0.051	0.030	0.026
	X _{an}	0.225	0.215	0.220	0.227	0.230
Pl	X _{Mg}	0.496	0.496	0.496	0.496	0.496
	X _{Fe}	0.357	0.357	0.357	0.357	0.357
	X _{Al(IV)}	0.106	0.106	0.106	0.106	0.106
	X _{Ti}	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041
	K _D (Mg)	391	262	224	241	248
K _D (Fe)		82	63	59	62	63
	Pressure (kbar) at 700°C					
H90-Mg		4.6	5.4	5.8	5.6	5.6
H90-Fe		4.9	5.4	5.6	5.5	5.5

(B)

Domain name		2-2A	1-2A	3-3A	3-3B	2-1C	3-3B	2-1A
Grt-core	X _{prp}	0.245	0.240	0.244	0.224	0.241	0.244	0.245
	X _{alm}	0.697	0.694	0.688	0.693	0.687	0.691	0.699
	X _{grs}	0.028	0.028	0.030	0.032	0.034	0.028	0.028
	X _{sps}	0.030	0.038	0.039	0.050	0.038	0.037	0.028
	X _{Mg}	0.506	0.483	0.496	0.496	0.492	0.496	0.495
Bt	X _{Fe}	0.339	0.351	0.355	0.357	0.353	0.345	0.352
	X _{Al(IV)}	0.120	0.122	0.110	0.105	0.114	0.115	0.116
	X _{Ti}	0.036	0.044	0.038	0.041	0.041	0.045	0.036
	K _D	4.247	3.969	3.942	4.297	3.963	4.080	4.016
	Temperature (°C) at 5kbar							
FS78		686	716	719	681	717	704	711
HS82		698	728	732	694	731	715	723
T76		677	699	702	674	700	690	695

(C)

Domain name		2-2A	1-2A	3-3A	3-3B
Grt-core	X _{Mg}	0.240	0.231	0.228	0.242
Crd	X _{Mg}	0.703	0.722	0.699	0.714
K _D		6.841	7.651	7.362	7.108
Temperature (°C) at 5kbar					
PL83		695	663	674	684
HL77		695	663	674	684
T76		721	683	696	708

(D)

Domain name		3-9A	2-1A	2-2A	3-3A	3-5A
Grt	X _{prp}	0.255	0.245	0.245	0.241	0.234
	X _{alm}	0.694	0.699	0.699	0.696	0.710
	X _{grs}	0.028	0.028	0.029	0.034	0.029
	X _{sps}	0.023	0.028	0.027	0.028	0.028
	X _{Mg}	0.289	0.294	0.305	0.309	0.271
St	X _{Fe}	0.711	0.706	0.695	0.691	0.729
	K _D	1.106	1.190	1.250	1.293	1.131
Temperature (°C) at 5kbar						
K97		724	711	700	691	726

(A) Garnet-plagioclase-biotite-quartz barometry

(B) Garnet-biotite thermometry

(C) Garnet-cordierite thermometry

(D) Garnet-staurolite thermometry

H90-Fe, Hoisch (1990) Fe-endmember reaction; H90-Mg, Hoisch (1990) Mg-endmember reaction; FS78, Ferry and Spear (1978); HS82, Hodges and Spear (1982); T76, Thompson (1976); PL83, Perchuk and Lavrent'eva (1983); HL77, Holdaway and Lee (1977); K97, Koch-Müller (1997).

石は認められないことから、

という反応が考えられる。

また、上述したように、十字石を包有するザクロ石は高 prp, 低 sps を示し、十字石を包有しないザクロ石のようなプログレード累帯構造は持たない。同程度の粒径をもつザクロ石でも、十字石の有無により累帯構造の違いが認められることから、十字石を含むものだ

けが最高変成作用時に拡散・均質化したとは考えにくい。十字石を含むザクロ石は成長開始時から高い prp を示していたと思われる。よって反応 (4) が起こったのは最高変成作用時かその直前であると考えられる。

次に、斜長石に包有される十字石の分解反応を考察する。十字石は斜長石のアノーサイト成分のやや高い ($X_{\text{an}}=0.32$) コアに包有されており、これを取り囲むアノーサイト成分に乏しい斜長石 ($X_{\text{an}}=0.22$) にはゼーデル閃石が包有されている。このことは十字石の分解

によってアノーサイト成分にやや富む斜長石がまず生じたことを示す。さらに、この部分にはザクロ石は認められず、Caを含む相は斜長石以外に想定できないこと、Naを含む相はゼードル閃石と斜長石のみであることから NCFMASH 系で以下の反応が推定される。

さらに、この反応の後、次のような反応によってゼードル閃石が分解し、アノーサイト成分に乏しい斜長石が生じたと考えられる。

VI. 十字石のストイキオメトリーと H 含有量

Holdaway *et al.* (1991) は十字石のストイキオメトリーと H 含有量の計算法を提案している。この方法は $\text{Si} + \text{Al} - 1/3\text{Li} + 2/3\text{Ti} + \text{Fe}^{3+}$ の値を Holdaway *et al.* (1991) の Table 2 に示されている十字石の完全分析値の平均値から 25.55 と仮定することに基づいている。H 含有量は 96 から H 以外のカチオンの電荷の総和を引いた値になる。この方法に従って、日高変成帯に産する十字石の H 含有量を見積もった。なお、 Fe^{3+} については還元的な十字石について推奨されている値である Fe-total の 3.5% とし (Holdaway *et al.*, 1991), Li は Holdaway *et al.* (1991) に従って 0.2 とした。十字石の H 含有量は圧力依存性があり一般に高圧になるほど増加し、特にザクロ石と共生する場合は H 含有量のコンターは緩やかな正の勾配を持つとされている (Holdaway *et al.*, 1995)。静内川地域のザクロ石の包有物として産する十字石の 20 個の分析値から推定される H 含有量は 2.2-3.2 と低い値を示し (Table 1)、低圧タイプのものであることが示唆される。日高変成帯の他の地域のザクロ石中の包有物と比較してみると、静内川地域の南部に位置する日高幌別川地域のザクロ石—堇青石片麻岩のもので 3.4-3.6、さらに南部のメナシュンベツ川地域のもので 3.1-3.8 を示した。日高幌別川地域のグラニュライト相の圧力条件が Komatsu *et al.*, (1994) により 5-6 kbar と推定されていることから、今回の十字石の 3 つの産地は同程度の圧力条件であったと考えることができる。ストイキオメトリー計算、 Fe^{3+} や Li 含有量の推定に用いた仮定から生じる

誤差を考えると、3 地域の十字石の H 含有量は比較的良好に一致していると思われる。少なくとも Fe^{3+} や Li の含有量を独立に決定すれば、十字石の H 含有量はかなり良い圧力指標になる可能性がある。

VII. 十字石とザクロ石の間の Fe-Mg 分配

Fig. 6 は日高変成帯 (静内川地域, メナシュンベツ川地域, 日高幌別川地域) に産する十字石 (包有物) — ザクロ石 (ホスト) の X_{Fe} プロットを示している。比較のために、他の地域の泥質岩中のマトリックスで共生する十字石—ザクロ石ペアの X_{Fe} (Hounsflow and Moore, 1967; Guidotti, 1974; Holdaway, 1978; Yardley *et al.*, 1980; Lang and Rice, 1985; Carlson and Reese, 1994) についてもプロットしている。一般の泥質岩のペアに比べ、日高変成帯のものは明らかに Fe に乏しく、 $K_D=1$ の線近くにプロットされる。この原因を考察するために十字石とザクロ石の Fe-Mg 分配の性質を知る必要があるだろう。通常、中低圧の泥質岩では $X_{\text{Fe}}^{\text{十字石}} < X_{\text{Fe}}^{\text{ザクロ石}}$ の関係を示すが、高圧の岩石中ではこれが逆転することが報告されていた (Schreyer *et al.*, 1984; Ballevre *et al.*, 1989 など)。この‘逆転’の原因として組成効果 (Rice, 1985 など)、圧力効果 (Ballevre, 1989) の議論がなされてきたが、Koch-Müller (1997) の Fe-Mg 分配のリバース実験によれば、‘逆転’は圧力に依存するものではなく十字石固溶体の強い非理想性によるものらしい。また、Koch-Müller (1997) では Fe-Mg 交換温度計も提案している。この温度計では、十字石については理想状態から負の逸脱を示す対称溶液モデルが用いられ、ザクロ石については Hackler and Wood (1989) の非対称溶液モデルが推奨されている。十字石は 2H-十字石の T2 サイトの Fe-Mg 混合のみを考え、M1 から M4 サイトの Fe, Mg 量は無視している。従って、M4 サイトなどに変動があるものや H 含有量が大きく変化する十字石には適用できないが、本研究で取り扱うものは $X_{\text{Fe}}^{\text{十字石}} > 0.65$ と Mg 含有量が低く、H の含有量も実験された十字石のもの (5 kbar の実験で 3.5-3.7) と近い。これらのことからこの温度計は本研究の十字石—ザクロ石ペアに適用できると思われる。圧力を 5 kbar とし計算した結果を Table 4D に示す。Koch-Müller (1997) では Chatterjee (1990) の方法を用いてこの温度計の誤差を評価している。極端に Fe に富むペアを除いても誤差は $\pm 60-70^\circ\text{C}$ とかなり大きい。得られた値 $691-724^\circ\text{C}$ はザクロ石—黒雲母温度計、ザクロ石—堇青石温度計による最高変成温度の推定結果とよい

Fig. 6. Fe-Mg partitioning between staurolite and garnet. Filled symbols are data from the Hidaka Metamorphic Belt. Open circle are data presented by Hounslo and Moore (1967), Guidotti (1974), Holdaway (1978), Yardley *et al.* (1980), Lang and Rice (1985), Carlson and Reese (1994). Thin line indicates the $K_D=1$ line. SZ, Shizunai river area; MN, Menashunbetsu river area; HH, Hidakahorobetsu river area.

一致を示す。従って、 $K_D=1$ の線近くにプロットされる原因はザクロ石、十字石組成が高温条件を保存しているためと考えるべきであろう。

Fig. 7 は $X_{Fe}^{St} - X_{Fe}^{Grt}$ 図上で Koch-Müller (1997) の十字石-ザクロ石温度計の 700-800°C のコンターと日高変成帯の十字石包有物とザクロ石ホストの X_{Fe} 値のプロットを比較したものである。なお、十字石-ザクロ石温度計のコンターは $X_{sps} + X_{grs} = 0.05$, 圧力 5 kbar で計算されている。この図から日高変成帯内の同じ地域のペアではザクロ石に比べ十字石の Fe/Mg 変化が大きいことが読みとれる。これは冷却時に十字石がザクロ石との間でわずかに Fe-Mg 再平衡したためと考えられる。類似の現象は高温変成岩中でザクロ石に包有される黒雲母についても知られている (Spear and Parrish, 1996 など)。また、メナシュンベツ川、日高幌別川地域のデータは今回の静内川地域のものより高温で形成された (750-800°C) ザクロ石-堇青石片麻岩中からのものであるが、計算される最低温度は 700°C 程度と静内川地域と比較的よく一致した値を示す。これは、日高変成帯における十字石-ザクロ石の

Fig. 7. Staurolite-garnet thermometry (Koch-Müller, 1997). Curves indicate the contours drawn at each temperatures (degree Celsius) in the case of 5 kbar and $X_{sps} + X_{grs} = 0.05$. Circle, Shizunai river area; Diamond, Menashunbetsu river area; Triangle, Hidakahorobetsu river area.

Fe-Mg 交換反応の閉止温度と考えることができる。このことから、少なくとも日高変成帯中部の高変成度地域は類似した熱史 (冷却史) を持っている可能性が示唆されるが、今後、よりくわしい解析が必要であろう。

VIII. ま と め

1. 日高変成帯の南部地域に続き、静内川地域からも十字石が発見された。十字石はザクロ石または斜長石の包有物として産する。
2. 十字石は反応、

によりザクロ石に取り込まれた。また、斜長石中の十字石は反応、

でよりアノーサイト成分に富む斜長石コアに包有され、さらに反応、

によってよりアノーサイト成分に乏しい斜長石に取り巻かれた。

3. 十字石の推定H含有量は2.2-3.2と低く, 低圧タイプであることを示唆する。Fe³⁺やLi含有量を独立に決定すれば圧力の指標に用いることが可能になるかもしれない。
4. 静内川地域における十字石-ザクロ石温度計の結果は他の方法で求めた温度と調和的である。また, 日高変成帯における十字石包有物とホストのザクロ石間のFe-Mg交換平衡の閉止温度は700°C程度と推定される。

謝 辞 本稿をまとめるにあたり, 北海道大学の渡辺暉夫教授には多くの御指導, 御助言を頂いた。東京大学においては鳥海光弘教授から激励をいただき, 大学院の方々との議論は非常に有益であった。また, 2名の匿名の査読者の的確な御指摘により本稿は大幅に改善された。EPMA分析では東京大学の吉田英人氏にたいへんお世話になった。以上の方々に心より感謝いたします。

引用文献

- Ballevre, V.D., Pinoardon, J., Kienast, J. and Vuirchard, J. (1989), Reversal of Fe-Mg partitioning between garnet and staurolite in eclogite-facies metapelites from the Champtocéaux Nappe (Brittany, France). *J. Petrol.*, **30**, 1321-1349.
- Carlson, W.D. and Reese, J.F. (1994), Nearly pure iron staurolite in the Llano Uplift and its petrologic significance. *Amer. Mineral.*, **79**, 154-160.
- Chatterjee, N.D. (1990), Applied Mineralogical Thermodynamics. Springer, Berlin, Heidelberg, 318 pp.
- Dutrow, B.L., Holdaway, M.J. and Hinton, R.W. (1986), Lithium in staurolite and its petrologic significance. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 496-506.
- Dyar, M.D., Perry, C.L., Rebbert, C.R., Dutrow, B.L., Holdaway, M.J. and Lang, H.M. (1991), Mossbauer spectroscopy of synthetic and naturally occurring staurolite. *Amer. Mineral.*, **76**, 27-41.
- Ferry, J.M. and Spear, F.S. (1978), Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **66**, 113-117.
- Guidotti, C.V. (1974), Transition from staurolite to sillimanite zone, Rangely Quadrangle, Main. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **85**, 475-490.
- Hawthorne, F.C., Ungaretti, L., Oberti, R., Caucia, F. and Callegari, A. (1993a), The crystal chemistry of staurolite. I. Crystal structure and site populations. *Can. Mineral.*, **31**, 551-582.
- Hawthorne, F.C., Ungaretti, L., Oberti, R., Caucia, F. and Callegari, A. (1993b), The crystal chemistry of staurolite. II. Order-disorder and the monoclinic → orthorhombic phase transition. *Can. Mineral.*, **31**, 583-595.
- Hawthorne, F.C., Ungaretti, L., Oberti, R., Caucia, F. and Callegari, A. (1993c), The crystal chemistry of staurolite. III. Local order and chemical composition. *Can. Mineral.*, **31**, 597-616.
- Hackler, R.T. and Wood, B.J. (1989), Experimental determination of Fe and Mg exchange between garnet and olivine and estimation of Fe-Mg mixing properties in garnet. *Amer. Mineral.*, **74**, 994-999.
- Hodges, K.V. and Spear, F.S. (1982), Geothermometry, geobarometry and the Al₂SiO₅ triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. *Amer. Mineral.*, **67**, 1118-1134.
- Hoisch, T.D. (1990), Empirical calibration of six geobarometers for the mineral assemblage quartz + muscovite + biotite + plagioclase + garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 225-234.
- Holdaway, M.J. (1978), Significance of chloritoid-bearing and staurolite-bearing rocks in the Picuris Range, New Mexico. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **89**, 1404-1414.
- Holdaway, M.J. and Lee, S.M. (1977), Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on experimental, theoretical, and natural observations. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **63**, 175-198.
- Holdaway, M.J., Mukhopadhyay, B. and Dutrow, B.L. (1995), Thermodynamic properties of stoichiometric staurolite H₂Fe₄Al₁₈Si₈O₄₈ and H₆Fe₂Al₁₈Si₈O₄₈. *Amer. Mineral.*, **80**, 520-533.
- Holdaway, M.J., Dutrow, B.L., Borthwick, J., Shore, P., Harmon, R.S. and Hinton, R.W. (1986), H content of staurolite as determined by H extraction line and ion microprobe. *Amer. Mineral.*, **71**, 1135-1141.
- Holdaway, M.J., Mukhopadhyay, B., Dyar, M.D., Dutrow, B.L., Rumble III, D. and Grambling, J.A. (1991), A new perspective on staurolite crystal chemistry: Use of stoichiometric and chemical end-members for a mole fraction model. *Amer. Mineral.*, **76**, 1910-1919.

- Hounsflow, A.W. and Moore-Jr, J.M. (1967), Chemical Petrology of Grenville Schist near Fernleigh, Ontario. *J. Petrol.*, **8**, 1-28.
- 市村良二, 柴 正敏 (1994), 北海道日高変成帯南部・幌満川上流地域, 黒雲母片麻岩中の十字石について. 日本岩石鉱物鉱床学会平成5年度学術講演会要旨. 岩鉱, **89**, 145.
- 君波和雄, 小松正幸, 新井田清信, 紀籐典夫 (1986), 北海道中世界の構造区分と層序. 北海道の地質と構造運動, 地研専報, **31**, 1-15.
- Koch-Müller, M. (1997), Experimentally determined Fe-Mg exchange between synthetic staurolite and garnet in the system $MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Lithos*, **41**, 185-212.
- Komatsu, M., Osanai, Y., Toyoshima, T. and Miyashita, S. (1989), Evolution of the Hidaka metamorphic belt, northern Japan. In Evolution of metamorphic belts (Daly, J.S., Cliff, D.J.S. and Yardley, B.W.D. Eds.). *Geol. Soc. Amer. Spec. Pub.* **43**, 487-493.
- Komatsu, M., Toyoshima, T., Osanai, Y. and Arai, M. (1994), Prograde and anatectic reactions in the deep arc crust exposed in the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan. *Lithos*, **33**, 31-49.
- Lang, H.M. and Rice, J.M. (1985), Goethermometry, geobarometry and T-X(Fe-Mg) relations in metapelites, Snow Peak, Northern Idaho. *J. Petrol.*, **26**, 889-924.
- Leake, B.E. (1978), Nomenclature of amphiboles. *Can. Mineral.*, **16**, 501-520.
- Lonker, S.W. (1983), The hydroxyl content of staurolite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**, 36-42.
- 小山内康人 (1985), 静内川上流地域における日高変成帯主帯変成岩類の地質と変成分帯. 地質雑, **91**, 259-278.
- Osanai, Y. and Owada, M. (1990), Finding of staurolite in pelitic granulites from the Hidaka Metamorphic Belt, Hokkaido, Japan. *J. Geol. Soc. Japan*, **96**, 549-552.
- Osanai, Y., Komatsu, M. and Owada, M. (1991), Metamorphism and granite genesis in the Hidaka Metamorphic Belt, Hokkaido, Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **9**, 111-124.
- Osanai, Y., Owada, M. and Kawasaki, T. (1992), Tertiary deep crustal ultrametamorphism in the Hidaka metamorphic belt, northern Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **10**, 401-414.
- Perchuk, L.L. and Lavrent'eva, I.V. (1983), Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite. In Kinetics and equilibrium in mineral reactions (Saxena, S.K. Ed.). Springer Berlin, Heidelberg, New York, 199-239.
- Pigage, L.C. and Greenwood, H.J. (1982), Internally consistent estimates of pressure and temperature: The staurolite problem. *Amer. J. Sci.*, **282**, 943-969.
- Rice, J.M. (1985), Experimental partitioning of Fe and Mg between coexisting staurolite and garnet. *EOS Trans. Amer. Geophys.* **66**, 112.
- Schreyer, W., Horrocks, P.C. and Abraham, K. (1984), High magnesium staurolite in a sapphirine-garnet rock from the Limpopo Belt, southern Africa. *Contr. Mineral. Petrol.*, **86**, 200-207.
- Spear F.S. and Parrish, R.R. (1996), Petrology and cooling rates of the Valhalla Complex, British Columbia, Canada. *J. Petrol.*, **37**, 733-765.
- Stoddard, E.F. (1979), Zinc-rich hercynite in high-grade metamorphic rocks: a product of the dehydration of staurolite. *Amer. Mineral.*, **64**, 736-741.
- Thompson, A.B. (1976), Mineral reaction in pelitic rocks: I. Prediction of P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Amer. J. Sci.*, **276**, 401-424.
- Usuki, T. and Watanabe, T. (1998), Metamorphic zonation and formation of granulite in the Shizunai Area, the Hidaka Metamorphic Belt, Hokkaido, Japan. In Origin and Evolution of Continents. *Mem. NIPR, Spec. Issue*, **53**, 177-191.
- Yardley, B.W.D., Leake, B.E. and Farrow, C.M. (1980), The metamorphism of Fe-rich pelites from Connemara, Ireland. *J. Petrol.*, **21**, 365-399.